

Untersuchungen zu Gasphasentransporten
in quasibinären Systemen von Bi_2Se_3
mit Bi_2Te_3 , Sb_2Se_3 , MnSe und FeSe
zur Erzeugung von Nanokristallen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

M. Sc. Christian Nowka

geboren am 14.03.1982 in Cottbus

Eingereicht am: 05.07.2016

Die Dissertation wurde in der Zeit von Januar 2013 bis Juni 2016
im Leibniz-Institut für Festkörperforschung Dresden angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. Bernd Büchner

Prof. Dr. Jörg Feller

Verteidigt am: 19.12.2016

Danksagung

Hiermit bedanke Ich mich bei Herrn Prof. Bernd Büchner für die Übernahme der Betreuung seitens der TU Dresden sowie für die Möglichkeit zur Mitarbeit an einem hochaktuellen Thema der Festkörperforschung.

Herrn Prof. Jörg Feller danke Ich für die Übernahme der Betreuung seitens der HTW Dresden sowie für die stets gewährte Hilfestellung und Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. Silke Hampel für das entgegengebrachte Vertrauen sowie die Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit und das Sie stets ein offenes Ohr für mich hatte.

Ein großer Dank gilt Herrn Dr. Udo Steiner für die zahlreichen Ratschläge zur Modellierung des Gasphasentransports.

Darüber hinaus danke Ich den Kollegen der Quantumtransportgruppe, Louis Veyrat, Dr. Romain Giraud, Dr. Joseph Dufouleur und Hannes Funke, für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Diskussionen.

Mein Dank gilt Jörg Zocher und Roland Brückner für die hilfreiche Unterstützung bei den Untersuchungen zum Gasphasentransport von Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$.

Den Kollegen und Kolleginnen der Arbeitsgruppe *Functional Crystals at the Nanoscale* gebührt ein großer Dank für das angenehme Arbeitsklima, für Anregungen und Denkanstöße.

Im Weiteren danke Ich Dr. Lars Giebeler, Dr. Markus Herklotz und Christian Blum für die Einführung in die Röntgenpulverdiffraktometrie und Unterstützung bei der Durchführung der Rietveldanalysen.

Besonders danke Ich Andrea Voß für die Durchführung der ICP-OES-Messungen und die Beantwortung vieler gestellter Fragen.

Schließlich möchte Ich allen Personen danken, die durch Hilfsbereitschaft, Messungen, Ratschläge oder Kritik zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hierbei danke Ich Barbara Eichler, Dr. Anja Wolter-Giraud, Dr. Laura-Teresa Corredor-Bohorquez, Christoph Wuttke, Dr. Frank Steckel, Dr. Christian Heß, Dr. Jorge Hamann-Borrero, Dr. Sven Partzsch, Dr. Uwe Treske, Dr. Vladislav Kataev, Stephan Zimmermann, Gesine Kreutzer, Christine Damm, Almut Pöhl, Tina Sturm, Frank Ziegs, Sandra Schiemenz, Christiane Mix, Dietmar Meiler, Jochen Werner, Kerstin Höllerer, Katja Schmiedel und Dr. Sabine Wurmehl.

Ein herzlicher Dank gilt Katrin Wruck für die Präparation vieler Transportversuche sowie besonders für die nette Gesellschaft bei inspirierenden Kaffeerunden.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	IX
1. Motivation und Zielsetzung	1
2. Stand der Literatur	5
2.1. Phasendiagramme zu den Systemen Bi-Se und Bi-Te sowie zum quasibinären System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	5
2.1.1. Phasendiagramm des Systems Bi-Se	5
2.1.2. Phasendiagramm des Systems Bi-Te	6
2.1.3. Phasendiagramme des Systems $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	6
2.2. Kristallstruktur, Ramanspektroskopie und Gasphasentransport im quasibinären System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	8
2.3. Dotierung von Bi_2Se_3	10
2.4. Phasendiagramm, Kristallstrukturen, Ramanspektroskopie und Gasphasentransport im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$	12
2.5. Phasendiagramm, Kristallstrukturen und Gasphasentransport im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-MnSe}$	13
2.6. Phasendiagramm, Kristallstrukturen und Gasphasentransport im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-FeSe}$	15
3. Grundlagen	19
3.1. Kristallzüchtung	19
3.1.1. Keimbildung und Keimwachstum	19
3.1.2. Kristallzüchtung aus der Gasphase	21
3.2. Transportmodelle	22
3.2.1. Transportmodelle nach Schäfer	22
3.2.2. Das Erweiterte Transportmodell	23
3.3. Modellierung des chemischen Transport	24
3.4. Herleitung thermodynamischer Daten	25
3.5. Defektchemie	26
3.5.1. Beschreibung von Punktdefekten	26
3.5.2. Kristallstrukturdefekte in den Verbindungen Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3	28
3.6. Rietveldmethode	29

3.7. Shubnikov-de-Haas-Oszillationen	31
4. Materialien und Methoden	33
4.1. Verwendete Chemikalien und Synthese der Ausgangsstoffe	33
4.2. Durchführung des Gasphasentransports	34
4.3. Analytik	36
4.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	36
4.3.2. Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	37
4.3.3. Thermische Analyse	38
4.3.4. Elektronenmikroskopie	38
4.3.5. Energiedispersive Röntgenspektroskopie	39
4.3.6. Rasterkraftmikroskopie	40
4.3.7. Ramanspektroskopie	40
4.3.8. Einkristallstrukturbestimmung	40
4.3.9. Magnetische Messungen	41
4.3.10. Messungen der Wärmekapazität	41
4.3.11. Leitfähigkeitsmessungen	41
5. Ergebnisse und Diskussion	43
5.1. Gasphasentransport von Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	43
5.1.1. Charakterisierung von Bi_2Se_3 -Pulverproben	43
5.1.2. Darstellung und Charakterisierung von Bi_2Te_3 -Pulverproben	44
5.1.3. Darstellung und Charakterisierung von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Pulverproben	46
5.1.4. Thermodynamische Modellierung des Gasphasentransports von Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	47
5.1.5. Synthese und Charakterisierung von Bi_2Se_3 -Nanokristallen	53
5.1.6. Synthese und Charakterisierung von Bi_2Te_3 -Nanokristallen	59
5.1.7. Synthese und Charakterisierung von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen	63
5.1.8. Vergleich und Zusammenfassung der Synthese von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ - Nanokristallen	67
5.2. Gasphasentransport im System Sb_2Se_3 - Bi_2Se_3	69
5.2.1. Darstellung und Charakterisierung von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Pulverproben	69
5.2.2. Thermodynamische Modellierung des Gasphasentransports von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$	71
5.2.3. Versuche zum chemischen Transport im System Sb_2Se_3 - Bi_2Se_3	77

5.2.4. Synthese von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Nanokristallen	81
5.3. Gasphasentransport im System Mn-Bi-Se	87
5.3.1. Darstellung und Charakterisierung von Mn-Bi-Se-Pulverproben	87
5.3.2. Thermodynamische Modellierung des Gasphasentransports von Mn-Bi-Se	93
5.3.3. Versuche zum chemischen Transport im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ im Temperaturgradienten $\Delta T > 100$ K	98
5.3.4. Chemischer Transport im System Mn-Bi-Se im Temperaturgradienten $\Delta T = 100$ K	105
5.3.5. Charakterisierung von MnBi_2Se_4 - Kristallstrukturbestimmung	110
5.3.6. Charakterisierung von MnBi_2Se_4 - Magnetische Messungen	113
5.3.7. Charakterisierung von MnBi_2Se_4 - Leitfähigkeitsmessungen	116
5.3.8. Synthese von $\text{Mn}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ -Nanokristallen	117
5.4. Gasphasentransport im System $\text{FeSe-Bi}_2\text{Se}_3$	124
5.4.1. Darstellung und Charakterisierung von $\text{FeSe-Bi}_2\text{Se}_3$ -Pulverproben	124
5.4.2. Thermodynamische Modellierung des Gasphasentransports von Fe-Bi-Se	127
5.4.3. Versuche zum chemischen Transport im System $\text{FeSe-Bi}_2\text{Se}_3$ im Temperaturgradienten $\Delta T = 100$ K	128
5.4.4. Charakterisierung von $\text{Fe}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ -Kristallen - Magnetische Messungen	131
6. Zusammenfassung und Ausblick	135
Literatur	XI
A. Tabellen	XXI

Abbildungsverzeichnis

2.1. Phasendiagramm des Systems Bi-Se.	5
2.2. Phasendiagramm des Systems Bi-Te.	6
2.3. Phasendiagramm des Systems Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3	7
2.4. Phasendiagramm des Systems Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 ; Bereich 0-40 mol% Bi_2Te_3 . . .	7
2.5. Kristallstruktur von Bi_2Se_3	8
2.6. <i>Quintuple layer</i> der Tetradymitite	9
2.7. Phasendiagramm des Systems Sb_2Se_3 - Bi_2Se_3	12
2.8. Phasendiagramm des Systems Bi_2Se_3 -MnSe	14
2.9. Phasendiagramm des Systems Bi_2Se_3 -FeSe	16
4.1. Experimentelle Anordnung des chemischen Transports.	34
4.2. Darstellung der Zersetzungssublimation in geschlossenen Quarzglasampullen und Temperaturprofile der verwendeten Einzonenrohröfen.	35
4.3. Darstellung der Wachstumsbereiche auf Si/ SiO_2 -Substraten bei der Zerset- zungssublimation.	36
5.1. Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von Bi_2Se_3	43
5.2. Thermogramm von Bi_2Se_3	44
5.3. Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von Bi_2Te_3	45
5.4. Thermogramm von Bi_2Te_3	45
5.5. Röntgenpulverdiffraktogramm der $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Pulverprobe.	46
5.6. Thermogramm von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	47
5.7. Gasphasentransport von Bi_2Se_3 ; Thermodynamische Modellierung.	49
5.8. Berechnete Zusammensetzung der Bi_2Te_3 -Gasphase.	50
5.9. Berechnete Zusammensetzung der $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Gasphase.	51
5.10. Berechnete Transportwirksamkeiten für Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	52
5.11. Berechnete Transportraten für Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	52
5.12. REM-Aufnahmen von Bi_2Se_3 -Nanokristallen auf Si/ SiO_2 -Substraten.	54
5.13. Schichthöhen von Bi_2Se_3 -Nanokristallen.	56
5.14. Ergebnisse der TEM-Untersuchung von Bi_2Se_3 -Nanokristallen.	57
5.15. Ergebnisse der Quantumtransportmessungen eines Bi_2Se_3 -Nanokristalls. . . .	58
5.16. Zersetzungssublimation von Bi_2Te_3 ; REM-Aufnahmen der Substratoberflächen bei unterschiedlichen Temperaturen.	60

5.17. REM-Aufnahmen der Substratoberfläche bei der Synthese von Bi_2Te_3 -Nanokristallen für unterschiedliche Temperaturen	61
5.18. REM-Aufnahmen von Bi_2Te_3 -Nanokristallen.	62
5.19. AFM-Aufnahme und Höhenprofil eines Bi_2Te_3 -Nanokristalls.	62
5.20. REM-Aufnahmen von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen.	64
5.21. EDX-Spektrum von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen	64
5.22. Röntgendiffraktogramm von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen	66
5.23. Ergebnisse der TEM-Untersuchung von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen	66
5.24. AFM-Aufnahme und Höhenprofil eines $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristalls.	67
5.25. Röntgenbeugungsdiagramm der $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,15$ und $0,30$)	70
5.26. Thermogramme von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Pulverproben	71
5.27. Berechnete Gasphasenzusammensetzung $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ mit I_2	73
5.28. Berechnete Gasphasenlöslichkeit der Elemente Sb, Bi, Se und I.	74
5.29. Transportwirksamkeit beim chemischen Transport von Sb-Bi-Se mit I_2	75
5.30. Gitterparameter a und c von abgeschiedenen $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen.	79
5.31. Nanokristallwachstum von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen	82
5.32. AFM-Aufnahmen und Höhenprofile von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen.	83
5.33. EDX-Spektrum von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen.	83
5.34. Ramanspektren von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Nanokristallen	85
5.35. Phasendiagramm von Mn-Bi-Se bei 580°C	89
5.36. DSC- und TG-Kurven von MnBi_2Se_4	90
5.37. Röntgenpulverdifraktogramme des Probenrückstands der thermischen Analyse.	91
5.38. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und der Entropie von MnBi_2Se_4	92
5.39. Berechnete Gasphasenzusammensetzung Mn-Bi-Se.	93
5.40. Bodenkörper-Gasphase Gleichgewicht von Mn-Bi-Se mit I_2	94
5.41. Chemischer Transport von MnBi_2Se_4 mit I_2 ; berechnete Gasphasenlöslichkeit λ	95
5.42. Chemischer Transport von MnBi_2Se_4 mit I_2 ; berechnete Transportwirksamkeit w	96
5.43. Chemischer Transport von MnBi_2Se_4 mit I_2 ; berechnete Transportraten.	97
5.44. REM-Aufnahme und Abhängigkeit des Widerstandes im inversen Magnetfeld eines Bi_2Se_3 -Nanoband	100
5.45. Gitterparameter von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Kristallen.	103
5.46. AFM-Aufnahmen und Höhenprofile von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen.	104
5.47. Mikroskopische Aufnahmen und EDX-Spektrum von MnBi_2Se_4	107

5.48. Ergebnis der Rietveldverfeinerung für MnBi_2Se_4	108
5.49. REM-Aufnahmen der Substratoberfläche beim chemischen Transport im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ ($T_2 = 600\text{ °C} \rightarrow T_1 = 500\text{ °C}$).	110
5.50. Mn- und Bi-Polyeder-Oktaeder in MnBi_2Se_4	111
5.51. Temperaturabhängige ZFC Suszeptibilitätskurven gemessen unter Magnetfeldern 10-0,1 kOe.	113
5.52. Temperaturabhängige ZFC- und FC-Suszeptibilitätskurven von MnBi_2Se_4	114
5.53. Isotherme Magnetisierungskurven in Abhängigkeit des Magnetfeldes gemessen bei 5, 100 und 170 K.	115
5.54. Temperaturabhängige ZFC- und FC-Suszeptibilitätskurven gemessen unter einem Magnetfeld von 0,1 kOe.	115
5.55. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ρ für MnBi_2Se_4	116
5.56. Kristallagglomerationen und Nanokristall bei der Synthese von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen.	118
5.57. Schichtwachstum in z -Richtung.	119
5.58. Darstellung der Substratoberfläche nach der Nanokristallsynthese.	121
5.59. EDX-Spektrum von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen	122
5.60. Ramanspektren von Mn-dotierten und undotierten Bi_2Se_3	123
5.61. Röntgenbeugungsdiagramm für $\text{FeSe:Bi}_2\text{Se}_3$ -Gemenge.	125
5.62. Thermogramm von $\text{FeSe:Bi}_2\text{Se}_3$ -Pulverproben	126
5.63. Berechnete Gasphasenzusammensetzung Fe-Bi-Se mit I_2	127
5.64. Gitterparameter von Fe-dotierten Bi_2Se_3 -Kristallen.	130
5.65. Molare Suszeptibilität von Fe-dotierten Bi_2Se_3 -Einkristallen, $H = 1000\text{ Oe}$	132
5.66. Molare Suszeptibilität von Fe-dotierten Bi_2Se_3 -Einkristallen, $H = 5000\text{ Oe}$	132
5.67. Isotherme Magnetisierungskurven von Fe-dotierten Bi_2Se_3 -Einkristallen.	133
5.68. Modifizierte isotherme Magnetisierungskurven von Fe-dotierten Bi_2Se_3 -Einkristallen.	134

Tabellenverzeichnis

2.1. Gitterkonstanten ausgewählter Verbindungen im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	9
2.2. Gitterkonstanten ausgewählter Verbindungen im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$	13
2.3. Kristallographische Daten ausgewählter Verbindungen im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-MnSe}$	15
2.4. Kristallographische Daten ausgewählter Verbindungen im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-FeSe}$	17
3.1. Kröger-Vink-Symbolik für Struktureinheiten in einem Kristall AB.	27
4.1. Verwendete Ausgangsmaterialien und Elementstandardlösungen.	33
4.2. Mess- und Geräteparameter für die ICP-OES-Analysen.	37
4.3. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ICP-OES-Untersuchungen.	38
4.4. Nachweisgrenzen der EDX-Untersuchungen.	40
5.1. Zersetzungssublimation von Bi_2Se_3 ; Temperaturvariation bei konstanter Reaktionszeit von 4 h	55
5.2. Zersetzungssublimation von Bi_2Te_3 ; Temperaturvariation.	59
5.3. Zusammensetzung von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen	65
5.4. Vergleich der Reaktionsparameter bei der Zersetzungssublimationen von $\text{Bi}_2\text{-(Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$	68
5.5. Ergebnisse der ICP-OES- und Rietveld-Analysen für $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Pulverproben.	70
5.6. Ergebnisse der DSC-Untersuchung der $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Pulverproben.	71
5.7. Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen.	73
5.8. Chemischer Transport der Mischkristallreihe $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,05\text{-}0,20$); Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.	77
5.9. Chemischer Transport der Mischkristallreihe $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,05\text{-}0,20$); Vergleich der Ergebnisse der chemischen Analyse.	77
5.10. Chemischer Transport des Mischkristalls $(\text{Sb}_{0,15}\text{Bi}_{0,85})_2\text{Se}_3$; Ergebnis der Rietveldanalyse.	80
5.11. Ergebnisse der Zersetzungssublimation der Mischkristallreihe $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,05\text{-}0,30$).	84
5.12. Wellenzahlen der Ramanmoden von $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ -Nanokristallen.	85
5.13. Ergebnisse der XRD-Untersuchung der dargestellten Gemenge im System Mn-Bi-Se.	88
5.14. Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für Gemenge aus MnBi_2Se_4 und MnSe	88

5.15. Chemischer Transport von MnBi_2Se_4 ($\Delta T = 116\text{--}146$); Charakterisierung der bei T_1 abgeschiedenen Phasen.	99
5.16. Chemischer Transport von MnBi_2Se_4 ($\Delta T = 116\text{--}146$ K); Variation der Reaktionszeit	101
5.17. Chemischer Transport im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ ($\Delta T = 135\text{--}165$ K); Charakterisierung abgeschiedener Kristalle.	102
5.18. Chemischer Transport im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ ($\Delta T = 135\text{--}165$ K); Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für $\text{Mn}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ -Kristalle.	104
5.19. Chemischer Transport im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ ($\Delta T = 135\text{--}165$ K); Charakterisierung der Bodenkörper.	105
5.20. Chemischer Transport im System MnBi_2Se_4 ($\Delta T = 100$ K); Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Transportraten.	106
5.21. Chemischer Transport im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ ($\Delta T = 100$ K)	107
5.22. Ergebnisse des chemischen Transports in den Koexistenzgebieten (I) und (II).	109
5.23. Besetzungsfaktoren, Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter in der Kristallstruktur von MnBi_2Se_4	110
5.24. Kristallographische Daten für MnBi_2Se_4	111
5.25. Ausgewählte interatomare Abstände in MnBi_2Se_4	112
5.26. Mn-dotierte Bi_2Se_3 -Nanokristalle; Charakterisierung der Substratoberfläche.	117
5.27. Mn-dotierte Bi_2Se_3 -Nanokristalle; Charakterisierung der Substratoberfläche bei Temperaturerhöhung.	119
5.28. Synthese von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen; Variation der $\text{MnSe:Bi}_2\text{Se}_3$ -Ausgangsbodenkörper.	122
5.29. Ergebnisse der ICP-OES- und Rietveld-Analysen für Pulverproben aus FeSe und Bi_2Se_3 im quasibinären System $\text{FeSe-Bi}_2\text{Se}_3$	125
5.30. Ergebnisse der thermischen Analyse von $\text{FeSe:Bi}_2\text{Se}_3$ -Pulverproben.	126
5.31. Chemischer Transport im System $\text{FeSe-Bi}_2\text{Se}_3$ ($\Delta T = 100$ K).	129
A.1. Thermodynamische Daten der kondensierten Verbindungen und Elemente.	XXI
A.2. Thermodynamische Daten der gasförmigen Verbindungen und Elemente.	XXII

1. Motivation und Zielsetzung

Bei topologischen Isolatoren (TI) handelt es sich um Materialien, welche sich in ihrem Inneren als Halbleiter bzw. Isolator verhalten, während an der Oberfläche leitende Zustände existieren. Diese Oberflächenzustände sind geschützt durch Zeitumkehrsymmetrie und stabil gegenüber Streuung an Störstellen. Aufgrund einer induzierten Energielücke werden für dreidimensionale topologische Isolatoren exotische Zustände vorhergesagt. Durch Auftreten einer magnetischen Lücke entsteht ein neuartiger Quanten-Hall-Zustand, der zu einem topologischen magnetoelektrischen Effekt führt, wohingegen eine supraleitende Energielücke Majorana-Fermionen unterstützt [1–3]. Topologische Isolatoren wurden theoretisch vorhergesagt [4–6] und experimentell für verschiedene Bi-basierte Materialien wie Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ durch winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (ARPES) [7–9] und elektrische Transportmessungen bestätigt [10, 11]. Mögliche praktische Bedeutung für TI werden für dissipationslose elektronische und spintronische Anwendungen diskutiert [12, 13].

Die Beobachtung von Quantenoszillationen, wie z. B. Shubnikov-de-Haas (SdH)-Oszillationen [14, 15], erlaubt eine quantitative und systematische Untersuchung sowohl der zweidimensionalen elektronischen Zustände an der Oberfläche, als auch solcher Zustände im Materialinneren (Bulk). Für diese Art der Untersuchungen sind Kristalle von hoher Qualität, d. h. mit einer homogenen Kristalloberfläche und geringer Anzahl von Kristalldefekten in Verbindung mit einem möglichst isolierenden Materialinneren, nötig. Nanokristalle erweisen sich besonders geeignet, da neben dem höheren Oberfläche/Volumenverhältnis im Vergleich zum Volumenkristall [16] zusätzlich unterschiedliche Kristallmorphologien auf der Nanoebene, z. B. Nanobänder und Nanodrähte, ausgebildet werden können, die für verschiedene physikalische Untersuchungen geeignet sind. Jedoch liegt besonders im Fall von Bi_2Se_3 eine natürliche Dotierung durch die Anwesenheit von Se-Leerstellen in der Kristallstruktur vor, was zu einem Beitrag zur Ladungsträgerdichte führt und die Synthese von sehr dünnen Nanokristallen nötig macht [17]. Hierfür sind in der Literatur verschiedene Verfahren, wie z. B. eine mechanische Exfoliation [18] oder Molekularstrahlepitaxie (MBE, engl. *molecular beam epitaxy*) [19, 20] aber auch Methoden der Gasphasenabscheidung herangezogen worden. Jedoch werden an mechanisch exfoliierten Kristallen häufig unregelmäßige, nicht reproduzierbare Kristallformen beobachtet und zusätzliche Defekte durch den Exfoliationsvorgang eingebracht. Beim MBE-Verfahren ist zudem auf eine gute Übereinstimmung zwischen TI-Material und Substrat zu achten, um unnötige Spannungen und damit verbundene Einflüsse auf TI-Oberflächenelektronen zu vermeiden [21].

Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *chemical vapor deposition*) sind besonders vorteilhaft für die Synthese von Nanokristallen. Hierbei werden unterschiedli-

che Ausgangssubstanzen und Substratmaterialien für das Nanokristallwachstum eingesetzt, wobei die Synthese katalysatorfrei [22] oder auch katalytisch gesteuert [23] durchgeführt werden kann. Die Nanokristalle können direkt während der Synthese auf ein gewünschtes Substratmaterial aufwachsen [24], wodurch weitere Präparationsschritte für nachfolgende Untersuchungen entfallen. Zudem zeigen, die auf diese Weise erzeugten Nanokristalle, eine hohe Qualität mit einer geringen Defektdichte. Neben der CVD besteht die Möglichkeit die Synthese in einem geschlossenen System über eine Zersetzungssublimation ohne den Einsatz eines Transportgases durchzuführen [25].

Zur Variation und zur notwendigen Kontrolle [26] der elektrischen Eigenschaften bietet sich die Dotierung der Kristalle an. Je nach verwendeten Dotanden können zusätzlich besondere Eigenschaften im Material eingestellt werden. Beispielsweise bewirken magnetische Verunreinigungen, wie Mn, Fe oder Cr [27], neben dem Verschieben des Fermi-niveaus ein Aufbrechen der Zeitumkehrsymmetrie, wodurch eine Energielücke induziert wird [28]. Im Zusammenspiel von Magnetismus und topologischer Ordnung [29] können so exotische Phänomene, wie beispielsweise der magnetooptische Kerr-Effekt [30] oder Spin-Glas-Verhalten in Mn-dotiertem Bi_2Se_3 [31] beobachtet werden. Neben magnetischen Dotanden wie Eisen oder Mangan sind aber auch nicht-magnetische Elemente bzw. Verbindungen wie Antimon oder $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ als Dotierstoff oder Verbindung für die topologischen Isolatoren interessant. $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ zeigt gegenüber Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 einen weitaus höheren Innenwiderstand [32], was für die Transportmessungen zur Untersuchung der Oberflächenzustände vorteilhaft ist. Jedoch ist die Synthese von Fe-, Mn- oder Sb-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen über einen Gasphasentransport, aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke der beteiligten Elemente und Verbindungen, nicht ohne weiteres zu bewerkstelligen und bedarf umfangreicher Untersuchungen, beispielsweise hinsichtlich Verdampfungsverhalten und Dotierungsgrad.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Bi_2Te_3 - und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen sowie die Dotierung von Bi_2Se_3 -Nanokristallen mit Fe, Mn und Sb über den Gasphasentransport im geschlossenen System. Die Versuchsparameter sollen so optimiert werden, dass Nanokristalle mit einer Länge von ca. $10\ \mu\text{m}$ und einer gleichzeitigen Schichthöhe von kleiner $10\ \text{nm}$ abgeschieden werden können. Gasphasentransporte im geschlossenen System sind in den hier zu betrachtenden Stoffsystemen Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 , Sb_2Se_3 - Bi_2Se_3 , MnSe - Bi_2Se_3 und FeSe - Bi_2Se_3 bisher nur für die binären Randphasen untersucht worden. Daher sollen im Vorfeld der Nanokristallsynthese, Pulverproben unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt und charakterisiert werden. Die erhaltenen polykristallinen Proben sind Grundlage für thermodynamische Modellierungen und dienen als Ausgangsbodenkörper für die Versuche zum chemischen

Transport und die Nanokristallsynthese.

2. Stand der Literatur

2.1. Phasendiagramme zu den Systemen Bi-Se und Bi-Te sowie zum quasibinären System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$

2.1.1. Phasendiagramm des Systems Bi-Se

Das Phasendiagramm des Systems Bi-Se ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Bi_2Se_3 befindet sich bei 60 mol% Se und besitzt einen kongruenten Schmelzpunkt bei 706 °C. Im Se-reichen Gebiet schließt sich bei 73 mol% und 614 °C ein Monotektikum ($L_1 \rightarrow L_2 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$) an [33, 34].

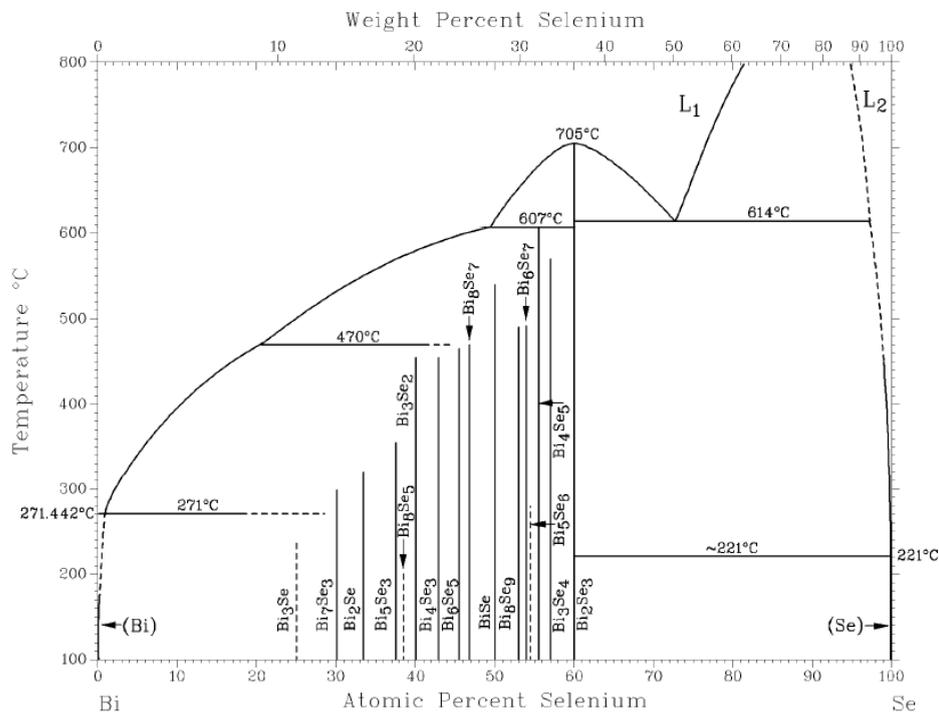


Abbildung 2.1.: Phasendiagramm des Systems Bi-Se [33].

Aufgrund der Ähnlichkeit in Struktur und Größe der Bi-Se-Verbindungen (trigonal, $a = 4,1\text{--}4,7 \text{ \AA}$) kann eine beliebige Anzahl $\text{Bi}_2\text{-}$ und Bi_2Se_3 -Schichten entlang der c -Achse der hexagonalen Zelle in beliebiger Reihenfolge aufgestapelt werden. Dadurch entstehen im Bi-reichen Gebiet zahlreiche Stapelvarianten, wie BiSe oder Bi_4Se_3 . Hierbei ist noch nicht geklärt, ob für Proben mit einer Zusammensetzung beispielsweise aus Bi_6Se_5 und Bi_8Se_7 ein Zweiphasengebiet vorliegt oder eine neue Verbindung entsteht [33].

2.1.2. Phasendiagramm des Systems Bi-Te

Im Phasendiagramm des Systems Bi-Te ist für Bi_2Te_3 ein Dystektikum bei 586°C zu erkennen. Bi_2Te_3 weist eine geringe Phasenbreite im Bereich zwischen 59-61 mol% auf. Ein Eutektikum wird im Te-reichen Gebiet bei ca. 90 mol% Te und 413°C beobachtet. Weitere Bi-Te-Phasen werden im Bi-reichen Gebiet beobachtet, die sich durch unterschiedliche Stapelvarianten von Bi_2 und Bi_2Te_3 entlang der c -Achse unterscheiden. Auch hier ist noch nicht geklärt, ob zwischen diesen Stapelvarianten Zweiphasengebiete entstehen oder weitere Verbindungen ausgebildet werden [35].

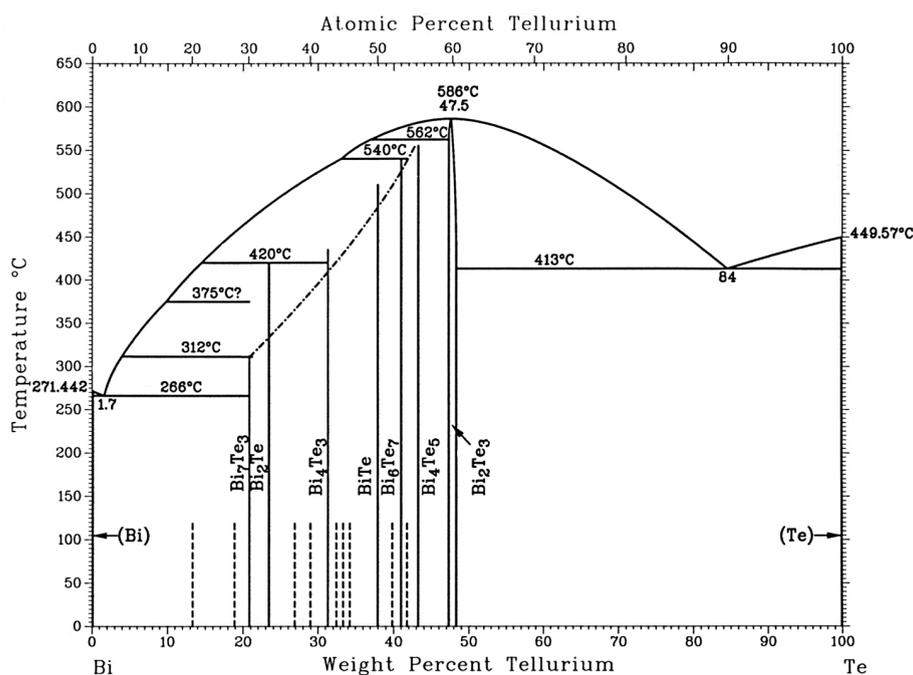


Abbildung 2.2.: Phasendiagramm des Systems Bi-Te [35].

2.1.3. Phasendiagramme des Systems Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3

Untersuchungen zum Phasendiagramm des Systems Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 zeigten, dass $\text{Bi}_2\text{Te}_x\text{Se}_{3-x}$ -Mischkristalle ($0 \leq x \leq 3$) im gesamten Konzentrationsbereich existieren. Im Phasendiagramm erstreckt sich ein Zweiphasengebiet $\text{Bi}_2\text{Te}_x\text{Se}_{3-x}$ -Schmelze mit einem linsenförmigen Verlauf zwischen den kongruenten Schmelzpunkten der Randphasen [36, 37] (Abbildung 2.3). Nicht untersucht wurde jedoch der Konzentrationsbereich der ternären Phase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ bei ca. 33 mol% Bi_2Se_3 . Hier zeigten Untersuchungen von *Bouanani et al.* [38] mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und thermischer Analyse, dass Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 nur oberhalb 500°C in jeder Proportion mischbar sind und eine feste Lösung bilden. Der Austausch zwischen Tellur und Selen ist begrenzt und führt zur Entmischung bei geringen Temperaturen.

Dieses Verhalten wurde durch *Sokolov et al.* [39] bestätigt, die den Konzentrationsbereich 0-40 mol% Bi_2Se_3 untersuchten und beobachteten, dass $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ein Homogenitätsgebiet im Bereich 33,3–35 mol% Bi_2Se_3 aufweist und oberhalb 500 °C in die binären Randphasen zerfällt (Abbildung 2.4). Mit steigender Temperatur wird bei ca. 590 °C die Soliduslinie und schließlich oberhalb von ca. 600 °C der Schmelzpunkt erreicht. Zudem ist zu beobachten, dass sich an die binäre Randphase Bi_2Te_3 im Bereich von 14–33,3 mol% Bi_2Se_3 ein Zweiphasengebiet $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ anschließt. Der Übergang in dieses Zweiphasengebiet zeigt einen temperaturabhängigen Verlauf, woraus hervorgeht, dass bei höheren Temperaturen mehr Selen in Bi_2Te_3 gelöst vorliegt.

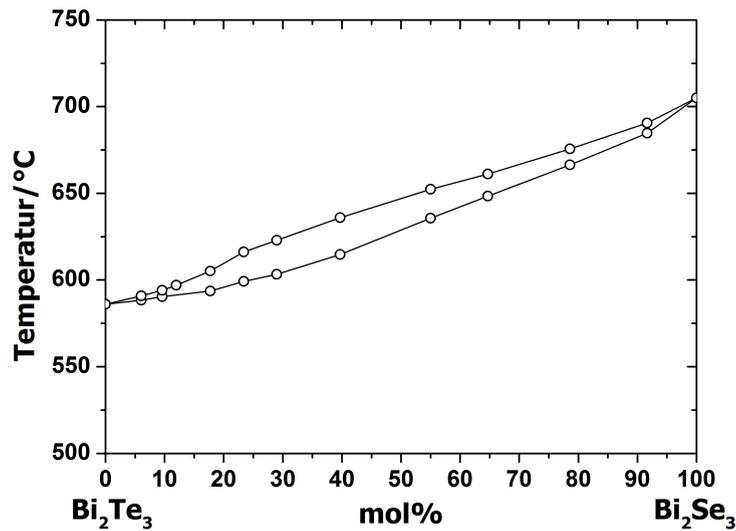


Abbildung 2.3.: Phasendiagramm des Systems $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (gezeichnet nach [36]).

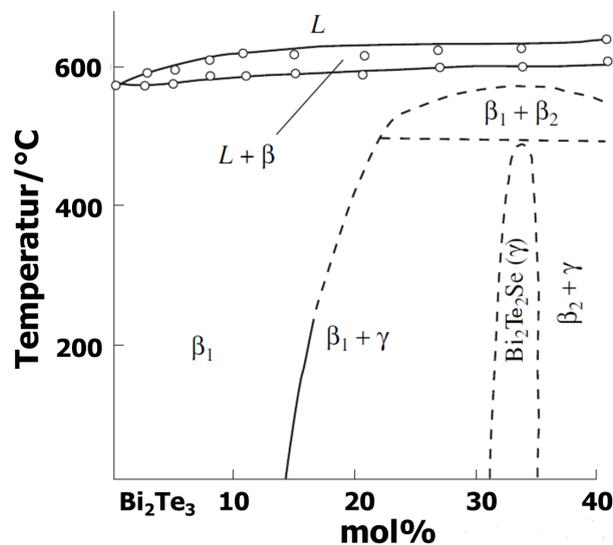


Abbildung 2.4.: Phasendiagramm des Systems $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$; Bereich 0-40 mol% Bi_2Te_3 , $\beta_1 = \text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\beta_2 = \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\gamma = \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, L = flüssige Phase [39].

2.2. Kristallstruktur, Ramanspektroskopie und Gasphasentransport im quasibinären System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$

Die Verbindungen im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ gehören zur Gruppe der Tetradymite und kristallisieren im trigonalen Kristallsystem (Raumgruppe (RG): $R\bar{3}m$). Die Kristallstruktur besteht im Fall Bi-basierter Tetradymite aus kantenverknüpften BiCh_6 -Oktaedern ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$). In Abbildung 2.5 ist die Einheitszelle des Bi_2Se_3 in der hexagonalen Aufstellung dargestellt. Die Atome ordnen sich alternierend entlang der z -Richtung zu einer Stapelfolge $\text{Se}^1\text{-Bi-Se}^2\text{-Bi-Se}^1$ (engl. *quintuple layer*) an. Die Bismut- und Selen-Atome sind innerhalb eines *quintuple layers* polar-kovalent gebunden. Zwischen den Stapelfolgen, d. h. zwischen den Se^1 -Atomen, bilden sich van der Waalsche Wechselwirkungen aus, was eine leichte Spaltbarkeit der Kristalle an dieser Stelle ermöglicht [40].

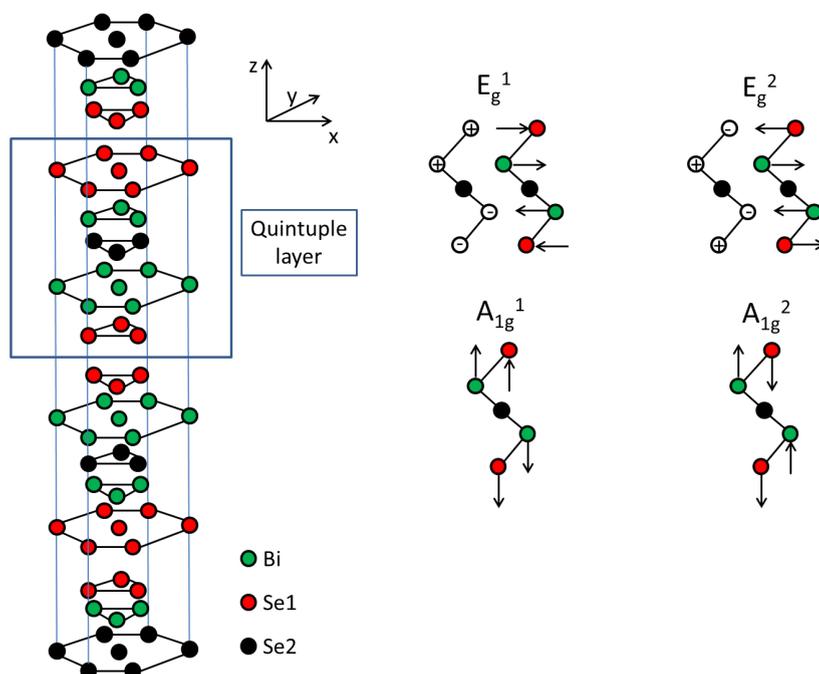


Abbildung 2.5.: Kristallstruktur von Bi_2Se_3 mit Darstellung der *quintuple layer* und der Raman-aktiven Schwingungsmoden von Bi_2Se_3 (gezeichnet nach [41]).

Neben den binären Randphasen Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 existieren in diesem Stoffsystem weitere feste Lösungen der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Te}_x\text{Se}_{3-x}$, $0 \leq x \leq 3$. In der Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sowie Bi_2TeSe_2 , erfolgt ein Austausch der Se bzw. Te-Atome (Abbildung 2.6). Da Selen, aufgrund der größeren Elektronegativität gegenüber Tellur ($\text{EN}_{\text{Se}} = 2,48$; $\text{EN}_{\text{Te}} = 2,01$ [42]), eine höhere Affinität zum Bismut zeigt und an dieser Stelle eine Ausbildung von Bindungen zu sechs benachbarten Bi-Atomen möglich ist, wird mit zunehmendem Se-Gehalt

(Abbildung 2.6) zunächst die Te^{2-} -Position in der Mitte des *quintuple layer* durch Selenatome besetzt. Durch die Substitution erfolgt eine Stabilisierung der $\text{Bi}_2\text{Te}_x\text{Se}_{3-x}$ -Legierung, welche in der Verbindung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ am stärksten ausgeprägt ist [43]. $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ist ein vollständiger Bulkisolator mit einem Widerstandswert von 1-10 Ωcm bei $T = 4 \text{ K}$ ($\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ca. $10^{-3} \Omega\text{cm}$). Durch weitere Substitution von Te durch Se am äußeren Rand des *quintuple layer* entsteht ein $\text{Bi}_2\text{Te}_x\text{Se}_{3-x}$ -Mischkristall, der an der gespaltenen Basaloberfläche die topologischen Oberflächenzustände unterstützt [32, 44].

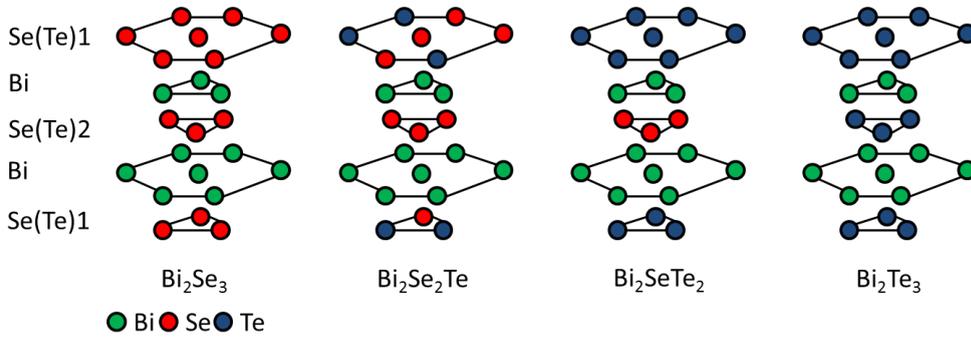


Abbildung 2.6.: *Quintuple layer* der Tetradymiten (gezeichnet nach [32]).

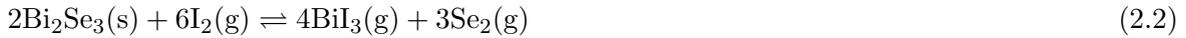
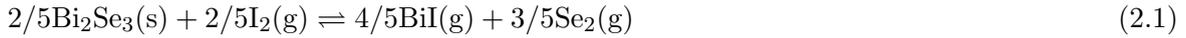
In Tabelle 2.1 sind ausgewählte kristallographische Daten für einige Mischkristalle des Systems $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ zusammengefasst. Die Gitterparameter der $\text{Bi}_2\text{Te}_x\text{Se}_{3-x}$, $0 \leq x \leq 3$ Mischkristalle zeigen über den gesamten Konzentrationsbereich einen kontinuierlichen Verlauf [45]. Aufgrund der zunehmenden Einlagerung des Tellur wird die Einheitszelle ausgedehnt, was sich in dem Anstieg der Gitterparameter mit zunehmendem Te-Anteil widerspiegelt.

Tabelle 2.1.: Gitterkonstanten ausgewählter Verbindungen im System $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$.

	Bi_2Se_3 [32]	Bi_2TeSe_2 [46]	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [47]	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ [48]	Bi_2Te_3 [32]
$a/\text{\AA}$	4,143	4,183(1)	4,28(2)	4,33	4,395
$c/\text{\AA}$	28,636	29,137(3)	29,86(10)	30,16	30,440

Bi_2Se_3 besitzt Ramanbanden bei 37, 72, 131 und 174 cm^{-1} [41], während für Bi_2Te_3 Ramanbanden bei 61, 102 und 134 cm^{-1} [49] beobachtet werden. Die A_{1g} Banden bei 72 und 174 cm^{-1} sowie 61 und 134 cm^{-1} beschreiben symmetrische bzw. antisymmetrische Schwingungen und geben Hinweise auf Veränderung der Bindungsabstände. Die E_g Banden ($37, 131 \text{ cm}^{-1}$ sowie 102 cm^{-1}) resultieren aus Vibrationen der Bi-Se Paare in der Ebene und erlauben Aussagen über Veränderung der Bindungswinkel (Abbildung 2.5).

Chemischer Gasphasentransport im geschlossenen System gelingt für Bi_2Se_3 sowie Bi_2Te_3 mit Iod als Transportmittel bei $T_2 = 500 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 450 \text{ °C}$ und ist für Bi_2Se_3 durch folgende Gleichgewichte beschrieben [50]:



Bei Berechnungen der Gleichgewichtskonstante K_p für den chemischen Transport von Bi_2Se_3 mit Chlor bzw. Brom als Transportmittel wurden aufgrund der höheren Stabilität der Bromide und Chloride extreme Werte der Gleichgewichtskonstanten $K_{p,800}$ von größer 10^4 bar beobachtet [50], wodurch diese Halogene nicht für die Transportversuche von Bi_2Se_3 und auch MnBi_2Se_4 in Frage kommen ($\Delta H_{800K}^0(\text{BiI}_3) = 25,2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{800K}^0(\text{BiBr}_3) = -115,5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{800K}^0(\text{BiCl}_3) = -224,2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{800K}^0(\text{BiI}) = 93,7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{800K}^0(\text{BiBr}) = 72,4 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{800K}^0(\text{BiCl}) = 43,8 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [51]).

Nanokristalle von Bi_2Se_3 können im geschlossenen System über den Mechanismus einer Zersetzungssublimation ohne Transportmittel erzeugt werden [25], während Bi_2Te_3 -, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ - und Bi_2Se_3 -Nanokristalle bisher hauptsächlich über MBE- oder CVD-Verfahren synthetisiert wurden.

2.3. Dotierung von Bi_2Se_3

Als Verfahren für die Dotierung werden meist Synthesemethoden, wie das Bridgman-Stockbarger-Verfahren mit anschließender Exfoliation, die Hydrothermalsynthese, Molekularstrahlepitaxie oder die chemische Gasphasenabscheidung, angewendet. Die Dotierung erfolgt dabei in den meisten Fällen direkt während der Kristallsynthese. Unabhängig vom Syntheseweg zeigen TI Materialien jedoch kein vollständig isolierendes Inneres. Das Fermi-niveau befindet sich entweder im Valenzband oder im Leitungsband, was auf unterschiedliche Defekte in der Kristallstruktur zurückzuführen ist. Dadurch wird die Untersuchung der leitenden Oberflächenzustände erschwert. Dotierungen der TI Materialien wurden bisher für eine Vielzahl der zugänglichen chemischen Elemente bewerkstelligt. So wurden beispielsweise über Solvothermalsynthese Na-dotierte Bi_2Te_3 -Nanoplättchen synthetisiert, deren Eigenschaften durch Anlegen einer äußeren Spannung von p-Typ zu n-Typ beeinflusst werden können [52]. Durch Rubidium-Adsorption an Bi_2Se_3 -Oberflächen wird eine starke Verbiegung der Bandstruktur erzeugt, was zu einem zweidimensionalen Elektronengas im Leitungsband führt. Die Rb-Atome können innerhalb der van der Waals Lücke interkaliert sein und zeigen kei-

ne Auswirkung auf die elektronische Struktur [53]. In Ca-dotiertem Bi₂Se₃ wird Bismut durch Calcium ausgetauscht, wodurch das n-Typ Verhalten sich zu p-Typ verändert. Zudem zeigen solche Einkristalle Seebeckkoeffizienten von + 180 $\mu\text{V}/\text{K}$ bei Raumtemperatur [54]. Zinn als Dotierstoff für Bi₂Se₃ ist ebenfalls in der Lage, Restelektronen aus dem Inneren zu kompensieren. Zinn resultierte aus Katalysatorpartikeln und wurde durch Diffusion in den entsprechenden Nanokristall eingelagert [55].

Die Dotierung von Bi₂Se₃ mit Kupfer ermöglicht Supraleitung bei 3,8 K. Die Einlagerung von Cu in die Bi₂Se₃-Kristallstruktur erfolgt auf Zwischengitterplätze und führt zu einer Ausdehnung der kristallographischen *c*-Achse [56].

Auch im Fall der Dotierung mit Antimon wird die Ladungsträgerdichte im Inneren reduziert und Aussagen über die topologischen Oberflächenzustände sind möglich [57]. Sb-dotierte Bi₂Se₃-Nanokristalle wurden durch chemische Gasphasenabscheidung mit Sb₂Se₃ als Dotandenquelle dargestellt und zeigten geringe Ladungsträgerkonzentrationen von $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [58].

Magnetische Dotiersubstanzen, wie Mn, Fe oder Cr, erlauben neben der Beeinflussung des Fermi-Niveaus ein Aufbrechen der Oberflächenzustände und ein Einbringen von magnetischen Eigenschaften [27]. In Fe-dotierten Bi₂Se₃ führt beispielsweise die Anwesenheit von magnetischen Verunreinigungen zum Auftauchen des Kondoeffektes, mit Kondotemperaturen zwischen 28 und 36 K [59]. Die Nanokristalle wurden über einen CVD-Prozess synthetisiert, wobei Ferrocen als Dotandenquelle verwendet wurde.

Mn-dotierte Bi₂Se₃-Einkristalle wurden durch eine modifizierte Bridgman-Methode dargestellt und zeigten Mn-Gehalte bis zu 2 % [60]. In Mn-dotierten Bi₂Se₃-Filmen dargestellt durch MBE wurden Mn-Gehalte bis zu 20,7 mol% beobachtet. Bis zu einem Dotandengehalt von ca. 7,5 mol% wurde Mn in das Bi₂Se₃-Wirtsgitter eingebaut und keine Fremdphasen ausgebildet. Die Art der Einlagerung des Mangan ist abhängig von der Dotandenkonzentration und zeigte bei hohen Gehalten neben der Substitution von Bismut zusätzliche Einlagerung auf Zwischengitterplätze [61]. *Choi et al.* [62] untersuchten die Veränderung des Fermi-Niveaus in Bi_{2-x}Mn_xSe₃-Einkristallen. Hierbei wurde eine kontinuierliche Änderung des Fermi-Niveaus mit dem Mn-Gehalt beobachtet. An Mn-dotierten Bi₂Se₃-Filmen, dargestellt durch MBE, zeigte der elektrische Grundzustand eine igelähnliche Spintextur. Zusammen mit einem chemischen Potenzial innerhalb der magnetischen Lücke, ist solch eine Spinkonfiguration fundamentale Voraussetzung für den Einsatz magnetischer TI in neuartigen Anwendungen [63], beispielsweise in der Spintronik [8].

Neben dem Anwendungsgebiet für topologische Isolatoren wird beispielsweise In-dotiertes

Bi_2Se_3 als Anodenmaterial für Li-Ionen Batterien diskutiert [64]. Dabei wird speziell in dünnen In-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen, dargestellt durch in-situ-Kationenaustausch, die Entladekapazität und zyklische Leistungsfähigkeit erhöht, was die Li-Interkalation verbessert.

2.4. Phasendiagramm, Kristallstrukturen, Ramanspektroskopie und Gasphasentransport im System Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3

Im System Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 (Abbildung 2.7) werden feste Lösungen mit begrenzter Mischbarkeit beobachtet. Der Konzentrationsbereich 0-16,2 mol% Sb_2Se_3 kennzeichnet das Homogenitätsgebiet von Substitutionsmischkristallen, die auf der Struktur von Bi_2Se_3 basieren, während die festen Lösungen im Bereich 52,5-100 mol% Sb_2Se_3 durch die Struktur von Sb_2Se_3 beschrieben werden. Im Bereich zwischen ca. 16,2-52,5 mol% Sb_2Se_3 erstreckt sich ein Zweiphasengebiet Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3 , welches durch einen Phasenübergang bei 640 °C begrenzt wird [65].

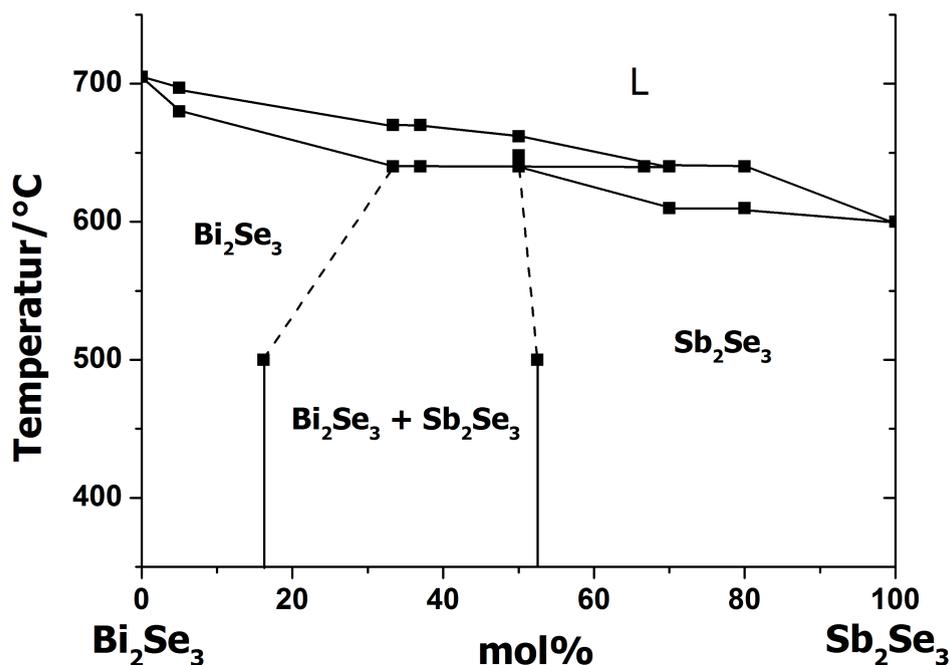


Abbildung 2.7.: Phasendiagramm des Systems Sb_2Se_3 - Bi_2Se_3 (schematisch, gezeichnet nach [65]), L = flüssige Phase.

Sb_2Se_3 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, während Bi_2Se_3 rhomboedrisch bzw. hexagonal aufgestellt werden kann. Die beiden Randphasen Bi_2Se_3 und Sb_2Se_3 unterscheiden sich damit in ihrer Kristallstruktur, d. h. anhand der Raumgruppen und der Besetzung der Punktlagen, womit keine Isotypie vorliegt. In dem System Sb_2Se_3 - Bi_2Se_3 werden

Bi₂Se₃- bzw. Sb₂Se₃-basierte Substitutionsmischkristalle ausgebildet (Tabelle 2.2). Die Gitterparameter a der Einheitszelle von Bi₂Se₃ verringern sich mit Zunahme des Sb-Gehaltes, während c kaum eine Veränderung zeigt. Für Sb₂Se₃ basierte Substitutionsmischkristalle wird eine Vergrößerung der Gitterparameter a und b mit zunehmendem Bi-Gehalt beobachtet, während c nahezu unverändert bleibt. Für Sb₂Se₃ werden laut der Gruppentheorie Raman-aktive Schwingungen bei 80 (Se-Se Bindung), 120 (Se-Se), 150 (Sb-Sb) und 190 cm⁻¹ (Sb-Se) erwartet [66].

Tabelle 2.2.: Gitterkonstanten ausgewählter Verbindungen im System Bi₂Se₃-Sb₂Se₃.

	Bi ₂ Se ₃ [32]	(Bi _{0,87} Sb _{0,13}) ₂ Se ₃ [65]	(Bi _{0,50} Sb _{0,50}) ₂ Se ₃ [65]	Sb ₂ Se ₃ [67]
RG	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$Pnma$	$Pnma$
$a/\text{\AA}$	4,143	4,12	11,741	11,7938(9)
$b/\text{\AA}$	-	-	4,012	3,9858(6)
$c/\text{\AA}$	28,636	28,62	11,632	11,6478(7)

Der Gasphasentransport im geschlossenen System von Sb₂Se₃ erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie im Fall von Bi₂Se₃ d. h. im selben Temperaturbereich mit Transportzusatz oder durch Zersetzungssublimation [50]. Ferner ist bekannt, dass die Gasphasenzusammensetzung über Sb₂Se₃ ein komplexes Verhalten zeigt und neben Sb, Sb₂, Sb₄ und SbSe u. a. aus Sb₂Se_n ($n = 2-4$), Sb₃Se_n ($n = 1-4$) und Sb₄Se_n ($n = 3, 4$) besteht [68, 69]. Mehrere Untersuchungen zum Verdampfungsverhalten zeigten einen Übergang von Sb₂Se₃ in die Gasphase mit anschließender Zersetzung [70, 71]:



Jedoch finden sich in der Literatur keine Berichte für eine detaillierte Beschreibung des Gasphasentransports von Sb₂Se₃-Bi₂Se₃-Mischkristallen sowie zuverlässige thermodynamische Daten für die gasförmigen Verbindungen Sb₂Se₂ und Sb₂Se₃.

2.5. Phasendiagramm, Kristallstrukturen und Gasphasentransport im System Bi₂Se₃-MnSe

Für das System Mn-Bi-Se ist bisher aus der Literatur nur das quasibinäre System MnSe-Bi₂Se₃ untersucht worden [72]. Im Phasendiagramm (Abbildung 2.8) schließt sich an Bi₂Se₃ bei ca. 90 mol% ein Zweiphasengebiet MnBi₂Se₄-Bi₂Se₃ an. Dieses Zweiphasengebiet wird

oberhalb 575 °C durch ein Eutektikum und bei weiterer MnSe-Zugabe durch die ternäre Verbindung MnBi_2Se_4 bei 50 mol% Bi_2Se_3 begrenzt. $\text{Mn}_3\text{Bi}_2\text{Se}_6$ liegt als weitere ternäre Phase, dem Phasendiagramm nach bei 25 Mol% Bi_2Se_3 , vor. Beide ternären Verbindungen besitzen inkongruente Schmelzpunkte bei 590 (MnBi_2Se_4) sowie 625 °C ($\text{Mn}_3\text{Bi}_2\text{Se}_6$). Untersuchungen zum thermischen Verhalten von MnBi_2Se_4 zeigten einerseits Zersetzung bei 746 °C in die binären Randphasen Bi_2Se_3 und MnSe [73] sowie andererseits einen Schmelzpunkt bei 755 °C [74].

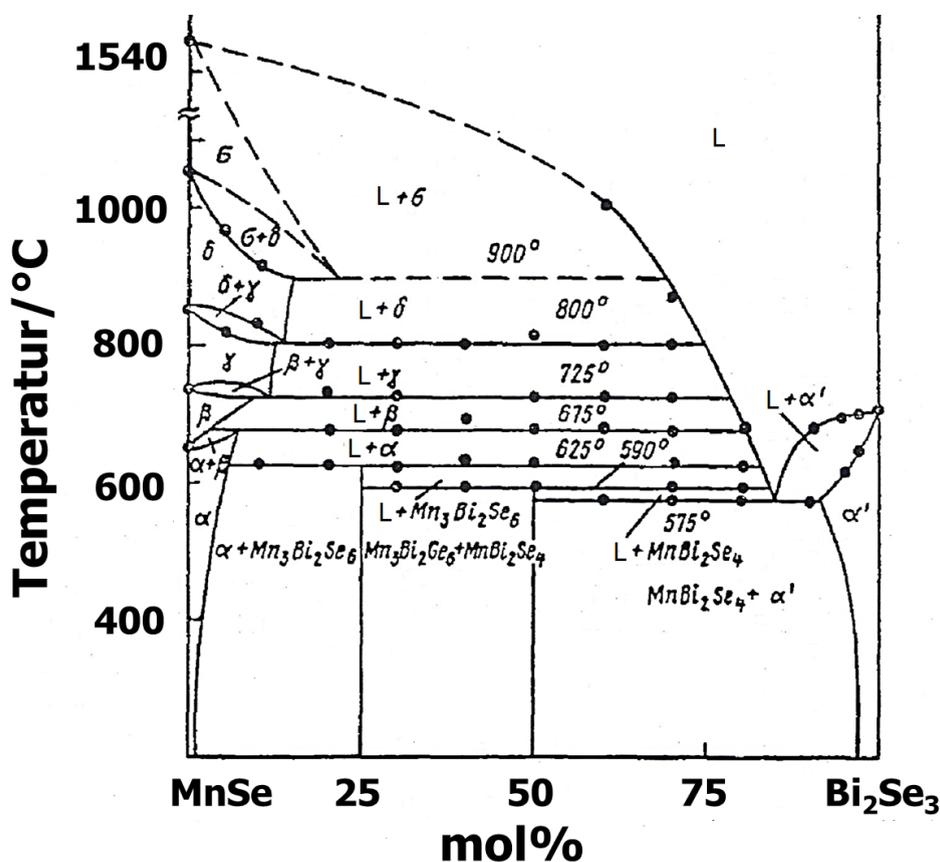


Abbildung 2.8.: Phasendiagramm des Systems Bi_2Se_3 -MnSe, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ = Modifikationen des MnSe (σ -MnSe existiert nicht [75]), α' = Bi_2Se_3 , L = flüssige Phase [72].

Hinsichtlich Kristallstruktur und chemischer Zusammensetzung finden sich jedoch unterschiedliche Angaben. Einerseits wird eine tetragonale MnBi_2Se_4 -Phase sowie eine hexagonale $\text{Mn}_3\text{Bi}_2\text{Se}_6$ -Phase beobachtet [72]. Andererseits zeigten Untersuchungen an Einkristallen, dass es sich bei MnBi_2Se_4 um eine isostrukturelle Verbindung zum HgBi_2S_4 -Strukturtyp handelt und eine Zusammensetzung $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_{2+y}\text{Se}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,14$; $y = 0,667x$) [76] aufweist. Zudem wurde anhand von Neutronenbeugung an polykristallinem MnBi_2Se_4 [77] sowie durch Einkristallstrukturbestimmung [74] eine monokline Kristallstruktur (RG: $C2/m$) mit Mischbesetzung von Mn-Bi-Oktaedern ermittelt. Kristallographische Daten für ausgewählte

Verbindungen im System Bi₂Se₃-MnSe sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.

Tabelle 2.3.: Kristallographische Daten ausgewählter Verbindungen im System Bi₂Se₃-MnSe.

Verbindung	Kristallsystem	RG	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$
Bi ₂ Se ₃ [32]	trigonal	$R\bar{3}m$	4,143	-	28,636	
Mn _{0,86} Bi _{2,09} Se ₄ [76]	monoklin	$C2/m$	13,374(4)	4,081(1)	15,301(5)	116,26(2)
Mn _{0,90} Bi _{2,06} Se ₄ [76]	monoklin	$C2/m$	13,357(1)	4,0730(3)	15,301(1)	115,887(8)
MnBi ₂ Se ₄ [72]	tetragonal	-	5,78	-	2,50	-
MnBi ₂ Se ₄ [77]	monoklin	$C2/m$	13,3681(1)	4,0872(1)	15,299(1)	116,466(1)
MnBi ₂ Se ₄ [74]	monoklin	$C2/m$	13,384(3)	4,0925(8)	15,224(3)	115,6(1)
Mn ₃ Bi ₂ Se ₆ [72]	hexagonal	-	4,36	-	30,37	-
MnSe [78]	kubisch	$Fm\bar{3}m$	5,445	-	-	-

Der chemische Transport im MnSe-Bi₂Se₃-System wurde nur für die binären Randphasen MnSe und Bi₂Se₃ untersucht. Der chemische Gasphasentransport des Bi₂Se₃ zeigt bei Verwendung von Iod als Transportmittel ein komplexes Verhalten mit mehreren transportwirksamen Spezies wie BiI und BiI₃ sowie BiSe [25, 50, 79]. Untersuchungen der Transporteigenschaften von Mangan und der Manganhalogenide zeigten, dass die Partialdrücke der Manganhalogenide im transportunwirksamen Bereich liegen [80]. Im Fall von Chlor als Transportmittel ist zudem Abscheidung von MnCl₂ möglich. Zusätzlich zeigten Gesamtdruckmessungen, dass die Verdampfung von MnCl₂ über MnBr₂ zu MnI₂ zunimmt [81]. Andererseits sind Transportexperimente von MnSe bei Temperaturen oberhalb 800 °C unter Verwendung von Chlor, Ammoniumchlorid [82] und Iod [83] möglich. Weitere Gasphasentransportversuche wurden erfolgreich oberhalb 800 °C [84] und unterhalb 800 °C [85] mit Aluminiumchlorid als Transportmittel durchgeführt.

2.6. Phasendiagramm, Kristallstrukturen und Gasphasentransport im System Bi₂Se₃-FeSe

Im quasibinären System FeSe-Bi₂Se₃ wird bei ca. 52 mol% FeSe eine ternäre Phase FeBi₂Se₄ beobachtet (Abbildung 2.9). Im Bereich 580 bis 600 °C findet ein Phasenübergang von der Niedertemperaturmodifikation von FeBi₂Se₄ (γ) in die Hochtemperaturmodifikation (HT-FeBi₂Se₄ = γ') statt. Anschließend wird bei 650 °C ein inkongruenter Schmelzpunkt beobachtet. Im Bi₂Se₃-reichen Gebiet liegen Zweiphasengebiete von Bi₂Se₃-FeBi₂Se₄ sowie

Bi_2Se_3 -HT- FeBi_2Se_4 vor. Im FeSe-reichen Gebiet tritt bei ca. 53 mol% FeSe und 615 °C ein Eutektikum auf, an welches sich ein Zweiphasengebiet FeSe-Schmelze anschließt. Unterhalb 615 bzw. 575 °C werden Zweiphasengebiete aus HT- FeBi_2Se_4 bzw. FeBi_2Se_4 mit den verschiedenen Phasen des FeSe beobachtet [86]. Untersuchungen von FeBi_2Se_4 zum thermischen Verhalten von *Ranmohotti et al.* [87] zeigten hingegen einen kongruenten Schmelzpunkt bei 657 °C.

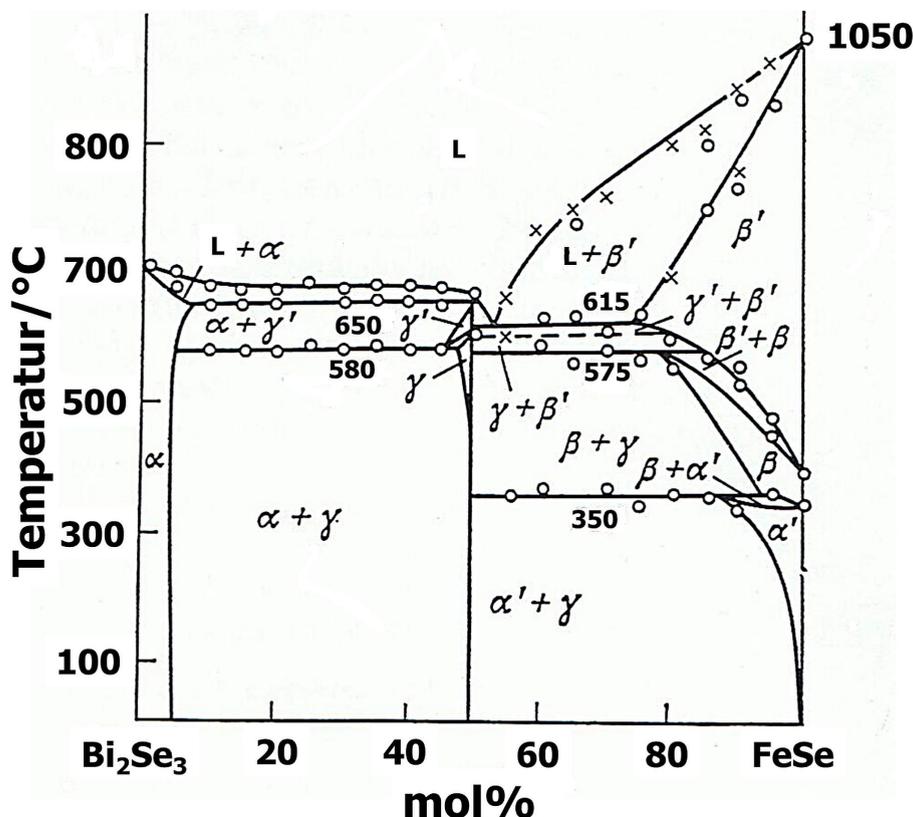


Abbildung 2.9.: Phasendiagramm des Systems Bi_2Se_3 -FeSe, $\alpha = \text{Bi}_2\text{Se}_3$, α' , β , $\beta' = \text{FeSe}$, $\gamma = \text{FeBi}_2\text{Se}_4$, $\gamma' = \text{HT-FeBi}_2\text{Se}_4$, L = flüssige Phase [86].

Kristallographische Daten von Verbindungen im System Bi_2Se_3 -FeSe sowie ausgewählter FeSe-Phasen sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt. FeBi_2Se_4 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem (RG: $C2/m$). Die Struktur besteht neben randverknüpften FeSe-Oktaedern aus mischbesetzten Bi/Fe-Polyedern [87]. Daraus ergibt sich eine geringe Löslichkeit von FeSe in Bi_2Se_3 aufgrund einer Substitution von Bismut durch Eisen sowie durch eine Einlagerung von FeSe-Schichten. Dieses Verhalten kann auch im Falle der Dotierung von Bi_2Se_3 mit Eisen eine Rolle spielen, wo FeSe-Schichten zwischen die *quintuple layer* in der Bi_2Se_3 -Kristallstruktur einlagern aber auch Substitution erfolgen kann.

Tabelle 2.4.: Kristallographische Daten ausgewählter Verbindungen im System Bi₂Se₃-FeSe.

Verbindung	Kristallsystem	RG	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$
Bi ₂ Se ₃ [32]	trigonal	$R\bar{3}m$	4,143	-	28,636	
FeBi ₂ Se ₄ [87]	monoklin	$C2/m$	13,353(2)	4,1171(3)	15,069(3)	115,04(1)
FeSe _{0,92} [88]	tetragonal	$P4/nmm$	3,77376(2)	-	5,52482(5)	-
FeSe [89]	hexagonal	$P6_3/mmc$	3,5996(1)	-	5,9071(9)	-
FeSe [90]	hexagonal	$P6_3/mmc$	3,5904(2)	-	5,8661(9)	-

Über den chemischen Transport im System Bi₂Se₃-FeSe sind bisher nur Untersuchungen für die binären Randphasen bekannt, während von Fe-dotierten Bi₂Se₃ bzw. für die ternäre Phase FeBi₂Se₄ sich keine Berichte über einen chemischen Transport finden. Für FeSe gelingt der Transport beispielsweise mit AlCl₃ ($T_2 = 830\text{ °C} \rightarrow T_1 = 500\text{ °C}$) [84] oder I₂ ($T_2 = 700\text{ °C} \rightarrow T_1 = 300\text{ °C}$) [91] als Transportmittel sowie ohne Transportzusatz in einem Drei-Zonenofen [92].

3. Grundlagen

3.1. Kristallzüchtung

3.1.1. Keimbildung und Keimwachstum

In einem Kristall sind die Atome dreidimensional und periodisch angeordnet. Diese Anordnung wird in einem idealen Kristall beobachtet, während bei realen Kristallen Verunreinigungen oder Kristallbaufehler die atomare Anordnung stören. Da die Störung der Anordnung Einfluss auf die Eigenschaften im Festkörper nimmt, ist es für Untersuchungen, wie beispielsweise zu topologischen Oberflächenzuständen, nötig einkristalline Materialien zu synthetisieren. Aufgrund ihres einheitlichen Aufbaus mit geringen Kristallbaufehlern und Verunreinigungen kommen Einkristalle dem Aufbau eines Idealkristall nahe [93].

Wesentliche Vorgänge bei der Kristallzüchtung sind die Keimbildung und das Keimwachstum. Die Keimbildung wird unterschieden zwischen homogener Keimbildung in einer übersättigten Phase und der heterogenen Keimbildung, die an einer Phasengrenze stattfindet. Die Keimbildung ist temperaturabhängig und wird durch die Keimbildungsgeschwindigkeit für ein übersättigtes System beschrieben zu [94]:

$$J = A \exp(-\Delta G_K^*/kT) \quad (3.1)$$

J Keimbildungsgeschwindigkeit; A präexponentieller Faktor; ΔG_K^* Keimbildungsarbeit; k Boltzmann-Konstante = $1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ [95]; T Temperatur

Eine steigende Temperatur begünstigt nach Gleichung 3.1 die Anzahl wachstumsfahiger Keime und damit die Bildung von polykristallinem Material. Für die Züchtung von Einkristallen und speziell für dünne Schichten sollten jedoch nur wenige Keime vorliegen.

Die heterogene Keimbildung erfolgt beispielsweise an Fremdpartikeln oder Gefäßwänden sowie auf kristallinen oder nichtkristallinen Substraten [93] und ist besonders für die betrachteten Vorgänge in dieser Arbeit von Bedeutung. Die heterogene Keimbildung verläuft in zwei Schritten, wo zunächst eine Adsorptionsschicht aus der übersättigten Phase entsteht in der anschließend ein kritischer Keim ausgebildet wird und weiterwachsen kann. In einer untersättigten Phase kann schichtweise Kondensation auf dem Substrat erfolgen, wenn eine sehr große Adsorptionsenergie im Vergleich zur Sublimationsenergie der kondensierten Phase aufgebracht wird. Sind Sublimations- und Adsorptionsenergie vergleichbar, wird zunächst eine nichtkristalline Adsorptionsschicht gebildet. Diffusions- und Fluktationsvorgange ermöglichen im Anschluss die heterogene Keimbildung in der Adsorptionsschicht. Die Anzahl der Keime bei der heterogenen Keimbildung wird durch die Keimbildungsge-

schwindigkeit J_{het} angegeben [93]:

$$J_{\text{het}} = A \exp(\Delta G_{\text{K,Ad}} - \Delta G_{\text{K,Diff}}) / kT \exp(-\Delta G_{\text{K,het}}^* / kT) \quad (3.2)$$

J_{het} Keimbildungsgeschwindigkeit der heterogenen Keimbildung; A präexponentieller Faktor; $\Delta G_{\text{K,Ad}}$ Aktivierungsenergie für die Desorption; $\Delta G_{\text{K,Diff}}$ Aktivierungsenergie für die Diffusion; $\Delta G_{\text{K,het}}^*$ Keimbildungsarbeit; k Boltzmann-Konstante; T Temperatur

Durch die geringere Keimbildungsarbeit ist die heterogene Keimbildung gegenüber der homogenen Keimbildung begünstigt. Ein kritischer Bedeckungsgrad entspricht einer kritischen Teilchenkonzentration in der Adsorptionsschicht bzw. einer kritischen Übersättigung. Mit Einsetzen der Keimbildung wird der Bedeckungsgrad unter einen kritischen Wert verringert, wodurch keine neuen Keime entstehen und nur die gebildeten überkritischen Keime weiterwachsen. Im Weiteren bewirken Stufen oder punktartige Zentren auf der Substratoberfläche eine Verringerung der Keimbildungsarbeit $\Delta G_{\text{K,het}}^*$ und damit eine Keimbildung an diesen Stellen [93].

Anhand der kinematischen Betrachtung des Kristallwachstums kann die Tracht und der Habitus von Kristallen beschrieben werden. Laut dieser Betrachtung erfolgt das Wachstum eines polyedrischen Kristallkörpers durch Verschiebung der Kristallflächen in Richtung ihrer Flächennormalen mit unterschiedlichen Verschiebungsgeschwindigkeiten. Die Wachstumsform des Kristalls wird durch die Fläche mit der geringsten Verschiebungsgeschwindigkeit bestimmt, wobei die Verschiebungsgeschwindigkeit von adsorbierten Fremdstoffen und von der Übersättigung beeinflusst wird. Die Ausbildung ebener Kristallflächen kann durch ein Modell nach *Kossel und Stranski* [96, 97] beschrieben werden. In diesem Modell wird ein würfelförmiger Ionenkristall betrachtet. Die Kristallbausteine besitzen nun unterschiedliche Anlagerungsmöglichkeiten, wobei jede Position zu einem unterschiedlichen Energiegewinn führt. Dabei ist es am wahrscheinlichsten, dass beim Wachstum zunächst eine Ionenkette geschlossen wird bzw. eine komplette Netzebene entsteht. Ist eine Schicht komplett, können neu angelagerte Bausteine wieder abgetrennt werden, da der Energiegewinn einen zu geringen Beitrag liefert. Erst bei einer kritischen Anzahl wird durch Ausbildung eines Flächenkeims eine stabile Anordnung erreicht. Ein gebildeter Flächenkeim kann sich nun sehr schnell zu einer Schicht vervollständigen. Das Wachstum von Kristallflächen ist damit von der Bildung der Flächenkeime abhängig. Im Weiteren sind zusätzlich zu den Vorgängen an der Grenzfläche des wachsenden Kristalls unterschiedliche Transportvorgänge, wie Materialtransport oder Wärmetransport, zu beachten [93].

3.1.2. Kristallzüchtung aus der Gasphase

Für die Synthese von Materialien, die sich vor dem Schmelzen zersetzen oder sehr hohe Schmelzpunkte aufweisen, kann die Kristallzüchtung aus der Gasphase vorteilhaft angewandt werden. Im Weiteren sind Studien zu Phasenbeziehungen und Gasphasenzusammensetzungen sowie Abschätzungen thermodynamischer Daten über chemische Transportreaktionen möglich. Zudem ist die Anwendbarkeit zur Reinigung von Metallen nach dem van-Arkel-de-Boer-Verfahren als Vorteil des chemischen Transports zu nennen [94, 98, 99].

Beim Gasphasentransport erfolgt zunächst eine Auflösung des vorgelegten Bodenkörpers im Quellenraum mit anschließendem Übergang in die Gasphase. Liegt ein ausreichend großes Potenzialgefälle zwischen Auflösungsraum (Quelle) und Abscheidungsraum (Senke) vor, erfolgt ein Transport der Gasteilchen in den Senkenraum mit Übergang der Gasteilchen in die Kristallphase [100]. In dieser Arbeit werden Gasphasentransporte im geschlossenen System in Form des chemischen Transports (CVT, engl. *chemical vapor transport*) sowie der Zersetzungssublimation betrachtet.

Chemische Transportreaktionen werden als eine umkehrbare chemische Reaktion zwischen einem Bodenkörper und einem Transportmittel aufgefasst. Es handelt sich um Reaktionen in einem geschlossenen Reaktor (Quarzglasampulle) welche in einem Temperaturgefälle ΔT stattfinden und in allgemeiner Form folgendermaßen formuliert werden [100]:



Der Stofffluss wird in Druckbereichen von 0,01 bis 3 bar durch Diffusion bestimmt, während unterhalb 0,01 bar Molekularströmung und oberhalb 3 bar Konvektion vorherrscht. Für den Gasphasentransport gilt folgende Gleichgewichtsbeziehung:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_R G}{RT} = -\frac{\Delta_R H}{RT} + \frac{\Delta_R S}{R} \quad (3.4)$$

K_p Gleichgewichtskonstante; $\Delta_R G$ freie Reaktionsenthalpie /KJ · mol⁻¹; $\Delta_R H$ Reaktionsenthalpie /KJ · mol⁻¹; $\Delta_R S$ Reaktionsentropie /J · K⁻¹ · mol⁻¹; R allgemeine Gaskonstante = 8,31451 J · K⁻¹ · mol⁻¹ [100]

Ein Gasphasentransport wird ermöglicht, wenn die Gleichgewichtslage nicht extrem, d. h. $K_p \approx 1$ ist. Aus dem Vorzeichen der Reaktionsenthalpie ($\Delta_R H$) ergibt sich die Richtung des Transports. Findet der Transport von dem heißeren Quellenraum (Auflösungsraum, T_2) in den kälteren Senkenraum (Abscheideraum, T_1) statt, handelt es sich um eine endotherme Reaktion. Im umgekehrten Fall liegt eine exotherme Reaktion vor und der Transport erfolgt von T_1 nach T_2 .

Bei einer Zersetzungssublimation zerfällt der vorgelegte Bodenkörper in mehrere Gasspezies und wird bei Abkühlung wieder gebildet. Die Reaktion verläuft endotherm ($T_2 \rightarrow T_1$; $T_2 > T_1$). Wie auch beim chemischen Transport können sich der vorgelegte und der abgeschiedene Bodenkörper in der Zusammensetzung unterscheiden (inkongruente bzw. kongruente Abscheidung).

3.2. Transportmodelle

3.2.1. Transportmodelle nach Schäfer

Über das *einfache Transportmodell* [98] von Schäfer können Transportvorgänge beschrieben werden, bei denen eine kongruente Bodenkörperauflösung, d. h. aufgelöster und abgeschiedener Bodenkörper haben die gleiche Zusammensetzung, vorliegt. Dabei erfolgt die Beschreibung des Transports durch eine unabhängige Reaktion in der ein fester oder flüssiger Ausgangsstoff A mit einem Gas B zu gasförmigen Reaktionsprodukten C reagiert und bei der Rückreaktion A wieder gebildet wird:



Der Stofffluss beim Transport ist durch Diffusion als langsamsten Teilschritt bestimmt. Der Stoffmengentransport über die Diffusionsstrecke wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\dot{n}_A = \frac{n_A}{t} = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p_C}{\sum p} \cdot \frac{T^{0,8} q}{s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \quad (3.6)$$

\dot{n}_A Transportrate /mol · h⁻¹; n_A Mole transportierter Bodenkörper; t Zeit /h; i, j Koeffizienten der Reaktionsgleichung; Δp_C Differenz der Gleichgewichtsdrücke /atm; $\sum p$ Gesamtdruck im Rohr /atm; T mittlere Transporttemperatur der Diffusionsstrecke /K; q Querschnitt der Diffusionsstrecke /cm²; s Länge der Diffusionsstrecke /cm

Bei chemischen Transportreaktionen können mehrere transportwirksame Gasspezies auftreten, wodurch die Gleichgewichtszustände durch mehrere unabhängige Reaktionen zu beschreiben sind:

$$r_i = s - k + 1 \quad (3.7)$$

s Gasphasenspezies; k Komponenten; r_i Anzahl unabhängiger Reaktionen

Dieses Verhalten ist im *komplexen Modell* nach Schäfer berücksichtigt, welches ebenfalls von einer kongruenten Bodenkörperauflösung ausgeht. In diesem Modell wurde der Begriff der Gasphasenlöslichkeit eingeführt [101, 102], als die Menge an Bodenkörper, die in der Gasphase gelöst ist:

$$\lambda = \frac{\sum p(A)}{\sum p(L)} \quad (3.8)$$

λ Gasphasenlöslichkeit; $\sum p(A)$ Summe der Partialdrücke aller Moleküle, die Atome des Bodenkörpers A enthalten; $\sum p(L)$ Summe der Partialdrücke aller Moleküle, die Atome des Lösungsmittels L enthalten

Aus der Differenz der Gasphasenlöslichkeiten $\Delta\lambda = \lambda(T_2) - \lambda(T_1)$ kann der Transport quantitativ abgeschätzt und eine An- und Abreicherung von Elementen beim Gasphasentransport vorhergesagt werden. Für die Berechnungen wurde λ zu 10^{-9} mol Inertgas normiert. Für einen detektierbaren Transport sollten Werte für $\lg\lambda > 0$ erhalten werden. Die Gleichung für die Transportrate erhält dann durch Einsetzen von $\Delta\lambda$ für $\Delta p_C / \sum p$ folgende Form [102]:

$$\dot{n}_A = \frac{n_A}{t} = \Delta\lambda \cdot \frac{T^{0,8}q}{s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \quad (3.9)$$

Die quantitative Beschreibung kann nur nährungsweise erfolgen. Zwar kann über unterschiedliche Transportraten auf eine An- oder Abreicherung gefolgert werden, jedoch ist die Annahme eines kongruenten Verhaltens bereits im Modell enthalten [102].

3.2.2. Das Erweiterte Transportmodell

Bei einem Transportvorgang mit inkongruentem Auflösungsprozess unterscheidet sich das Stoffmengenverhältnis der Quelle von dem der Senke. Zur Beschreibung wird im *erweiterten Transportmodell* [103] die Annahme getroffen, dass die Menge an Bodenkörper in der Quelle unendlich groß ist und so ein konstanter Massetransport von der Quelle zur Senke stattfindet. Der stationäre Zustand wird durch die Verknüpfung der Stoffmengenbilanz der Komponente A in der Senke $(n(A, s)_{\text{Senke}} + (n(A, g)_{\text{Senke}})$ mit der Stoffmenge von A in der Gasphase der Quelle erreicht. Da der Bodenkörper in der Quelle keiner Bewegung unterliegt, wird die Stoffmenge von A im Quellenbodenkörper vernachlässigt [100]:

$$(n(A, g)_{\text{Quelle}} = (n(A, s)_{\text{Senke}} + (n(A, g)_{\text{Senke}} \quad (3.10)$$

Der Fluss J ist die Stoffmengendifferenz $n_{\text{Quelle}} - n_{\text{Senke}} = J$. Unter der Annahme, dass ein Transportmittel keinen Fluss aufweist ($J(X) = 0$), ergeben die Flüsse der Komponenten $J(A)$ und $J(B)$ die Stationaritätsbeziehung ϵ :

$$\left(\frac{p^*(B) - x_{\text{Senke}} \cdot p^*(A)}{p^*(X)} \right)_{\text{Quelle}} - \left(\frac{p^*(B) - x_{\text{Senke}} \cdot p^*(A)}{p^*(X)} \right)_{\text{Senke}} = \epsilon \quad (3.11)$$

$p^*(A)$ Bilanzdruck Komponente A; $p^*(B)$ Bilanzdruck Komponente B; $p^*(X)$ Bilanzdruck Transportmittel; x_{Senke} Stoffmengenanteil in der Senke

Die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers ist berechenbar durch die Beziehung:

$$\frac{(p^*(B)/p^*(X))_{\text{Quelle}} - (p^*(B)/p^*(X))_{\text{Senke}}}{(p^*(A)/p^*(X))_{\text{Quelle}} - (p^*(A)/p^*(X))_{\text{Senke}}} = \frac{\Delta\lambda(B)}{\Delta\lambda(A)} = x_{\text{Senke}} \quad (3.12)$$

Die Transportwirksamkeit $w(i)$ beschreibt den Anteil einer Spezies am Transportvorgang:

$$w(i) = \left(\frac{p(i)}{p^*(X)} \right)_{\text{Quelle}} - \left(\frac{p(i)}{p^*(X)} \right)_{\text{Senke}} \quad (3.13)$$

Entsprechend der Gleichung sind Gasspezies mit $w > 0$ transportwirksam, während Gasteilchen mit $w < 0$ als Transportmittel auftreten.

3.3. Modellierung des chemischen Transport

Über das Programm *Tragmin* [104] können durch thermodynamische Berechnungen chemische Transportreaktionen oder Prozesse der chemischen Gasphasenabscheidung modelliert werden. Die Voraussetzung ist, dass in dem System neben der Gasphase eine oder mehrere kondensierte Phasen existieren. Die Berechnung des Gleichgewichts erfolgt durch Minimierung der freien Gesamtenthalpie nach einem Lösungsansatz von Eriksson [105]. Zusätzlich sind im Programm das *Erweiterte Transportmodell* [103] sowie die Transportmodelle nach *Schäfer* [98, 101] enthalten.

Neben der Länge der Diffusionsstrecke, dem Ampullenquerschnitt und Ampullenvolumen sowie der Stoffmengen der beteiligten Komponenten gehen in die Berechnung die thermodynamischen Daten H , Entropie S und Wärmekapazität C_p aller beteiligten kondensierten und gasförmigen Spezies ein. Das Programm verwendet einen mittleren Diffusionskoeffizienten von $D_0 = 0,025 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und berechnet die im Gleichgewicht befindlichen kondensierten Phasen mit ihrem Anteil an der Gesamtstoffbilanz sowie die Zusammensetzung der entsprechenden Gasphase für eine Temperatur oder eine Temperaturserie (Einraummodell). Die Berechnung des chemischen Transports erfolgt unter einem Temperaturgefälle zwischen Auflösungsraum und Abscheidungsraum (Zweiraummodell) [104].

Tragmin ist in der Lage den ersten stationären Zustand beim Gasphasentransport zu beschreiben, während zeitliche Abfolgen d. h. die aufeinanderfolgende Abscheidung von unterschiedlichen Senkenbodenkörpern nicht modelliert werden können. Zusätzlich ist zu beachten, dass durch *Tragmin* aus einer Anzahl Phasen diejenige zur Berechnung der Senke ausgewählt wird, mit der ein Minimum an freier Enthalpie für das gesamte System erreicht wird. Dadurch wird auf eine Richtung der An- bzw. Abreicherung von Mischkristallen geschlossen [102].

3.4. Herleitung thermodynamischer Daten

Die Thermodynamischen Daten Enthalpie H , Entropie S und Wärmekapazität C_p zur Modellierung des Gasphasentransports mit *Tragmin* wurden aus Tabellenwerken entnommen und sind in Tabelle A.1 zusammengestellt. Für einige kondensierte Verbindungen waren thermodynamische Daten nicht verfügbar. In diesen Fällen wurden die fehlenden Daten über nachfolgend beschriebene Gleichungen abgeschätzt.

Bei einer chemischen Reaktion mit vollständigem Stoffumsatz kann die Änderung der extensiven Zustandsfunktionen H bzw. S über den *Hessschen Satz* berechnet werden. Der Wert der Reaktionsenthalpie ΔH ist nur vom Anfangs- und Endzustand (Index A bzw. E) des betrachteten Systems abhängig. Liegen die Reaktionsteilnehmer im jeweiligen Standardzustand (Index^o) vor gilt [106]:

$$\Delta H^{\circ} = \sum_i \nu_{i,E} H_{i,E}^{\circ} - \sum_i \nu_{i,A} H_{i,A}^{\circ} \quad (3.14)$$

Über diese Beziehung kann die Standardbildungsenthalpie bei bekannter Reaktionsenthalpie berechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie ist durch das *Kirchhoffsche Gesetz* gegeben [100, 106]:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T C_p^{\circ} dT \quad (3.15)$$

$$S^{\circ} = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T C_p^{\circ} \frac{dT}{T} \quad (3.16)$$

$$C_{p,T}^{\circ} = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \quad (3.17)$$

Nach der Regel von *Neumann-Kopp* ist die Reaktionsentropie und die Änderung der Wärmekapazität einer Festkörperreaktion nahe Null und die Entropie sowie Wärmekapazität einer ternären Festkörperverbindung kann durch Summation der Standardentropien und Wärmekapazitäten der binären Ausgangsverbindungen berechnet werden [100].

Im Weiteren sind in dieser Arbeit Daten für Mischkristalle zu ermitteln. Um die dort auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Randphasen zu berücksichtigen, werden thermodynamische Beziehungen eingeführt. Im Falle idealer Lösung treten keine Mischungswärmen auf und der Energiegewinn des Systems erfolgt nur durch Zunahme der Entropie beim Mischungsvorgang ($\Delta_M S^{\circ}$) [106, 107]:

$$\Delta_{\text{M}}S^{\circ} = x \cdot R \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot R \cdot \ln(1 - x) \quad (3.18)$$

$$\Delta_{\text{M}}H^{\circ} = 0 \quad (3.19)$$

$\Delta_{\text{M}}S^{\circ}$ Mischungsentropie / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta_{\text{M}}H^{\circ}$ Mischungsenthalpie / $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; x Stoffmengenanteil; R allgemeine Gaskonstante = $8,31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [100]

In realen Lösungen treten verstärkt Wechselwirkungen zwischen den Komponenten auf, was in einem Beitrag der Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{M}}H^{\circ}$ zum Energiegewinn des Systems resultiert. In einem System A-B mit statistischer Verteilung der Atome werden nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn angenommen. Die auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Atomen werden dabei als Bindungsenergien betrachtet und durch Wechselwirkungsenergien ϵ_{AA} , ϵ_{BB} und ϵ_{AB} berücksichtigt. Diese sind in dem Wechselwirkungsparameter Ω enthalten. Aus der Bilanzierung der auftretenden Arten der Paarbindungen und der Änderung der Bindungsverhältnisse ergibt sich für die Mischungsenthalpie folgender Ausdruck [106–108]:

$$\Delta_{\text{M}}H^{\circ} = \Omega \cdot x(1 - x) \quad (3.20)$$

$\Delta_{\text{M}}H^{\circ}$ Mischungsenthalpie / $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; x Stoffmengenanteil; Ω Wechselwirkungsparameter / $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Damit sind die thermodynamischen Größen für $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristalle berechenbar:

$$H^{\circ}((\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3) = x \cdot H^{\circ}(\text{Sb}_2\text{Se}_3) + (1 - x) \cdot H^{\circ}(\text{Bi}_2\text{Se}_3) + \Delta_{\text{M}}H^{\circ} \quad (3.21)$$

$$S^{\circ}((\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3) = x \cdot S^{\circ}(\text{Sb}_2\text{Se}_3) + (1 - x) \cdot S^{\circ}(\text{Bi}_2\text{Se}_3) + \Delta_{\text{M}}S^{\circ} \quad (3.22)$$

Die Koeffizienten der C_p -Funktion für die Mischkristalle wurden wie folgt abgeschätzt:

$$C_p((\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3) = x \cdot [a \cdot (\text{Sb}_2\text{Se}_3) + b \cdot (\text{Sb}_2\text{Se}_3)] + (1 - x) \cdot [a \cdot (\text{Bi}_2\text{Se}_3) + b \cdot (\text{Bi}_2\text{Se}_3)] \quad (3.23)$$

3.5. Defektchemie

3.5.1. Beschreibung von Punktdefekten

Im Gegensatz zum idealen Einkristall liegt in realen Kristallen stets eine Störung der dreidimensionalen, periodischen Anordnung von Atomen vor. Diese Störung äußert sich durch Kristallfehler und bedingt verschiedene Eigenschaften im Material. Dabei wird unterschieden zwischen Punktdefekten (0-dimensionale Gitterfehler) wie z. B. Leerstellen, Zwischengitter- oder Substitutionsatome, die in ihrer Wirkung den näheren Bereich der Fehlstelle bezeichnen. Liniendefekte, wie beispielsweise Versetzungen, sind eindimensionale Gitterbaufehler,

während Korngrenzen und Stapelfehler als zweidimensionale, flächenförmige Kristallfehler bezeichnet werden. Ferner können im Kristallgitter dreidimensionale Defekte in Form von Ausscheidungen oder Einschlüssen auftreten [109].

Zur Beschreibung der Defekte wird in dieser Arbeit die Kröger-Vink-Notation verwendet, die zur Zählung von Populationen von Punktdefekten geschaffen wurde und es ermöglicht, Gleichgewichte zwischen Fehlstellen und den unabhängigen Komponenten des Kristalls anzugeben [109, 110]. In Tabelle 3.1 ist die Notation der Kröger-Vink-Symbolik wiedergegeben.

Tabelle 3.1.: Kröger-Vink-Symbolik für Struktureinheiten in einem Kristall AB [111].

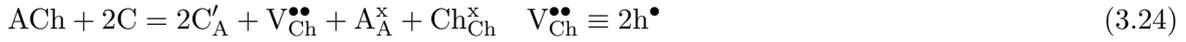
A_A^x, B_B^x	regulär besetzter Gitterplatz im AB-Gitter
$A_B^x, A'_B, B_A^\bullet, B_A^x$	Atom besetzt falschen Gitterplatz
$C_A^x, C'_A, C_A^\bullet, C_B^x$	Fremdatom besetzt Gitterplatz
$V_A^x, V'_A, V_B^x, V_B^\bullet$	leerer Gitterplatz
C_Z^x, C_Z^\bullet, C'_Z	Fremdatom besetzt Zwischengitterplatz
V_Z^x	leerer Zwischengitterplatz
e'	freies Elektron
h^\bullet	Defektelektron (Loch)

$M(V, e, h)_P^C$, M Atom bzw. Ion, V freier Gitterplatz, e Elektron, h Defektelektron (Loch); P Gitterposition; C elektrische Ladung, x effektive Ladung ist 0 $^\bullet$ einfach positive Ladung, $'$ einfach negative Ladung.

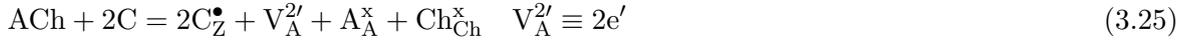
Bei der Kröger-Vink-Notation wird die effektive Ladung, die Ladung des Defekts in Bezug auf das normale Kristallgitter, angegeben. Die effektive Ladung berechnet sich durch Subtraktion der Ladung des Gitterplatzes einer idealen Struktur von der Ladung des Fremdatoms das diesen Gitterplatz besetzt [110].

Da in Ionenkristallen die Ladungen der Kationen und Anionen sich gegenseitig ausgleichen, können Punktdefekte nicht einzeln vorliegen und müssen sich als elektrisch neutrale Paare zusammenfassen lassen. Solche Defektpaare sind beispielsweise als Schottky-Defekt oder Frenkel-Defekt bekannt. Bei der Dotierung werden gezielt Fremdatome hinzugegeben, die in der Kristallstruktur andere Atome substituieren oder auf Zwischengitterplätze eingelagert werden. Das Fremdion kann eine geringere oder höhere Wertigkeit als das reguläre Gitterion aufweisen. Der entstehende Ladungsdefekt muss durch andere Defekte kompensiert werden können, um Ladungsneutralität zu erreichen. Für die Dotierung von Chalkogeniden wird beispielsweise ein niederwertiges Metallkation C hinzugegeben, das den Gitterplatz des höherwertigen Kations A besetzt. Der entstandene negative Ladungsdefekt C'_A muss dann

durch positive Ladungsdefekte, wie Elektronenlöcher oder Leerstellen im Anionengitter, ausgeglichen werden [110, 112]:

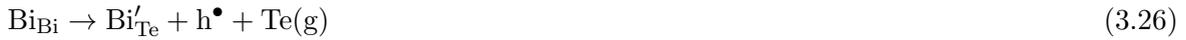


Bei der Einlagerung auf Zwischengitterplätze wirkt ein Metallatom A als Elektronendonator [109, 110]:



3.5.2. Kristallstrukturdefekte in den Verbindungen Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3

Die halbleitenden Eigenschaften von Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 werden durch Strukturdefekte bestimmt. In Bi_2Te_3 treten neben der Ausbildung von Leerstellen ($V_{Te}^{\bullet\bullet}$), aufgrund der chemischen Ähnlichkeit und der damit verbundenen geringen Unterschiede zwischen Atomradien und Elektronegativitäten [44, 113], Substitutionsdefekte der Form Bi'_{Te} als dominierender Strukturdefekt auf [32]:

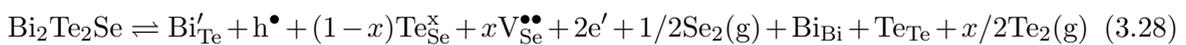


Ein Bi-Atom verdrängt ein Te-Atom von seinem Gitterplatz, wobei ein negativ geladener Defekt Bi'_{Te} und ein positiv geladenes Defektelektron h^\bullet entstehen.

Als eine Folge der Ausbildung von Leerstellen ($Se_{Se} \rightarrow V_{Se}^{\bullet\bullet} + Se(g) + 2e'$) zeigt das undotierte Bismutselenid einen erhöhten Bi-Gehalt im Kationenuntergitter. Die Bildungsenergie zur Ausbildung der Leerstellen ist sehr gering (ca. 0,5 eV [32]), wodurch die Ausbildung von positiv geladenen Leerstellen im Se-Untergitter ($V_{Se}^{\bullet\bullet}$) als primärer Strukturdefekt in $Bi_{2+\delta}Se_3$ Kristallen auftritt und stets zu n-Typ Leitfähigkeit führt [44]. Der Bismutüberschuss führt auch zur Ausbildung von einfach negativ geladenen Substitutionsdefekten Bi'_{Se} dadurch, dass die Bi-Atome Se-Atome auf deren Gitterplätzen ersetzen. Das Defektgleichgewicht kann demzufolge durch folgende Gleichung angegeben werden [114]:



In den festen Lösungen des Tetradymit $Bi_2Te_{3-x}Se_x$, $0 \leq x \leq 3$ existiert ein Übergang vom p-Typ zum n-Typ Verhalten. *S. Jia et al.* [114] postulieren, dass im Tetradymit Bi_2Te_2Se die Se-Leerstellen durch Te-Atome aufgefüllt und im Überschuss vorliegendes Bismut die freigewordenen Te-Positionen besetzt und auf diese Weise eine Kompensation der n-Typ Leitfähigkeit erfolgt:



Dieser Mechanismus hängt stark vom Verhältnis der Ausgangsmaterialien und vom Syntheseweg ab.

Die Dotierung ist eine Möglichkeit, die Ladungsträgerdichte zu kontrollieren und damit Einfluss auf die elektronische Natur zu nehmen. Durch die Dotierung mit Ca ist es beispielsweise möglich, p-Typ-Verhalten in Bi_2Se_3 zu generieren und durch Beeinflussen der Ca-Konzentration das chemische Potenzial nah an den Dirac-Punkt¹ zu bewegen. Die Substitution von Bi^{3+} mit Ca^{2+} erfolgt dann durch den Mechanismus $2\text{Ca} \rightarrow 2\text{Ca}'_{\text{Bi}} + 2\text{h}^\bullet$, in dem ein negativ geladener Defekt (Ca'_{Bi}) Löcher (h^\bullet) generiert, um die aus Se-Leerstellen entstandenen Elektronen zu kompensieren [54].

Im Falle einer geringen Sb-Dotierung unterdrücken ladungsfreie Defekte vom Typ Sb^x_{Bi} die Ausbildung der Substitutionsdefekte $\text{Bi}'_{\text{Se}} + \text{h}^\bullet$, wodurch der Bismutüberschuss im Bi_2Se_3 Wirtsgitter verringert wird. Dieses Verhalten führt für geringe Dotierungsgrade zu einer Zunahme freier Elektronen. Der Bi-Überschuss $\text{Bi}_{2+\delta}\text{Se}_3$ bzw. Se-Unterschuss $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}$ wird für höhere Dotierungsgrade durch die Unterdrückung der Substitutionsdefekte und der Ausbildung von Leerstellen im Selenuntergitter verringert und resultiert in einer Abnahme der Elektronenkonzentration [116].

Auch im Fall einer In-Dotierung von Bi_2Se_3 erhöht sich bei geringen Dotandengehalten die Konzentration der freien Ladungsträger. Durch den Einbau des Indium in das Bismutuntergitter wird die Ausbildung von Substitutionsdefekten unterbunden, wodurch die Zahl der freien Ladungsträger steigt (Gleichung 3.28). Die Substitution In_{Bi} führt zu einer Zunahme der Polarität der In_{Bi} -Se Bindungen und verringert die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Substitutionsdefekten. Bei höheren In-Gehalten wird auch, wie im Fall der Sb-Dotierung, eine Abnahme der Konzentration von Se-Leerstellen beobachtet, was in einer geringeren Zahl freier Ladungsträger resultiert [117].

3.6. Rietveldmethode

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Dotierung von Bi_2Se_3 . Über Röntgenbeugungsmessungen mit anschließender Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme sind Aussagen über eine erfolgreiche Dotierung möglich. Bei einer Dotierung erfolgt eine Veränderung der Gitterparameter der Einheitszelle, die sich auf die Reflexpositionen auswirkt. Die Lage der Reflexe in einem Diffraktogramm ist über die Bragg-Gleichung definiert. Dabei steht der Netzabstand d_{hkl} im Zusammenhang zur Kristallstruktur und kann durch die quadratische Bragg-Gleichung für das entsprechende Kristallsystem beschrieben werden [118].

¹Kreuzungspunkt in der Bandstruktur der Oberflächenzustände von Bi_2Se_3 [115]

Die Intensität eines bestimmten Punktes wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst und ist in folgender Gleichung angegeben [118, 119]:

$$I_i = I_{0,i} + S \cdot LP_i \cdot A \cdot \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \phi \cdot H_{hkl} \quad (3.29)$$

Hierbei bezeichnet $I_{0,i}$ einen Untergrundpunkt, der durch Streueffekte an amorphen Phasen, wie Luft oder amorphe Feststoffe, verursacht wird. Der Skalierungsfaktor S korrigiert Intensitätsschwankungen, die durch verschiedene Faktoren, wie die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung oder durch Aufsummieren von gleich gemessenen Diffraktogrammen entstehen. LP_i ist der geometrieabhängige Lorentz- und Polarisationsfaktor, A steht für den Absorptionsfaktor der die Intensitätsschwächung berücksichtigt. F_{hkl} ist der Strukturfaktor und steht im Zusammenhang mit den Positionen der Atome x, y, z in der Einheitszelle [118, 119]:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(2\pi_j(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (3.30)$$

Die Reflexprofile ϕ wurden in dieser Arbeit als Thompson-Cox-Hastings-Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben. Diese Profildfunktion ergibt sich aus einer numerischen Lösung der Gauß- und der Lorentzfunktion [120]. Die maximale Anzahl aller möglichen Netzebenen mit gleichem d -Wert wird durch den Flächenhäufigkeitsfaktor H_{hkl} angegeben. Zusätzlich sind weitere Faktoren bei der Verfeinerung von Strukturmodellen zu berücksichtigen. Atomformfaktoren werden aufgrund thermischer Schwingungen exponentiell geschwächt. Diese Schwächung wird durch einen Auslenkungsparameter berücksichtigt, der auf Schwingungen in allen drei Raumrichtungen (isotrop) oder spezifisch auf ein Atom (anisotrop) angewendet werden kann. Zudem können die gemessenen Kristalle Vorzugsorientierungen aufweisen, die sich ebenfalls auf die Reflexintensitäten auswirken.

Das Prinzip der Rietveldverfeinerung [121, 122] beruht auf der Methode der kleinsten Quadrate. Die Parameteranpassung findet solange statt, bis das Residuum R ein Minimum zwischen den Differenzen der gemessenen $I_{obs,j}$ und berechneten Intensitäten $I_{calc,j}$ erreicht hat:

$$R = \sum_j w_j (I_{obs,j} - I_{calc,j})^2 \quad \text{mit} \quad w_j = 1/I_{obs,j} \quad (3.31)$$

Für eine erfolgreiche Verfeinerung ist neben einem geeignetem Startmodell auf eine hohe Qualität der aufgenommenen Diffraktogramme mit einer größtmöglichen Auflösung der Reflexe zu achten. Die Anzahl der Reflexe in einem Pulverdiffraktogramm ist bestimmt durch die Symmetrie und Größe der Elementarzelle sowie der Wellenlänge der verwendeten Strahlung.

Die Anzahl der maximal messbaren Einzelreflexe N_{\max} berechnet sich durch [123]:

$$N_{\max} \approx \frac{32\pi V}{3\lambda^3} \cdot \sin^3 \frac{\theta}{Q} \quad (3.32)$$

Der Ausdruck für N_{\max} hängt neben dem Zellvolumen V und der verwendeten Strahlung λ vom untersuchten Kristallsystem ab und ergibt sich durch Division von N_{\max} durch die Flächenhäufigkeit des jeweiligen Kristallsystems. Im Weiteren wird die Anzahl der Reflexe vom Messbereich θ , und dem Produkt Q aus Reflexmultiplizität und Anzahl der Atome in der Elementarzelle beeinflusst [124].

Die Qualität der Verfeinerung wird qualitativ durch Beurteilung der Differenzkurve zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten vorgenommen und quantitativ durch die Angabe des Gütefaktors R_B bewertet. Der R_B -Faktor wird nur für die jeweilige modellierte Phase angegeben [125]:

$$R_B = \sum_{hkl} \frac{|I_{hkl}(\text{obs}) - I_{hkl}(\text{calc})|}{|I_{hkl}(\text{obs})|} \quad \text{mit} \quad I_{hkl} = m \cdot F_{hkl}^2 \quad (m = \text{Multiplizität}) \quad (3.33)$$

Zudem werden als Ergebnis der Verfeinerung die berechneten Gitterkonstanten mit den entsprechenden Abweichungen angegeben. Die Abweichungen der Gitterkonstanten sind das Produkt aus der berechneten Standardabweichung und des vom Rietveldprogramm berechneten Fehlers der Gitterkonstante. Die Standardabweichung σ_i beinhaltet auch systematische Fehler, wie u.a. eine eventuelle Vorzugsorientierung der Kristalle, den Untergrund des Diffraktogramms, eine Reflexverbreiterung oder den Nullpunktfehler [126]:

$$\sigma_i = \left[M_{ii}^{-1} \cdot \frac{\sum w_j (y_{\text{obs},j} - y_{\text{cal},j})^2}{N - P + C} \right] \quad (3.34)$$

Dabei bezeichnet M_{ii}^{-1} das Diagonalelement der inversen Matrix, N ist die Anzahl der Beobachtungen, P die Anzahl der verfeinerten Parameter und C die Anzahl der gewählten Einschränkungen.

3.7. Shubnikov-de-Haas-Oszillationen

Die Energieniveaus freier Elektronen sind unter dem Einfluss eines Magnetfeldes bei tiefen Temperaturen quantisiert (Landauniveaus). Mit steigendem Magnetfeld nimmt der Abstand der Niveaus zu bzw. das Niveau wird zu einem Band verbreitert. Dadurch wird Streuung der Elektronen im Material möglich, wobei sich der elektrische Widerstand ändert. Über diese, als Shubnikov-de-Haas-Effekt bezeichneten Oszillationen, kann eine quantitative Untersuchung von zweidimensionalen Oberflächenzuständen, die mit dreidimensionalen Zuständen im Materialinneren koexistieren, durchgeführt werden [115].

Die Beobachtung von Shubnikov-de-Haas Oszillationen (SdHO) wird bei tiefen Temperaturen und hohen magnetischen Feldern ($> B_\mu$) ermöglicht. B_μ ist der Wert für Elektronen mit einem Radius r und gleich der mittleren freien Weglänge L_e . Die Mobilität der freien Ladungsträger kann über folgende Beziehung berechnet werden [127]:

$$\mu \cdot B_\mu = \frac{e \cdot \tau}{m} \cdot \frac{\omega_c \cdot m}{e} = \frac{L}{r} \approx 1 \quad \text{für } r \approx L \quad (3.35)$$

μ Mobilität; B Magnetfeldstärke; e Elementarladung ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ C [128]); τ Relaxationszeit; m Masse; ω_c Zyklotronfrequenz; L mittlere freie Weglänge; r Radius

Die Elektronendichte n ist gegeben durch den Index i der gefüllten Landauniveaus mit einer bestimmten Zahl von Elektronen pro Landauniveau [127]:

$$n = i \cdot N = i \cdot \frac{2 \cdot e \cdot B}{h} \quad i \propto \frac{1}{B} \quad (3.36)$$

i Index eines gefüllten Landau-Niveau; N Anzahl der Zustände; h Plancksche Konstante ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J · s [128])

Der Index des Landauniveaus i kann über das inverse magnetische Feld dargestellt werden und aus der entsprechenden Steigung Δ die Ladungsträgerdichte berechnet werden. Da in den Oberflächenzuständen des Bi_2Se_3 Spin und Impuls gekoppelt sind, liegt keine Spinentartung vor und ein Faktor $\frac{1}{2}$ trägt zur Ladungsträgerdichte bei [127]:

$$n = \frac{\Delta \cdot e}{h} \quad (3.37)$$

Über Gleichung 3.37 kann die Ladungsträgerdichte von verschiedenen Ladungsträgertypen aus Materialinneren sowie höheren und tieferen Oberflächenzuständen berechnet werden. Die beitragenden elektronischen Populationen von Materialinneren und Oberfläche haben je nach Mobilität verschiedene Anfänge von B_μ . Diese Anfänge ("onsets") können durch die Periodizität der SdHO unterschieden werden. Aus diesen Informationen kann jedoch nicht entnommen werden, welche Oszillationen zu Oberfläche oder Materialinneren gehören. Aus diesem Grund wird eine Gate-Spannung angelegt, die ein elektrisches Feld erzeugt welches Elektronen aus der tieferen Oberfläche anzieht oder abstößt und die Ladungsträgerdichte verändert [127].

4. Materialien und Methoden

4.1. Verwendete Chemikalien und Synthese der Ausgangsstoffe

Die Synthese der Ausgangsbodenkörper für den chemischen Transport sowie für die Nanokristallsynthese erfolgte durch Festkörperreaktion aus den Elementen (Tabelle 4.1). Hierfür wurden die jeweiligen Elemente im entsprechenden Verhältnis eingewogen und in Quarzglasampullen überführt. Die Ampullen wurden anschließend unter Vakuum verschlossen. Die Festkörperreaktion erfolgte im Muffelofen bei 580 °C bzw. 500 °C ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$) über einen Zeitraum von 168 h. Nach der Synthese wurden die erhaltenen polykristallinen Materialien mittels XRD auf Phasenreinheit überprüft. Teilweise wurde eine thermische Analyse sowie eine chemische Analyse durchgeführt.

Tabelle 4.1.: Verwendete Ausgangsmaterialien und Elementstandardlösungen.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Antimon, Pulver	Alfa Aesar	99,999 %
Antimon, Standard	Merck	1000 mg/l Sb, Sb_2O_3 in 2 M HCl
Bismut, Pulver	Merck	> 99 %
Bismut, Standard	Merck Millipore	1000 mg/l Bi in 0,5 M HNO_3
Bismut(III)-selenid	Sigma Aldrich	99,9 %
Eisen, Pulver	Merck	zur Analyse
Eisen, Standard	High Purity Std.	1000 mg/l in 2%iger HNO_3
Iod	Merck	zur Analyse
Mangan, Pulver	Merck	> 99 %
Mangan, Standard	High Purity Std.	1000 mg/l in 2%iger HNO_3
Selen, granules	VWR Chemicals	99,99 %
Selen, Standard	Merck Millipore	1000 mg/l Se in 0,5 M HNO_3
Tellur	Alfa Aesar	99,9 %
Tellur, Standard	Alfa Aesar	1000 mg/l Te in 0,5 M HNO_3

Für die Synthese von Bi_2Te_3 -Nanoschichten wurde einkristallines Material, welches im Bridgman-Stockbarger-Verfahren am IFW synthetisiert und anschließend in einem Mörser in Pulverform überführt wurde, verwendet. Als Substratmaterial für die Abscheidung der Nanokristalle wurden p-Typ-Si/ SiO_2 -Wafer (Bor-dotiert) mit einer Oxidschicht von 200 nm bzw. 300 nm verwendet.

4.2. Durchführung des Gasphasentransports

Die Versuchsanordnung für den chemischen Transport ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Zur Beschickung der Transportampulle wurden der polykristalline Ausgangsbodenkörper ($m \approx 300$ mg) und das Transportmittel ($m \approx 2\text{--}4$ mg) in den Auflösungsraum überführt und ein Si/SiO₂-Substrat in den Abscheidungsraum gegeben. Anschließend wurde die Quarzglasampulle unter Vakuum verschlossen. Die Transportversuche wurden endotherm ($T_2 \rightarrow T_1$, $T_2 > T_1$) unter verschiedenen Temperaturgradienten durchgeführt. Transportversuche unter einem Gradienten von $\Delta T = 100$ K wurden in einem Zweizonen-Transportrohröfen mit beweglichen Thermoelementen durchgeführt. Nach Beendigung der Experimente wurden die Ampullen mit Wasser abgeschreckt und zur Untersuchung geöffnet.

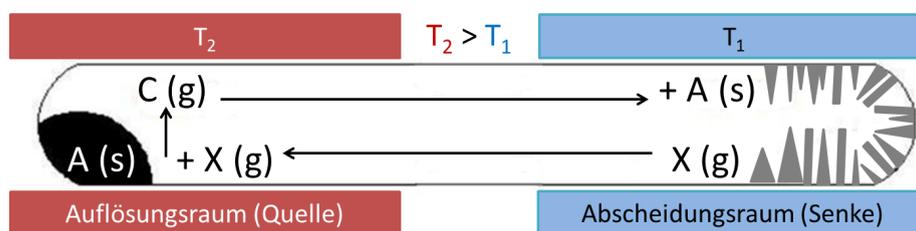


Abbildung 4.1.: Experimentelle Anordnung des chemischen Transports (endothermer Transport), A = Bodenkörper, C = Gasspezies, X = Transportmittel.

Für Transportversuche unter einem Gradienten $\Delta T \gg 100$ K wurden Einzonrohröfen verwendet (Abbildung 4.2b)). Die Temperaturprofile wurde durch Temperaturmessung an der jeweiligen Ofenposition ermittelt. Durch die Kenntnis der Ofenprofile ist es möglich, für T_2 und T_1 Temperaturbereiche anzugeben. Dieser Temperaturbereich richtet sich nach der Menge an Ausgangsbodenkörper bzw. nach der Länge des Substrats.

Der Aufbau der Zersetzungssublimation ist am Beispiel von Bi₂Se₃ in Abbildung 4.2a) dargestellt. Die Ampullen wurden in analoger Weise, jedoch ohne Transportmittel und mit einer geringeren Menge an Ausgangsbodenkörper ($m \approx 1\text{--}4$ mg), präpariert. Die Synthese erfolgte in Einzonrohröfen mit Temperaturprofilen (Abbildung 4.2b)). Bi₂Se₃ und das Substrat besitzen einen Abstand von ca. 7 cm und befinden sich bei 22 bzw. 29 cm. Das Substratende schließt nicht mit dem Ampullenende ab, wodurch sich ein sehr großer Temperaturgradient für die Zersetzungssublimation ergibt. Außerdem treten verschiedene Wachstumsbereiche auf, die entsprechend ihrer Temperatur als Heiß- bzw. Kaltseite des Substrats bezeichnet werden (Abbildung 4.3). Die Heißeite des Substrats befindet sich in einem Abstand von ca. 7 cm zwischen vorgelegtem Bodenkörper und Substrat (ΔT ca. 150 K). Die

Kaltseite des Substrats stellt den Abscheidereich zum Ampullenende hin dar ($\Delta T \gg 100$ K). Die Kaltseite ist der bevorzugte Abscheidereich für Nanokristalle, während auf der Heißseite eher ein verstärktes Kristallwachstum mit Agglomerationen zu beobachten ist. Nach Beendigung der Experimente wurde der Einzonrohröfen langsam abgekühlt und die Ampulle untersucht.

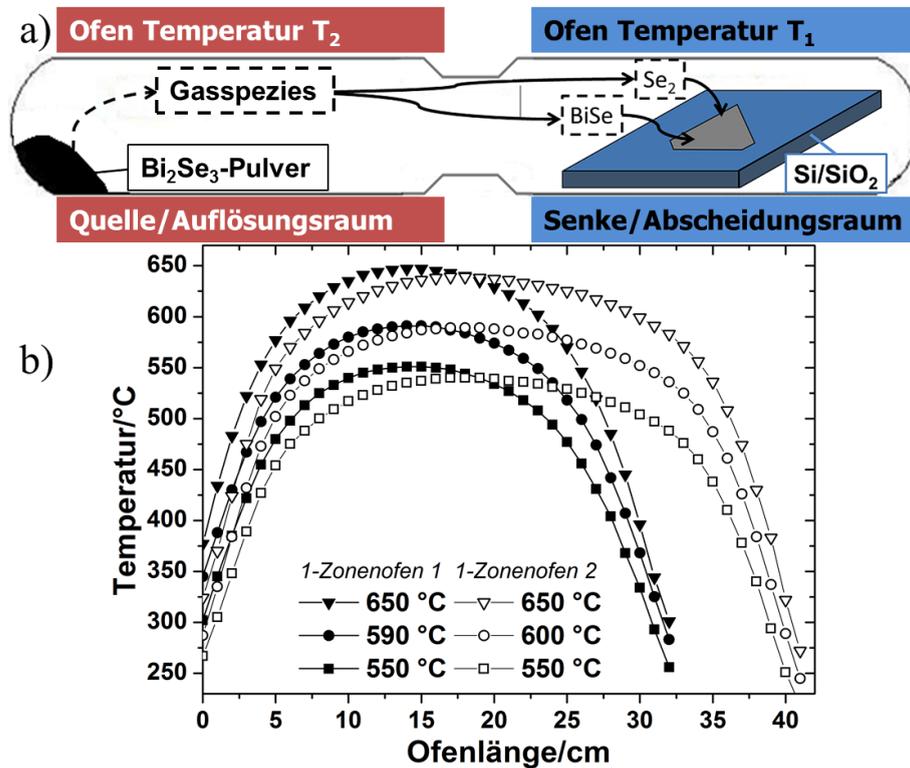


Abbildung 4.2.: a) Darstellung der Zersetzungssublimation in geschlossenen Quarzglasampullen. T_2 = Temperatur im Auflösungsraum, T_1 = Temperatur im Abscheidungsraum (Substrat). b) Temperaturprofile der verwendeten Einzonrohröfen.

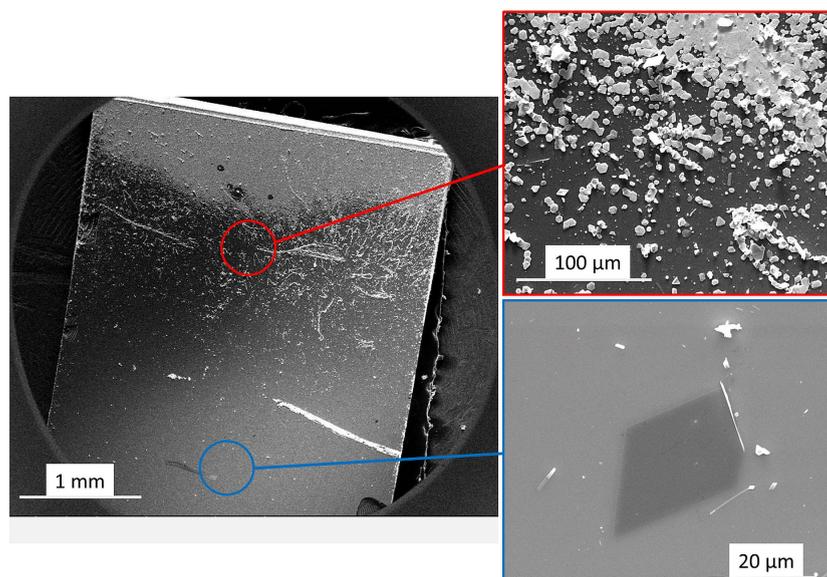


Abbildung 4.3.: Darstellung der Wachstumsbereiche auf Si/SiO₂-Substraten bei der Zersetzungssublimation.

4.3. Analytik

4.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Mit der Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Ausgangsmaterialien sowie die abgeschiedenen Kristalle hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur charakterisiert. Die Proben wurden zunächst fein gemahlen, anschließend auf eine dünne Folie überführt, mit Klebstoff fixiert (Essigsäurepentylester (Amylacetat)) und im Probenhalter positioniert. Für die XRD-Messung von Bi₂Te₂Se-Nanokristallen wurde zunächst eine Ultraschallbehandlung mit Wasser als Trägermaterial solange durchgeführt, bis die Nanokristalle vom Substrat abgelöst und in der Lösung vorlagen. Diese Suspension wurde auf eine XRD-Folie pipettiert, anschließend eingetrocknet und vermessen. Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgte mit einem STOE STADI-P Diffraktometer (STOE, Darmstadt) in Transmission-Debye-Scherrer-Geometrie unter Verwendung von CuK_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), CoK_{α1}-Strahlung ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$) bzw. MoK_{α1}-Strahlung ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$). Dieses Diffraktometer ist mit einem ortsauflösendem Detektor und einem gekrümmten Ge(111)-Primärstrahlmonochromator ausgestattet. Die Messung wurde mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ im Winkelbereich von $5-85^\circ$ durchgeführt. Die Identifikation der Phasen aller Proben erfolgte mit den standardisierten Strukturmodellen aus der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [129]. Die Strukturmodelle wurden über die Rietveldmethode [122, 125] mit dem Programm Fullprof (Programmpaket WinPLOTR) [130] verfeinert.

4.3.2. Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Zur Quantifizierung des Elementgehaltes der erhaltenen Proben wurden Analysen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) durchgeführt. Die verwendeten Mess- und Geräteparameter sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2.: Mess- und Geräteparameter für die ICP-OES-Analysen.

Gerät	iCAP6500 DUO (Thermo Fisher Scientific GmbH)				
Messmodus	axial				
Zerstäuber	konzentrischer Zerstäuber PolyCon				
Zerstäuberkammer	Zyklonkammer (HF-resistent)				
Integrationszeit	10 s, vier Wiederholungsmessungen				
Generatorleistung	1150 W				
Ar-Plasmastrom	12 L/min				
Ar-Hilfsstrom	1 L/min				
Ar-Zerstäubergasstrom	0,6 L/min				
Pumprate	30 U/min				
Datenkorrektur (Driftkorrektur)	Tief-/Hochstandard, Bracketing-Methode				
Kalibrierfunktion	5-Punkte-Kalibration, linear				
Spektrallinien/nm	Bi	Se	Sb	Mn	Fe
	190,234	196,09	206,833	191,51	238,204
	195,471	203,985	217,581	221,385	239,562
	222,822	206,279			259,94
	223,061				
Probeneinwaage	5–50 mg, zwei-, drei Paralleleinwaagen (nach Verfügbarkeit)				
Probenauffüllung	10 g/mg Einwaage				
Säurekonzentration i. d.	1 % HNO ₃				
Analysenlösung					

Von der zu untersuchenden Probe wurden je nach Verfügbarkeit zwei bis drei Paralleleinwaagen angefertigt. Die zu analysierende Pulverprobe wurde anschließend unter Erwärmung mit 1 ml konzentrierter HNO₃ (65 %) gelöst. Die Analysenlösung wurde durch Zugabe von

destilliertem Wasser so eingestellt, dass sich eine Konzentration von 10 g Analysenlösung pro 1 mg der Probe ergab. Für die Kalibrierung wurden Multielement-Standardlösungen aus den Elementstandards (Tabelle 4.1) angefertigt. Aufgrund der erwarteten unterschiedlichen Gehalte der nachzuweisenden Elemente wurden die Kalibrierlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen für den jeweiligen Dotanden (Sb, Mn, Fe) hergestellt und eine Mehrpunkt-Kalibrierung vorgenommen. Die Nachweis- und die Bestimmungsgrenzen (Tabelle 4.3) wurden durch die Leerwertmethode ermittelt. Zur Auswertung der erhaltenen Emissionsspektren wurden die in Tabelle 4.2 angegebenen Spektrallinien der nachzuweisenden Elemente verwendet. Als Ergebnis wurde der Masseanteil des jeweiligen Elements sowie die relative Standardabweichung des Mittelwertes erhalten.

Tabelle 4.3.: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ICP-OES-Untersuchungen.

Element	NWG/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	BG/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
Bi	0,002	0,006
Fe	0,00025	0,0008
Mn	0,00025	0,0008
Sb	0,0015	0,005
Se	0,003	0,01

4.3.3. Thermische Analyse

Für die Thermische Analyse (TA) wurden je 20-40 mg der zu untersuchenden Probe in einen Al_2O_3 -Tiegel eingewogen. Messungen mittels Differential-Raster-Kalorimetrie (DSC, engl. *Differential-scanning-calorimetry*) und Thermogravimetrie (TG) wurden simultan an einem SDT Q600 (TA Instruments) mit einem Stickstoffstrom von 100 mL/min und Heizraten von 2,5–10 K/min durchgeführt.

4.3.4. Elektronenmikroskopie

Mikroskopische Untersuchungen der abgeschiedenen Kristalle wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. Für REM-Untersuchungen wurden die erhaltenen Kristalle bzw. Substrate auf einen entsprechenden Probenhalter mit leitfähigem Kohleband (Fa. Plano GmbH, Wetzlar) fixiert und anschließend in der Probenkammer des Mikroskops positioniert. Zur Untersuchung wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) Nova NanoSEM 200 der Fa. FEI Company, Hillsboro, OR, USA

verwendet. Für die Detektion kam ein TLD-Detektor (*Through the Lens*-Detektor), welcher Rückstreu- und Sekundärelektronen registriert bzw. ein ETD-Detektor (*Everhart-Thornley*-Detektor) zum Einsatz, der nur Sekundärelektronen (SE) detektiert. Die Anregungsspannung betrug 15 kV.

Für die Präparation der TEM-Proben wurden 200 mesh Cu-Netze (Fa. Agar Scientific Ltd., Essex, England) mit Klebstoff (Coat-Quick G-Pen, Fa. Kiyota International, Elk Grove, IL, USA) benetzt und anschließend über das bewachsene Substrat bewegt. TEM-Untersuchungen wurden mit einem TEM Jeol 2010F (Fa. Jeol) und einer Anregungsspannung von 300 kV durchgeführt.

4.3.5. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) erfolgte die Bestimmung der Zusammensetzung der abgeschiedenen Kristalle. Der entsprechende EDX-Detektor (Fa. EDAX) wurde in Kombination mit dem beschriebenen Rasterelektronenmikroskop verwendet. Die EDX-Untersuchungen wurden standardfrei mit einer Anregungsspannung von 25 kV durchgeführt. EDX-Messungen erfolgten an mindestens drei verschiedenen Stellen der Probe. Die Auswertung erfolgte rechnergestützt durch standardlose Quantifizierung unter Verwendung der Linien $Sb_L\alpha$, $Bi_L\alpha$, $Mn_K\alpha$, $Se_K\alpha$ bzw. $Te_L\alpha$. Neben den Elementgehalten in wt % sowie mol% wurden vom Programm u. a. die Zählrate für das jeweilige Element (*cps*), die Signalintensität (N_P) sowie die Untergrundintensität (N_B) angegeben. Damit konnten die Nachweisgrenzen (NWG) über folgende Formeln berechnet werden [131]:

$$NWG = \frac{k \cdot \sqrt{2}}{cps} \cdot \sqrt{\frac{N_B}{t}} \quad (4.1)$$

$$cps = \frac{N_P - N_B}{c} \quad (4.2)$$

k (= 2 für 95,4 % Vertrauensbereich); *cps* Zählrate für das jeweilige Element; N_P Signalintensität; N_B Untergrundintensität; t Messzeit (100 sec); c Konzentration des Elements

Die Nachweisgrenze ist u. a. vom Gehalt des jeweiligen Elements in der Probe abhängig. Die Nachweisgrenzen wurden an Proben mit geringen Dotandengehalten sowie für Proben mit hohen Gehalten an Dotand ermittelt und sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Eisen konnte mittels EDX nicht nachgewiesen werden. Die NWG von Mangan bezieht sich dabei auf $MnSe$ - bzw. $MnBi_2Se_4$ -Kristalle.

Tabelle 4.4.: Nachweisgrenzen der EDX-Untersuchungen.

Element	NWG/mol%
Bi	0,6–1,1
Mn	0,3–0,6
Sb	0,5–1,3
Se	0,2–1,4
Te	0,4–0,8

4.3.6. Rasterkraftmikroskopie

Zur Charakterisierung der synthetisierten Nanokristalle, hinsichtlich Schichtdicke und Oberflächenbeschaffenheit, wurde die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) eingesetzt. Die auf Si/SiO₂-Substraten abgeschiedenen Kristalle, wurden im Vorfeld im REM ausgewählt, um ihre genaue Position auf dem Substrat zu ermitteln. Die bewachsenen Substrate wurden in der Regel direkt verwendet. Bei zu stark bewachsenen Proben, erfolgte eine Reinigung mit Isopropanol und Ultraschallbehandlung, um eine Beeinträchtigung des Cantilevers zu vermeiden. Die anschließende Untersuchung erfolgte mit einem AFM-Gerät DI 3100 (Fa. Veeco Instruments) im Tapping-Modus.

4.3.7. Ramanspektroskopie

Die Aufnahme von Stokes-Ramanspektren an ausgewählten Proben erfolgte an einem T64000-Ramanspektrometer unter Verwendung eines Kr-Lasers ($\lambda = 647$ nm, Laserleistung 100 μ W, keine Polarisation). Das bewachsene Si/SiO₂-Substrat wurde ohne weitere Präparation für die Ramanmessung verwendet. Ein Objektiv mit hundertfacher Vergrößerung wurde für die Fokussierung des Lasers auf der Kristalloberfläche genutzt. Für jede Probe wurden drei Messstellen ausgewählt, wobei jede Messung mit einer Messzeit von 180 s und 5-8 Akkumulationen erfolgte. Die Auflösung der CCD-Kamera betrug 2 cm⁻¹.

4.3.8. Einkristallstrukturbestimmung

Für die Kristallstrukturbestimmung wurde ein geeigneter MnBi₂Se₄-Kristall mit einer Größe von ca. 0,07 x 0,07 x 0,05 mm ausgewählt und anschließend mittels eines 2-Komponenten-Klebstoffs an einem Glasfaden fixiert. Die Messung erfolgte an einem Bruker KAPPA APEX

II mit Graphit-Monochromator unter Verwendung von MoK_α Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Die Lösung und Verfeinerung der Struktur wurde mit den Programmen *SHELXS* und *SHELXL* durchgeführt [132]. Für die Visualisierung der Kristallstruktur wurde das Programm *Diamond* [133] verwendet.

4.3.9. Magnetische Messungen

Die Präparation und Messung von polykristallinen MnBi_2Se_4 erfolgte im Standard-Setup für Pulverproben d. h. die polykristalline Probe wurde in eine Gelatinekapsel eingefüllt, mit Teflonband umwickelt und in ein kleines Plastikröhrchen überführt. Für Messungen an Einkristallen wurden die entsprechenden Kristalle auf einen Probehalter aus Quarzglas mittels Tieftemperaturlack fixiert. Die magnetischen Messungen von MnBi_2Se_4 erfolgten an einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (engl. *superconducting quantum interference device*, SQUID, MPMS XL 5T, Fa. Quantum Design). Fe-dotierte Bi_2Se_3 -Einkristalle wurden an einem VSM-Squid (Vibration Sample Magnetometer-Squid) vermessen. Die Suszeptibilitätskurven wurden in Magnetfeldern von 100, 1000 und 10000 Oe über einen Temperaturbereich von 2-300 K (MnBi_2Se_4) bzw. 1000 und 5000 Oe im Bereich 2-400 K ($\text{Fe}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$), aufgenommen.

4.3.10. Messungen der Wärmekapazität

MnBi_2Se_4 -Einkristalle mit einer Gesamtmasse von 4,43 mg wurden auf einen rechteckigen Probenhalter (3x3 mm) aus Saphir mittels eines Schmierstoffes für vakuum- und kryotechnische Anwendungen (Apiezon N) aufgeklebt. Messungen der Wärmekapazität von MnBi_2Se_4 -Einkristallen wurden mittels einer Relaxationsmethode an einem Messsystem für physikalische Eigenschaften (engl. *physical properties measurement system*, PPMS, Fa. Quantum Design) im Temperaturbereich 2-300 K aufgenommen.

4.3.11. Leitfähigkeitsmessungen

Elektrische Widerstandsmessungen für MnBi_2Se_4 wurden mittels Vier-Punkt-Messung im Temperaturbereich von 4,7 bis 300 K in einem Eigenbau-Messsystem des IFW durchgeführt. Für elektrische Transportmessungen an Nanokristallen wurden Cr/Au-Kontakte (5 nm/50 nm) in einer Hall-Geometrie mittels Standard-Elektronstrahlolithographie aufgebracht. Die Messungen wurden senkrecht zum Nanokristall in einem Temperaturbereich bis 4 K und mit einem magnetischen Feld bis zu 16 T durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Gasphasentransport von Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

5.1.1. Charakterisierung von Bi_2Se_3 -Pulverproben

Bi_2Se_3 wurde vom Hersteller als pulverförmiges Material erhalten. Das Material wurde in einem Mörser homogenisiert und anschließend mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) sowie thermischer Analyse (TA) untersucht.

Die XRD-Messung (Abbildung 5.1) zeigte, dass neben den Reflexen von Bi_2Se_3 zusätzlich weitere Reflexe bei 9, 11 und 14 ° auftreten, die der kristallinen Phase BiSe zugeordnet werden konnten. Das Diffraktogramm konnte mit den Strukturmodellen von Bi_2Se_3 [134] und BiSe [135] beschrieben werden, woraus sich bei der anschließenden Phasenanalyse die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zu 84(3) wt% Bi_2Se_3 und 16(2) wt% BiSe ergab.

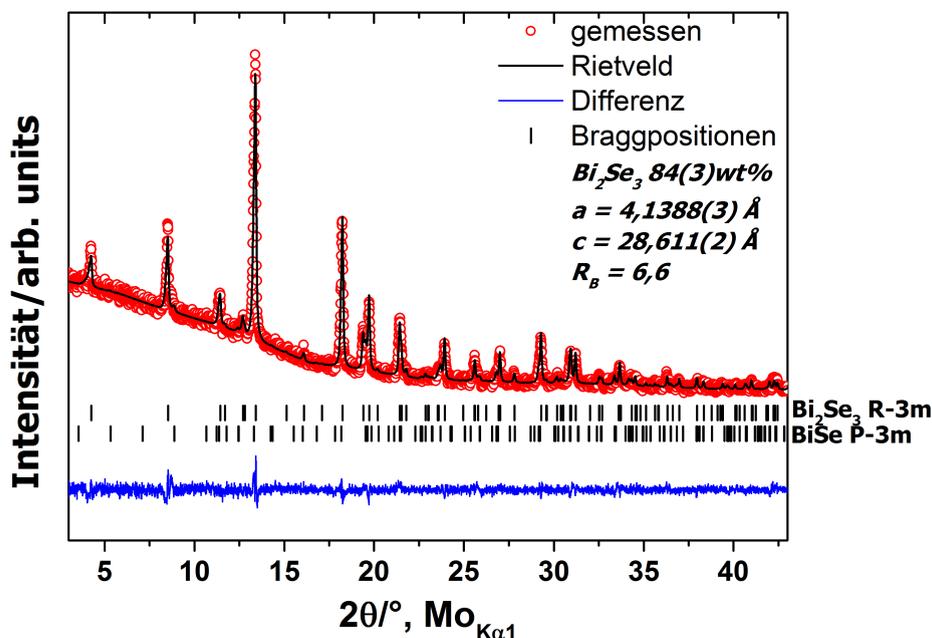


Abbildung 5.1.: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von Bi_2Se_3 .

Im Thermogramm von Bi_2Se_3 wurden bei 607 sowie 667 bzw. 680 °C endotherme Signale beobachtet (Abbildung 5.2). Zusätzlich war ein Masseverlust bei 286 °C sowie ab 647 °C zu erkennen. Das endotherme Signal bei 607 °C konnte dem Phasenübergang im Bi-reichen Gebiet bei 607 °C zugeordnet werden (Abbildung 2.1). Der Schmelzpunkt von Bi_2Se_3 liegt dem Phasendiagramm nach bei 705 °C, während in der durchgeführten Messung der Schmelzpunkt bereits bei 667 bzw. 680 °C erreicht wurde. Da in der untersuchten Probe BiSe als Nebenphase festgestellt wurde, konnte das untersuchte Gemenge einer Zusammensetzung im Bi-reichen Gebiet zugeordnet werden. Der Übergang in die Schmelze fand damit bei Temperaturen unterhalb des Dystektikums statt. Neben dem Schmelzen der Substanz erfolgte

Zersetzung, da ab 647 °C ein kontinuierlicher Masseverlust auftrat.

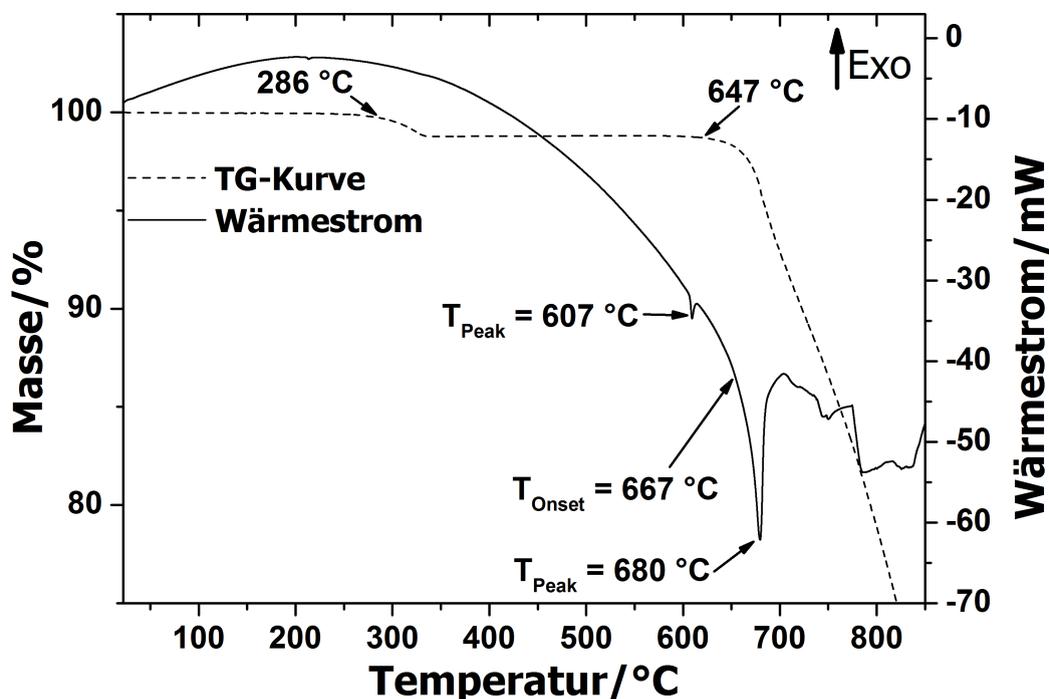
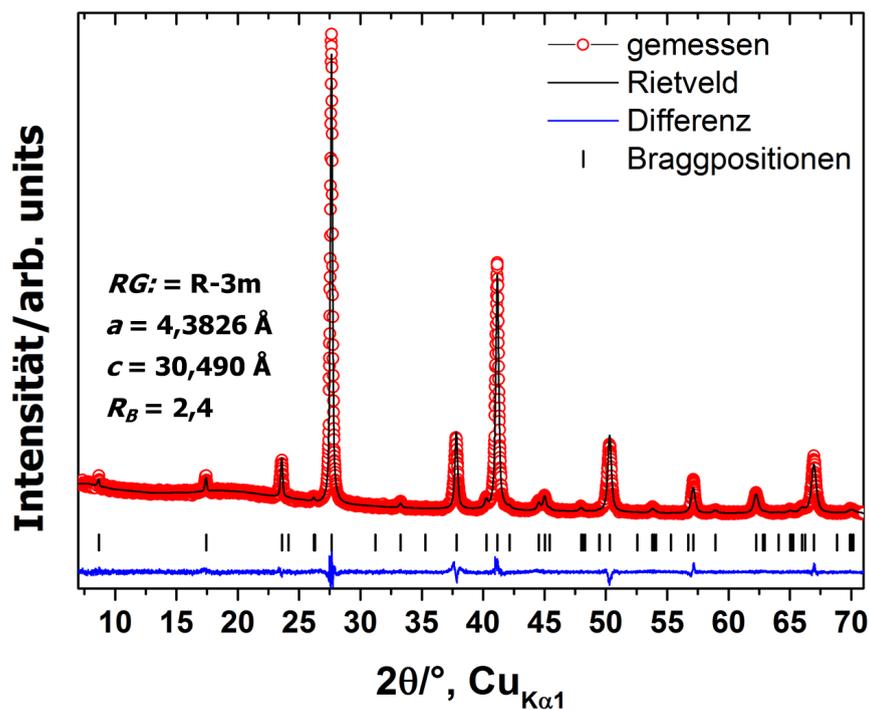
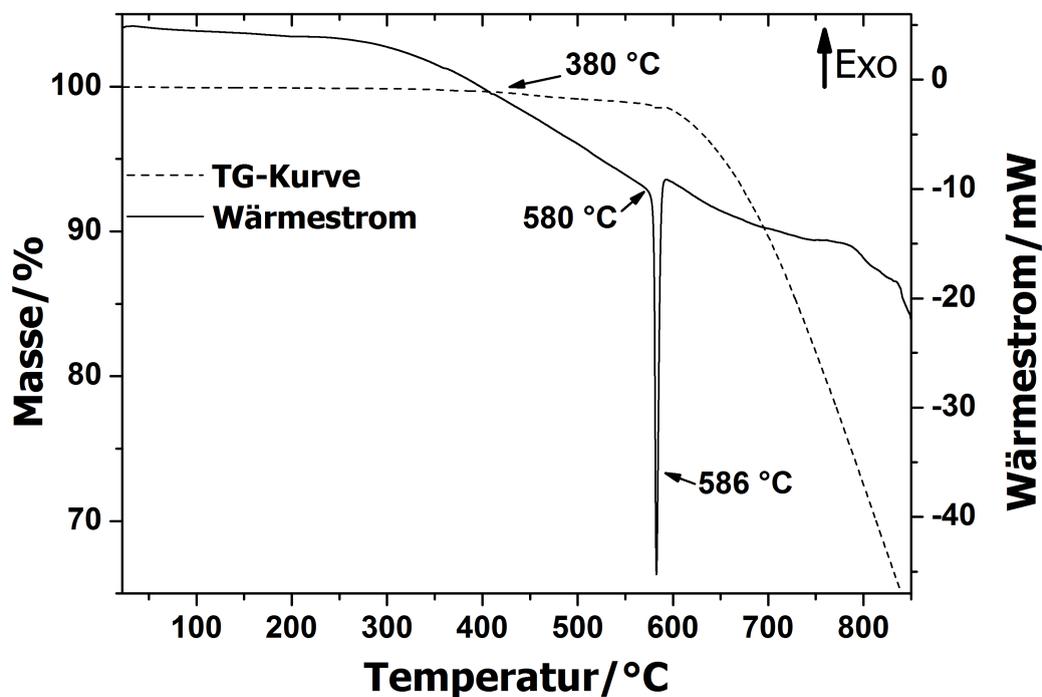


Abbildung 5.2.: Thermogramm von Bi_2Se_3 , Heizrate 4 K/min, Temperaturbereich RT-1000 °C, Stickstoffstrom 100 mL/min, $m = 28,690$ mg.

5.1.2. Darstellung und Charakterisierung von Bi_2Te_3 -Pulverproben

Bi_2Te_3 wurde als einkristallines Material im Bridgman-Stockbarger-Verfahren am IFW dargestellt. Zur Verwendung als Ausgangsbodenkörper für die Synthese von Nanokristallen wurde das einkristalline Material in einem Mörser gemahlen und mittels XRD in Kombination mit der Rietveld-Methode sowie thermischer Analyse untersucht. Im Beugungsdiagramm (Abbildung 5.3) sind anhand des Differenzprofils nur geringe Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Reflexen zu erkennen. Die Unterschiede treten hauptsächlich für die Reflexintensitäten auf, während die Braggpositionen in guter Übereinstimmung mit dem verwendeten Strukturmodell [136] stehen. Im Weiteren sind keine Reflexe der Ausgangsstoffe Bismut und Tellur zu beobachten wodurch das dargestellte Material als röntgenographisch phasenrein betrachtet werden kann.

Im Thermogramm wird bei 586 °C ein endothermes Signal festgestellt, dass dem kongruenten Schmelzpunkt von Bi_2Te_3 zugeordnet wird, der sich laut Phasendiagramm ebenfalls bei 586 °C befindet. Zusätzlich ist ein beginnender Masseverlust ab 380 °C zu erkennen, der auf einen Übergang der Substanz in die Gasphase hinweist [137].

Abbildung 5.3.: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von Bi_2Te_3 .Abbildung 5.4.: Thermogramm von Bi_2Te_3 , Heizrate 2,5 K/min, Temperaturbereich RT-850 °C, Stickstoffstrom 100 mL/min, $m = 37,495 \text{ mg}$.

5.1.3. Darstellung und Charakterisierung von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Pulverproben

Die Synthese von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ erfolgte durch Festkörperreaktion aus den Elementen Bi, Te und Se. Das Sinterprodukt zeigte ein silbergraues Aussehen. Zusätzlich wurden an der Ampullenwandung dunkle Abscheidungen beobachtet, die womöglich aus einer Sublimation von Selen während der Reaktion resultieren. Das Material wurde anschließend gemahlen und mittels XRD und TA untersucht.

Die XRD-Analyse von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ zeigte eine Übereinstimmung der charakteristischen Reflexe mit denen der Referenz [48] des $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (Abbildung 5.5). An einem Reflex bei ca. 48° wurde die tellurreiche Phase $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ als Verunreinigung indiziert. Keine Übereinstimmung wurde zwischen dem aufgenommenen Diffraktogramm und den Reflexen von Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 sowie der Ausgangsstoffe Bi, Te, Se festgestellt [138].

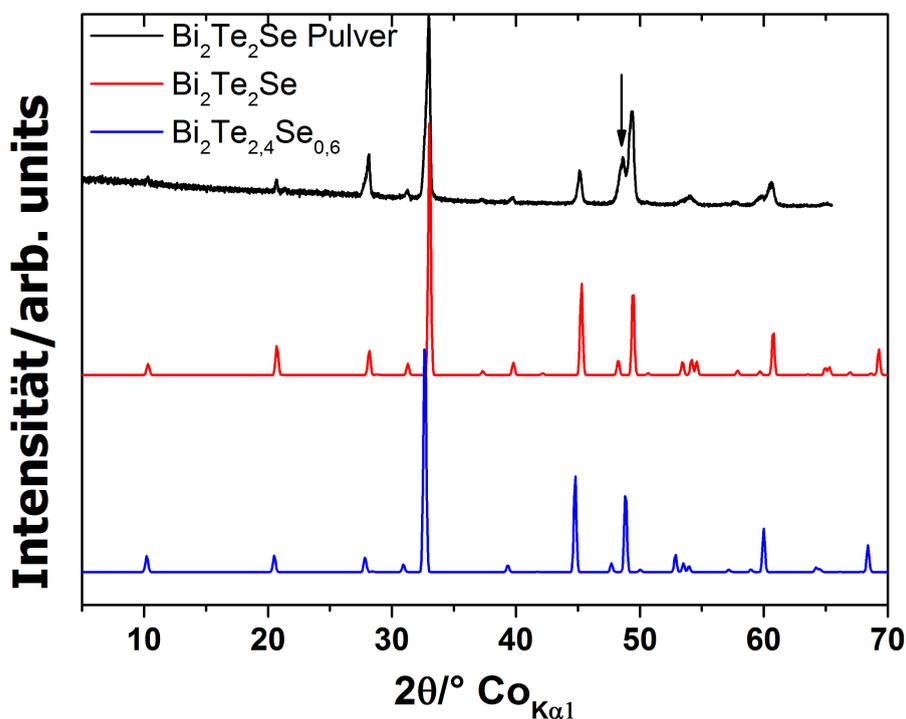


Abbildung 5.5.: Röntgenpulverdiffraktogramm der $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Pulverprobe im Vergleich mit den Referenz-Diffraktogrammen von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [48] und $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ [47].

Im Thermogramm von pulverförmigen $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (Abbildung 5.6) sind zwei endotherme Signale bei 545 und 596 °C sowie ein Masseverlust ab 617 °C zu beobachten, der auf ein Abdampfen von flüchtigen Verbindungen hinweist. Der Rückstand im Tiegel zeigte eine erkaltete Schmelze, so dass das endotherme Signal bei 596 °C dem Schmelzpunkt zugeordnet werden kann [138]. Zur Untersuchung des Signals bei 545 °C wurde eine weitere DSC-Messung bis

zu einer Temperatur von 570 °C durchgeführt und der Rückstand im Tiegel mittels XRD untersucht. Hierbei wurden $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sowie Se als vorliegende kristalline Phasen beobachtet. Selen resultiert aus der Zersetzung im Phasendiagramm im Bereich von ca. 500 bis 550 °C:



Bi_2Se_3 zersetzt sich bei diesen Temperaturen weiter in die Gasteilchen BiSe und Se_2 . Beim anschließenden Abkühlvorgang kann Selen kristallisieren, da aufgrund des hohen Dampfdrucks von Se_2 -Molekülen Selen stark in der Gasphase vertreten ist.

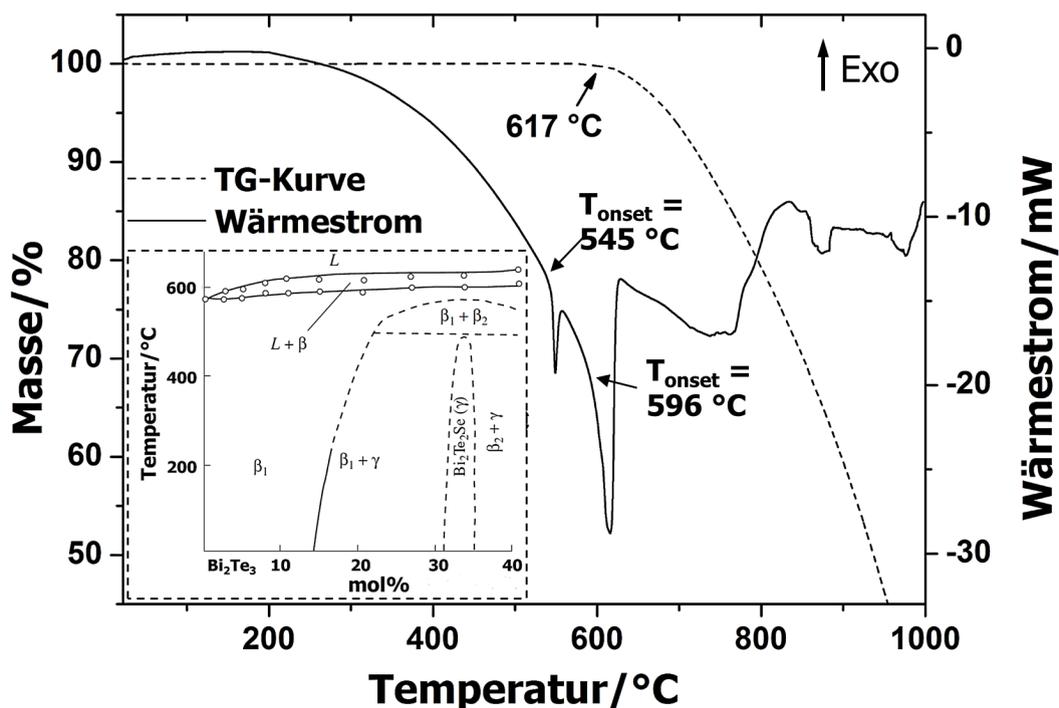


Abbildung 5.6.: Thermogramm von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ mit Darstellung der TG- und Wärmestromkurve, Heizrate 4 K/min, Temperaturbereich RT-1000 °C, Stickstoffstrom 100 mL/min, $m = 39,923$ mg. Das Phasendiagramm des Systems Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 ist als eingebettete Grafik dargestellt.

5.1.4. Thermodynamische Modellierung des Gasphasentransports von Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Die Arbeiten von *Oppermann et al.* und *Schöneich et al.* [50, 79] zeigten, dass beim chemischen Transport von Bismutchalkogeniden (Bi_2Ch_3 ; Ch = S, Se, Te) zwischen einem Gasphasentransport mit Transportmittel und einer Zersetzungssublimation unterschieden werden kann, wobei die Zersetzungssublimation nur einen kleinen Beitrag zum Gasphasentransport zeigte. Um die Anwendbarkeit der Zersetzungssublimation auf eine Synthese von

Nanokristallen zu untersuchen, erfolgten im Vorfeld thermodynamische Modellierungen zum Gasphasentransport.

Für die Berechnung der Bi_2Se_3 -Gasphase und der Bi_2Te_3 -Gasphase wurden die thermodynamischen Daten Enthalpie, Entropie und Wärmekapazität direkt aus entsprechenden Tabellenwerken entnommen (siehe Tabelle A.1). Hierfür wurden im Fall der Bi_2Se_3 -Gasphase die Daten der kondensierten Phasen Bi, BiSe, Bi_2Se_3 , Se sowie die gasförmigen Spezies $\text{Bi}(\text{g})$, $\text{Bi}_2(\text{g})$, $\text{BiSe}(\text{g})$, $\text{Se}_y(\text{g})$ ($1 \leq y \leq 8$), N_2 verwendet. Im Fall der Bi_2Te_3 -Gasphase wurden die Daten der kondensierten Phasen Te, Bi und Bi_2Te_3 sowie der gasförmigen Spezies Bi, Bi_2 , Te, Te_2 , BiTe und N_2 verwendet. Anhand der thermischen Analyse wurde gezeigt, dass sich $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ bei 549 °C in die binären Randphasen zersetzt (Gleichung 5.1). Die Abschätzung der thermodynamischen Daten, Enthalpie und Entropie, für die kondensierte Verbindung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ erfolgte durch Anwendung des *Hessschen Satzes* (Gleichung 3.14) auf die Festkörperreaktion:



Für die Reaktionsenthalpie wurde ein Wert von -20 KJ/mol angenommen². Die Abschätzung der C_p -Funktion von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ erfolgte auf Grundlage der Regel von *Neumann-Kopp* für die Festkörperreaktion in Gleichung 5.2. Zur Berechnung wurden die Daten der binären Randphasen Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 verwendet. Die berechneten Daten sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Zusätzlich wurden für die Modellierung der $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Gasphase die thermodynamischen Daten der kondensierten Phasen Bi, BiSe, Bi_2Se_3 , Se, Te und Bi_2Te_3 sowie der gasförmigen Spezies Bi, Bi_2 , $\text{BiSe}(\text{g})$, $\text{Se}_y(\text{g})$ ($1 \leq y \leq 8$), Te, Te_2 , BiTe und N_2 verwendet (Tabelle A.1).

Für einen merklichen Materialtransport sollte der Partialdruck einer entsprechenden Gaspezies oberhalb von 10^{-5} atm liegen [100]. Jedoch ist ein Partialdruck im Bereich 10^{-5} bis 10^{-6} atm besser für ein Nanokristallwachstum geeignet. Die Berechnung der Bi_2Se_3 -Gasphase im Temperaturbereich 400–650 °C zeigte, dass nur Se_2 und BiSe Partialdrücke im transportwirksamen Bereich ($> 10^{-6}$ atm) bei ≈ 530 °C and 450 °C aufweisen und damit für den Gasphasentransport von Bi_2Se_3 verantwortlich sind (Abbildung 5.7a).

Die Berechnung der Transportwirksamkeit bestätigte die Aussage, dass BiSe und Se_2 als transportwirksame Gasteilchen in Frage kommen (Abbildung 5.7b). Die negative Transportwirksamkeit von Se_3 - Se_6 ($w < 0$) resultiert aus Reaktionen von Selen-Molekülen in der Gasphase, während Se_7 und Se_8 zu geringe Partialdrücke aufwiesen und daher keinen Beitrag zum Transport zeigten. Damit kann der Gasphasentransport von Bi_2Se_3 als Zersetzungssub-

²Erfahrungswert der Reaktionsenthalpie von Seleniden; Prof. Peer Schmidt, persönliche Mitteilung

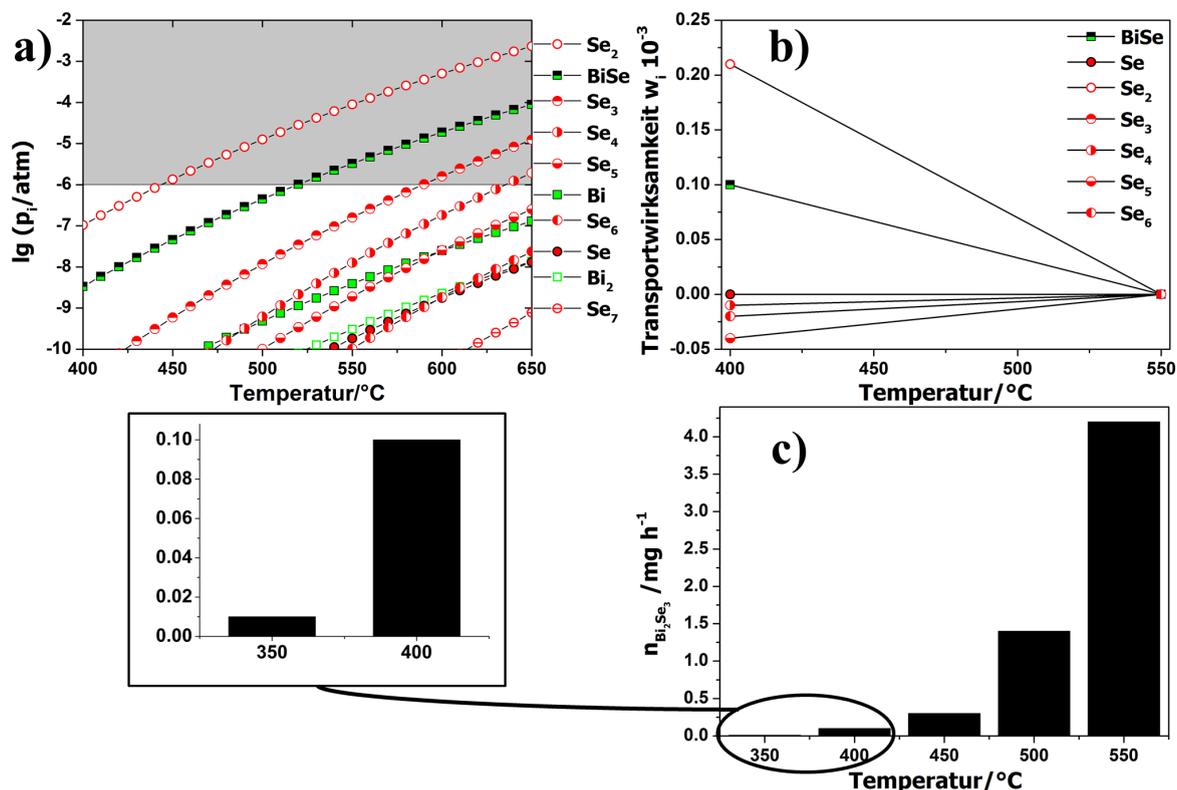


Abbildung 5.7.: Gasphasentransport von Bi_2Se_3 ; a) Berechnete Zusammensetzung der Bi_2Se_3 -Gasphase bei T_2 dargestellt durch den Partialdruck p_i im Temperaturbereich 400-650 $^\circ\text{C}$. Der transportwirksame Bereich ist durch grauen Hintergrund dargestellt; $n(\text{Bi}) = 1 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Se}) = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mol, $N_2 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol, $V = 2 \cdot 10^{-2}$ L. b) Transportwirksamkeit; $T_2 = 550 \rightarrow T_1 = 400$ $^\circ\text{C}$, $\Delta T = 150$ K. c) Berechnete Transportraten für Bi_2Se_3 bei T_1 ; $T_2 = 700\text{-}500$ $^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 550\text{-}350$ $^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 150$ K).

limitation mit einer kongruenten Abscheidung von Bi_2Se_3 beschrieben werden:



Das Zersetzungsverhalten von Bi_2Se_3 wurde durch Knudsen-Effusion experimentell im Temperaturbereich 747-896 K [139] und 735-879 K [140] untersucht und bestätigte die Zersetzung von Bi_2Se_3 in BiSe - und Se_2 -Gasteilchen.

Die Berechnung der Transportrate zeigte eine Zunahme an transportierter kondensierter Phase mit steigender Temperatur (Abbildung 5.7c)). Bei einer Senktemperatur $T_1 = 350$ und 400 $^\circ\text{C}$ wurden zudem geringe Transportraten von 0,01 sowie $0,1 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ berechnet. Diese Berechnungen zeigten, dass geringe Partialdrücke der transportwirksamen Gasspezies auftreten und so geringe Transportraten für Bi_2Se_3 erhalten werden. Daher kann von einem geringen Kristallwachstum ausgegangen werden, was die Ausbildung von Nanokristallen gegenüber größeren Volumenkristallen wahrscheinlich macht. Zudem verläuft die Zerset-

zungssublimation von Bi_2Se_3 (Gleichung 5.3) kongruent und eine Abscheidung von weiteren kristallinen Phasen wie BiSe ist nicht zu erwarten.

In analoger Weise wurde der Gasphasentransport von Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ untersucht. Die berechnete Zusammensetzung der Gasphase ist in Abbildung 5.8 für Bi_2Te_3 sowie in Abbildung 5.9 für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ dargestellt. Gemäß der Abbildung 5.8 zeigen die Gasspezies BiTe und Te_2 bei ca. 510 °C ($\text{BiTe}, \text{Te}_2 \cdot 10^{-6}\text{ atm}$) sowie Bi_2 bei ca. 540 °C entsprechende Partialdrücke. Für die berechnete Bi-Te-Se-Gasphase wurde beobachtet (Abbildung 5.9), dass die Gasteilchen BiSe , Te_2 und BiTe ab 530 °C bzw. Bi_2 bei 570 °C ausreichende Partialdrücke (ca. 10^{-6} atm) für einen Materialtransport aufweisen und daher größtenteils zum Nanokristallwachstum beitragen werden.

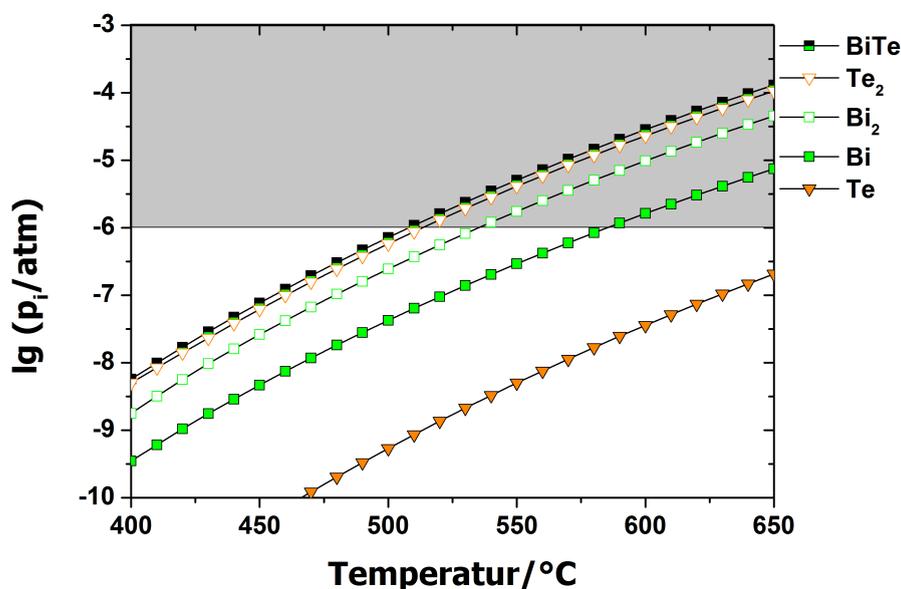


Abbildung 5.8.: Gasphasentransport von Bi_2Te_3 ; Zusammensetzung der Gasphase im Auflösungsraum T_2 dargestellt durch den Partialdruck p_i im Temperaturbereich $400\text{--}650\text{ °C}$.

Der transportwirksame Bereich ist durch grauen Hintergrund dargestellt; $n(\text{Bi}) = 1 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$,

$$n(\text{Se}) = 1,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol}, N_2 = 1 \cdot 10^{-5}\text{ mol}, V = 2 \cdot 10^{-2}\text{ L}.$$

Beim Gasphasentransport von Bi_2Te_3 werden BiTe und Te_2 als transportwirksame Gasspezies beobachtet (Abbildung 5.10a)). Zudem zeigten Bi_2 -Gasteilchen ebenfalls eine geringe Transportwirksamkeit, während Bi- und Te-Gasteilchen für den Gasphasentransport im Bi-Te-System vernachlässigt werden können. Der Gasphasentransport des Bi_2Te_3 kann daher als Zersetzungssublimation aufgefasst und über die dominierende Reaktion beschrieben werden (Gleichung 5.4, [50]):



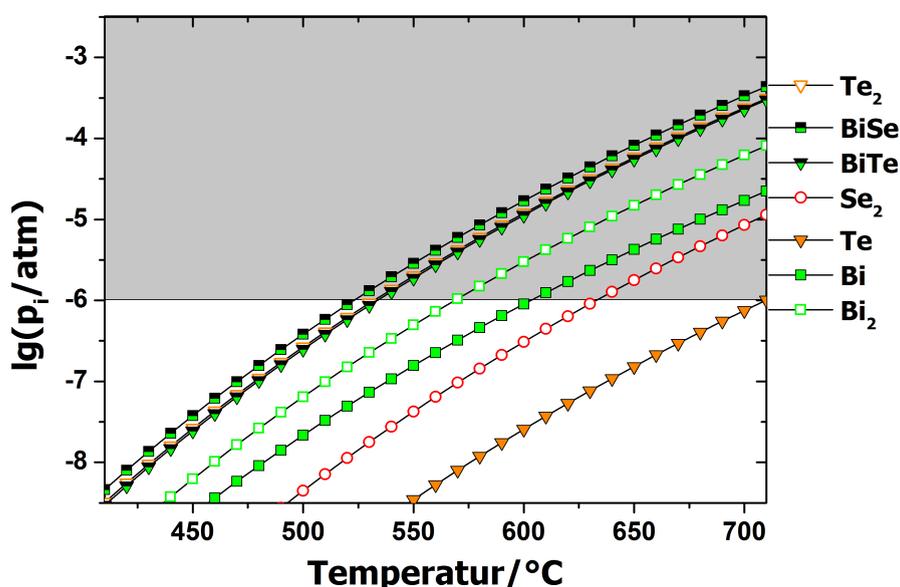
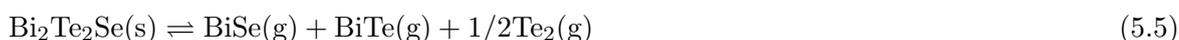


Abbildung 5.9.: Gasphasentransport von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$; Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum T_2 dargestellt durch den Partialdruck p_i im Temperaturbereich 410-710 °C. Der transportwirksame Bereich ist durch grauen Hintergrund dargestellt. Partialdrücke von BiTe und Te_2 liegen übereinander, Se sowie Se_3 - Se_8 haben keine Transportrelevanz. $n(\text{Bi}) = 2 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Te}) = 2 \cdot 10^{-2}$ mol, $n(\text{Se}) = 1 \cdot 10^{-2}$ mol, $\text{N}_2 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol, $V = 2 \cdot 10^{-2}$ L.

Durch Messungen des Gesamtdrucks über Bi_2Te_3 im Temperaturbereich zwischen 980 und 1170 K konnten BiTe und Te_2 als vorwiegend auftretende Gasspezies experimentell bestätigt werden [141].

Beim Gasphasentransport von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sind die Gasteilchen BiTe und Te_2 sowie vor allem BiSe transportwirksam (Abbildung 5.10b)), während weitere Se -Gasteilchen keinen Beitrag zum Gasphasentransport zeigten. Die Transportwirksamkeiten sind für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ um Faktor 10 geringer als für Bi_2Te_3 . Wie auch im Fall von Bi_2Te_3 sind in geringer Weise Bi_2 -Gasteilchen transportwirksam. Für die binäre Randphase Bi_2Te_3 wurde der Beitrag von Bi_2 -Gasteilchen zum Gasphasentransport, aufgrund des experimentellen Nachweises [141], vernachlässigt und der Transport über eine dominierende Transportgleichung beschrieben. Da sich die Verhältnisse der Transportwirksamkeiten der $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Gasphase zur Bi_2Te_3 -Gasphase nicht wesentlich unterscheiden, wird der Gasphasentransport für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ebenfalls als Zersetzungssublimationen über folgendes Gleichgewicht angenommen:



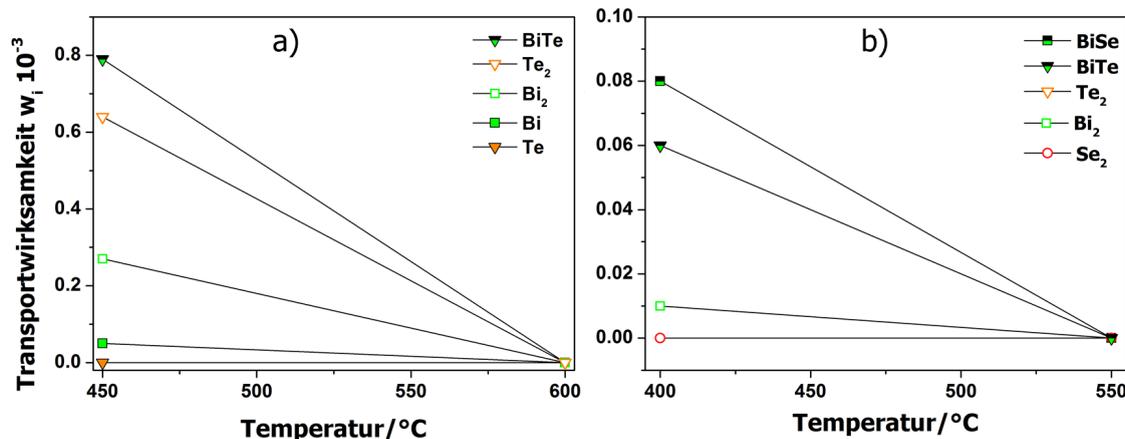


Abbildung 5.10.: Berechnete Transportwirksamkeiten für Bi_2Te_3 (a) und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (b). Die Transportwirksamkeiten von BiTe und Te_2 liegen in Bild (b) übereinander; $T_2 = 600$ und $550 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 150 \text{ K}$.

Die Berechnungen zur Transportrate für Bi_2Te_3 ($\dot{n}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$) zeigten eine Zunahme an transportiertem Material mit steigender Temperatur (Abbildung 5.11). Geringe Transportraten von $0,03$ und $0,19 \text{ mg/h}$ werden bei $T_1 = 350$ und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet. Jedoch wird, aufgrund der geringeren Transportwirksamkeit des Bi_2 , laut Modellierung eine Abscheidung von Bismut bei Temperaturen unterhalb $440 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet. Die Transportrate ist für Bismut jedoch sehr gering und es kann davon ausgegangen werden, dass ein kongruenter Transport mit phasenreiner Abscheidung von Bi_2Te_3 gemäß des Gleichgewichtes 5.4 erfolgt.

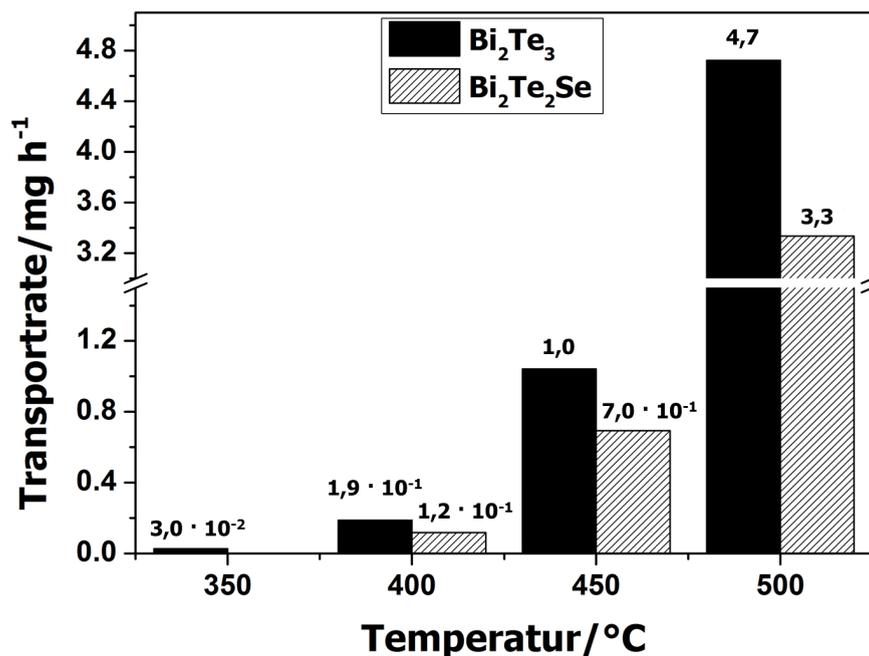


Abbildung 5.11.: Berechnete Transportraten für Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ bei T_1 ; $T_2 = 650 - 500 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 500-350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 150 \text{ K}$).

Im Fall von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ wurde als Abscheidungsprodukt stets $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ berechnet mit Transportraten, die unterhalb derer von Bi_2Te_3 liegen. Aufgrund der Anwesenheit des Selen wurden insgesamt geringere Partialdrücke der transportwirksamen Gasteilchen berechnet und schließlich geringere Transportraten erhalten.

Aus den Berechnungen konnte gefolgert werden, dass im betrachteten Temperaturbereich $T_2 = 650 - 500 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 500-350 \text{ °C}$ ($\Delta T = 150 \text{ K}$) ein Gasphasentransport von Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 sowie $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ohne den Einsatz eines Transportmittels möglich ist. Im Temperaturbereich $T_2 = 550 - 500 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 400-350 \text{ °C}$ wurden geringe Transportraten berechnet, wodurch ein Nanokristallwachstum möglich sein sollte. Die Abscheidung erfolgte dabei größtenteils kongruent, so dass keine weiteren kristallographischen Phasen, wie beispielsweise BiSe oder Bi , zu erwarten sind.

5.1.5. Synthese und Charakterisierung von Bi_2Se_3 -Nanokristallen

Für die Untersuchung mittels Quantumtransportmessungen sind Nanokristalle mit einer entsprechenden Größe notwendig. Zum Einen sollten die Nanokristalle eine oberflächliche Ausdehnung von ca. $10 \mu\text{m}$ (Nanobänder) aufweisen, um entsprechende Kontakte für die Quantumtransportmessungen anzubringen. Eine geringe Schichtdicke der Nanokristalle von kleiner 10 nm ist anzustreben, um einen möglichst geringen Beitrag des Materialinneren zur Leitfähigkeit zu erhalten. Zusätzlich sollten die Nanokristalle möglichst isoliert auf dem Substrat aufwachsen, d. h. kein weiteres kristallines Material überlagert den entsprechenden Nanokristall.

Der Temperaturbereich der Zersetzung von Bi_2Se_3 resultiert aus den thermodynamischen Berechnungen und liegt im Bereich $T_2 = 500-600 \text{ °C}$. Die Abscheidung von Bi_2Se_3 und das Wachstum von Nanokristallen erfolgt ca. 150 K unterhalb der Zersetzungstemperatur [24] bei $T_1(\text{Si}/\text{SiO}_2) = 350-450 \text{ °C}$. Die Synthese der Bi_2Se_3 -Nanokristalle erfolgte durch Zersetzungssublimation im geschlossenen System (vgl. Abbildung 4.2). Die Synthese wurde für verschiedene Reaktionszeiten von $2,5 \text{ h}$ bis 4 d untersucht. Der verwendete Ofen besitzt ein Temperaturprofil, wodurch sich die Temperaturbereiche des vorgelegten Bodenkörpers und des Substrats (Abscheidungsraum) ermitteln ließen.

Nach den Transportversuchen wurden der Auflösungs- und Abscheidungsraum zunächst lichtmikroskopisch untersucht. Im Auflösungsraum konnten Rückstände des vorgelegten Bodenkörpers beobachtet werden, während im Abscheidungsraum silbergraue Abscheidungen auf dem Substrat sowie an der Ampullenwandung zu erkennen waren. Das bewachsene Substrat wurde anschließend mittels Elektronenmikroskopie sowie AFM genauer untersucht. In

den Experimenten wurden auf dem Substrat verschiedene Bereiche von Kristallabscheidungen beobachtet. Im heißen Substratbereich wurde überwiegend eine Agglomeration von kristallinem Material beobachtet (Abbildung 5.12a), während über den kalten Substratbereich verteilt, einzeln vorliegende Nanokristalle beobachtet wurden (Abbildung 5.12b). Bi_2Se_3 -Nanokristalle zeigten hauptsächlich die Morphologien Nanoflocke, Nanoband und Nanodraht (Abbildung 5.12c, d, e).

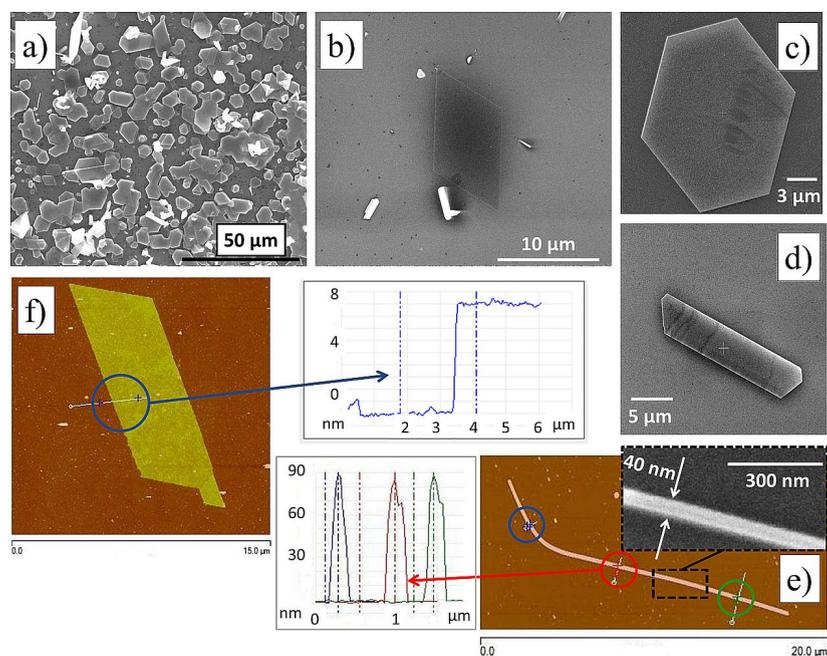


Abbildung 5.12.: REM-Aufnahmen von Bi_2Se_3 -Nanokristallen auf Si/SiO_2 -Substraten: a) Agglomeration von Nanokristallen b) isoliert abgeschiedener Nanokristall. AFM- und REM-Aufnahmen von charakteristischen Bi_2Se_3 -Nanokristallen c) Nanoflocke (Hexagon), d) Nanoband, e) Nanodraht (Breite ≈ 40 nm, Höhe ≈ 90 nm). f) AFM-Aufnahme eines Nanoband mit einer Schichthöhe von ca. 9 nm.

Um den Einfluss der Reaktionsparameter untersuchen zu können, wurden die abgeschiedenen Nanokristalle mittels REM und AFM hinsichtlich Größe und Schichthöhe charakterisiert. Dabei wurden nur solche Kristalle berücksichtigt die vereinzelt auf dem Substrat abgeschieden wurden und nicht mit weiteren Kristallen agglomeriert waren. Die Kristalle zeigten Abmessungen in Bereichen von 5 bis $48 \mu\text{m}$ sowie Schichthöhen im Bereich von 10 bis 100 nm (Tabelle 5.1). Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Nanokristallwachstums konnte keine signifikante Steigerung der Länge der Nanokristalle beobachtet werden (Tabelle 5.1). In allen Fällen wurden Nanokristalle mit einer Länge von ca. $10 \mu\text{m}$ beobachtet. Die Einwaage für Nanokristalle der Probe 5 betrug ca. 1 mg, wodurch für diese Probe Schichtdicken um 10 nm (Abbildung 5.12f) bei $T_1 = 419\text{--}368 \text{ }^\circ\text{C}$ auftraten. Die Nano-

kristalle waren zudem nicht mit weiteren kristallinem Material überlagert und zeigten eine homogene, ausreichend große Oberfläche, was von großer Wichtigkeit für die nachfolgende Kontaktierung für Quantumtransportmessungen ist. In Probe 5 führte die höhere Temperatur zu einer ausreichend großen Keimanzahl und zu höheren Transportraten als beispielsweise in Probe 4. Einwaage und Reaktionszeit sind niedrig genug um ein Wachstum der gebildeten Keime hauptsächlich in x,y -Richtung zu gewährleisten.

Tabelle 5.1.: Zersetzungssublimation von Bi_2Se_3 ; Temperaturvariation bei konstanter Reaktionszeit von 4 h

Probe	$T/^\circ\text{C}$ (Ofen)	$T_2/^\circ\text{C}$ (Bi_2Se_3)	$T_1/^\circ\text{C}$ (Si/SiO_2)	m/mg	gezählte Kristalle	Längen/ μm (Nanobänder)	Höhen/nm (Nanobänder)
1	550	523-501	365-341	4	14	5-10	20-32
2	590	560	414-381	4	18	11-48	26-100
3	650	613-602	465-435	4	6	7-11	30-100
4	550	514-501	362-331	1	11	15-25	27-49
5	590	564-553	419-368	1	20	6-18	10-49
6	650	613-602	469-430	1	3	13	32

Bemerkung: T_2 , T_1 ergeben sich aus dem gemessenen Temperaturprofil; $\Delta T \approx 150$ K.

Bei der Erhöhung der Temperatur wurde zunehmend ein Wachstum in z -Richtung beobachtet, da durch die temperaturbedingte Zunahme der Transportrate mehr Material zum Nanokristallwachstum beiträgt. Auf diese Weise werden die gebildeten Keime durch weitere Partikel überlagert.

Bei Versuchen mit Temperaturen $T_2 = 613\text{--}602$ °C, $T_1 = 465\text{--}435$ bzw. $469\text{--}430$ °C (Proben 3 und 6) wurden unabhängig von der gewählten Einwaage nur sehr wenige Nanokristalle beobachtet. Die thermodynamischen Berechnungen zeigten, dass der Partialdruck von Se_2 bei dieser Wachstumtemperatur ($T_1 = 460\text{--}430$ °C) ca. 10^{-6} atm beträgt sowie experimentell eine Zersetzung von Bi_2Se_3 im Temperaturbereich 747-896 K (474-623 °C) [139] zu erwarten ist. Es ist daher möglich, dass eine Verdampfung des kristallinen Materials vom Substrat erfolgte. Im Weiteren ist zu beachten, dass das Substratende nicht mit dem Ampullenende abschließt und so ein weiterer Materialtransport vom Substrat zum Ampullenende hin möglich ist.

Nanokristalle mit geringen Schichthöhen wurden nur in solchen Proben mit geringen Einwaagen (≈ 1 mg) beobachtet, während größere Einwaagen (≈ 4 mg) ein Wachstum in

z -Richtung begünstigten. In diesem Fall führte die größere Einwaage dazu, dass permanent Material in die Gasphase übergeht und zum Kristallwachstum zur Verfügung steht. Im Weiteren zeigten Untersuchungen, dass eine Ausdehnung der Reaktionszeit zu einer Vergrößerung der Kristalle sowohl in x,y als auch in z -Richtung beiträgt [142]. Lange Reaktionszeiten in Kombination mit entsprechend großen Einwaagen unterstützen die Ausbildung von großen Kristallen, da stets Material aus dem Quellenraum in den Senkenraum migrieren kann. Bei zu geringen Einwaagen kann einerseits eine kritische Keimgröße nicht erreicht werden und andererseits nicht genügend Material zum Kristallwachstum beitragen. Aus den Untersuchungen ergaben sich schließlich die optimierten Syntheseparameter für Bi_2Se_3 -Nanokristalle zu $T_2 = 564\text{-}553\text{ °C}$, $T_1 = 420\text{-}370\text{ °C}$, $m \approx 1\text{ mg}$ und einer Reaktionszeit von 4 h [25].

Um die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Syntheseparameter zu untersuchen, wurden die Schichthöhen von Bi_2Se_3 -Nanokristallen an mehreren Proben untersucht (Abbildung 5.13)). Es zeigte sich, dass am häufigsten Nanobänder abgeschieden wurden, die Schichthöhen meistens im Bereich zwischen 10–20 nm und größer 40 nm aufwiesen.

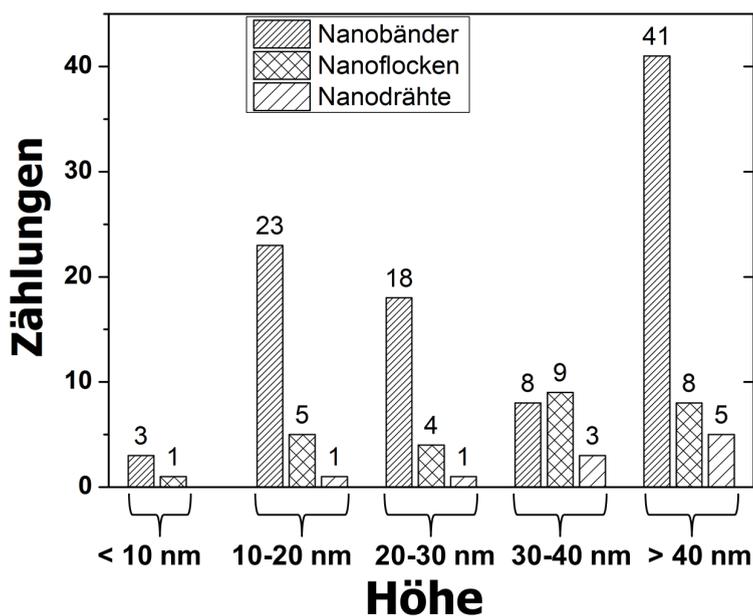


Abbildung 5.13.: Schichthöhen von Bi_2Se_3 -Nanokristallen.

Ausgewählte Ergebnisse aus TEM-Untersuchungen an Bi_2Se_3 -Nanokristallen sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Die HRTEM-Abbildungen zeigen die Atom-Säulen mit Gitterabständen von $2,1\text{ Å}$ für die Atomlage (110) und $3,6\text{ Å}$ für die Atomlage (101) in Übereinstimmung mit der Referenz (PDF 00-003-2014). Die hexagonale Symmetrie von Bi_2Se_3 wurde durch Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Reflexen bestätigt (Ausschnitte in Abbildung 5.14). Die Wachstumsrichtung wurde zu [101] für dreieckige Nanokristalle sowie

zu $[-210]$ und $[110]$ für Nanobänder ermittelt (Abbildung 5.14). Nanodrähte werden aus kleinen dreieckigen Nanoplättchen gebildet, die entlang der c -Achse oder parallel zur c -Achse wachsen [23].

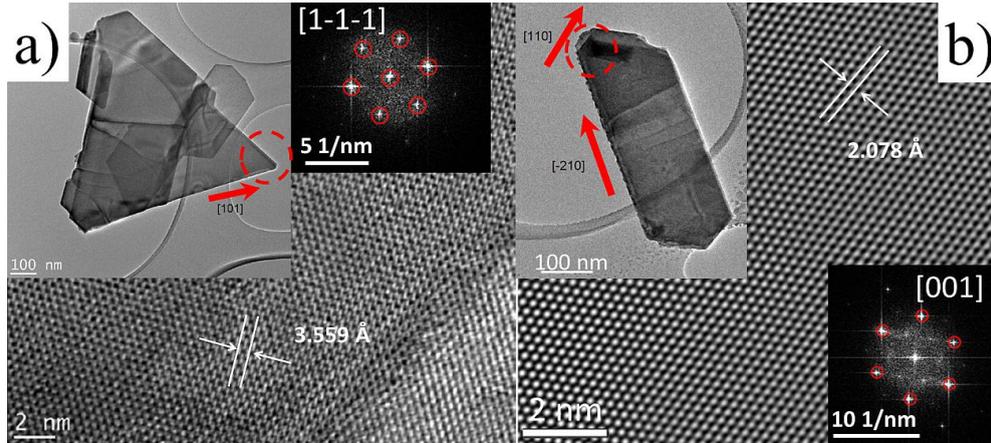


Abbildung 5.14.: TEM-Aufnahmen von a) Bi_2Se_3 -Nanodreieck und b) Bi_2Se_3 -Nanoband sowie Beugungsdiagramme und HRTEM-Abbildungen (HRTEM *high resolution transmission electrom microscopy*). Die rot dargestellten Kreise repräsentieren den untersuchten Bereich.

Die hohe Qualität der Bi_2Se_3 -Nanokristalle ermöglichte es durch elektrische Transportmessungen die topologischen Oberflächenzustände zu untersuchen. Die Messungen wurden an einer 30 nm dünnen Bi_2Se_3 -Nanoflocke durchgeführt und zeigten ein metallisches Verhalten (Abbildung 5.15b). Der Wert für das ermittelte Widerstandsverhältnis RRR (*residual resistivity ratio*) = $R_{300\text{K}}/R_{4\text{K}} \approx 2,2$ befindet sich im typischen Bereich für Bi_2Se_3 und steht im Zusammenhang mit der hohen Anzahl an Se-Leerstellen in Bi_2Se_3 [25].

Aus den beobachteten Oszillation des elektrischen Widerstands R in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes B in Abbildung 5.15d) ist die Elektronenmobilität μ sowie die Ladungsträgerdichte zugänglich. Hierbei wurde eine Elektronenbeweglichkeit von ca. $1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt. In Abhängigkeit der angenommenen zweidimensionalen bzw. dreidimensionalen Natur der Shubnikov-de-Haas-Oszillationen (SdHO) wurden Ladungsträgerdichten von $n_{2\text{D-SdH}} = 3,9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sowie $n_{3\text{D-SdH}} = 7,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt. Die Unterschiede der Ladungsträgerdichten aus Hall-Messungen (Abbildung 5.15c) und SdHO (Abbildung 5.15d) bestätigen, dass unterschiedliche elektronische Zustände, namentlich das Materialinnere (Volumenzustände) und die Oberflächenzustände, zum Ladungstransport beitragen [25].

Durch die angelegte Gate-Spannung von $V_{\text{gate}} = -110 \text{ V}$ trat eine 10 %-ige Änderung der Ladungsträgerdichte in den Hall-Messungen auf (Abbildung 5.15c), während die Gate-Spannung keine Auswirkung auf die SdHO zeigte (Abbildung 5.15d). Die Fourier transfor-

mierte SdHO ist graphisch über die Frequenz im Ausschnitt in Abbildung 5.15d) dargestellt. Hieraus geht hervor, dass die Periodizität der SdHO sich nicht verändert, da beide Kurven ein Signal bei der gleichen Frequenz von $f = 128 \text{ T}^{-1}$ zeigen. Ladungsträger aus der Grenzfläche Si/SiO₂-Substrat-Bi₂Se₃ werden durch eine Gate-Spannung stärker beeinflusst, wodurch sich die Periodizität der SdHO ändern sollte. Da durch die angelegte Gate-Spannung keine Veränderungen zu beobachten waren, konnten die SdHO Volumenzuständen bzw. topologischen Oberflächenzuständen zugeordnet werden [25, 127]. Für eine Unterscheidung zwischen diesen Zuständen ist es nötig, den Beitrag des Volumen zur Leitfähigkeit zu verringern, was beispielsweise durch Dotierung erfolgen kann.

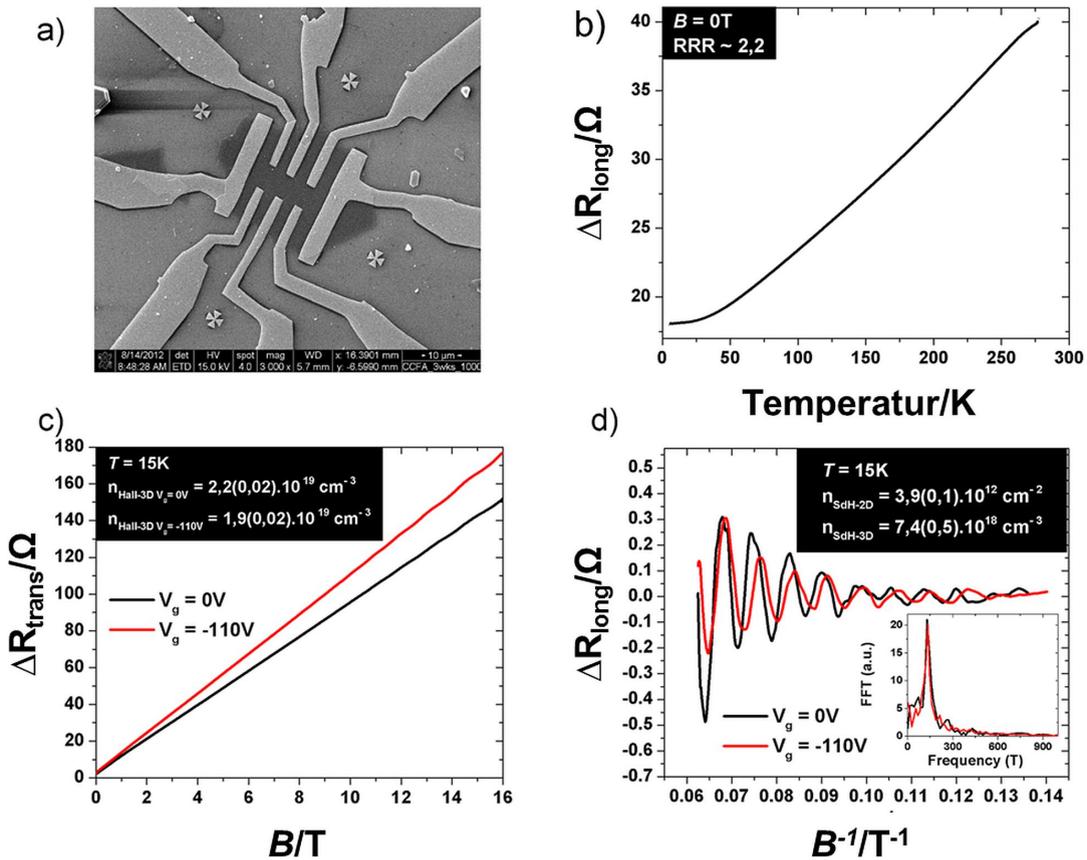


Abbildung 5.15.: a) REM-Aufnahme einer Bi₂Se₃-Nanokristalls mit Kontakten in Hall-Geometrie. b) Temperaturabhängigkeit des Widerstands (longitudinal). c) Abhängigkeit des Widerstands (transversal) vom Magnetfeld für zwei verschiedene Gate-Spannungen. d) Abhängigkeit des Widerstands (longitudinal) vom inversen Magnetfeld. Ausschnitt: FFT (*Fast Fourier Transformation*) der SdH-Oszillationen.

Auf Grundlage der Nanokristallsynthese von Bi₂Se₃ wurde die Dotierung von Bi₂Se₃-Nanokristallen sowie die Erzeugung von Bi₂Te₃- und Bi₂Te₂Se-Nanokristallen über den Gasphasentransport im geschlossenen System untersucht. Die Synthesetemperatur richtete sich

nach den Ergebnissen der Modellierung sowie der thermischen Eigenschaften von Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Zum einen sollte die Auflösungstemperatur T_2 niedrig genug sein damit zu große Transportraten vermieden werden. Zum anderen ist es erforderlich, dass ausreichend Gasteilchen für den Transport zur Verfügung stehen und demzufolge höhere Temperaturen begünstigt sind. Aus der Modellierung des Gasphasentransportes ergab sich für Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ein ähnliches Verhalten wie für Bi_2Se_3 . Bei $T_1 = 350$ und 400 °C werden geringe Transportraten erreicht und eine phasenreine Abscheidung sowie Wachstum von Bi_2Te_3 - bzw. $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen ist anzunehmen. Für die Untersuchungen wurde zunächst auf bekannte Parameter ($m \approx 1\text{-}4$ mg, $t = 4$ h) [25] für die Nanokristallsynthese zurückgegriffen. Im Weiteren wurden neben der Temperaturvariation, die Variation der vorgelegten Masse des Bodenkörpers sowie der Einfluss der Reaktionszeit untersucht [137, 138].

5.1.6. Synthese und Charakterisierung von Bi_2Te_3 -Nanokristallen

Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche ist in Tabelle 5.2 gezeigt. Die Synthesetemperaturen wurden aufbauend auf der thermodynamischen Modellierung festgelegt. Experimentell wurden zusätzlich Versuche im Temperaturbereich $T_2 = 467\text{--}461$ °C \rightarrow $T_1 = 324\text{--}311$ °C durchgeführt, die jedoch nicht modelliert werden konnten.

Tabelle 5.2.: Zersetzungssublimation von Bi_2Te_3 ; Temperaturvariation bei konstanter Reaktionszeit von 4 h.

Probe	$T/^\circ\text{C}$ (Ofen)	$T_2/^\circ\text{C}$ (Bi_2Te_3)	$T_1/^\circ\text{C}$ (Si/SiO ₂)	m/mg
jz7	550	467–461	324–311	3,6
jz16	600	512–504	348–336	3,6
jz12	650	561–555	401–388	3,6
jz18	550	467–461	320–309	1,1
jz23	600	512–508	351–339	1,1
jz28	650	561–555	398–386	1,1

Bemerkung: T_2 , T_1 ergeben sich aus dem gemessenen Temperaturprofil; $\Delta T \approx 150$ K.

Die Versuche zur Zersetzungssublimation von Bi_2Te_3 zur Temperaturvariation (Tabelle 5.2) zeigten, dass bei Versuchen im Temperaturbereich von $T_2 = 467\text{--}461$ °C \rightarrow $T_1 = 324\text{--}311$ °C (jz7) keine Nanokristalle auftraten, da die Auflösungstemperatur T_2 hier zu gering und so nicht ausreichend Teilchen in die Gasphase übergangen und für einen Mate-

rialtransport zur Verfügung standen (Abbildung 5.16a). Bei Erhöhung der Auflösung- und Abscheidetemperatur zu $T_2 = 512\text{--}504\text{ °C} \rightarrow T_1 = 348\text{--}336\text{ °C}$ (jz16) wurden vereinzelte Nanokristalle mit einer Länge $\approx 5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ beobachtet (Abbildung 5.16b), während bei Versuchen im Temperaturbereich von $T_2 = 561\text{--}555\text{ °C} \rightarrow T_1 = 401\text{--}388\text{ °C}$ (jz12) zunehmend eine Agglomeration bzw. ein Überwachsen der Nanokristalle erfolgte, da sich mit der Temperatur auch die Transportrate von Bi_2Te_3 erhöhte (Abbildung 5.16c). Die Versuche zur Temperaturvariation wurden anschließend mit einer geringeren Einwaage von ca. 1,1 mg durchgeführt, was eine Verbesserung des Nanokristallwachstums [137] zur Folge hatte. Bei kleinerer Einwaage ist die Übersättigung der Gasphase geringer, wodurch sich die abgeschiedenen Gasteilchen eher zu einer Ebene, d. h. in x,y -Richtung anlagerten und so das Wachstum einer dünnen Schicht begünstigten. Bei größerer Einwaage ist die Übersättigung der Gasphase höher, was eine Erhöhung der Teilchenzahl zur Bildung eines Flächenkeims bedingte und so Agglomeration bzw. ein Überwachsen der gebildeten Nanokristalle erfolgte.

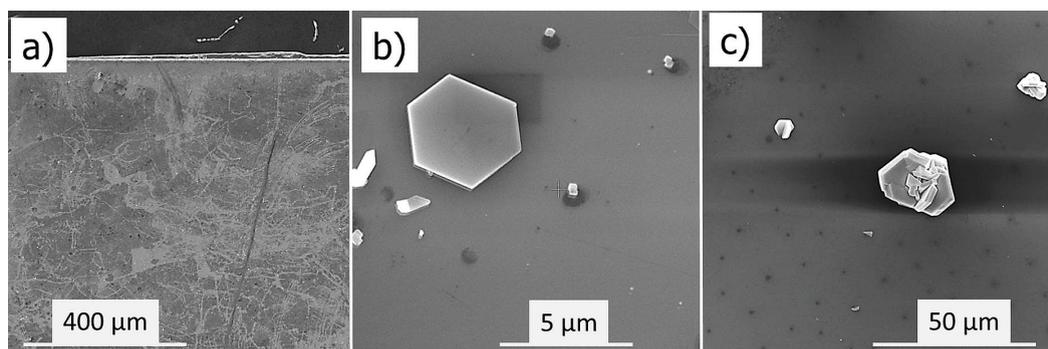


Abbildung 5.16.: Zersetzungssublimation von Bi_2Te_3 ; REM-Aufnahmen der Substratoberflächen bei unterschiedlichen Temperaturen; a) kein Kristallwachstum, b) Bi_2Te_3 -Nanokristall, c) Kristallagglomeration.

Aufgrund der geringen Einwaagen bei der Nanokristallsynthese ist eine Angabe der experimentellen Transportrate und damit ein quantitativer Vergleich mit der Modellierung nicht möglich. Qualitativ kann die Zersetzungssublimation von Bi_2Te_3 durch den Vergleich der Substratoberflächen bei verschiedenen Synthesetemperaturen beurteilt werden. In Abbildung 5.17 sind hierfür die Substratoberflächen der Heiseite der Versuche zur Bi_2Te_3 -Nanokristallsynthese mit einer Einwaage von 1,1 mg dargestellt. Wie zu erkennen ist, werden bei $T_1 = 320\text{--}309\text{ °C}$ nur geringe kristalline Abscheidungen auf der Heiseite beobachtet. Fr diesen Temperaturbereich konnte keine Modellierung durchgefhrt werden, da vom Programm fr diese Temperatur keine existierende Gasphase berechnet wurde. Fr die Temperaturen T_1 ca. 350 bzw. 400 °C ist dagegen die Heiseite nahezu vollstndig mit kristal-

linen Abscheidungen bedeckt, was auf einen temperaturbedingten Anstieg der Transportrate zurückzuführen ist.

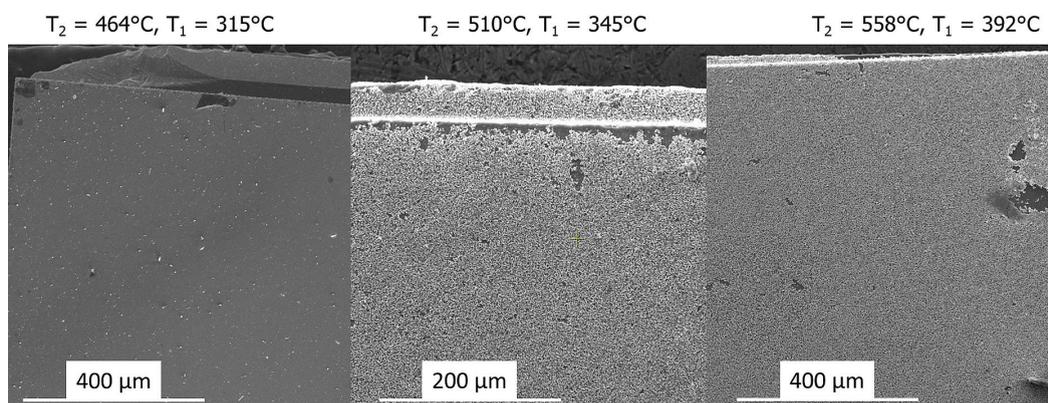


Abbildung 5.17.: REM-Aufnahmen der Substratoberfläche (Heißseite) bei der Synthese von Bi_2Te_3 -Nanokristallen für unterschiedliche Temperaturen.

Die abgeschiedenen Nanokristalle wurden hauptsächlich mittels EDX auf ihre Zusammensetzung überprüft. In den untersuchten Proben konnten im EDX-Spektrum die entsprechenden Signale für Bismut und Tellur beobachtet werden. Die quantitative Analyse ergab stets ein Elementverhältnis Bi:Te von 2:3, was auf die Verbindung Bi_2Te_3 hinweist.

Die Variation der Reaktionszeit bei einer Einwaage von 3,6 mg und $T_2 = 510\text{--}504\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 351\text{--}339\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte, dass bei kurzer Synthesedauer von 2,5–6 h vereinzelt kleine Bi_2Te_3 -Nanokristalle ($< 10\text{ }\mu\text{m}$) auftreten. Mit Ausdehnung der Reaktionszeit konnte die Länge der Kristalle gesteigert werden, wobei besonders bei 24 h ausreichend große und isolierte Nanokristalle abgeschieden wurden (Abbildung 5.18a)). Bei Reaktionszeiten über 24 h wurde keine Vergrößerung der Kristallabmessungen in x,y -Richtung beobachtet, sondern es erfolgte stattdessen ein Überwachsen von Nanokristallen mit weiterem kristallinem Material (Abbildung 5.18b)). In diesem Fall ist im Quellenraum, aufgrund der relativ hohen Einwaage, stets Material vorhanden, was durch die Gasphase migrieren und anschließend im Senkenraum zum Kristallwachstum beitragen kann. Bei 24 h ist die Reaktionszeit dann gerade ausreichend um isoliert vorliegende Kristalle abzuscheiden, die eine Schichthöhe von bis zu 49 nm erreichten (Abbildung 5.19).

Bei kleinerer Einwaage (1,1 mg) und Temperaturen $T_2 = 561\text{--}557\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 398\text{--}386\text{ }^\circ\text{C}$ traten die gewünschten Nanokristalle vornehmlich bei einer Reaktionsdauer von 72 h auf. Bei dieser Probe wurde neben einer größeren Ausdehnung in x,y -Richtung auch ein Wachstum der Kristalle in z -Richtung beobachtet, wobei die Kristalle im Durchschnitt eine Schichthöhe von 50 nm aufwiesen. Bei $T_1 = 400\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Transportrate von 0,2 mg/h berechnet. Für die

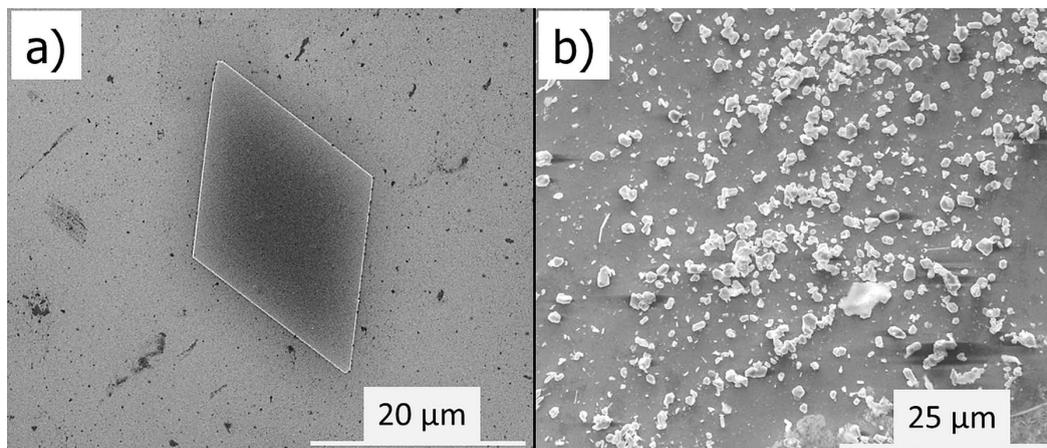


Abbildung 5.18.: REM-Aufnahmen von a) isoliert abgeschiedener Bi_2Te_3 -Nanokristall und b) Agglomeration von Nanokristallen.

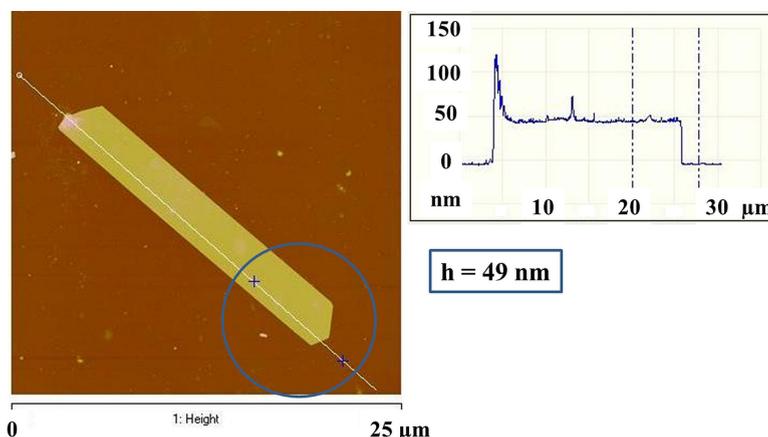


Abbildung 5.19.: AFM-Aufnahme und Höhenprofil eines Bi_2Te_3 -Nanokristalls.

Versuche mit 1,1 mg über 72 h bedeutet das, dass eine vollständige Auflösung des vorgelegten Bodenkörpers erfolgt, was experimentell auch beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu betrug die Transportrate bei $T_1 = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 0,03 mg/h wodurch über einen Zeitraum von 24 h kein vollständiger Abtransport des vorgelegten Bi_2Te_3 -Bodenkörpers (3,6 mg) stattfindet und auf diese Weise die abgeschiedenen Nanokristalle geringere Abmessungen in x , y aber auch in z -Richtung als für die Versuche bei 1,1 mg und 72 h aufwiesen.

Im Folgenden wurde versucht die geringe Höhe der Kristalle bei Versuchen mit den Parametern 24 h, 3,6 mg und $T_2 = 510\text{--}504 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 351\text{--}339 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie die große oberflächliche Ausdehnung der Kristalle bei 72 h, 1,1 mg und $T_2 = 561\text{--}557 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 398\text{--}386 \text{ }^\circ\text{C}$ zusammenzufassen. Hierbei zeigte sich, dass ein optimales Nanokristallwachstum bei 36 h mit den Temperaturen $T_2 = 561\text{--}557 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 398\text{--}386 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie einer Einwaage von 1,1 mg stattfindet und Nanokristalle mit einer oberflächlichen Ausdehnung von ca. $30 \text{ }\mu\text{m}$ und einer

Schichthöhe von 30-40 nm erhalten werden [137]. Die Nanokristalle zeigten damit geringere Schichthöhen als dünne Filme von Bi_2Te_3 , die ebenfalls durch einen Gasphasentransport im geschlossenen System erzeugt wurden und Schichtdicken im Mikrometerbereich aufwiesen [143, 144]. Die Nanokristallsynthese von Bi_2Te_3 findet dabei bis auf die Reaktionszeit von 36 h mit den gleichen Parametern, wie für Bi_2Se_3 -Nanokristalle, statt. BiSe und besonders Se_2 sind gegenüber Te_2 und BiTe teilweise flüchtiger und erreichen einen Partialdruck von größer 10^{-6} atm bereits bei ≈ 530 °C und 450 °C [25]. Se_2 und BiSe können also bereits bei geringeren Temperaturen in die Gasphase übergehen, migrieren und anschließend als Keim vorliegen bzw. zum Kristallwachstum beitragen. Da im Fall des Bi_2Te_3 die transportwirksamen Gasspezies erst bei etwas höheren Temperaturen (510 °C, Abbildung 5.8) in die Gasphase übergehen, ist für das Nanokristallwachstum eine längere Reaktionszeit nötig.

5.1.7. Synthese und Charakterisierung von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen

Für das zielgerichtete Wachstum von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen erfolgten ebenfalls Versuche zur Temperatur- und Zeitabhängigkeit [138]. Gemäß den vorhergehenden Untersuchungen zum thermischen Verhalten (Abbildung 5.6) wurde die Auflösungstemperatur T_2 zu 530–527 °C sowie die Abscheidetemperatur T_1 zu 390–340 °C gewählt. Da geringe Einwaagen das Nanokristallwachstum begünstigen betrug die Einwaage 1-2 mg. Kurze Reaktionszeiten (2–8 h) führten zur Ausbildung kleinerer Nanokristalle mit einer Ausdehnung von ca. 2 μm , während eine Erhöhung der Reaktionsdauer größere Kristalle (ca. 8 μm) begünstigte (Abbildung 5.20a). Zudem wurden eine geringere Anzahl Kristalle nach langen Reaktionszeiten (größer 12 h) beobachtet, da bei kurzen Reaktionszeiten offenbar nicht genügend stabile Keime vorlagen sowie nicht genügend Zeit für ein entsprechendes Keimwachstum vorlag. Im Laufe der Reaktion lösten sich kleinere Keime zugunsten größerer und stabilerer Keime auf, die anschließend durch weitere Agglomeration von abgeschiedenen Gasteilchen entsprechend weiterwuchsen, wodurch die geringere Anzahl aber auch die Größe der Nanokristalle bei längeren Reaktionszeiten erklärbar ist. Bei Erhöhung der Quellenbodenkörpertemperatur auf ca. 565 °C wurden weniger Nanokristalle beobachtet, da aufgrund der höheren Transportrate eine zunehmende Agglomeration auftrat (Abbildung 5.20b). $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristalle wurden mittels EDX auf die Zusammensetzung überprüft, wobei die charakteristischen Signale von Bi, Te und Se beobachtet wurden (Abbildung 5.21). Bei einer Auflösungstemperatur T_2 ca. 530 °C wurde, unabhängig von der Reaktionszeit, eine Zusammensetzung Bi:Te:Se mit geringen Abweichungen im Fehlerbereich von 2:2:1 beobachtet (Tabelle 5.3). Jedoch zeigte sich, dass sich die Zusammensetzung mit der Synthesetemperatur verändert. Wurden die Syn-

thesen bei T_2 ca. 470 °C durchgeführt (Proben rb11 und rb12), war ein erhöhter Bi- und Se-Gehalt zu beobachten, während weniger Te in den Kristallen vorlag. Wie in der Modellierung dargestellt (Abbildung 5.9), zeigte BiSe geringfügig höhere Partialdrücke als BiTe und Te_2 , so dass in den abgeschiedenen Nanokristallen ein erhöhter Bi- und Se-Gehalt auftrat. Während des Gasphasentransports wird mehr BiTe und Te_2 in die Gasphase übergehen, so dass bei einer längeren Reaktionszeit der Te-Gehalt in den Nanokristallen sich wieder erhöht (Probe rb12).

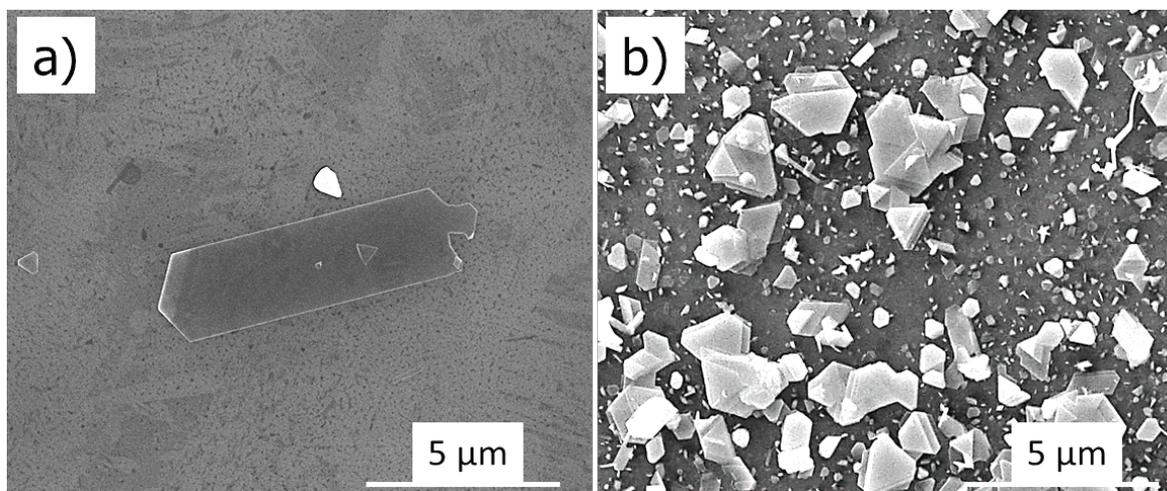


Abbildung 5.20.: REM-Aufnahmen von a) isoliert abgeschiedener Bi_2Te_2Se -Nanokristall und b) Agglomeration von Nanokristallen.

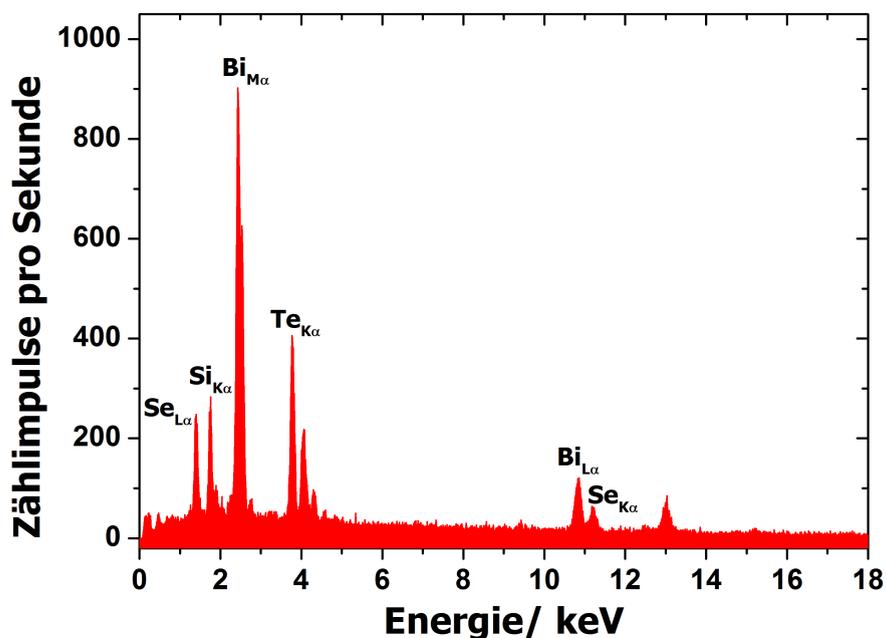


Abbildung 5.21.: EDX-Spektrum von Bi_2Te_2Se -Nanokristallen.

Tabelle 5.3.: Zersetzungssublimation von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$; Zusammensetzung von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen bei unterschiedlicher Reaktionszeit und für verschiedene Temperaturen.

Probe	$T/^\circ\text{C}$ (Ofen)	$T_2/^\circ\text{C}$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$)	$T_1/^\circ\text{C}$ (Si/SiO_2)	t/h	EDX(Bi:Te:Se)
rb22	600	530–524	379–355	2	40(1):40(1):20(1)
rb36	600	527–524	370–346	12	40(3):40(2):20(2)
rb38	600	526–524	365–340	16	40(1):40(1):20(1)
rb24	600	530–524	379–354	24	38(1):41(1):21(1)
rb11	600	477–466	267–250	8	49(3):22(1):29(3)
rb12	600	477–471	267–250	12	42(2):32(2):26(1)
rb16	650	565–561	419–391	8	42(1):34(1):24(1)
rb17	650	565–561	419–391	12	41(1):35(2):24(2)

Bemerkung: T_2 , T_1 ergeben sich aus dem gemessenen Temperaturprofil; $\Delta T \approx 150$ K.

Bei höheren Temperaturen (T_2 ca. 563 °C) wurde ebenfalls ein verringerter Te-Anteil und ein erhöhter Bi- und Se-Anteil beobachtet. Neben dem genannten Einfluss des höheren Partialdrucks von BiSe gegenüber BiTe und Te_2 ist zu beachten, dass bei 549 °C die ternäre Phase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ in die binären Randphasen zerfällt. Dadurch ist der Gasphasentransport nun über die Zersetzungssublimationen des Bi_2Se_3 und des Bi_2Te_3 zu beschreiben. In diesem Fall ist zusätzlich die Gasspezies Se_2 transportwirksam, wodurch die Zersetzungssublimation von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ durch die Gasteilchen BiSe und Se_2 dominiert wird. Die Gasspezies Te_2 ist vor aber auch nach der Zersetzung als transportwirksame Spezies vorhanden, jedoch überwiegen die Gasteilchen BiSe und Se_2 in der Gasphase, was zum erhöhten Se-Anteil bzw. verringertem Te-Anteil in den abgeschiedenen Kristallen führt.

Weitere Untersuchungen mittels ICP-OES und XRD (Abbildung 5.22) bestätigten die Elementverhältnisse von 2:2:1 sowie das Vorhandensein von Kristallen des $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Im Diffraktogramm sind Unterschiede zwischen den gemessenen Intensitäten und den Intensitäten der Referenz zu erkennen. Die gemessenen $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristalle wurden durch Behandlung im Ultraschallbad vom Substrat abgelöst und konnten nicht in Pulverform überführt werden. Im Gegensatz dazu wurde in der Referenz eine pulverförmige Probe vermessen, wodurch sich, aufgrund des planarem Habitus der Nanokristalle, Vorzugsorientierungen und damit unterschiedliche Intensitäten ergeben.

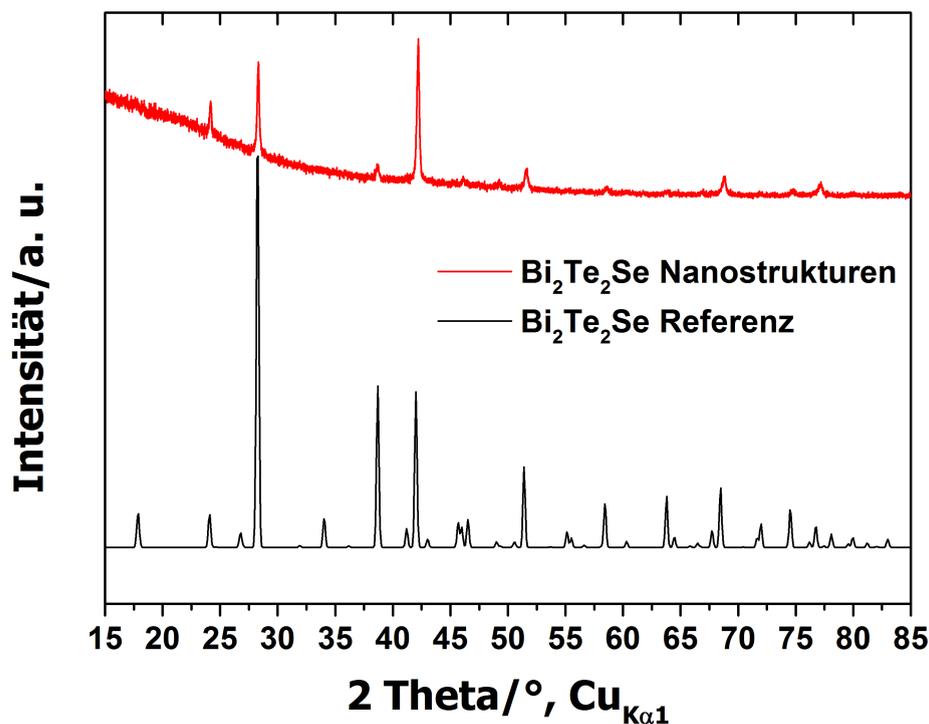


Abbildung 5.22.: Gemessenes Röntgendiffraktogramm von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen im Vergleich mit der Referenz [44].

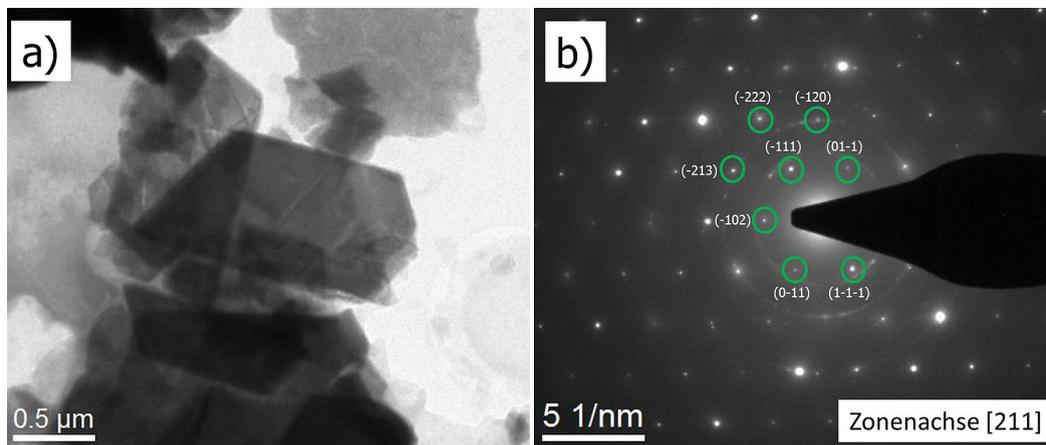


Abbildung 5.23.: Ergebnisse der TEM-Untersuchung von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallen a) TEM-Hellfeldaufnahme, b) Beugungsdiagramm mit indizierten Reflexen (grüne Kreise).

Die erhaltenen $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristalle wurden im TEM durch Elektronenbeugung untersucht (Abbildung 5.23). In der Hellfeldaufnahme sind deutlich hexagonal geformte Nanoplättchen zu erkennen. Das an der Zonenachse [211] aufgenommene Beugungsbild wurde mit den Kristallstrukturdaten [129] für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ unter Beachtung der Reflexionsbedingungen [145] berechnet (Raumgruppe: $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $a = 4,28 \text{ \AA}$, $c = 29,9 \text{ \AA}$). Hierbei wurde Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Reflexen festgestellt, was die

einkristalline Natur der erhaltenen Nanoplättchen bestätigt. Durch die Elektronenbeugung wurde eine leichte Verzerrung des Gitters festgestellt, die auf eine geringfügige Abweichung von der Stöchiometrie hindeutet.

Wie dargestellt wurde ist die Zusammensetzung der abgeschiedenen Nanokristalle von der Reaktionstemperatur abhängig. Die optimalen Parameter betragen $T_2 = 530\text{--}525\text{ °C} \rightarrow T_1 = 360\text{--}340\text{ °C}$, $m = 1\text{--}2\text{ mg}$ und eine Reaktionszeit von 12 h. Auf diese Weise wird die erforderliche Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ erreicht und die erhaltenen Kristalle zeigen eine ausreichende x,y -Ausdehnung von ca. $8\text{ }\mu\text{m}$ bei Schichtdicken zwischen 24-71 nm (Abbildung 5.24) [138]. Die erhaltenen Nanokristalle erreichen dabei Abmessungen vergleichbar mit Literaturangaben. $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristalle dargestellt durch chemische Gasphasenabscheidung erreichten beispielsweise laterale Abmessungen von ca. $5\text{ }\mu\text{m}$ und Schichtdicken zwischen 8 und 30 nm [146, 147].

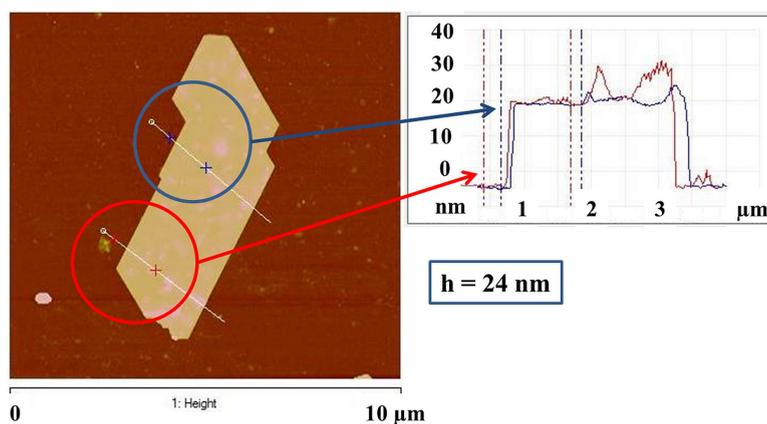


Abbildung 5.24.: AFM-Aufnahme und Höhenprofil eines $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristalls.

5.1.8. Vergleich und Zusammenfassung der Synthese von

$\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Nanokristallen

Die Wachstumsparameter der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Nanokristalle unterscheiden sich hauptsächlich anhand der Reaktionszeit (Tabelle 5.4). Aufgrund der größeren Dampfdrücke von BiSe und Se_2 -Gasteilchen gegenüber den Gasteilchen BiTe und Te_2 kann der Materialtransport für Bi_2Se_3 schneller erfolgen wodurch kürzere Reaktionszeiten möglich sind. Dennoch zeigt Bi_2Se_3 die geringsten Transportraten. Ursachen hierfür sind, dass die Modellierung mit Tragmin nur für stationäre Vorgänge durchführbar ist und die thermodynamischen Daten für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ einer Abschätzung zugrunde liegen.

Tabelle 5.4.: Vergleich der Reaktionsparameter bei der Zersetzungssublimationen von $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$.

Mechanismus	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_1/^\circ\text{C}$	t/h	$\dot{n}_{\text{ber.}}/\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{BiSe}(\text{g}) + 1/2\text{Se}_2(\text{g})$ [25, 50]	565–555	420–370	4	0,01
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BiSe}(\text{g}) + \text{BiTe}(\text{g}) + 1/2\text{Te}_2(\text{g})$	530–520	360–340	12	0,06
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{BiTe}(\text{g}) + 1/2\text{Te}_2(\text{g})$ [50]	560–555	398–386	36	0,20

Aufbauend auf thermodynamischen Berechnungen wurden Versuchsparameter für die Nanokristallsynthese von Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ abgeleitet und Versuche unter verschiedenen Temperaturen sowie zur Zeit- und Massevariation durchgeführt. Anhand dieser Versuche wurde festgestellt, dass kurze Reaktionszeiten kleine Nanokristalle und lange Reaktionszeiten größere Strukturen begünstigen. Im Weiteren wurde festgestellt, dass die Reaktionstemperaturen einerseits hoch genug gewählt werden müssen, um einen Übergang der Teilchen in die Gasphase zu gewährleisten aber andererseits niedrig genug, um hohe Transportraten und zu starkes Kristallwachstum zu vermeiden. Im Fall von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ zeigte die Wahl der Reaktionstemperatur zusätzlichen Einfluss auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Kristalle, aufgrund unterschiedlicher Partialdrücke der Gasspezies. Die Parameter für ein optimales Wachstum von Nanokristallen wurden zu $T_2 = 561\text{--}557\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 398\text{--}386\text{ }^\circ\text{C}$ für Bi_2Te_3 sowie $T_2 = 530\text{--}525\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 360\text{--}340\text{ }^\circ\text{C}$ für $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ($m = 1\text{--}2\text{ mg}$, $t = 18$ bzw. 12 h) ermittelt.

Für Bi_2Se_3 konnte anhand statistischer Untersuchungen von mehreren Proben gezeigt werden, dass die Schichthöhen von Nanobändern im häufigsten Fall im Bereich von 10–20 nm sowie größer 40 nm liegen 5.13. Die beobachteten Schichtdicken der hier synthetisierten $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Nanokristalle zeigten Werte vergleichbar mit Bi_2Se_3 -Nanokristallen. Eine umfangreiche statistische Erfassung der Schichthöhen konnte zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit nicht abgeschlossen werden.

5.2. Gasphasentransport im System $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$

5.2.1. Darstellung und Charakterisierung von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Pulverproben

Die Synthese von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Pulverproben erfolgte durch Festkörperreaktion aus den Elementen Bi, Sb und Se. Als Reaktionsprodukte wurden silbergraue Sinterkörper erhalten. Zudem wurde teilweise eine Kristallisation sowie silberne und dunkle Abscheidungen an der Ampullenwand beobachtet. Durch das Auftreten der Abscheidungen ist von einem Abdampfen der Ausgangsstoffe während der Reaktion auszugehen. Die erhaltenen Materialien wurden im Folgenden durch XRD, ICP-OES und TA untersucht.

Aus den ermittelten Elementgehalten (Tabelle 5.5) ist zu erkennen, dass die Pulverprobe $x_{\text{Theo}}(\text{Sb}) = 0,30$ einen Gehalt von $x_{\text{ICP-OES}}(\text{Sb}) = 0,25$ aufweist und damit im Zweiphasengebiet $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ (16.2–52.5 mol% Sb_2Se_3) liegt, was anhand der Anwesenheit von Reflexen von Sb_2Se_3 im Diffraktogramm bestätigt wurde (Abbildung 5.25). Im Weiteren wurde zusätzlich an der Probe $x_{\text{Theo}}(\text{Sb}) = 0,15$ die Anwesenheit von Sb_2Se_3 beobachtet, während die Probe $x_{\text{Theo}}(\text{Sb}) = 0,2$ im Diffraktogramm keine Hinweise auf Sb_2Se_3 zeigte. Weitere kristallographische Phasen konnten nicht vorgefunden werden. Die ermittelten Sb-Gehalte aus der ICP-OES ($x_{\text{ICP-OES}}$) weichen von den erwarteten Werten (x_{theo}), aufgrund von möglichen Nebenreaktionen, wie Abdampfen der Ausgangsstoffe oder Reaktionen mit der Quarzglasampulle, ab.

Die aufgenommenen Diffraktogramme wurden anschließend mittels der Rietveldmethode analysiert (Tabelle 5.5). Als Strukturmodelle für die Verfeinerung wurden Kristallstrukturdaten von Bi_2Se_3 [148] und Sb_2Se_3 [67] verwendet. Zur Berücksichtigung des Austausch von Bismut durch Antimon wurden Sb-Atome auf Bismutpositionen (6c) gesetzt. Im Weiteren können Dotandenatome sich zwischen den *quintuple layer* (Abbildung 2.5) einlagern [56]. Unter der Annahme, dass Antimon in diese van der Waals-Lücke einlagert, wurden bei starker Ausdehnung der *c*-Achse zusätzlich Sb-Atome auf die oktaedrisch koordinierte 3b-Position (Raumgruppe $R\bar{3}m$; 0, 0, 1/2) gesetzt. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung zeigten, dass mit zunehmendem Sb-Gehalt sich der Gitterparameter *a* von 4,1402(3) auf bis zu 4,1173(4) Å verringerte, während für den Gitterparameter *c* nur geringfügige Änderungen beobachtet wurden. Antimon besetzte an dieser Stelle hauptsächlich Bismutplätze, was aufgrund der Unterschiede der Ionenradien ($r(\text{Bi}^{3+}) = 0,96$ Å, $r(\text{Sb}^{3+}) = 0,76$ Å [42]) in kleinere Gitterparameter *a* resultierte. Hingegen änderte sich der Gitterparameter *c* bis zu einem Gehalt von $x_{\text{Theo}} = 0,075$ nicht und zeigte ab einem Sb-Gehalt von $x_{\text{Theo}} = 0,1$ eine geringfügige Abnahme. Bei Gehalten von $x = 0,18$ wurde in der Literatur [57] Einlagerung von orthorhom-

bischem Sb_2Se_3 in das rhomboedrische Bi_2Se_3 -Gitter beobachtet. Daher konnte der Anstieg des Gitterparameters c ab einem Gehalt von $x_{\text{Theo}} = 0,20$ auf eine verstärkte Einlagerung von Sb_2Se_3 in die van der Waals-Lücke zurückgeführt werden und steht aber auch mit dem Symmetrieabstieg bei Erhöhung des Sb-Gehalts in Zusammenhang. Aufgrund der Änderung der Gitterkonstante a kann von einem Einbau des Antimon und damit von festen Lösungen im betrachteten Konzentrationsbereich ausgegangen werden.

Tabelle 5.5.: Ergebnisse der ICP-OES- und Rietveld-Analysen für $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Pulverproben.

$x_{\text{Theo}}(\text{Sb})$	$x_{\text{ICP-OES}}(\text{Sb})$	Phase	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	R_B
0	-	Bi_2Se_3 [148]	4,1402(3)	28,638(3)	425,13(5)	3,7
0,05	0,02	Bi_2Se_3 [148]	4,1370(3)	28,640(3)	424,50(5)	6,8
0,075	$0,04 \pm 0,01$	Bi_2Se_3 [148]	4,1340(3)	28,637(3)	423,84(6)	4,1
0,10	$0,07 \pm 0,01$	Bi_2Se_3 [148]	4,1271(2)	28,614(2)	422,09(5)	3,9
0,125	$0,10 \pm 0,01$	Bi_2Se_3 [148]	4,1225(4)	28,597(4)	420,89(4)	4,7
0,15	$0,14 \pm 0,01$	Bi_2Se_3 [148]	4,1192(3)	28,618(3)	420,54(7)	3,4
0,20	$0,14 \pm 0,01$	Bi_2Se_3 [148]	4,1261(2)	28,676(2)	422,81(4)	3,7
0,30	$0,25 \pm 0,1$	Bi_2Se_3 [148]	4,1173(4)	28,714(4)	421,55(8)	3,9

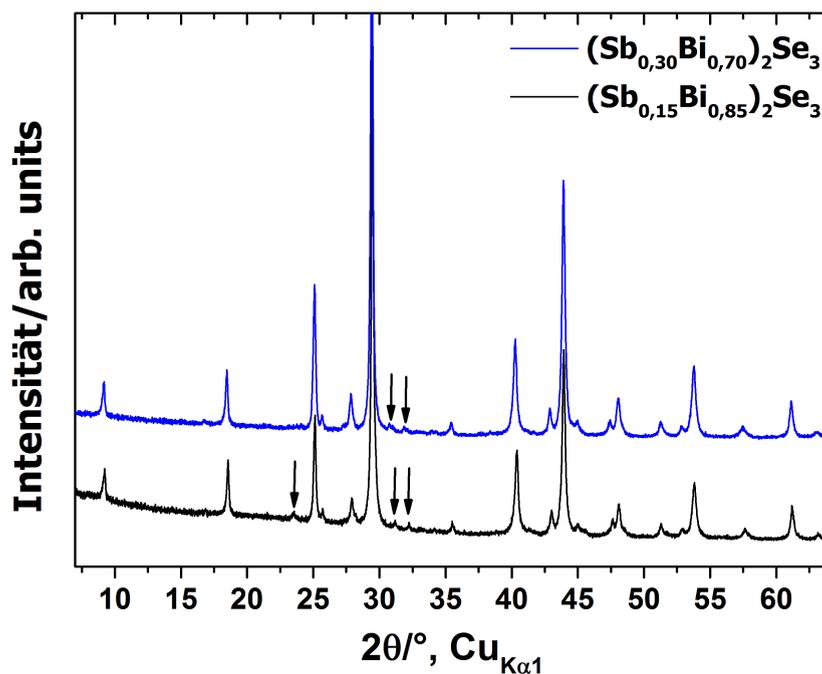


Abbildung 5.25.: Röntgenbeugungsdiagramm der $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,15$ und $0,30$). Die schwarzen Pfeile weisen auf Reflexe von Sb_2Se_3 hin.

Die angesetzten Pulverproben wurden teilweise mit der thermischen Analyse untersucht (Abbildung 5.26, Tabelle 5.6). Die untersuchten Proben zeigten endotherme Signale bei 675, 671 und 669 °C, die der Soliduslinie im Phasendiagramm zugeordnet werden konnten. Im Tiegel wurden Rückstände einer Schmelze beobachtet. Im Weiteren fand bei ca. 740 °C eine Oxidation statt. Da zudem ab ca. 642–649 °C ein beginnender Masseverlust beobachtet wurde, ist von einem Schmelzen unter Zersetzung der Substanzen auszugehen.

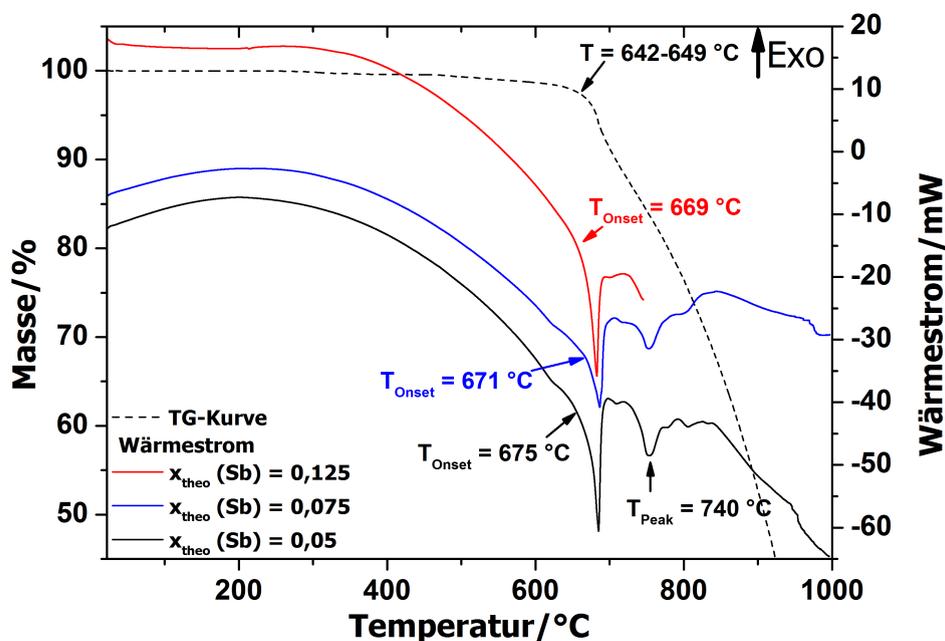


Abbildung 5.26.: Thermogramme von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Pulverproben mit Darstellung der TG- und Wärmestromkurven, Heizrate 6 K/min, Temperaturbereich RT-705 °C bzw. RT-1000 °C, Stickstoffstrom 100 mL/min.

Tabelle 5.6.: Ergebnisse der DSC-Untersuchung der $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Pulverproben.

$x_{\text{Theo}}(\text{Sb})$	$T/^\circ\text{C}$ (DSC)	$T/^\circ\text{C}$ (Lit. [65])	Beobachtung
0,05	675	679	Zersetzung, Schmelzen, Oxidation
0,075	671	677	Zersetzung, Schmelzen, Oxidation
0,125	669	671	Zersetzung, Schmelzen

5.2.2. Thermodynamische Modellierung des Gasphasentransports von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$

Für die Modellierung wurden die thermodynamischen Daten der kondensierten Phasen I_2 , BiI_3 , BiSe , Bi_2Se_3 , Bi , Se , Sb , Sb_2Se_3 , und der gasförmigen Spezies I_2 , I , BiI , BiI_3 , Bi , Bi_2 ,

BiSe, Se_y (1 ≤ y ≤ 8), SbSe, Sb, Sb₂, Sb₄, SbI, SbI₃ (vgl. Tabelle A.1) verwendet. Zudem war es erforderlich, thermodynamische Daten für Verbindungen im Bi₂Se₃ Gebiet und im Zweiphasengebiet Bi₂Se₃-Sb₂Se₃ zu ermitteln. Im Bi₂Se₃-Gebiet (< 16,2 mol% Sb₂Se₃) liegt vollständige Mischbarkeit vor und ideale Mischkristalle ($\Delta_M S^\circ > 0$; $\Delta_M H^\circ = 0$) [149] konnten für die modellierten Verbindungen (Bi_{1-x}Sb_x)₂Se₃ (x = 0,05, 0,1, 0,15) angenommen werden. Für eine Verbindung im Zweiphasengebiet Bi₂Se₃-Sb₂Se₃ musste ein zusätzlicher enthalpischer Beitrag berücksichtigt werden. Hierfür wurde angenommen, dass Verbindungsbildung erfolgt und damit der Wert für die Mischungsenthalpie ein negatives Vorzeichen erhält [149]. Für eine Verbindung Sb₂Se₃ 20 mol% im Zweiphasengebiet 16,2-52 mol% Sb₂Se₃ wurde auf Grundlage von Bi₂O₂(Te_xSe_{1-x})-Mischkristallen ($\Omega = 4,1$ kcal/mol [37] (ca. 17,2 KJ/mol)) der Wert des Wechselwirkungsparameters Ω zu -25 KJ/mol durch Iteration ermittelt und der Beitrag der Mischungsentropie vernachlässigt ($\Delta_M S^\circ = 0$). Die Berechnung erfolgte über die Gleichungen 3.18–3.23. Die berechneten thermodynamischen Daten sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Die berechnete Gasphasenzusammensetzung von (Sb_xBi_{1-x})₂Se₃ ist durch die Partialdrücke der gebildeten Gasspezies im Temperaturbereich 500-900 °C in Abbildung 5.27 dargestellt. Daraus geht hervor, dass Antimon hauptsächlich über die Gasteilchen SbI und SbSe migriert (10⁻⁵ atm 780 bzw. 800 °C). Weitere Gasteilchen des Antimons haben für den Transport keine Bedeutung. Aufgrund der Zersetzung des Antimontriiodid gemäß Gleichung 5.6 und 5.7 zeigt diese Spezies über den gesamten betrachteten Temperaturbereich, wie auch die Gasspezies Sb₂, Sb oder Sb₄, keine Transportrelevanz [69, 100]:



Die Gasspezies BiI₃ und Se₂ reichern sich stark in der Gasphase an, während die Gasteilchen BiI und BiSe erst bei ca. 600 bzw. 620 °C Partialdrücke im transportrelevanten Bereich von größer 10⁻⁵ atm aufweisen. Zudem ist das Gleichgewicht für die Zersetzung des Transportmittels zu beachten:



Im Weiteren zeigte die Berechnung der Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichte (Tabelle 5.7), dass für die Mischkristalle 5-15 mol% Sb₂Se₃ ein Bodenkörper Sb₂Se₃ 5 mol% + Sb₂Se₃ 20 mol% berechnet wird, während der berechnete Bodenkörper der Verbindung im

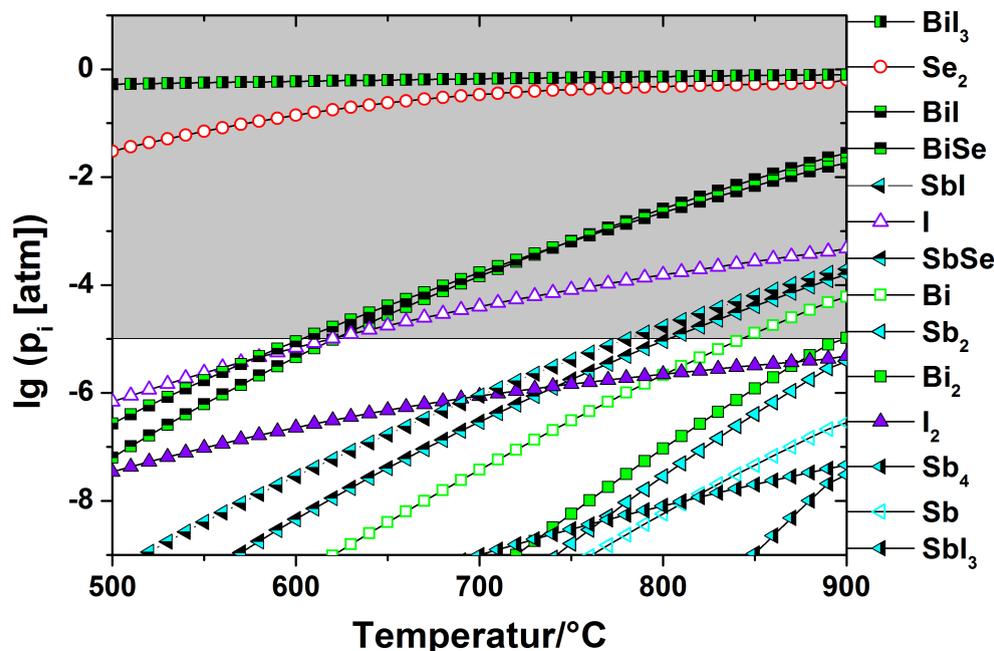


Abbildung 5.27.: Gasphasentransport von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ mit I_2 ; Gasphasenzusammensetzung im Auflösungsraum T_2 dargestellt durch den Partialdruck p_i im Temperaturbereich 500-900 °C. Die Gasspezies Se , $\text{Se}_3\text{-Se}_8$, N_2 sind in der Grafik nicht dargestellt; $n(\text{Sb}) = 1$ mmol, $n(\text{Bi}) = 19$ mmol, $n(\text{Se}) = 30$ mmol, $n(\text{I}) = 0,5$ mmol, Bezugsgröße $\text{N}_2 = 1 \cdot 10^{-6}$ mmol, $V = 20$ mL.

Zweiphasengebiet sich aus $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ 20 mol% zusammensetzt. Hierbei ist zu erkennen, dass sich das Existenzgebiet des Bodenkörpers Sb_2Se_3 20 mol% vergrößert. Für diese Phase wurden zusätzliche Wechselwirkungen angenommen, wodurch ein negativer enthalpischer Beitrag zur freien Enthalpie resultiert und die Stabilität dieser Phase vergrößert wird. Demgegenüber wird das Existenzgebiet für die Mischkristalle entsprechend verringert, da der Energiegewinn nur über einen entropischen Beitrag ermöglicht wird.

Tabelle 5.7.: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen.

mol% Sb_2Se_3	berechneter Bodenkörper
5	Sb_2Se_3 5 mol% + Sb_2Se_3 20 mol%
10	Sb_2Se_3 5 mol% + Sb_2Se_3 20 mol%
15	Sb_2Se_3 5 mol% + Sb_2Se_3 20 mol%
20	$\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ 20 mol%

Aus der berechneten Gasphasenlöslichkeit (Abbildung 5.28) ist zu erkennen, dass die Werte für $\lg \lambda$ sich für Antimon gegenüber Bismut, um einige Größenordnungen unterscheiden.

den. Bismut, Selen und Iod zeigen im gesamten betrachteten Temperaturbereich und für alle modellierten Bodenkörper stets Werte $\lg \lambda > 0$, womit eine starke Akkumulation dieser Elemente in der Gasphase zu erwarten ist. Mit steigender Temperatur nimmt jedoch die Gasphasenlöslichkeit von Antimon zu und erreicht oberhalb 740 °C Werte $\lg \lambda > 0$ womit ein chemischer Transport mit merklichen Transportraten möglich wird. Da Bismut über den ganzen Temperaturbereich hohe Gasphasenlöslichkeiten zeigt und Antimon erst oberhalb 740 °C Werte $\lg \lambda > 0$ annimmt, kann zunächst von einer inkongruenten Auflösung unterhalb 740 °C ausgegangen werden. Die Gasphasenlöslichkeit vergrößerte sich mit Erhöhung des Sb-Gehaltes im vorgelegten Bodenkörper auf Sb_2Se_3 20 mol% merklich und zeigt nun knapp unterhalb 700 °C Werte $\lg \lambda > 0$. Der erhöhte Sb-Gehalt im Ausgangsbodenkörper bewirkt damit eine stärkere Anreicherung des Sb in der Gasphase.

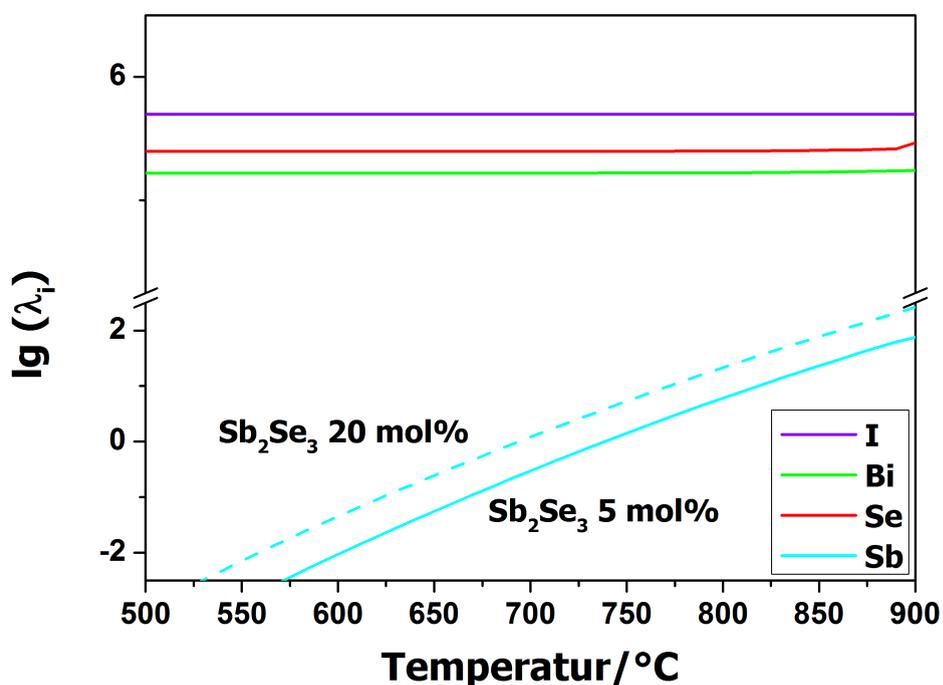


Abbildung 5.28.: Gasphasentransport von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$; berechnete Gasphasenlöslichkeit der Elemente Sb, Bi, Se und I für die Zusammensetzung des Quellenraums Sb_2Se_3 5 bzw. 20 mol%.

Die Berechnung der Transportwirksamkeit zeigte, dass BiI und BiSe als transportwirksame Spezies auftreten und BiI_3 als Transportmittel berechnet wird (Abbildung 5.29). Zudem zeigten die verschiedenen Gasteilchen des Selen und besonders Se_2 sehr hohe Transportwirksamkeiten. Der Transport des Antimon erfolgt hauptsächlich über SbI und in geringer Weise durch SbSe. Des Weiteren sind zusätzliche Gleichgewichte zu beachten, die beim chemischen Transport eine Rolle spielen. Das Gleichgewicht ist oberhalb 900 K (627 °C) spürbar [69]:

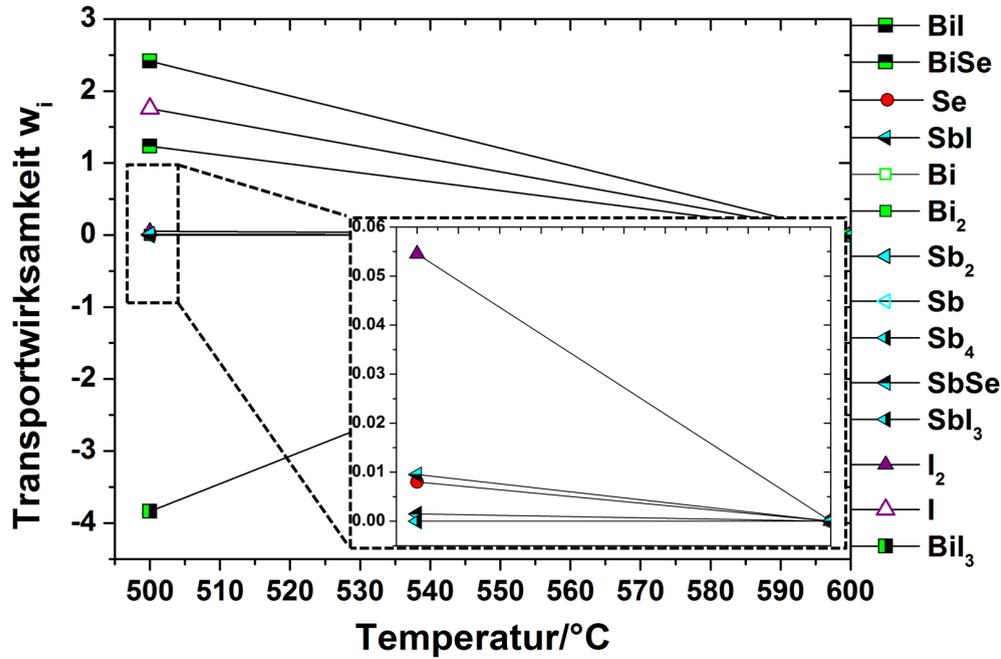
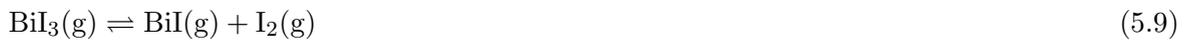
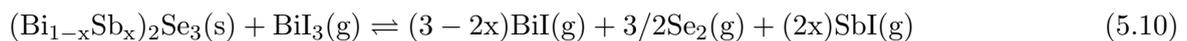


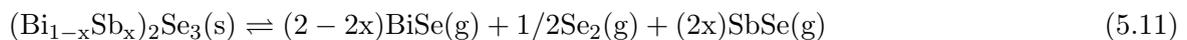
Abbildung 5.29.: Berechnete Transportwirksamkeit beim chemischen Transport von Sb-Bi-Se mit I_2 ; Sb_2Se_3 5 mol%, $\text{Se}_2\text{-Se}_8$ zeigen sehr hohe Transportwirksamkeiten und sind nicht dargestellt; $T_2 = 600 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 500 \text{ °C}$.



BiI_3 zerfällt demzufolge in BiI und I_2 . Der Partialdruck des BiI_3 verringert sich im Quellenraum (T_2), während aufgrund der geringeren Temperatur die Zersetzung im Senkenraum (T_1) geringer ausfällt. Die Partialdrücke von BiI und I_2 erhöhen sich dadurch entsprechend im Quellenraum, wodurch diese Spezies transportwirksam auftreten und BiI_3 als Transportmittel berechnet wird. Im Weiteren verringert sich die Wirksamkeit von I_2 für die Bildung des Transportmittels BiI_3 durch das homogene Gleichgewicht 5.8. Zusätzlich bilden sich verschiedene Gasspezies des Selen aus, die in diesem Fall sehr hohe Transportwirksamkeiten aufweisen. Demzufolge findet der Chemische Transport von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ mit Iod als Transportmittel über mehrere transportwirksame Spezies statt:



$$\Delta_{\text{R}}G_{1100\text{K}} = 36,9 \text{ KJ/mol}; K_{\text{p}} = 1,8 \cdot 10^{-2} (\text{für } x = 0,05)$$



$$\Delta_{\text{R}}G_{1100\text{K}} = 127,9 \text{ KJ/mol}; K_{\text{p}} = 8,5 \cdot 10^{-7} (\text{für } x = 0,05)$$

Für das Gleichgewicht 5.10 wird die optimale Transporttemperatur zu 1358 K (1085 °C) berechnet, womit der Gasphasentransport mit merklichen Transportraten im Bereich $T_2 = 1190 \rightarrow T_1 = 1090$ °C stattfinden sollte. Aus praktischen Gründen, wie beispielsweise der Dauerbeständigkeit des Transportofens sowie aufgrund der Schmelzpunkte der binären Randphasen bei 706 bzw. 590 °C [33, 68] ist der chemische Transport in diesem Temperaturregime nicht empfehlenswert. Zudem ist zu beachten, dass optimaler Transport für das Nanokristallwachstum von Bi_2Se_3 bei Auflösungstemperaturen unterhalb 600 °C erfolgt. Die Modellierung wurde daher für das Temperaturregime $T_2 = 600$ °C $\rightarrow T_1 = 500$ °C durchgeführt. Aufgrund dessen, dass für den chemischen Transport von Antimon im wesentlichen nur SbI beiträgt, konnte keine Modellierung für eine Zersetzungssublimation d. h. ohne die Hinzunahme von Iod als Transportmittel, durchgeführt werden. Auch geht aus der Berechnung hervor (Gleichung 5.11), dass eine stark positive Reaktionsenthalpie und damit eine extreme Gleichgewichtslage für die Zersetzungssublimation vorliegt. Das Gleichgewicht befindet sich stark auf der Eduktseite, wodurch sich nur eine sehr geringe Konzentration von Gasteilchen ausbilden wird. Auch für höhere Sb-Gehalte veränderte sich die Gleichgewichtslage nicht.

Der berechnete Senkenbodenkörper setzte sich stets aus Bi_2Se_3 und dem Mischkristall $\text{Sb}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{Se}_3$ (5 mol% Sb_2Se_3) zusammen, mit Transportraten von $3,0 \cdot 10^{-3}$ mg/h (Bi_2Se_3) und kleiner $1,0 \cdot 10^{-4}$ mg/h ($\text{Sb}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{Se}_3$) bei $T_1 = 500$ °C. Mit Erhöhung des Sb-Gehalts der Mischkristalle verringerte sich die Transportrate des Bi_2Se_3 auf bis zu $1,0 \cdot 10^{-3}$ mg/h, während eine leichte Erhöhung der Transportrate des $\text{Sb}_{0,1}\text{Bi}_{1,9}\text{Se}_3$ -Mischkristalls auf $1,0 \cdot 10^{-3}$ mg/h auftrat.

Die Auflösung des vorgelegten Bodenkörpers in der Quelle ist durch die flüchtigeren Bi- und Se-Gasteilchen bestimmt. Damit ist eine geringere Übersättigung an Antimon im Abscheidungsraum vorhanden, was sich in der Abscheidung von Bi_2Se_3 widerspiegelt. Weitere quantitative Aussagen können aufgrund des Datensatzes und der nicht exakt bekannten Gasphase (vgl. Kapitel 2.4) an dieser Stelle nicht getroffen werden. Dennoch konnte durch die Modellierung gezeigt werden, dass Antimon im Temperaturbereich $T_2 = 600$ °C $\rightarrow T_1 = 500$ °C über SbI transportiert wird und $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ -Mischkristalle abgeschieden werden können. Da jedoch Nanokristallwachstum unterhalb dieser Temperatur mit kleinen Transportraten und ohne den Einsatz eines Transportmittels stattfindet, war es zunächst erforderlich experimentelle Aussagen über Transportraten und Abscheideprodukte zu erhalten, um im Anschluß gezielt Sb-dotierte Bi_2Se_3 -Nanokristalle zu synthetisieren.

5.2.3. Versuche zum chemischen Transport im System $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$

Für die Versuche zum chemischen Transport wurden die bereits beschriebenen polykristallinen Tempergemenge (vgl. Tabelle 5.5 und 5.6) als Ausgangsmaterial verwendet. Um die Aussagen der Modellrechnung zu unterstützen, wurden die Transportversuche für das betrachtete Temperaturgefälle $T_2 = 600 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 500 \text{ °C}$ durchgeführt. Die bei den Transportversuchen erhaltenen $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristalle zeigten einen metallisch silbernen Glanz und kristallisierten mit hexagonal-plättchenförmigen Habitus. Die erhaltenen Kristalle wurden in einem Mörser fein gemahlen und anschließend mittels Röntgenpulverdiffraktometrie in Kombination mit der Rietveldverfeinerung sowie ICP-OES analysiert (Tabelle 5.8 und Tabelle 5.9). Die Sb-Dotierung von Bi_2Se_3 konnte durch eine insgesamt kontinuierliche Abnahme des Gitterparameters a verfolgt werden (Tabelle 5.8). Mit zunehmendem Sb-Gehalt verringerte sich der Wert des Gitterparameters auf bis zu $a = 4,1137(3) \text{ \AA}$, was auf einen Austausch von Bismut durch Antimon hinweist. Der Gitterparameter c wurde hingegen für alle Proben mit ähnlichen Werten berechnet. Hierbei erfolgte neben dem Austausch von Bismut durch Antimon zusätzlich eine Einlagerung in die van der Waals Lücke, zwischen zwei *quintuple layer*, wodurch eine Vergrößerung in z -Richtung stattfand. Für Senkenkristalle beim chemischen Transport des Bodenkörpers $x_{\text{theo}} = 0,20$ (20 mol % Sb_2Se_3) war dann wieder ein Anstieg der Gitterparameter zu beobachten. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers befindet sich im Zweiphasengebiet $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$. Dadurch besteht eine größere Wahrscheinlichkeit, dass eine Interkalation von Sb_2Se_3 in die van der Waals Lücke erfolgen kann.

Tabelle 5.8.: Chemischer Transport der Mischkristallreihe $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,05\text{-}0,20$); Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.

T_2	abgeschiedene Phase bei T_1 und berechnete Gitterparameter					
$x_{\text{theo}}(\text{Sb})$	Phase	$x_{\text{ICP-OES}}(\text{Sb})$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	R_B
0	Bi_2Se_3 [148]		4,1402(3)	28,638(3)	425,13(5)	3,7
0,05	Bi_2Se_3 [148]	$0,010 \pm 0,004$	4,1332(5)	28,611(5)	423,28(10)	3,2
0,075	Bi_2Se_3 [148]	$0,040 \pm 0,001$	4,1288(3)	28,591(3)	422,10(5)	2,9
0,10	Bi_2Se_3 [148]	$0,070 \pm 0,002$	4,1278(3)	28,607(3)	422,13(6)	2,9
0,125	Bi_2Se_3 [148]	$0,06 \pm 0,01$	4,1253(3)	28,610(3)	421,66(5)	2,9
0,15	Bi_2Se_3 [148]	$0,160 \pm 0,001$	4,1137(3)	28,617(4)	419,40(7)	3,1
0,20	Bi_2Se_3 [148]	$0,110 \pm 0,003$	4,1230(3)	28,676(3)	422,15(5)	2,5

$T_2 = 600 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 500 \text{ °C}$, m_{I_2} 3-4 mg, $t = 168 \text{ h}$

Tabelle 5.9.: Chemischer Transport der Mischkristallreihe $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,05-0,20$);
 Vergleich der Ergebnisse der chemischen Analyse.

Ausgangsbodenkörper bei T_2		Senkenbodenkörper bei T_1		
x_{theo}	ICP-OES	ICP-OES	EDX	$\dot{n}_{\text{exp.}} / \text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
0,05	$(\text{Sb}_{0,03}\text{Bi}_{0,97})_2\text{Se}_{3,01}$	$(\text{Sb}_{0,01}\text{Bi}_{0,97})_2\text{Se}_{3,03}$	$(\text{Sb}_{0,03}\text{Bi}_{0,98})_2\text{Se}_{2,99}$	0,9
0,075	$(\text{Sb}_{0,04}\text{Bi}_{0,95})_2\text{Se}_{3,02}$	$(\text{Sb}_{0,04}\text{Bi}_{0,96})_2\text{Se}_{3,03}$	$(\text{Sb}_{0,05}\text{Bi}_{0,94})_2\text{Se}_{3,04}$	0,7
0,10	$(\text{Sb}_{0,07}\text{Bi}_{0,93})_2\text{Se}_{3,00}$	$(\text{Sb}_{0,07}\text{Bi}_{0,94})_2\text{Se}_{3,00}$	$(\text{Sb}_{0,07}\text{Bi}_{0,91})_2\text{Se}_{3,05}$	0,9
0,125	$(\text{Sb}_{0,10}\text{Bi}_{0,48})_2\text{Se}_{3,85}$	$(\text{Sb}_{0,06}\text{Bi}_{0,91})_2\text{Se}_{3,06}$	$(\text{Sb}_{0,09}\text{Bi}_{0,89})_2\text{Se}_{3,04}$	0,9
0,15	$(\text{Sb}_{0,14}\text{Bi}_{0,56})_2\text{Se}_{3,61}$	$(\text{Sb}_{0,16}\text{Bi}_{0,83})_2\text{Se}_{3,04}$	$(\text{Sb}_{0,21}\text{Bi}_{0,81})_2\text{Se}_{2,98}$	0,4
0,20	$(\text{Sb}_{0,14}\text{Bi}_{0,77})_2\text{Se}_{3,18}$	$(\text{Sb}_{0,11}\text{Bi}_{0,83})_2\text{Se}_{3,15}$	$(\text{Sb}_{0,19}\text{Bi}_{0,82})_2\text{Se}_{3,01}$	0,5

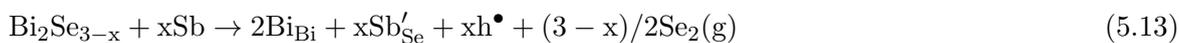
$T_2 = 600 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 500 \text{ }^\circ\text{C}, m \text{ I}_2 \text{ 3-4 mg}, t = 168 \text{ h}$

Die Auftragung der Gitterparameter in Abhängigkeit des Sb-Gehaltes zeigte, dass lineares Verhalten für den Gitterparameter a angenommen werden kann (Abbildung 5.30). Für c wurden größere Abweichungen vom linearen Verhalten beobachtet. Bereits an den Ausgangsbodenkörpern (Tabelle 5.5) wurde festgestellt, dass sich die Gitterparameter c im Vergleich zu a nur geringfügig änderten. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien erfolgte meist Austausch von Bismut durch Antimon. Teilweise schwächte das Antimon die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten was zu den Abweichungen vom linearen Verhalten für c führte.

Die Einlagerung von Antimon in die Bi_2Se_3 -Kristallstruktur erfolgt demzufolge auf unterschiedliche Weise. Bei geringen Konzentrationen des Dotanden substituiert Antimon Bismut, wodurch ladungsfreie Defekte entstehen und die Substitutionsdefekte Bi'_{Se} verringert werden:



Bei höheren Konzentrationen von Antimon entsteht ein zusätzlicher Substitutionsdefekt Sb'_{Se} :



Die Besetzung von Se-Gitterplätzen durch Antimon unterdrückt die Ausbildung der Se-Leerstellen. Durch die entstandenen Löcher werden freie Elektronen kompensiert und die Leitfähigkeit sollte sich von n-Typ zu p-Typ verändern. Der Anstieg des Gitterparameter c steht im Zusammenhang mit der Einlagerung auf Zwischengitterplätze V_{Z}^x , d. h. das Antimon lagert sich zwischen zwei *quintuple layer* ein und bewirkt die Ausbildung zusätzlicher

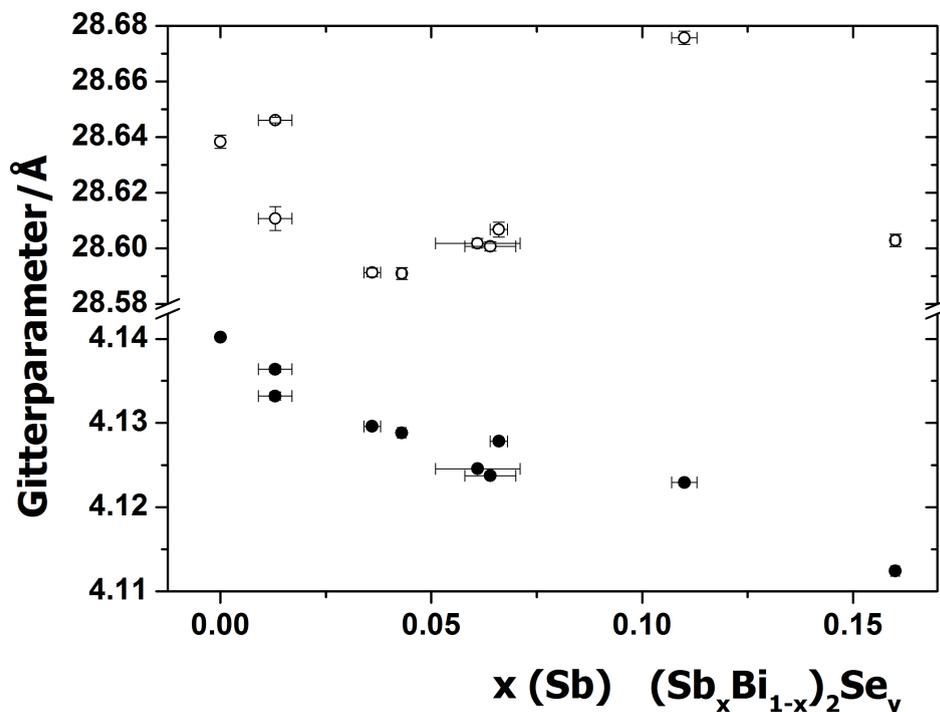


Abbildung 5.30.: Gitterparameter a (ausgefüllte Kreise) und c (Kreise) von abgeschiedenen $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen in Abhängigkeit des Sb-Gehalts.

Elektronen:



Bei diesem Einlagerungsmechanismus werden keine Defektelektronen h^\bullet ausgebildet, die die aus Se-Leerstellen vorhandenen Elektronen kompensieren können, so dass der Volumenbeitrag zur Leitfähigkeit nicht gemindert wird. Stattdessen tragen die entstandenen Elektronen in Gleichung 5.14 zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte bei und würden so die Untersuchung der Oberflächenzustände durch Quantumtransportmessungen erschweren.

Die geringen Abweichungen der berechneten Gitterparameter sowie die R_B kleiner vier wiesen zudem darauf hin, dass richtige Startmodelle gewählt und eine aussagefähige Rietveldverfeinerung für die Mischkristallreihe $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,025\text{-}0,20$) vorliegt.

Im Weiteren zeigten die Ergebnisse der chemischen Analyse, dass die Gehalte der Elemente im vorgelegten Bodenkörper und in den abgeschiedenen Kristallen sich nur geringfügig unterschieden (Tabelle 5.9). Es kann daher von einem kongruenten Gasphasentransport ausgegangen werden. Die Gehalte für Selen und teilweise für Antimon und Bismut entsprechen den Erwartungswerten und befinden sich im Fehlerbereich. Für Antimon und Bismut wurden teilweise größere Abweichungen von den erwarteten Gehalten beobachtet.

Das Diffraktogramm des Ausgangsbodenkörpers $x = 0,15$ (Abbildung 5.25) zeigte die Anwesenheit von Sb_2Se_3 , was sich auch in dem ermittelten Elementgehalt von $(\text{Sb}_{0,14}\text{Bi}_{0,56})_2\text{Se}_{3,61}$ widerspiegelt. Die abgeschiedenen Kristalle im Senkenraum zeigten eine Zusammensetzung, die der des dotierten Bi_2Se_3 entspricht. In Tabelle 5.10 sind die Gitterparameter des Quellen- und Senkenbodenkörpers im Vergleich mit dem vorgelegten Bodenkörper dargestellt. Wie daraus hervorgeht, zeigten der vorgelegte Bodenkörper und der Senkenbodenkörper relativ ähnliche Gitterparameter. Im Quellenbodenkörper ist nur für den Gitterparameter a eine Verringerung gegenüber reinem Bi_2Se_3 zu erkennen, während der Gitterparameter c stark vergrößert berechnet wurde. Hierbei könnten sich Sb_2Se_3 -Schichten in die van der Waals-Lücke des Bi_2Se_3 eingelagert und damit zu einer Ausdehnung der Einheitszelle in z -Richtung geführt haben. Das Antimon besitzt gegenüber Bismut und Selen eine geringere Gasphasenlöslichkeit, wodurch eine stärker Antimon geprägte Gasphase im Quellenraum und eine geringere Anreicherung des Antimons in der Gasphase im Senkenraum zu erwarten ist. Auf diese Weise wurde Antimon während der Kristallisation im Quellenraum in die Zwischenschicht des Bi_2Se_3 eingelagert, konnte aber auch am Transport zur Senke teilnehmen, was sich an der Abscheidung von Sb-dotierten Bi_2Se_3 Kristallen äußert. Der Gehalt an Sb_2Se_3 im Quellenbodenkörper ist jedoch sehr gering und konnte röntgenographisch nicht bestätigt werden.

Tabelle 5.10.: Chemischer Transport des Mischkristalls $(\text{Sb}_{0,15}\text{Bi}_{0,85})_2\text{Se}_3$; Ergebnis der Rietveldanalyse.

Bodenkörper	berechnete Gitterparameter			
	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	R_B
T_2 vorgelegt	4,1184(4)	28,610(4)	420,25(8)	3,7
T_2 Quelle	4,1286(1)	28,688(1)	423,48(2)	3,3
T_1 Senke	4,1124(2)	28,603(3)	418,92(4)	2,3

$T_2 = 600 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 500 \text{ °C}, m \text{ I}_2 \approx 3\text{-}4 \text{ mg}$

Die experimentellen Transportraten (Tabelle 5.9) zeigten für die gering dotierten Proben ähnliche Transportraten im Bereich von 0,7-0,9 mg/h. Ab höheren Sb-Gehalten wird eine um die Hälfte verringerte Transportrate von ca. 0,4 mg/h für den Senkenbodenkörper beobachtet. Dieses Verhalten konnte ebenfalls in der Modellierung beobachtet werden, wo bei höheren Sb-Gehalten sich die Transportrate des Mischkristalls vergrößerte und entsprechend für Bi_2Se_3 verringerte. Mit zunehmendem Sb-Gehalt erhöht sich die Gasphasenlöslichkeit, was einen

höheren Gehalt an Antimon in den abgeschiedenen Kristallen ermöglicht aber auch zu einem geringeren Materialtransport führt.

Bei der Modellierung wurde stets eine Abscheidung von Bi_2Se_3 sowie des Mischkristalls $(\text{Sb}_{0,05}\text{Bi}_{0,95})_2\text{Se}_3$ berechnet. Experimentell wird nun beobachtet, dass kongruenter Transport und eine Abscheidung von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,025\text{-}0,20$) Mischkristallen im untersuchten Temperaturbereich $T_2 = 600\text{ °C} \rightarrow T_1 = 500\text{ °C}$ stattfindet und keine weiteren kristallinen Phasen im Senkenbodenkörper auftreten. Für den Mischkristall $(\text{Sb}_{0,05}\text{Bi}_{0,95})_2\text{Se}_3$ wurde die experimentelle Transportrate zu $9,0 \cdot 10^{-1}$ mg/h ermittelt und befindet sich damit deutlich über der zu kleiner $1 \cdot 10^{-4}$ mg/h berechneten Transportrate. Die Unterschiede zwischen Modell und Experiment resultieren hauptsächlich aus fehlenden thermodynamischen Daten für eine Vielzahl von Gasteilchen, wie Sb_2Se_n ($n = 2\text{-}4$), Sb_3Se_n ($n = 1\text{-}4$) und Sb_4Se_n ($n = 3, 4$). Dennoch konnte durch die Modellierung und die anschließenden Versuche zum chemischen Transport gezeigt werden, dass im betrachteten Temperaturbereich von $T_2 = 600\text{ °C} \rightarrow T_1 = 500\text{ °C}$ Sb-dotierte Bi_2Se_3 -Kristalle dargestellt werden können. Der chemische Transport von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen verläuft kongruent und wird durch einen Transportzusatz (Gleichung 5.10) aber auch durch eine Zersetzungssublimation (Gleichung 5.11) ermöglicht.

5.2.4. Synthese von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Nanokristallen

Die Nanokristallsynthese für reines Bi_2Se_3 erfolgt in Form einer Zerstörungssublimation ohne Transportmittel. Für die $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallreihe kann ein ähnliches Verhalten zunächst angenommen werden, so dass die Nanokristallsynthese mit analogen Parametern, wie auch für die $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ Nanokristallen erfolgte.

Nach den Transportversuchen wurde die Oberfläche des Substrats zunächst mittels Rasterelektronenmikroskopie sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, ob geeignete, isoliert vorliegende Nanokristalle (Abbildung 5.31 c,d) für weitere Untersuchungen vorhanden sind oder eher ein Schichtwachstum bzw. Agglomeration der Kristalle (Abbildung 5.31 a,b) beobachtet wird. In allen Versuchen dieser Mischkristallreihe ähnelte die Bewachung der Substratoberfläche dem Wachstum der $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ -Nanokristallen. Neben einem verstärkten Kristallwachstum auf der heißeren Substratseite (Abbildung 5.31 a,b) wurden im weiteren Verlauf die typischen $\text{Bi}_2(\text{Se},\text{Te})_3$ -Nanokristalle, wie Bänder, Flocken und Drähte, beobachtet. Die Anwesenheit von Antimon veränderte zunächst nicht die Morphologie der Nanokristalle.

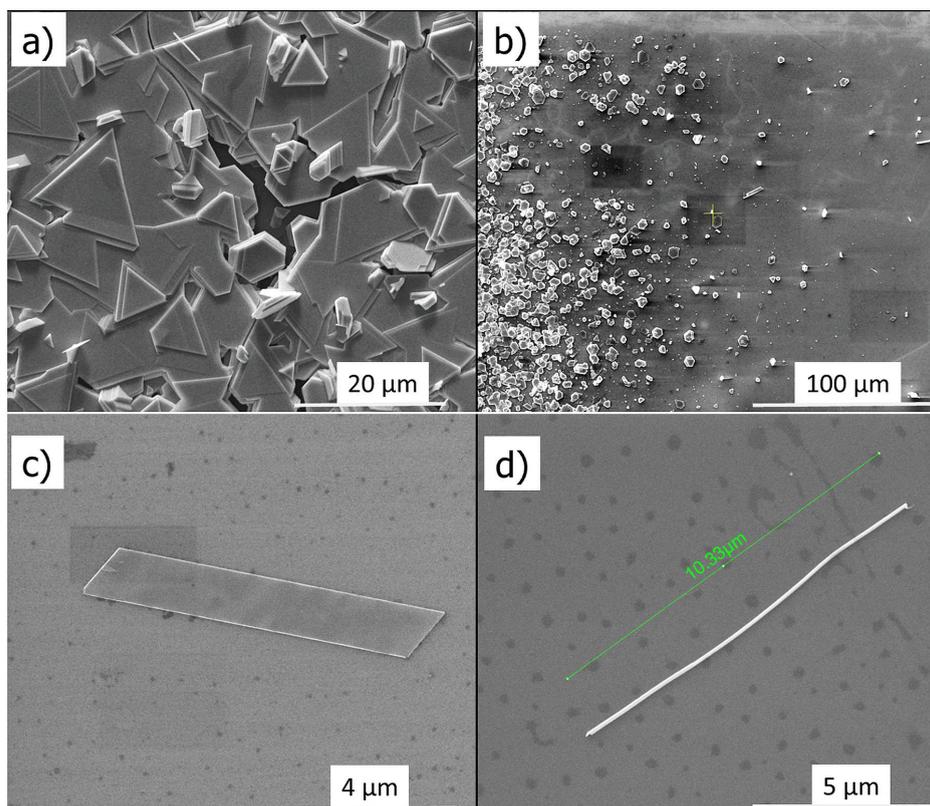


Abbildung 5.31.: REM-Aufnahmen des Nanokristallwachstums von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen auf Si/SiO₂-Substraten.

Die Schichtdicken ausgewählter Nanokristalle wurden mittels AFM ermittelt (Abbildung 5.32). Die Strukturen erreichten Schichtdicken im Bereich von ca. 14–111 nm und zeigten damit ähnliche Abmessungen wie im undotierten Bi₂Se₃ [25]. Im hier untersuchten Konzentrationsbereich beeinflusst die Anwesenheit von Antimon damit nicht die Schichthöhe der Nanokristalle.

Im EDX-Spektrum (Abbildung 5.33) ist neben den Peaks von Bismut und Selen, zusätzlich der Peak für Sb_Lα bei ca. 3,6 keV zu beobachten. Die EDX-Messungen wurden an verschiedenen Stellen der Probe mit mindestens drei Messpunkten durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse der Elementanalyse sind in Tabelle 5.11 dargestellt. Wie zu erkennen ist, wird mittels EDX Antimon in den abgeschiedenen Kristallen mit einem Gehalt von $x = 0,04$ – $0,22$ bestimmt. Es ist zusätzlich erkennbar, dass mit zunehmendem Gehalt an Antimon im vorgelegtem Bodenkörper, der Gehalt an Antimon in den Senkenkristallen ansteigt und für Bismut entsprechend abnimmt, was auf einen Austausch des Bismut durch Antimon hinweist. Der statistische Fehler für Antimon und Bismut liegt im Bereich von 1-4 % sowie 2-5 % für Selen. Aufgrund dieses relativ geringen statistischen Fehlers kann von einer homogenen Elementverteilung der $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristalle auf dem Substrat ausgegangen

werden.

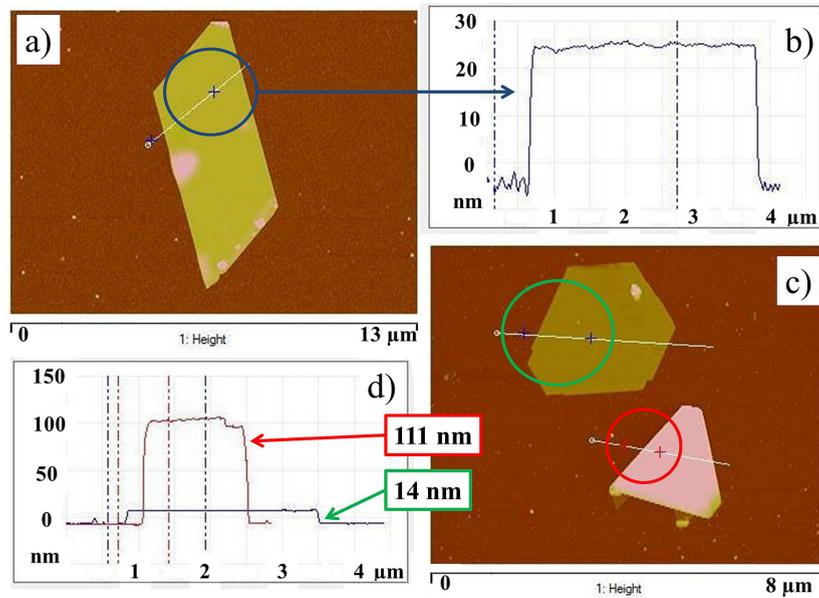


Abbildung 5.32.: AFM-Aufnahmen (a, c) und Höhenprofile (b, d) von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen auf Si/SiO_2 -Substraten.

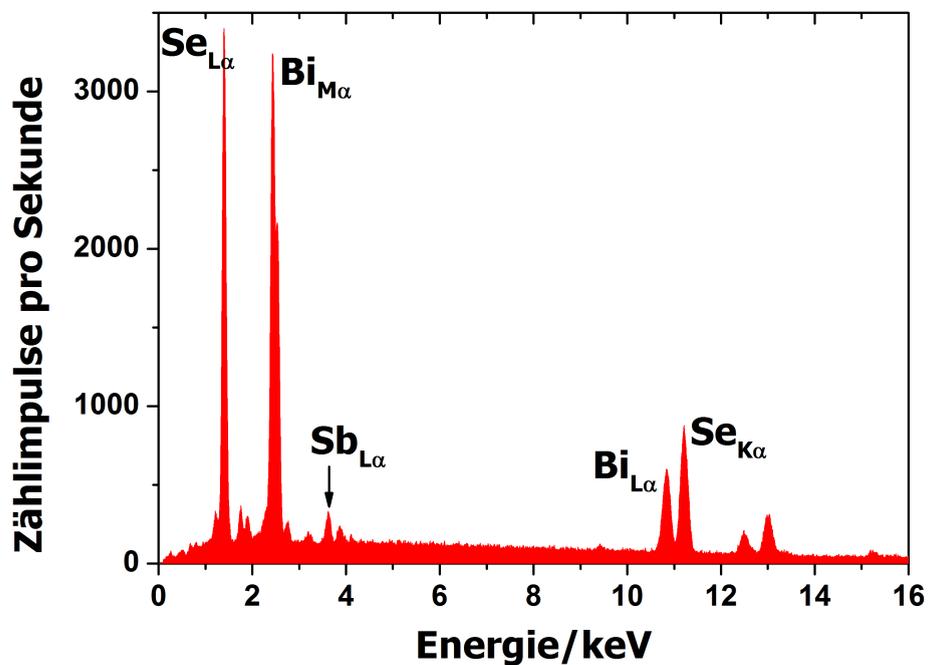


Abbildung 5.33.: EDX-Spektrum von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen auf Si/SiO_2 -Substraten.

Tabelle 5.11.: Ergebnisse der Zersetzungssublimation der Mischkristallreihe $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ ($x = 0,05-0,30$).

Ausgangsbodenkörper bei T_2		Nanokristalle bei T_1 (Substrat)
x_{theo}	ICP-OES	Zusammensetzung (EDX)
0,05	$(\text{Sb}_{0,03}\text{Bi}_{0,97})_2\text{Se}_{3,01}$	$(\text{Sb}_{0,04}\text{Bi}_{0,98})_2\text{Se}_{2,98}$ $x(\text{Sb}) = 0,04 \pm 0,01$
0,075	$(\text{Sb}_{0,04}\text{Bi}_{0,95})_2\text{Se}_{3,02}$	$(\text{Sb}_{0,04}\text{Bi}_{0,96})_2\text{Se}_{3,02}$ $x(\text{Sb}) = 0,04 \pm 0,01$
0,10	$(\text{Sb}_{0,07}\text{Bi}_{0,93})_2\text{Se}_{3,00}$	$(\text{Sb}_{0,05}\text{Bi}_{0,96})_2\text{Se}_{2,98}$ $x(\text{Sb}) = 0,05 \pm 0,01$
0,125	$(\text{Sb}_{0,10}\text{Bi}_{0,48})_2\text{Se}_{3,85}$	$(\text{Sb}_{0,08}\text{Bi}_{0,92})_2\text{Se}_{3,0}$ $x(\text{Sb}) = 0,08 \pm 0,01$
0,15	$(\text{Sb}_{0,14}\text{Bi}_{0,56})_2\text{Se}_{3,61}$	$(\text{Sb}_{0,12}\text{Bi}_{0,87})_2\text{Se}_{3,02}$ $x(\text{Sb}) = 0,12 \pm 0,02$
0,20	$(\text{Sb}_{0,14}\text{Bi}_{0,77})_2\text{Se}_{3,18}$	$(\text{Sb}_{0,10}\text{Bi}_{0,91})_2\text{Se}_{2,98}$ $x(\text{Sb}) = 0,10 \pm 0,02$
0,30	$(\text{Sb}_{0,25}\text{Bi}_{0,67})_2\text{Se}_{3,16}$	$(\text{Sb}_{0,22}\text{Bi}_{0,80})_2\text{Se}_{2,96}$ $x(\text{Sb}) = 0,22 \pm 0,04$

$T_{\text{Ofen}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_2 = 559 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 410-391 \text{ }^\circ\text{C}$, $m \approx 1-2 \text{ mg}$, $t = 4 \text{ h}$

T_2 , T_1 ergeben sich aus dem gemessenen Temperaturprofil

Zudem wird beobachtet, dass sich der Elementgehalt $x(\text{Sb})$ zwischen vorgelegtem Material und abgeschiedenen Nanokristallen unterscheidet. Neben dem Fehler der Elementbestimmung ist zu beachten, dass bei der Zersetzungssublimation kein Transportmittel vorhanden ist. Der Transport erfolgt dann über das Gleichgewicht 5.11, in welcher als transportwirksame Spezies SbSe auftritt. Gemäß dem Mechanismus ist bei den gewählten Synthesebedingungen von $T_2 = 559 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ das Gleichgewicht stark auf der Seite des vorgelegten Bodenkörpers. Daher wird bei der Zersetzungssublimation der $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristalle weniger Antimon durch die Gasphase migrieren, als bei Verwendung eines Transportmittels.

Zur Untersuchung von Veränderungen in der Kristallstruktur der $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristalle wurde die Ramanspektroskopie verwendet. In Abbildung 5.34 sowie in Tabelle 5.12 ist das Ramanspektrum bzw. die Wellenzahlen ausgewählter $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Nanoschichten dargestellt. Im Spektrum ist für nahezu alle untersuchten Proben die Anwesenheit der Bi_2Se_3 -Ramanbanden zu erkennen. Sb_2Se_3 -Ramanbanden wurden bis auf die Bande bei 150 cm^{-1} in der gering dotierten Probe $x = 0,05$ nicht beobachtet. Im Weiteren konnten nur an den A_{1g} -Banden geringe Verschiebungen festgestellt werden, während für die E_g -Moden diese Veränderung zu gering und im Bereich des Fehlers von $1-2 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Zusätzlich zeigen die E_g -Banden an den untersuchten Proben ähnliche Intensitäten, wodurch demzufolge keine Änderung des Bindungswinkels zwischen Bi und Se1 auftritt. Die A_{1g}^1 -Schwingung beschreibt die Vibration der Bindung zwischen Bi/Se1 und Se2, während die A_{1g}^2 -Bande auf Änderung der Bindungsabstände zwischen Bi und Se1 hindeutet. Durch den Kationenaustausch zwi-

schon Bismut und Antimon verändert sich, aufgrund der geringeren Masse des Antimon, die Frequenz der Schwingung zu höheren Wellenzahlen.

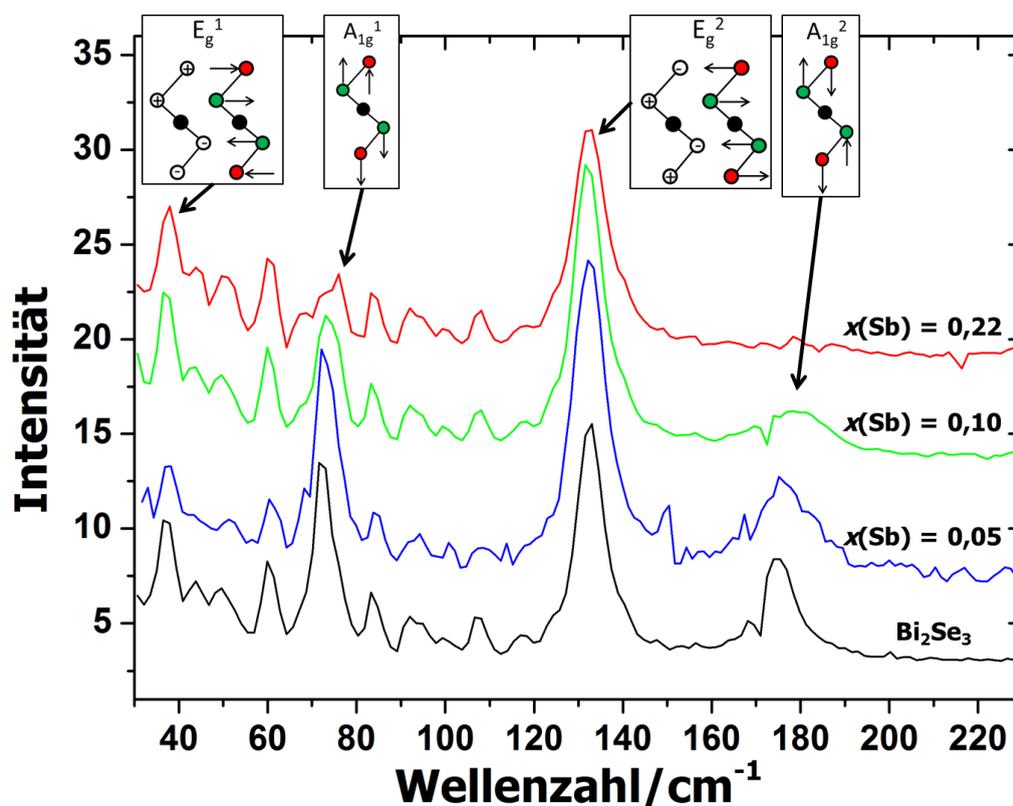


Abbildung 5.34.: Ramanspektren von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Nanokristallen mit unterschiedlichem Dotierungsgrad.

Tabelle 5.12.: Wellenzahlen der Ramanmoden von $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ -Nanokristallen.

x	Wellenzahl der Ramanmoden / cm^{-1}			
	E_g^1	A_{1g}^1	E_g^2	A_{1g}^2
0	36,5	71,6	131,5	174,0
0,05	36,9	72,1	132,1	175,2
0,10	36,5	73,1	131,5	178,3
0,22	38,0	76,0	133,0	-

Mit zunehmendem Sb-Gehalt wird die Intensität der A_{1g} -Schwingungen geringer und ist bei $x = 0,22$ nur noch schwer zu beobachten. Gemäß der Literatur [57] ist für $\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ -Nanokristalle bereits ab einem Gehalt $x = 0,20$ bei 155 cm^{-1} eine schwache Ramanbande zu erwarten, die auf die Sb-Sb-Bindung in Sb_2Se_3 hinweist. Zusätzlich ist beobachtet worden, dass ab einem Dotierungsgrad von $x = 0,36$, eine neue Ramanbande bei 190 cm^{-1} auftritt, die

auf Sb-Se-Bindungsvibrationen im Sb_2Se_3 -Kristallgitter zurückzuführen ist. Da beide Verbindungen unterschiedliche Kristallstrukturen zeigen, ist es möglich, dass bei ausreichender Konzentration der orthorhombischen Phase Sb_2Se_3 im Bi_2Se_3 -Wirtsgitter, Sb-Se- und Sb-Sb-Bindungen beobachtet werden. Im Fall der gering dotierten Probe könnte ein Einbau von Sb_2Se_3 , aufgrund der Schwingung bei 155 cm^{-1} , erfolgt sein. Die nicht vorhandenen Banden bei 190 cm^{-1} weisen jedoch daraufhin, dass in höher dotierten Nanokristallen kein orthorhombisches Sb_2Se_3 vorliegt. Die A_{1g}^2 -Bande ist Indikator für die Variation der Konzentration [150]. Da diese Bande eine Frequenzverschiebung zeigt bzw. für höhere Sb-Konzentrationen verschwindet, ist anzunehmen, dass ein Austausch des Bismut durch Antimon erfolgte.

5.3. Gasphasentransport im System Mn-Bi-Se

5.3.1. Darstellung und Charakterisierung von Mn-Bi-Se-Pulverproben

Versuche zur Mn-Dotierung von Bi_2Se_3 über den chemischen Transport mit Bodenkörpern MnBi_2Se_4 sowie $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (25:75 mol%) im Temperaturgradienten $\Delta T \approx 60$ K zeigten eine Abscheidung von Bi_2Se_3 und in geringer Weise von MnBi_2Se_4 im Senkenraum. Dabei konnte jedoch eine Dotierung von Bi_2Se_3 -Kristallen nicht nachgewiesen werden. Als Ursache hierfür wurde vor allem der geringe Partialdruck von flüchtigen Mn-Gasteilchen festgestellt [142]. Zur Realisierung des Wachstums von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen sind daher zunächst Untersuchungen zum System Mn-Bi-Se sowie zur thermodynamischen Modellierung des chemischen Transports notwendig. In dieser Arbeit sollten Versuche zum chemischen Transport mit MnSe-reichen Bodenkörpern, mit Gehalten größer 50 mol% MnSe, durchgeführt werden. Durch das Vorlegen von solchen Mn-reichen Bodenkörpern sollte schließlich einen höherer Mn-Gehalt in den abgeschiedenen Kristallen erzielt werden. Hierfür wurden zum einen Gemenge im quasibinären System $\text{MnSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ mit variierendem $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Verhältnis von 62:38-90:10 mol% verwendet. Zum anderen wurden weitere Pulverproben mit Zusammensetzungen, die außerhalb des quasibinären Systems $\text{MnSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ liegen ($\text{Mn}_{2,15}\text{BiSe}_{3,61}$, $\text{Mn}_{0,1}\text{BiSe}_{1,4}$, $\text{Mn}_{1,4}\text{Bi}_{0,6}\text{Se}_3$) angesetzt, um festzustellen ob durch eine variierende Zusammensetzung im Bodenkörper der Dotandengehalt der abgeschiedenen Kristalle beeinflusst werden kann.

Die Darstellung der Pulverproben erfolgte durch Festkörperreaktion aus den Elementen Mn, Bi und Se in evakuierten Quarzglasampullen. Als Reaktionsprodukte wurden dunkle Sinterkörper erhalten. Zudem wurden dunkle Abscheidungen an der Ampullenwandung festgestellt, die auch hier im Zusammenhang mit einem Abdampfen von Selen während der Reaktion stehen. Die erhaltenen Gemenge wurden röntgenographisch untersucht (Tabelle 5.13). Die röntgenographische Untersuchung der Proben I und II bestätigte das Vorhandensein der kristallographischen Phasen MnBi_2Se_4 -BiSe-MnSe sowie MnBi_2Se_4 -BiSe- Bi_2Se_3 , während für die Probe III eine Zusammensetzung MnBi_2Se_4 -MnSe festgestellt wurde. Im quasibinären System $\text{MnSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ zeigten die angesetzten Temperproben eine Zusammensetzung aus monoklinem MnBi_2Se_4 ($\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 50:50$ mol%) bzw. aus einem Gemenge von MnBi_2Se_4 und kubischem MnSe ($\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 62:38-90:10$ mol%). Zur Ermittlung der Phasenanteile dieser Tempergemenge wurde mittels der Rietveldanalyse eine quantitative Phasenanalyse durchgeführt (Tabelle 5.14).

Tabelle 5.13.: Ergebnisse der XRD-Untersuchung der dargestellten Gemenge im System Mn-Bi-Se.

Probe	XRD
MnSe:Bi ₂ Se ₃ = 50:50 mol%	MnBi ₂ Se ₄
MnSe:Bi ₂ Se ₃ = 62:38 mol%	MnBi ₂ Se ₄ -MnSe
MnSe:Bi ₂ Se ₃ = 75:25 mol%	MnBi ₂ Se ₄ -MnSe
MnSe:Bi ₂ Se ₃ = 80:20 mol%	MnBi ₂ Se ₄ -MnSe
MnSe:Bi ₂ Se ₃ = 85:15 mol%	MnBi ₂ Se ₄ -MnSe
MnSe:Bi ₂ Se ₃ = 90:10 mol%	MnBi ₂ Se ₄ -MnSe
Mn _{2,15} BiSe _{3,61} (I)	MnBi ₂ Se ₄ -BiSe-MnSe
Mn _{0,1} BiSe _{1,4} (II)	MnBi ₂ Se ₄ -BiSe-Bi ₂ Se ₃
Mn _{1,4} Bi _{0,6} Se ₃ (III)	MnBi ₂ Se ₄ -MnSe

 Tabelle 5.14.: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für Gemenge aus MnBi₂Se₄ und MnSe im quasibinären System MnSe-Bi₂Se₃.

MnSe:Bi ₂ Se ₃ /mol%	berechneter Anteil/wt%	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	R_B
MnBi ₂ Se ₄ (50 mol% Bi ₂ Se ₃)							
50:50	100	13,337(1)	4,0676(4)	15,260(2)	116,107(4)	743,40(11)	9,0
62:38	85(3)	13,340(1)	4,0626(2)	15,244(1)	115,877(3)	743,34(6)	7,2
75:25	81(3)	13,341(1)	4,0623(3)	15,244(2)	115,838(5)	743,56(10)	9,7
80:20	78(2)	13,349(1)	4,0653(3)	15,246(1)	115,889(4)	744,36(8)	7,5
85:15	60(2)	13,345(1)	4,0639(2)	15,245(1)	115,915(4)	743,61(7)	5,7
90:10	52(1)	13,336(1)	4,0622(2)	15,282(1)	115,605(3)	746,55(7)	8,0

MnSe:Bi ₂ Se ₃ /mol%	berechneter Anteil/wt%	$a/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	R_B
MnSe [78]				
62:38	15(2)	5,463(1)	163,01(2)	7,8
75:25	19(3)	5,460(1)	162,80(4)	2,0
80:20	22(2)	5,465(1)	163,24(2)	3,3
85:15	40(2)	5,464(1)	163,14(2)	2,1
90:10	48(2)	5,463(1)	163,07(2)	3,0

Der Gehalt an MnBi_2Se_4 verringerte sich mit zunehmendem Anteil an der binären Randphase MnSe . Die berechneten Gitterparameter von MnBi_2Se_4 und MnSe zeigten für die verschiedenen Zusammensetzungen ähnliche Werte, womit von einer Nichtlöslichkeit von MnSe in MnBi_2Se_4 ausgegangen werden kann. Die Gütefaktoren R_B für die Profilanpassung von MnBi_2Se_4 zeigten meist Werte größer vier, was auf die Mischbesetzung der Mn/Bi-Oktäeder in der Kristallstruktur [74] und die damit auftretenden großen Differenzen bei Anpassung der Reflexintensitäten zurückgeführt werden konnte. Die in der Literatur [72] beschriebene Phase $\text{Mn}_3\text{Bi}_2\text{Se}_6$ bei 25 mol% Bi_2Se_3 konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Aus den Untersuchungen durch Pulverdiffraktometrie ergaben sich damit die im Phasendiagramm dargestellten Beziehungen (Abbildung 5.35).

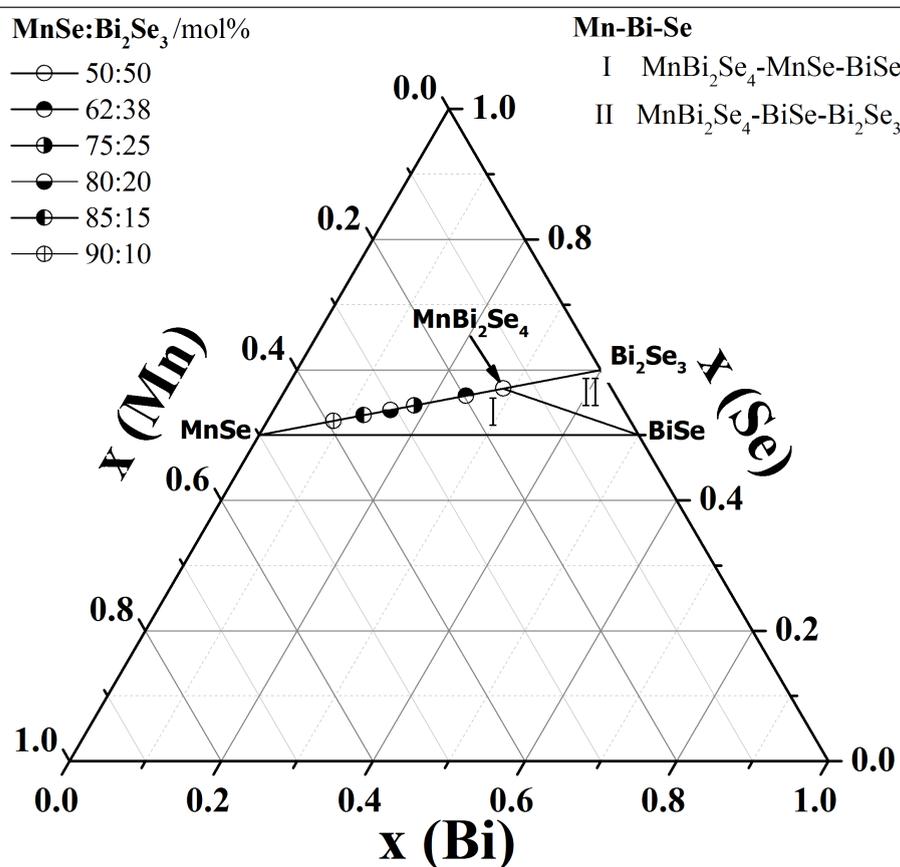


Abbildung 5.35.: Phasendiagramm von Mn-Bi-Se bei 580 °C.

Alle untersuchten Pulverproben zeigten bei der DSC-Messung (2,5 K/min) ein endothermes Signal für eine Zersetzung im Bereich 708-717 °C. Die gemessenen Temperaturen konnten den beschriebenen Übergängen im Phasendiagramm nicht zugeordnet werden. Auch wurde in den Tiegel nach der thermischen Analyse stets ein pulverförmiger Rückstand beobachtet, was bestätigt, dass kein Aufschmelzen des Materials stattfand. Da MnSe thermisch recht

stabil ist, erfolgt die Zersetzung der Mn-Bi-Se-Phasen womöglich nur für die ternäre Phase MnBi_2Se_4 in die binären Randphasen MnSe und Bi_2Se_3 . Das Zersetzungsverhalten wurde für MnBi_2Se_4 weiter untersucht und ist in Abbildung 5.36 dargestellt.

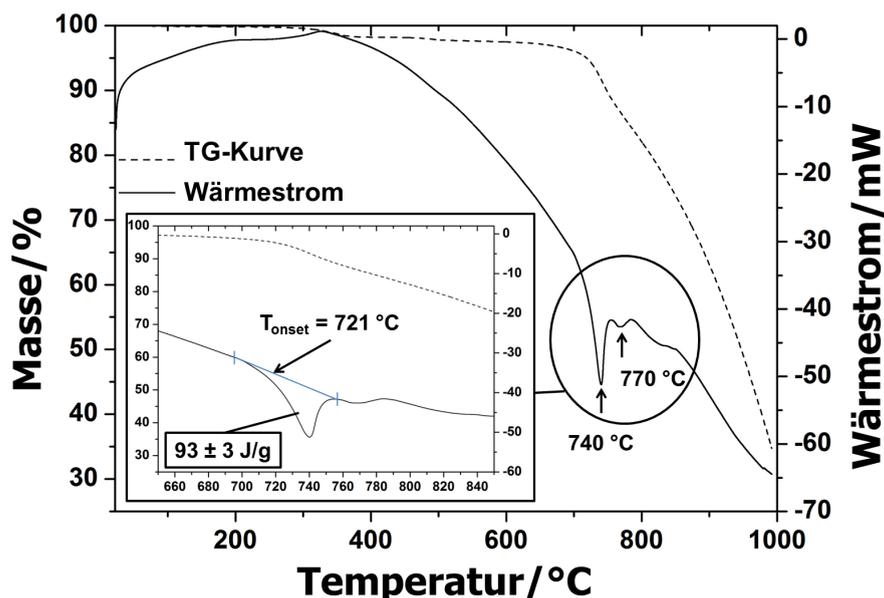
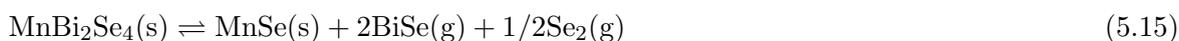


Abbildung 5.36.: Dynamische Differenzkalorimetrie- und Thermogravimetrie-Kurven von MnBi_2Se_4 gemessen mit einer Heizrate von 10,0 K/min im Temperaturbereich 20-1000 °C und einem Stickstoffgasstrom von 100 mL/min.

In dem Experiment wurde in der Aufheizkurve ein endothermes Signal bei 740 °C sowie ein zweites schwächeres Signal bei 770 °C beobachtet. XRD Untersuchungen von DSC-Rückständen zeigten eine Zusammensetzung von MnBi_2Se_4 , Bi_2Se_3 und MnSe (Abbildung 5.37a). Aufgrund des Masseverlustes ist eine weitere Zersetzung von Bi_2Se_3 in BiSe und Se_2 wahrscheinlich. Die Zersetzung des MnBi_2Se_4 beginnt bereits bei 721 °C (994 K) über folgende Gleichung:



Die Zersetzung erfolgte nicht vollständig, da in dem Rückstand u. a. MnBi_2Se_4 gefunden wurde. Zusätzlich zur weiteren Zersetzung wird das Signal bei $T \approx 770$ °C auf eine Oxidation des Probenmaterials zurückgeführt, da der verwendete Stickstoff Spuren von Sauerstoff enthielt. Weitere XRD-Untersuchungen zeigten MnSe und MnO im DSC-Rückstand (Abbildung 5.37b). Daraus geht hervor, dass MnBi_2Se_4 zunächst in die binären Randphasen Bi_2Se_3 und MnSe zersetzt wird. Bi_2Se_3 zersetzt sich weiter in BiSe und Se_2 (siehe Kapitel 5.1.5) und eine Oxidation des Probenrückstands erfolgt.

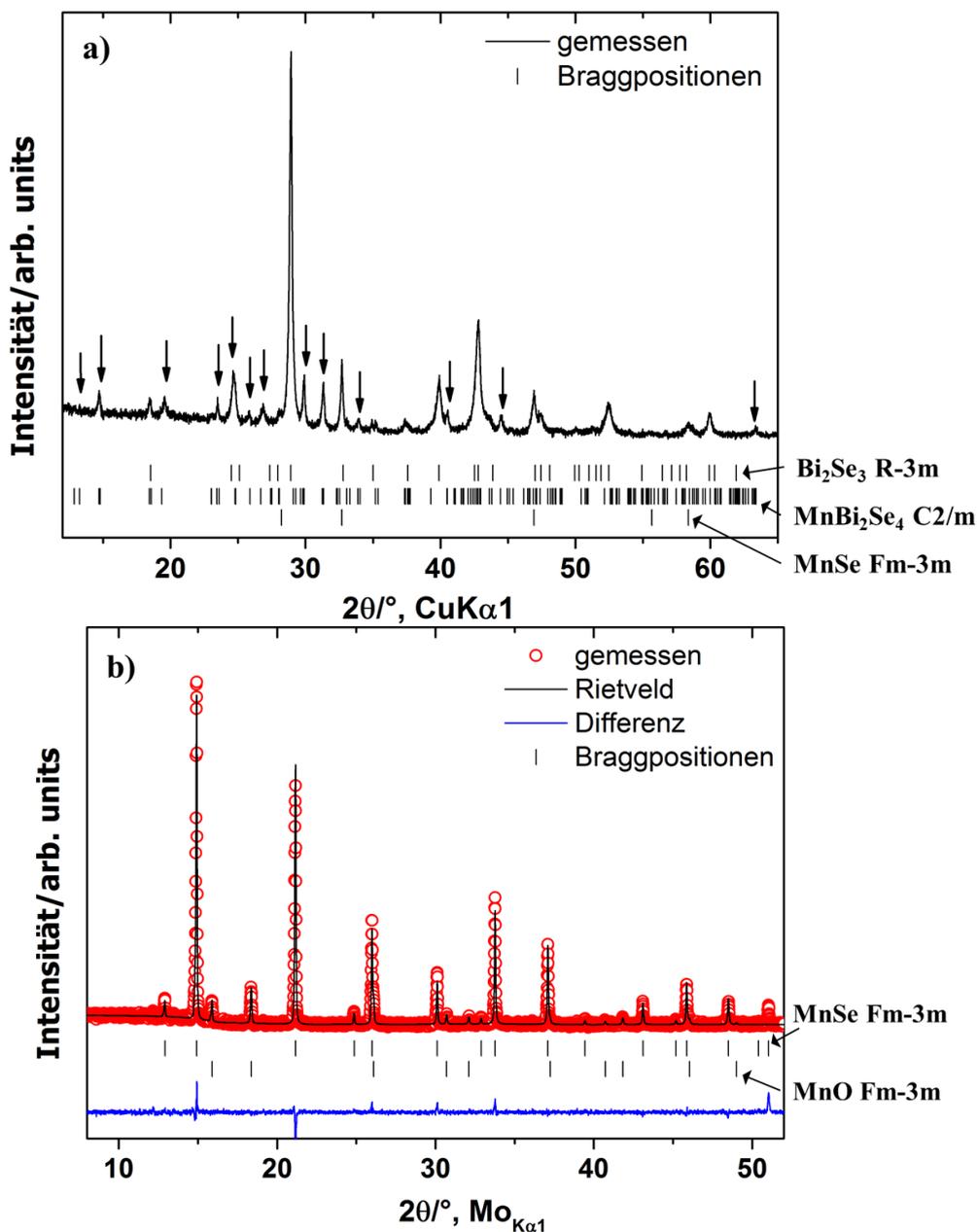


Abbildung 5.37.: Röntgenpulverdiffraktogramme des Probenrückstands der thermischen Analyse. a) Zusammensetzung nach der Zersetzung (Temperaturbereich der Messung 20-750 °C); die schwarzen Pfeile weisen auf Reflexe von MnBi_2Se_4 hin. b) Zusammensetzung des TA-Probenrückstands zeigt Reflexe von MnSe [151] und MnO [152] (Temperaturbereich der Messung 20-1000 °C).

Aus der Zersetzungsreaktion und der daraus ermittelten Reaktionsenthalpie von 93 J/g sind thermodynamische Größen zugänglich. Jedoch ist der ermittelte Wert der Reaktionsenthalpie stark fehlerbehaftet, da beispielsweise die Zersetzung nicht vollständig abgelaufen ist. Durch Messen der Wärmekapazität und anschließender Integration kann die Entropie di-

rekt ermittelt werden. In Abbildung 5.38 ist der Verlauf der Wärmekapazität des MnBi_2Se_4 dargestellt.

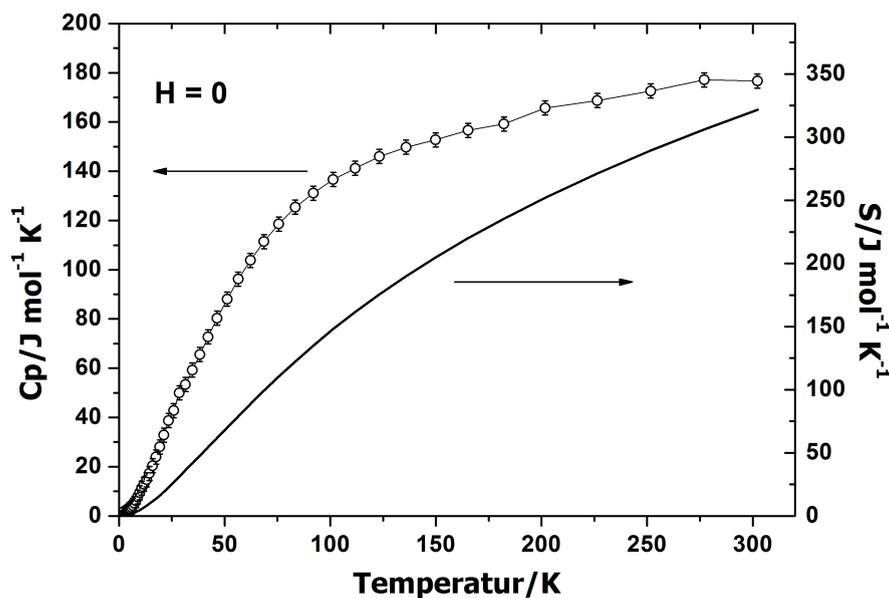


Abbildung 5.38.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme ohne angelegtes Magnetfeld ($H = 0$) (linke Skala) und der Entropie (rechte Skala) von MnBi_2Se_4 .

In der Kurve der Wärmekapazität ist im betrachteten Temperaturbereich von 2-300 K kein Phasenübergang erkennbar. Der Entropiewert bei Raumtemperatur wurde durch Integration der Kurve in Abbildung 5.38 zu $S^\circ(\text{MnBi}_2\text{Se}_4, \text{s}, 300 \text{ K}) = 321 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ bestimmt.

Zur Ermittlung der Bildungsenthalpie des MnBi_2Se_4 wurde angenommen, dass die Zersetzung von MnBi_2Se_4 über die Reaktion $\text{MnBi}_2\text{Se}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Se}_3 (\text{s}) + \text{MnSe} (\text{s})$ abläuft, was anhand von thermogravimetrischen Messungen in geschlossenen Ampullen nachgewiesen wurde [73]. Auf Grundlage der Zersetzungsreaktion mit einer Reaktionsenthalpie von 10 KJ/mol und den thermodynamischen Daten der binären Verbindungen bei Raumtemperatur wurde der Wert der Bildungsenthalpie von MnBi_2Se_4 zu -305 KJ/mol ermittelt:

$$H^\circ(\text{MnBi}_2\text{Se}_4, \text{s}, 298 \text{ K}) = H^\circ(\text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{s}, 298 \text{ K}) + H^\circ(\text{MnSe}, \text{s}, 298 \text{ K}) - \Delta_{\text{R}}H \quad (5.16)$$

$$H^\circ(\text{MnBi}_2\text{Se}_4, \text{s}, 298 \text{ K}) = -140,166 - 154,808 - 10$$

$$H^\circ(\text{MnBi}_2\text{Se}_4, \text{s}, 298 \text{ K}) = -305 \text{ KJ/mol}$$

Messungen der Wärmekapazität oberhalb 300 K konnten nicht durchgeführt werden. Die C_p -Funktion des MnBi_2Se_4 wurde daher über die *Neumann-Koppische Regel* ($C_{p, T} = (0 \pm 9 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}))$ für die Festkörperreaktion $\text{Bi}_2\text{Se}_3 (\text{s}) + \text{MnSe} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{MnBi}_2\text{Se}_4 (\text{s})$ aus den C_p

Funktionen von Bi_2Se_3 und MnSe abgeschätzt zu:

$$C_p(\text{MnBi}_2\text{Se}_4, \text{s}) = [(167,568 + 25,979 \cdot 10^{-3} \cdot T) \pm 9] \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

Die gemessene C_p -Funktion wurde für höhere Temperaturen extrapoliert und mit der abgeschätzten C_p -Funktion verglichen, wobei nur geringe Abweichungen festgestellt wurden. Die thermodynamischen Daten für MnBi_2Se_4 sind in Tabelle A.1 zusammengestellt.

5.3.2. Thermodynamische Modellierung des Gasphasentransports von Mn-Bi-Se

Im Fall der Dotierung mit Mangan wurden im Vorfeld thermodynamische Betrachtungen vorgenommen, um beispielsweise Aussagen über Transportraten und mögliche Abscheideprodukte zu erhalten. Da die Synthese von Bi_2Se_3 -Nanokristallen durch eine Zersetzungssublimation erfolgt, wurde zunächst geprüft ob unter Einbeziehung des Mangan ein ähnliches Transportverhalten beobachtet werden kann (Abbildung 5.39). Aus der berechneten Gasphasenzusammensetzung wird deutlich, dass die Partialdrücke des Mn und MnSe im gesamten Temperaturbereich von 1100-1200 °C im transportunwirksamen Bereich liegen ($< 10^{-5}$ atm), was den Einsatz eines Transportmittels für einen effizienten Gasphasentransport nötig macht.

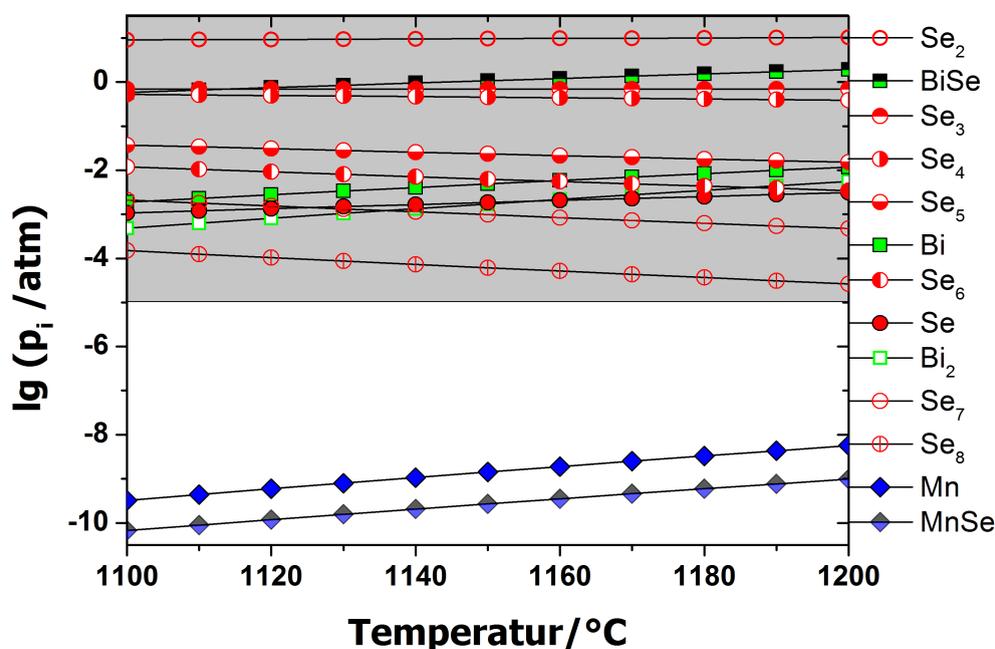


Abbildung 5.39.: Zusammensetzung der Mn-Bi-Se-Gasphase dargestellt durch den Partialdruck p_i im Temperaturbereich 1100-1200 °C. Der transportwirksame Bereich ist durch grauen Hintergrund dargestellt.

Durch vorangegangene Untersuchungen [142] konnte festgestellt werden, dass beim chemischen Transport der ternären Phase MnBi_2Se_4 mit Iod geringe Mn-Abscheidungen detek-

tierbar sind. Auf Grundlage dessen wurde für die Modellierung als vorgelegter Bodenkörper MnBi_2Se_4 angenommen und als Transportmittel Iod verwendet. Die Modellierung erfolgte mit dem Programm *Tragmin* [104] unter Einbeziehung der ermittelten thermodynamischen Daten von MnBi_2Se_4 sowie der aus der Literatur [51, 69, 100, 153] entnommenen Daten der kondensierten Phasen I_2 , BiSeI , BiI_3 , BiSe , Bi_2Se_3 , Bi , Se , MnBi , MnSe , Mn , MnI_2 und der gasförmigen Spezies I_2 , I , BiI , BiI_3 , Bi(g) , $\text{Bi}_2(\text{g})$, BiSe(g) , $\text{Se}_y(\text{g})$ ($1 \leq y \leq 8$), Mn , MnSe , MnI_2 , Mn_2I_4 (vgl. Tab. A.1).

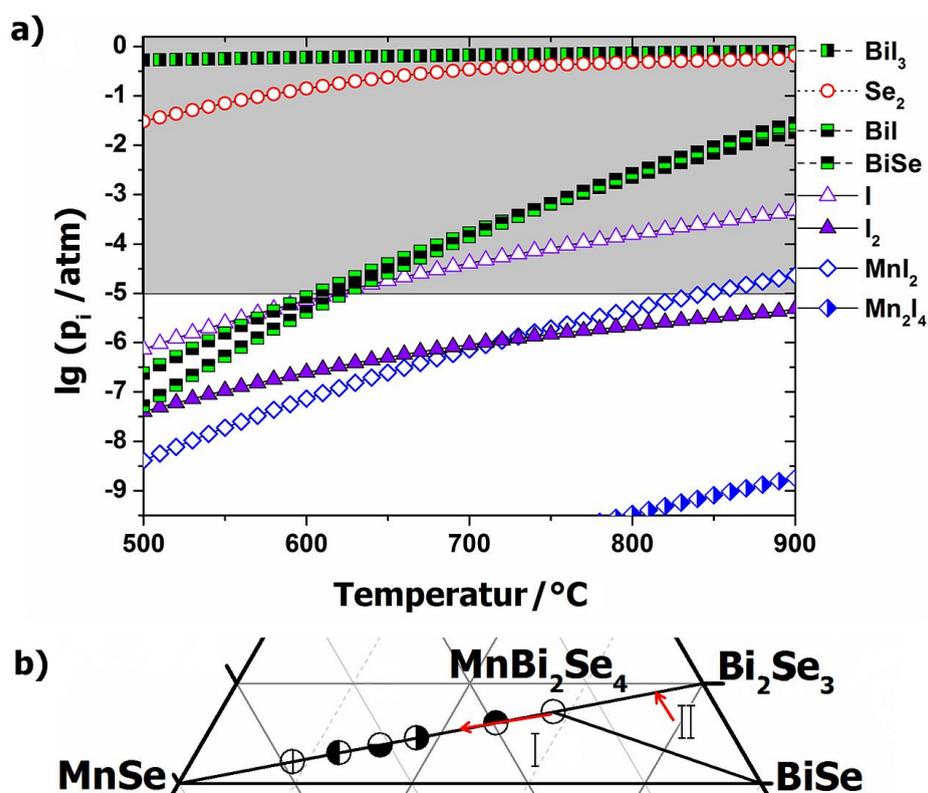


Abbildung 5.40.: Bodenkörper-Gasphase Gleichgewicht von Mn-Bi-Se mit I_2 . a) Zusammensetzung der Mn-Bi-Se-Gasphase dargestellt durch den Partialdruck p_i im Temperaturbereich 500-900 $^\circ\text{C}$. Der transportwirksame Bereich ist durch grauen Hintergrund dargestellt. Die Gasspezies MnSe , Mn , Se , $\text{Se}_3\text{-Se}_8$, Bi_2 und Bi sind in der Berechnung enthalten zeigten aber keinen effektiven Beitrag zum Gasphasentransport; $n(\text{Mn}) = 5$ mmol, $n(\text{Bi}) = 10$ mmol, $n(\text{Se}) = 20$ mmol, $n(\text{I}) = 0,5$ mmol, $\text{N}_2 = 1 \cdot 10^{-6}$ mmol, $V = 20$ mL. b) Ausschnitt des Phasendiagramms Mn-Bi-Se; die Phasenänderung bei Ausbildung der Gasphase ist durch die roten Pfeile dargestellt.

Die Berechnungen des Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichts zeigten (Abbildung 5.40), dass der Transport von Mangan, aufgrund der geringen Partialdrücke von Mn , MnSe und Mn_2I_4 , nur über MnI_2 (10^{-5} atm ≈ 800 $^\circ\text{C}$) erfolgt. Für den Transport von Bismut sind BiI ,

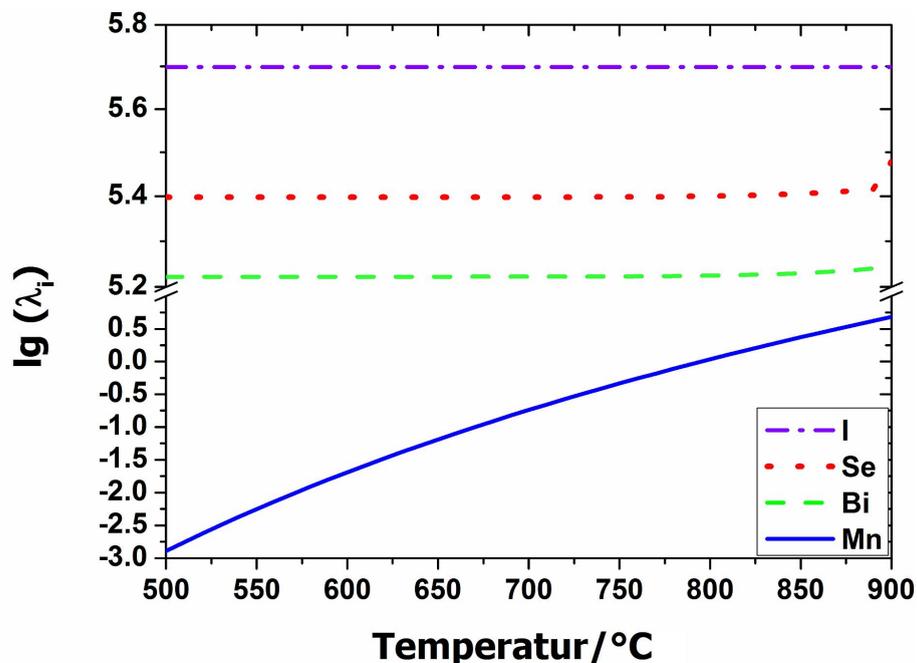


Abbildung 5.41.: Chemischer Transport von MnBi_2Se_4 mit I_2 ; berechnete Gasphasenlöslichkeit λ der Elemente Bi, Se, I und Mn im Temperaturbereich 500-900 °C.

BiI_3 und BiSe verantwortlich, während Selen hauptsächlich als Se_2 migriert. Die Gasphase besteht vorwiegend aus flüchtigen Bismut- und Selen-Gasteilchen, während der korrespondierende Bodenkörper sich aus MnBi_2Se_4 - MnSe zusammensetzt. Der vorgelegte Bodenkörper verarmt an Bismut und Selen, wodurch sich die Zusammensetzung entlang der Konode des quasibinären Systems verändert und zu Mn-reichen Bodenkörpern und einer Bi-Se dominierten Gasphase führt. Die inkongruente Auflösung des Bodenkörpers führte auch zu einer Veränderung der Zusammensetzung in den Koexistenzgebieten. Einerseits veränderte sich die Zusammensetzung im Mn-reichen Koexistenzgebiet (I) bei der Berechnung des Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichts nicht und zeigte eine Zusammensetzung MnBi_2Se_4 - MnSe - BiSe . Demgegenüber wurde für das Mn-arme Koexistenzgebiet (II) eine Änderung der Phasenzusammensetzung von MnBi_2Se_4 - BiSe - Bi_2Se_3 in das Zweiphasengebiet Bi_2Se_3 - MnBi_2Se_4 berechnet.

Im Weiteren zeigte die Berechnung (Abbildung 5.41), dass die Gasphasenlöslichkeit des Mangan einige Größenordnungen unterhalb der von Bismut, Selen und Iod liegt. Die geringe Gasphasenlöslichkeit des Mangan mit Werten $\lg \lambda < 0$ im betrachteten Temperaturbereich limitiert demzufolge den chemischen Transport von MnBi_2Se_4 . Damit ist eine inkongruente Auflösung des vorgelegten Bodenkörpers zu erwarten, was zu einer Anreicherung von Mangan in der Quelle und einer Anreicherung von Bismut im Senkenraum führt.

Aus der Berechnung der Transportwirksamkeit w_i (Abbildung 5.42) ist ersichtlich, dass

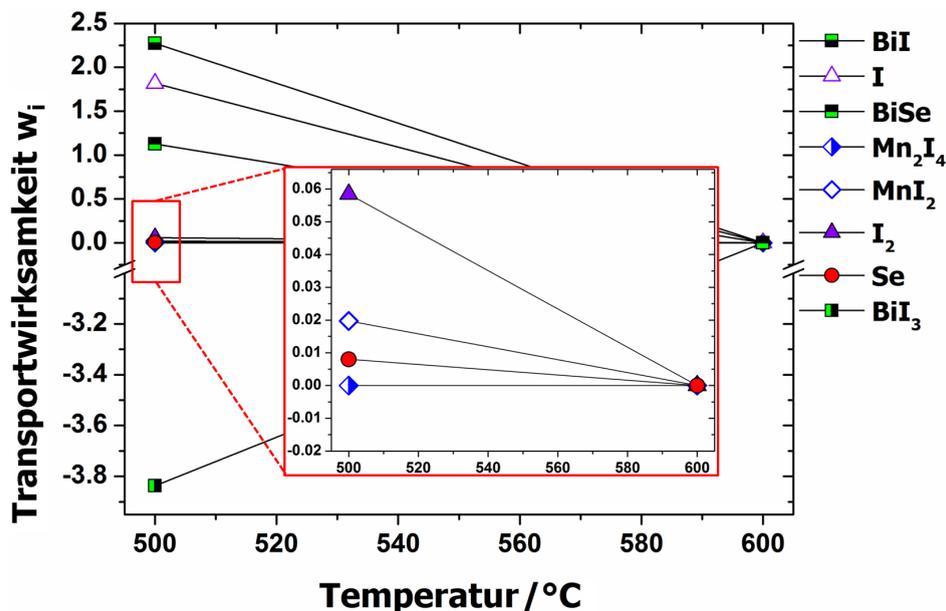
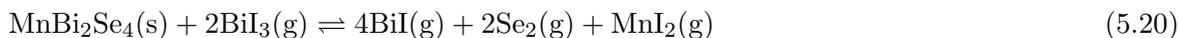


Abbildung 5.42.: Chemischer Transport von MnBi_2Se_4 mit I_2 ; berechnete Transportwirksamkeit w , $T_2 = 600 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 500 \text{ °C}$ ($\Delta T = 100 \text{ K}$). Se_2 zeigt sehr große Transportwirksamkeiten und ist nicht dargestellt. Zur Veranschaulichung ist die Transportwirksamkeit des MnI_2 im roten Kasten dargestellt.

BiI , I , BiSe , I_2 , MnI_2 sowie besonders die Gasteilchen des Selen transportwirksam auftreten, während BiI_3 als Transportmittel berechnet wurde. Für die Beschreibung des Gasphasentransportes werden aufgrund verschiedener transportwirksamer Spezies mehrere Gleichungen benötigt. Die Gasphase besteht hauptsächlich aus Bismut- und Selen-Gasteilchen, wodurch der chemische Transport von MnBi_2Se_4 durch den Transport und die Abscheidung von Bi_2Se_3 dominiert wird. Im Weiteren sind die zusätzlich auftretenden Gleichgewichte zu beachten [50]:



Das Gleichgewicht $\text{BiI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{BiI}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ ist oberhalb 900 K (627 °C) spürbar [69]. BiI_3 zersetzt sich in BiI und I_2 bei höheren Temperaturen, wodurch die Wirksamkeit von BiI_3 als Transportmittel beeinflusst wird. Die Gasteilchen des Selen reagieren in der Gasphase zu Se_2 und bewirken eine große Transportwirksamkeit von Se_2 . Im Vergleich dazu sind die Transportwirksamkeiten von MnI_2 und des Dimers Mn_2I_4 sehr gering, was die inkongruente Auflösung von MnBi_2Se_4 bestätigt. Der chemische Transport von MnBi_2Se_4 wird beschrieben durch folgendes Gleichgewicht 5.20:



$$\Delta_{\text{R}}G_{1100\text{K}} = 37,2 \text{ KJ/mol}; K_{\text{p}} \approx 1,7 \cdot 10^{-2}$$

Unterhalb 1100 K liegt das Gleichgewicht stark auf der Eduktseite. Zusätzlich ist der Gasphasentransport von MnBi_2Se_4 dominiert durch den chemischen Transport von Bi_2Se_3 , aufgrund der hohen Gasphasenlöslichkeit von Bismut und Selen:



Abscheidung des MnBi_2Se_4 wurde im Temperaturbereich $T_1 = 500\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet (Abbildung 5.43). Die Transportrate von Bi_2Se_3 erhöhte sich mit der Temperatur, während keine signifikante Änderung der Transportrate von MnBi_2Se_4 beobachtet wurde. Jedoch ist ein chemischer Transport bei hohen Temperaturen nicht zu empfehlen, da mögliche Abscheidungsprodukte, wie Bi_2Se_3 ($706 \text{ }^\circ\text{C}$ [33]), bereits als Schmelze vorliegen könnten. Auch ist bei höheren Temperaturen nicht nur die Transportwirksamkeit von MnI_2 , sondern auch die von BiI , BiSe und Se_2 größer und damit eine Abscheidung von Bismut- und Selenverbindungen wahrscheinlicher.

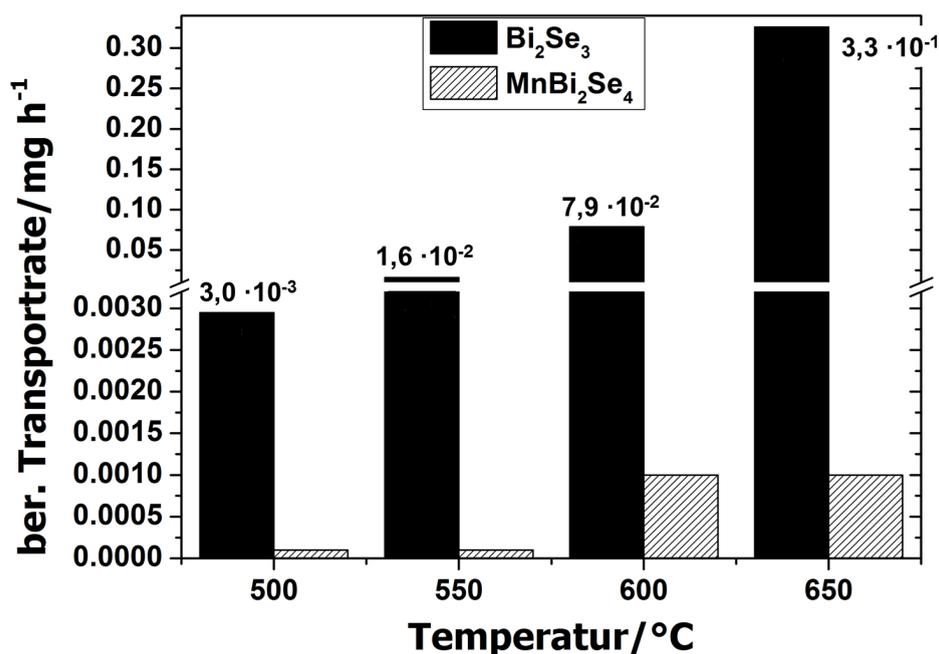


Abbildung 5.43.: Berechnete Transportraten für Bi_2Se_3 und MnBi_2Se_4 bei $T_1; T_2 = 650 - 500 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 550\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 100 \text{ K}$).

Berechnungen zum Gasphasentransport für das Mn-reiche Koexistenzgebiet (I) zeigten zunehmende Gasphasenlöslichkeit des Selen, während keine Änderung von λ_{Mangan} ermittelt wurde. Die Transportrate von Bi_2Se_3 erhöhte sich daher zu $\dot{n}_{\text{ber./Bi}_2\text{Se}_3} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mg/h}$ bei $T_1 \leq 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Keine Unterschiede im Gasphasentransport wurden zwischen den Bodenkörper des Koexistenzgebiets (II) im Gegensatz zu MnBi_2Se_4 festgestellt.

Ein zusätzlicher Beitrag zum Gasphasentransport ist möglich durch Feuchtigkeitsrückstände aus der verwendeten Quarzglasampulle. Entsprechende Berechnungen hierzu zeigten hohe Transportraten für Selen und eine Abscheidung von MnBi_2Se_4 und Bi_2Se_3 . Dieses Verhalten steht im Zusammenhang mit Reaktionen von Selen und Wasser. H_2O wurde als Transportmittel berechnet und reagiert mit Selen zu weiteren Gasteilchen, wie beispielsweise SeO_2 und SeH_2 . Die Gasphase zeigt einen hohen Anteil an Selen wodurch schließlich auch eine Abscheidung von Selen berechnet wurde.

Aus der Modellierung kann geschlossen werden, dass ein Transport des Mangan durch die Gasphase über den gesamten Temperaturbereich möglich ist. Für das Nanokristallwachstum sollten dabei geringe Bi_2Se_3 -Transportraten vorliegen, was laut der Modellierung bei $T_1 \leq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ der Fall ist. Im Weiteren sind experimentell Transportraten für Bi_2Se_3 und MnBi_2Se_4 über einen großen Temperaturbereich zu bestimmen, um so eine Aussage über die Qualität der ermittelten thermodynamischen Daten zu erhalten. Dementsprechend wurden Versuche zum chemischen Transport im Temperaturbereich $T_2 = 750 - 600 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 650 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 100 \text{ K}$) sowie für die Nanokristallsynthese im Temperaturbereich $T_2 = 585 - 514 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 450 - 334 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 116 - 165 \text{ K}$) durchgeführt.

5.3.3. Versuche zum chemischen Transport im System MnSe-Bi₂Se₃ im Temperaturgradienten $\Delta T > 100 \text{ K}$

Für eine Dotierung von Bi_2Se_3 mit Mangan ist ein Transportmittel nötig, wodurch sich die Wachstumsbedingungen für die Nanokristalle verändern werden. Nanokristallwachstum von Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ erfolgte im Gradienten ΔT größer 100 K (siehe Kapitel 5.1). Zur Untersuchung zum Einfluss des Transportmittels auf die Nanokristallsynthese sowie des dabei maximal einstellbaren Mn-Gehalts wurden entsprechende Transportversuche im Gradienten ΔT größer 100 K durchgeführt.

Beim chemischen Transport von MnBi_2Se_4 fanden sich im Abscheidungsraum hexagonalplättchenförmige Kristalle von Bi_2Se_3 , während im Auflösungsraum neben einem polykristallinen Sinterkörper teilweise nadelförmige MnBi_2Se_4 -Kristalle beobachtet wurden. Der ver-

bliebene Quellenbodenkörper sowie die bei T_1 abgeschiedenen Kristalle wurden in einem Mörser fein gemahlen und mittels XRD und ICP-OES analysiert. Das im Senkenraum platzierte Si/SiO₂-Substrat wurde mikroskopisch untersucht. Tabelle 5.15 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche. Die XRD-Messungen bestätigten die abgeschiedenen Kristalle als Bi₂Se₃-Phase. Mittels ICP-OES wurde in diesen Kristallen ein geringer Mn-Anteil von $x(\text{Mn}) = 0,006$ nachgewiesen. Auf dem vorgelegtem Substrat fanden sich zudem Abscheidungen, die auf die ternäre Phase MnBi₂Se₄ hindeuten. Durch Rietveldanalyse konnte in dem Zusammenhang jedoch keine Dotierung festgestellt werden, da die berechneten Gitterparameter Werte des reinen Bi₂Se₃ annehmen. In diesem Fall wäre es möglich, dass Mn nur oberflächlich auf den Kristallen angelagert wurde. Zusätzlich konnten vereinzelte Strukturen nachgewiesen werden, die jedoch für Quantumtransportmessungen als nicht geeignet erschienen.

Tabelle 5.15.: Chemischer Transport von MnBi₂Se₄ ($\Delta T = 116\text{--}146$); Charakterisierung der bei T_1 abgeschiedenen Phasen.

Probe	$\dot{n}_{\text{exp.}}$ mg · h ⁻¹	EDX Mn:Bi:Se	XRD	ICP-OES	elektrische Messung
cn45	0,1	13:28:59	Bi ₂ Se ₃	Mn _{0,006} Bi _{1,96} Se _{3,04}	nicht möglich
cn46	0,06	0:40:60	Bi ₂ Se ₃	nicht möglich	$5\text{--}9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.

Probe	Phase	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	R_B
Bi ₂ Se ₃	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1402(3)	28,638(3)	425,13(5)	3,7
cn45	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1416(1)	28,644(1)	425,49(2)	3,6
cn46	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1407(4)	28,647(3)	425,35(6)	4,9

$T_{\text{Ofen}} = 580 \text{ °C}$; $T_2 = 566 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 450\text{--}420 \text{ °C}$, $m \text{ I}_2 \approx 2 \text{ mg}$, $t = 168 \text{ h}$

T_2 , T_1 ergeben sich aus dem gemessenen Temperaturprofil; $T_1 =$ Temperaturbereich des Substrates

Bei der Wiederholung dieses Versuches (cn46) wurde nur wenig Kristallwachstum im Senkenraum beobachtet, was auch anhand der geringeren Transportraten gegenüber Versuch cn45 zu erkennen ist. An dieser Stelle war eine weitere Analyse mittels ICP-OES für den Versuch cn46 daher nicht möglich. Jedoch wurden bei Versuch cn46 einige Nanokristalle (Abbildung 5.44) beobachtet, die im Weiteren durch elektrische Messungen untersucht wurden. In Abbildung 5.44b) ist die Oszillation des elektrischen Widerstands R in Abhängigkeit des

äußeren Magnetfeldes B dargestellt. Die für diesen Probe ermittelte Ladungsträgerdichte von $5\text{-}9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, der Restwiderstand von 2,2 sowie eine Mobilität von $\mu \approx 1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zeigen Werte im typischen Bereich für Bi_2Se_3 [25] und deuten nicht auf eine Dotierung hin. Die Ergebnisse der Versuche cn45 und cn46 zeigen damit, dass Mangan in diesem Temperaturbereich durch die Gasphase migrieren kann. An den erhaltenen Abscheidungsprodukten wurden entsprechende Hinweise für ein Vorliegen der ternären Phase MnBi_2Se_4 sowie auf dotiertes Bi_2Se_3 gefunden. Die Dotierung konnte nicht mittels XRD oder elektrischer Messung bestätigt werden und es wurden zudem nur sehr wenige Nanokristalle abgeschieden.

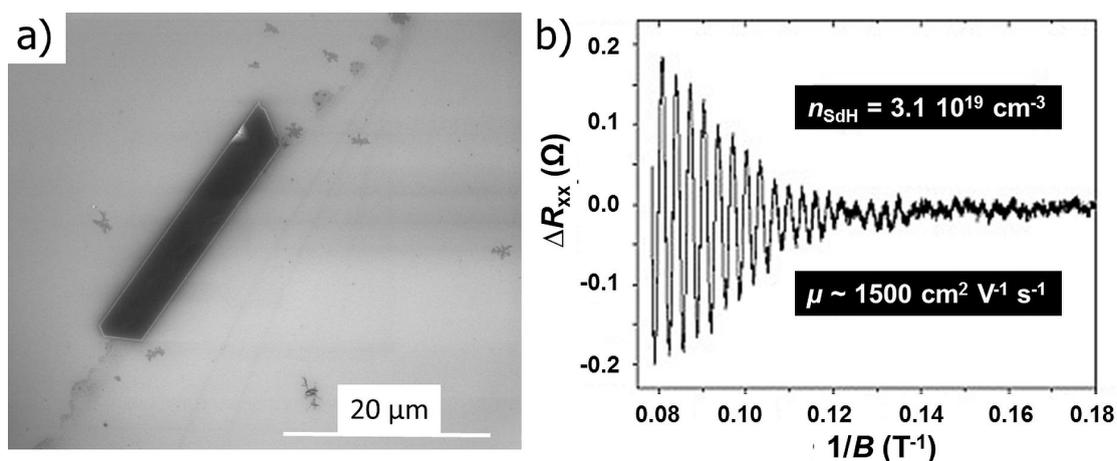


Abbildung 5.44.: a) REM-Aufnahme und b) Abhängigkeit des Widerstandes im inversen Magnetfeld eines Bi_2Se_3 -Nanoband.

Im Weiteren sollte der Einfluss der Reaktionszeit und der Transportmittelmenge untersucht werden, um den Anteil an flüchtigem MnI_2 zu erhöhen. Aus Tabelle 5.16 geht hierfür hervor, dass nur bei einer Reaktionszeit von 168 h eine phasenreine Abscheidung von Bi_2Se_3 erfolgt. Bei Reaktionszeiten unterhalb von 168 h wurden MnBi_2Se_4 sowie BiSeI als Abscheidungsprodukte beobachtet. Die kürzeren Reaktionszeiten begünstigen hier die Abscheidung mehrerer kristalliner Phasen, wobei die Anwesenheit von BiSeI auf den gesteigerten Iodgehalt im Versuch zurückzuführen ist. Durch Erhöhung der Menge an Transportmittel konnte der Mn-Gehalt in den abgeschiedenen Kristallen von $x(\text{Mn}) = 0,006$ (cn45) auf 0,013 (cn55) gesteigert werden. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung lassen dennoch zunächst keine Dotierung der Probe cn55 vermuten, da die Gitterkonstanten ähnliche Werte wie für reines Bi_2Se_3 annehmen. Es wäre jedoch möglich, dass Mn nicht nur Bi-Plätze im Wirtsgitter, sondern auch Zwischengitterplätze besetzt, was zu einer vergrößerten c -Achse führt [56]. Der Mn-Gehalt von Probe cn55 ist ca. doppelt so groß wie der von Probe cn45, wobei der Gitterparameter c mit $28,661(4) \text{ \AA}$ gegenüber $28,644(1) \text{ \AA}$ etwas größer berechnet wird. Daher

wäre es durchaus wahrscheinlich, dass eine Dotierung für die Probe cn55 vorliegt.

Tabelle 5.16.: Chemischer Transport von MnBi_2Se_4 ($\Delta T = 116\text{--}146$ K); Charakterisierung der bei T_1 abgeschiedenen Phasen für unterschiedliche Reaktionszeiten.

Probe	t/h	$\dot{n}_{\text{exp.}}/\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$	EDX	XRD	ICP-OES
Mn:Bi:Se					
cn55	168	0,14	38:62	Bi_2Se_3	$\text{Mn}_{0,013}\text{Bi}_{1,95}\text{Se}_{3,04}$
cn56	96	0,15	38:62 12:30:58	Bi_2Se_3 , MnBi_2Se_4	$\text{Mn}_{0,06}\text{Bi}_{1,98}\text{Se}_{2,97}$
cn57	24	0,37	39:61 30:34:36	Bi_2Se_3 , MnBi_2Se_4 , BiSeI	$\text{Mn}_{0,004}\text{Bi}_{2,00}\text{Se}_{3,00}$

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.

Probe	Phase	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	R_B
Bi_2Se_3	Bi_2Se_3 [148]	4,1402(3)	28,638(3)	425,13(5)	3,7
cn55	Bi_2Se_3 [148]	4,1413(3)	28,661(4)	425,69(7)	6,0
cn56	Bi_2Se_3 (93(4) wt%) [148]	4,1408(3)	28,647(4)	425,39(8)	10,2
cn57	Bi_2Se_3 (13(1) wt%) [148]	4,1406(4)	28,581(15)	424,36(22)	10,3

$T_{\text{Ofen}} = 580$ °C; $T_2 = 566$ °C \rightarrow $T_1 = 450\text{--}420$ °C, $m \text{ I}_2 \approx 3\text{--}4$ mg

T_2 , T_1 ergeben sich aus dem gemessenen Temperaturprofil; T_1 = Temperaturbereich des Substrates

Im Folgenden sollte untersucht werden, welcher maximale Gehalt an Dotand in den abgeschiedenen Kristallen eingestellt werden kann. Hierfür wurden Mn-reiche Bodenkörper, mit Zusammensetzungen im Zweiphasengebiet $\text{MnBi}_2\text{Se}_4\text{--MnSe}$, vorgelegt und mit Iod im Temperaturbereich $T_2 = 585$ °C \rightarrow $T_1 = 450\text{--}420$ °C ($\Delta T = 135\text{--}165$ K) transportiert. Die Ergebnisse zeigten, dass bei Transport der Mn-reichen Bodenkörper zumeist eine Abscheidung von Bi_2Se_3 erfolgt. Für die abgeschiedenen Kristalle wurde eine geringe Konzentration an Mangan nachgewiesen und teilweise eine Abscheidung der MnBi_2Se_4 -Phase beobachtet. Besonders hohe Mn-Gehalte in den abgeschiedenen Kristallen wurden bei chemischen Transport der Bodenkörper $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 80:20$ mol% bzw. $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 85:15$ mol% erzielt. Die Versuche wurden mehrmals reproduziert, wobei festgestellt wurde, dass sich die Gehalte an Mangan in den abgeschiedenen Kristallen stets unterschieden. Zur Veranschaulichung sind die Ergebnisse der Transportversuche für die Bodenkörper $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 80:20$ mol% sowie $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 85:15$ mol% in Tabelle 5.17 zusammengestellt. Wie zu erkennen ist, werden

bei Vorlegen des Bodenkörpers $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 85:15$ mol% Mn-Gehalte von 1,3-2,4 % beobachtet, während bei Vorlegen des MnSe-ärmeren Bodenkörpers $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 80:20$ mol% der Mn-Gehalt auf bis zu 3,6 % gesteigert werden kann. Der Bodenkörper $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 80:20$ mol% enthält einen größeren Anteil an MnBi_2Se_4 . Diese Verbindung kann sich unter den gewählten Synthesebedingungen im Gegensatz zu MnSe zersetzen. Als Folge dessen kann ein größerer Teil an flüchtigem MnI_2 gebildet werden und so ein höherer Mn-Gehalt in den abgeschiedenen Kristallen beobachtet werden.

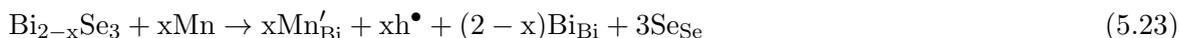
Tabelle 5.17.: Chemischer Transport im System $\text{MnSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($\Delta T = 135\text{--}165$ K); Charakterisierung abgeschiedener Kristalle.

Ausgangsbodenkörper bei T_2		Senkenbodenkörper bei T_1			
Nr.	$\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3$ /mol%	$\dot{n}_{\text{exp.},\text{Bi}_2\text{Se}_3}$ /mg · h ⁻¹	EDX Mn:Bi:Se	XRD	ICP-OES
cn145	80:20	0,23	0:40:60	Bi_2Se_3	$\text{Mn}_{0,012}\text{Bi}_{2,0}\text{Se}_{3,0}$
kw60	80:20	0,24	0:39:61	Bi_2Se_3	$\text{Mn}_{0,036}\text{Bi}_{1,96}\text{Se}_{3,0}$
kw47	85:15	0,65	0:40:60	Bi_2Se_3	$\text{Mn}_{0,013}\text{Bi}_{1,81}\text{Se}_{3,18}$
cn129	85:15	0,20	0:40:60	Bi_2Se_3	$\text{Mn}_{0,024}\text{Bi}_{1,92}\text{Se}_{3,06}$
kw61	85:15	0,29	0:40:60	Bi_2Se_3	$\text{Mn}_{0,024}\text{Bi}_{1,96}\text{Se}_{3,01}$

$T_{\text{Ofen}} = 620$ °C; $T_2 = 585$ °C → $T_1 = 450\text{--}420$ °C, $m \text{I}_2 \approx 3\text{--}4$ mg

T_2 , T_1 ergeben sich aus dem gemessenen Temperaturprofil; T_1 = Temperaturbereich des Substrates

Für weitere Aussagen wurden die Proben mittels der Rietveldmethode analysiert. In Abbildung 5.45 sind die berechneten Gitterparameter a und c in Abhängigkeit des Mn-Gehalts für alle Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Proben aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass besonders für die höheren Mn-Gehalte eine Abnahme der Gitterparameter bis auf $a = 4,1306(1)$ Å und $c = 28,570(2)$ Å erfolgt. Es kann angenommen werden, dass Bi^{3+} durch Mn^{2+} ausgetauscht wird und somit eine Dotierung vorliegt ($r(\text{Bi}^{3+}) = 0,96$ Å, $r(\text{Mn}^{2+}) = 0,80$ Å [42]). Der Mechanismus für die Einlagerung des Mn^{2+} in Bi_2Se_3 erfolgt dann ähnlich zu Ca^{2+} über folgende Gleichung:



Durch die so entstandenen Defektelektronen kann die n-Typ Leitfähigkeit von Bi_2Se_3 kompensiert werden. Teilweise ist zu erkennen, dass nur geringfügige oder keine Änderung der

Gitterparameter erfolgte und Mangan sich daher als Zwischengitteratom innerhalb der van der Waals Lücke von Bi_2Se_3 einbaut und so zusätzliche Elektronen entstehen:

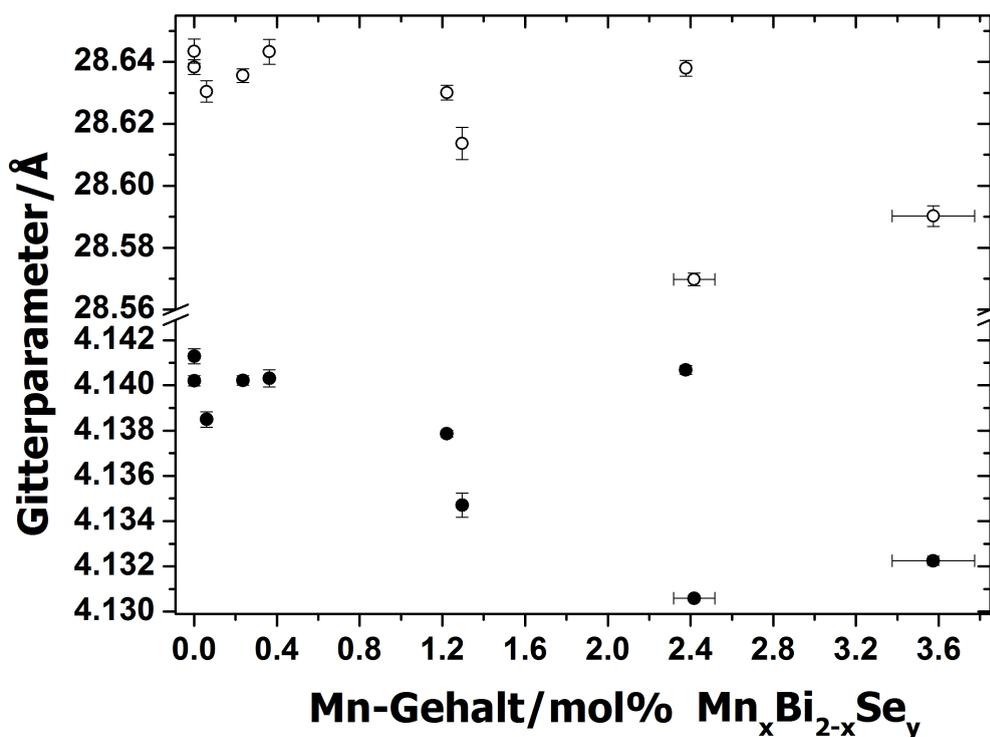
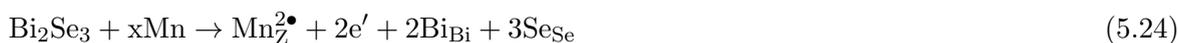


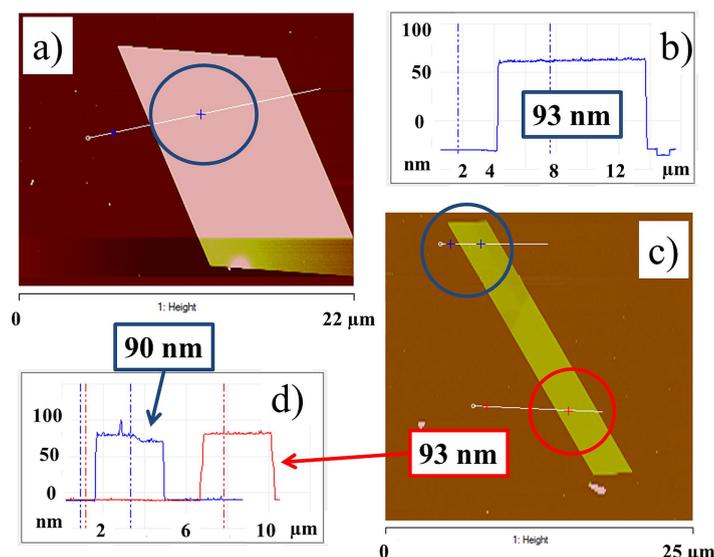
Abbildung 5.45.: Gitterparameter a (ausgefüllte Kreise) und c (Kreise) von abgeschiedenen Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Kristallen in Abhängigkeit des Mn-Gehalts.

Die berechneten Gitterparameter der Senkenkristalle aus Tabelle 5.17 sind ihrem Mn-Gehalt nach geordnet und im Vergleich mit der Literatur in Tabelle 5.18 aufgeführt. Daraus geht hervor, dass im Vergleich zum Literaturwert für ähnliche Mn-Gehalte ($x = 0,024$) in den Kristallen kleinere bzw. größere Gitterparameter berechnet werden. Die Einlagerung des Mangan findet nicht nur auf Bi-Plätzen, sondern zusätzlich zwischen den Schichten statt, was zu einer Ausdehnung der Einheitszelle in z -Richtung führt [56]. Über den Gasphasentransport kann der Gehalt an Mangan sowie die Art der Einlagerung nicht gezielt beeinflusst werden. An dieser Stelle kann jedoch gesagt werden, dass bei Vorlegen Mn-reicher Bodenkörper des Zweiphasengebiets MnBi_2Se_4 - MnSe Mn-dotierte Kristalle mit einem Gehalt von 1,2-3,6 % dargestellt werden können. Der maximale Gehalt an Mangan in Bi_2Se_3 beträgt in dieser Versuchsreihe $x = 0,036 \pm 0,002$ (Tabelle 5.17, $\text{Mn}_{0,036}\text{Bi}_{1,96}\text{Se}_{3,0}$). Die berechneten Gitterparameter betragen für diese Kristalle $a = 4,1322(2) \text{ \AA}$, $c = 28,590(4) \text{ \AA}$, $V = 422,79(6) \text{ \AA}^3$ (Tabelle 5.18).

Tabelle 5.18.: Chemischer Transport im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ ($\Delta T = 135\text{--}165\text{ K}$); Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für $\text{Mn}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ -Kristalle.

Probe	ICP-OES	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	R_B
cn145	$\text{Mn}_{0,012}\text{Bi}_{2,0}\text{Se}_{3,0}$	4,1379(2)	28,630(3)	424,53(4)	3,3
kw47	$\text{Mn}_{0,013}\text{Bi}_{1,81}\text{Se}_{3,18}$	4,1347(6)	28,614(6)	423,64(11)	4,7
Literatur [60]	$\text{Mn}_{0,02}\text{Bi}_{1,98}\text{Se}_{3,0}$	4,1365(1)	28,625(1)	424,17	1,8
kw61	$\text{Mn}_{0,024}\text{Bi}_{1,96}\text{Se}_{3,01}$	4,1306(1)	28,570(2)	422,14(4)	3,0
cn129	$\text{Mn}_{0,024}\text{Bi}_{1,92}\text{Se}_{3,06}$	4,1407(2)	28,638(3)	425,22(5)	4,3
kw60	$\text{Mn}_{0,036}\text{Bi}_{1,96}\text{Se}_{3,0}$	4,1322(2)	28,590(4)	422,79(6)	4,0

In einigen Fällen gelang die Abscheidung von Nanokristallen (cn130, cn145), die auch für elektrische Transportmessungen geeignet erschienen. Die Länge der Nanokristalle erreichte je nach Morphologie, Abmessungen im Bereich von 10-94 μm , wobei Schichtdicken meist größer als 80 nm auftraten (Abbildung 5.46). Dieses Verhalten kann auf die höheren Partialdrücke der beteiligten Verbindungen zurückgeführt werden. Der für den Transport des Mangan nötige Einsatz des Transportmittels erhöht auch die Anzahl an Bi-Verbindungen in der Gasphase. Dadurch erhöht sich die Transportrate und ein zusätzliches Wachstum in z -Richtung wird beobachtet.


 Abbildung 5.46.: AFM-Aufnahmen (a,c) und Höhenprofile (b,d) von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen.

Um die Transportversuche vollständig zu beschreiben wurden zusätzlich auch die Quellenbodenkörper nach dem Transport mittels XRD untersucht. Eine Auswahl der Ergebnisse ist in Tabelle 5.19 aufgeführt. Der Transport von MnBi_2Se_4 bzw. der Mn-reichen Bodenkörper im Temperaturgradienten ΔT größer 100 K führt zu einer Entmischung des vorgelegten Ausgangsbodenkörpers. In beiden dargestellten Fällen ist zu beobachten, dass ein größerer Anteil an Mn-Verbindungen im Quellenraum nach dem Transport auftritt. Aufgrund der geringen Gasphasenlöslichkeit von Mangan wird Bi_2Se_3 zunehmend aus dem Quellenraum entfernt, während Mn-Verbindungen zurückbleiben. Mangan kann daher nur in geringer Weise am chemischen Transport und am Kristallwachstum teilnehmen. Dieses Verhalten ermöglicht es jedoch, durch Vorlegen Mn-reicher Bodenkörper, dotierte Bi_2Se_3 -Kristalle mit einem Mn-Gehalt von 1,2-3,6 % darzustellen.

Tabelle 5.19.: Chemischer Transport im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ ($\Delta T = 135\text{--}165$ K); Charakterisierung der Bodenkörper.

Probe	Bodenkörper bei T_2		Bodenkörper bei T_1	
	MnBi ₂ Se ₄ :MnSe/wt% (XRD)		XRD	ICP-OES
	vorgelegt	Quelle	Senke	
cn55	100:0	97:3	Bi ₂ Se ₃	Mn _{0,013} Bi _{1,92} Se ₃
cn145	78:22	42:58	Bi ₂ Se ₃	Mn _{0,012} Bi _{2,0} Se ₃

5.3.4. Chemischer Transport im System Mn-Bi-Se im Temperaturgradienten $\Delta T = 100$ K

Da die Gasteilchen von Mangan gegenüber der Bi- und Se-Gasspezies geringere Partialdrücke aufweisen führt ein sehr großer Temperaturgradient dazu, dass Bi und Se schneller aus dem Quellenraum entfernt werden als Mn. Um den Mn-Gehalt in der Gasphase zu erhöhen und den Stofffluss von Bi sowie Se zu begrenzen, wurden im folgenden Transportversuche im Temperaturgradienten $\Delta T = 100$ K durchgeführt. Ferner sollten bei diesen Versuchen die Transportraten für Bi_2Se_3 und MnBi_2Se_4 über einen großen Temperaturbereich ermittelt werden, um so die Qualität der ermittelten thermodynamischen Daten für MnBi_2Se_4 zu beurteilen. Für den Gasphasentransport von MnBi_2Se_4 selbst wurde ein inkongruentes Transportverhalten durch die Modellierung beschrieben (Abbildung 5.40) und in den Versuchen experimentell beobachtet. Größtenteils wurde Bi_2Se_3 und in geringer Weise MnBi_2Se_4 als Abscheidprodukte beobachtet (Tabelle 5.20).

Tabelle 5.20.: Chemischer Transport im System MnBi_2Se_4 ($\Delta T = 100 \text{ K}$); Vergleich zwischen experimentellen ($\dot{n}_{\text{exp.}}$) und berechneten Transportraten ($\dot{n}_{\text{ber.}}$).

T_1	$\dot{n}_{\text{ber.}}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$\dot{n}_{\text{exp.}}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$\dot{n}_{\text{ber.}}/\text{MnBi}_2\text{Se}_4$	$\dot{n}_{\text{exp.}}/\text{MnBi}_2\text{Se}_4$
/°C	/mg · h ⁻¹	/mg · h ⁻¹	/mg · h ⁻¹	/mg · h ⁻¹
500	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
550	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	keine Abscheidung
600	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	keine Abscheidung
650	$3,3 \cdot 10^{-1}$	1,1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	keine Abscheidung

Die experimentelle Transportrate von Bi_2Se_3 wurde zu 0,1-1,1 mg/h ermittelt und ist damit ungefähr eine Größenordnung höher als die berechnete Transportrate. Die Transportrate nimmt für Bi_2Se_3 mit der Temperatur stark zu, während nur bei $T_1 = 500 \text{ °C}$ eine Abscheidung von MnBi_2Se_4 beobachtet wird. Im Vergleich zur Transportwirksamkeit von MnI_2 erhöht sich die Transportwirksamkeit der flüchtigen Bi/Se-Spezies mit der Temperatur und führt zu einem starken Anstieg der Transportrate. Ein weiterer Grund für die Unterschiede zwischen berechneten und experimentellen Transportraten ist der Einfluss von Feuchtigkeitsrückständen und der damit verbundenen Abnahme der Transportraten. Jedoch wurde durch das Modell das inkongruente Transportverhalten richtig vorhergesagt, was die Richtigkeit der thermodynamischen Daten bestätigt.

Im Weiteren wurden Mn-reiche Bodenkörper des Zweiphasengebiets MnBi_2Se_4 -MnSe (Tabelle 5.14) als Ausgangsbodenkörper verwendet. In allen Fällen wurde bei Vorlegen von Mn-reichen Bodenkörpern des Zweiphasengebiets MnBi_2Se_4 -MnSe stets eine Abscheidung von MnBi_2Se_4 in der Senke beobachtet (Tabelle 5.21). Die Zusammensetzung des vorgelegten Bodenkörpers wurde entlang der Konnode des Systems Bi_2Se_3 -MnSe durch den Transport verändert, was anhand der berechneten Masseanteile für die Bodenkörperzusammensetzungen ersichtlich wurde. Durch den Transport wurde der Anteil an MnBi_2Se_4 im Bodenkörper bei T_2 von beispielsweise 81 wt% auf 66 wt% verringert, während gleichzeitig ein größerer Anteil an MnSe beobachtet wurde. Zusätzlich zu MnBi_2Se_4 wurde amorphes Selen als Abscheideprodukt im Senkenraum beobachtet. Die Abscheidung von Selen resultierte aus dem Einfluss von Feuchtigkeitsrückständen und der damit verbundenen Zunahme an Gasteilchen des Selens.

Tabelle 5.21.: Chemischer Transport im System MnSe-Bi₂Se₃ ($\Delta T = 100$ K).

Bodenkörper bei T_2		Bodenkörper bei T_1		
MnBi ₂ Se ₄ :MnSe/wt% (XRD)	Quelle	XRD	EDX	$\dot{n}_{\text{exp.}}$
vorgelegt	Quelle	Senke		/mg · h ⁻¹
85(3):15(2)	MnBi ₂ Se ₄	MnBi ₂ Se ₄ + Se	Mn _{0,87} Bi _{2,03} Se _{4,06}	$1 \cdot 10^{-1}$
81(3):19(3)	66(4):34(2)	MnBi ₂ Se ₄ (Abb. 5.48) + Se	Mn _{0,87} Bi _{2,07} Se _{4,06}	$1 \cdot 10^{-1}$
78(2):22(2)	-	MnBi ₂ Se ₄ + Se	Mn _{0,87} Bi _{2,04} Se _{4,05}	$1 \cdot 10^{-1}$
60(2):40(2)	-	MnBi ₂ Se ₄ + Se	Mn _{0,83} Bi _{2,11} Se _{4,06}	$1 \cdot 10^{-2}$
52(1):48(2)	39(2):61(2)	MnBi ₂ Se ₄ + Se	Mn _{1,01} Bi _{1,81} Se _{4,49}	$3 \cdot 10^{-2}$

$T_2 = 600$ °C \rightarrow $T_1 = 500$ °C

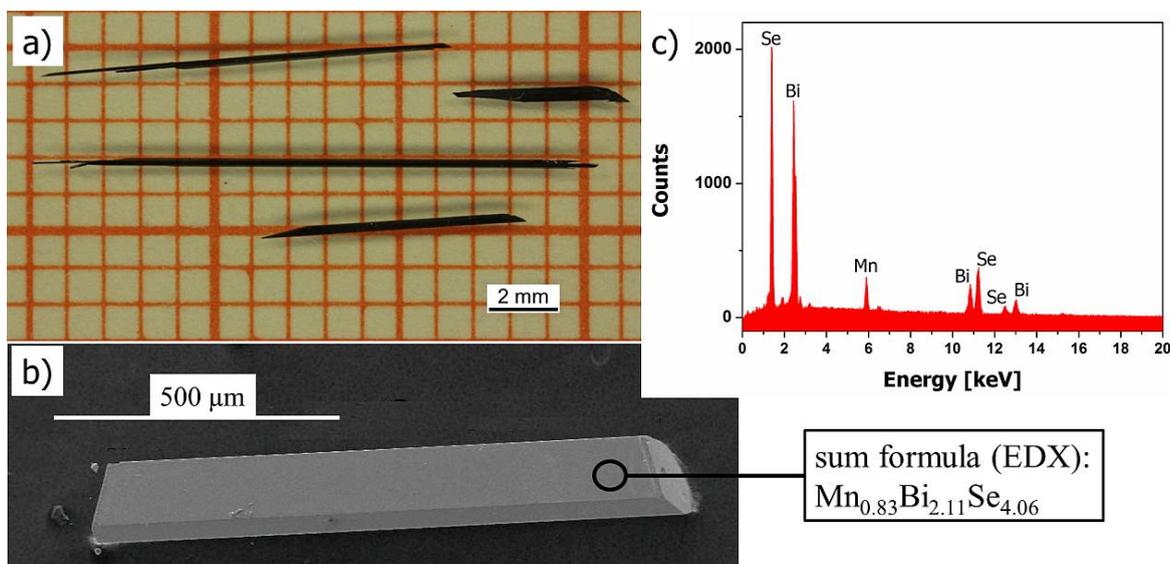
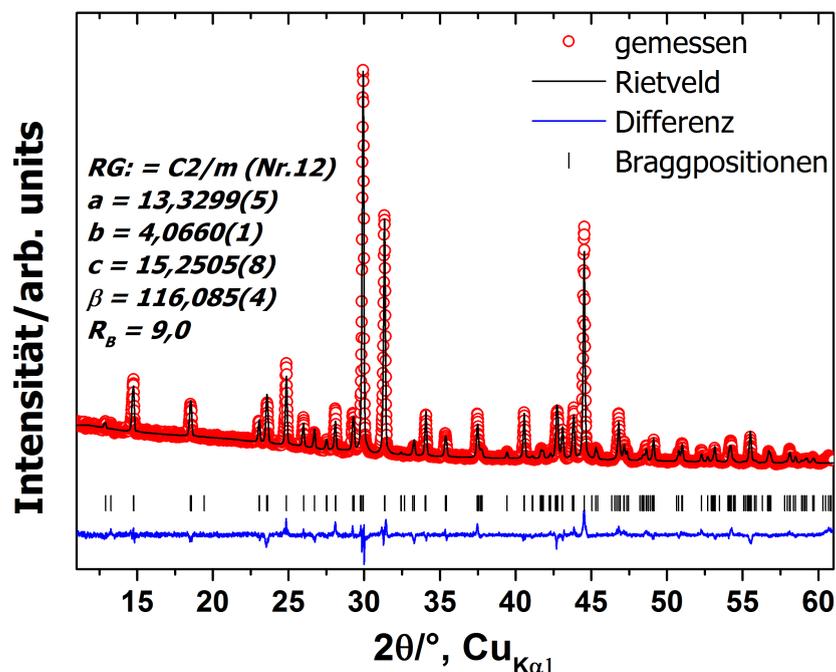


Abbildung 5.47.: Beim chemischen Transport ($\Delta T = 100$ K) abgeschiedene MnBi₂Se₄-Kristalle, a) lichtmikroskopische Aufnahme, b) REM-Aufnahme und c) EDX-Spektrum von MnBi₂Se₄-Nadeln. Die Summenformel wurde durch Integration des EDX-Spektrums bestimmt.

Die Kristalle von MnBi₂Se₄ zeigten ein nadelförmiges Aussehen (Abbildung 5.47a und b) und erreichten eine Länge von 0,3 mm bis 15 mm. Die XRD-Messungen bestätigten die MnBi₂Se₄-Phase anhand des Ergebnisses der Rietveldverfeinerung (Abbildung 5.48). Im Gegensatz dazu fanden sich bei den EDX-Messungen Abweichungen vom Elementverhältnis 1:2:4 (Tabelle 5.21), was auch bereits in der Literatur beobachtet wurde [76].

Abbildung 5.48.: Ergebnis der Rietveldverfeinerung für MnBi₂Se₄.

Für Bodenkörper mit geringem MnSe-Gehalt werden ähnliche Zusammensetzungen in der Senke beobachtet, während beim chemischen Transport des Bodenkörpers MnBi₂Se₄:MnSe 52:48 ein höherer Mn-Gehalt in den abgeschiedenen Kristallen auftrat. Dieses Verhalten erklärt sich durch den höheren Mn-Gehalt im Bodenkörper und die damit verbundene Möglichkeit zur Ausbildung einer größeren Menge MnI₂ in der Gasphase. Aufgrund des gesteigerten Partialdrucks von MnI₂ besteht dann eine größere Wahrscheinlichkeit zur Abscheidung Mn-reicher Kristalle. Im Weiteren kann durch *Tragmin* der Beginn eines Gasphasentransports modelliert werden, während zeitabhängige Transportexperimente nicht beschrieben werden können. Der chemische Transport von MnBi₂Se₄ kann dadurch erklärt werden, dass im ersten Schritt eine Gasphase ausgebildet wird, die vorwiegend aus Bi/Se Verbindungen besteht. Im zweiten Schritt reagiert Mangan mit Iod zu MnI₂ und kann anschließend in die Gasphase übergehen. Während des Transportvorgangs kann sich MnI₂ in der Gasphase anreichern. Bei ausreichender Menge an Bodenkörper in der Quelle kann die Gasphase im Senkenraum übersättigt werden und anschließend eine Abscheidung von MnBi₂Se₄ erfolgen. Der chemische Transport von MnBi₂Se₄ ist damit geprägt von der Ausbildung des flüchtigen MnI₂. Je nach vorgelegtem Bodenkörper und Transportbedingungen kann sich eine andere Gasphase ausbilden und zu Kristallen mit unterschiedlicher Zusammensetzung führen. Auf diese Weise erklären sich auch die Unterschiede zwischen berechneten und experimentellen Transportraten für MnBi₂Se₄.

Die Ergebnisse der Transportversuche in den Koexistenzgebieten (I) MnBi₂Se₄-BiSe-

MnSe und (II) MnBi_2Se_4 -BiSe- Bi_2Se_3 (vgl. auch Abbildung 5.35) sind in Tabelle 5.22 dargestellt. Wie die Ergebnisse zeigen, wurde beim chemischen Transport eine Abscheidung von Bi_2Se_3 und BiSe beobachtet. Der Ausgangsbodenkörper verarmte demzufolge an Bismut, was durch die XRD-Messungen der Quellenbodenkörper nach dem Transport bestätigt wurde, die eine Zusammensetzung MnBi_2Se_4 und MnSe bzw. MnBi_2Se_4 und BiSe aufwiesen. Für den chemischen Transport im Koexistenzgebiet (II) wurden geringfügig größere Transportraten erreicht, was auf den höheren Anteil an Bismut im Ausgangsbodenkörper zurückgeführt werden konnte.

Tabelle 5.22.: Ergebnisse des chemischen Transports in den Koexistenzgebieten (I) und (II).

Probe	Bodenkörper bei T_2		Bodenkörper bei T_1		
	XRD vorgelegt	Quelle	XRD Senke	EDX Mn:Bi:Se	$\dot{n}_{\text{exp.}}$ /mg · h ⁻¹
(I)	MnBi_2Se_4 , MnSe, BiSe	MnBi_2Se_4 , MnSe	Bi_2Se_3 , BiSe	0:41:59	0,8
(II)	MnBi_2Se_4 , BiSe, Bi_2Se_3	MnBi_2Se_4 , BiSe	Bi_2Se_3 , BiSe	0:39:61	0,9

$T_2 = 600 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 500 \text{ °C}$, $m \text{ I}_2 \approx 3\text{-}4 \text{ mg}$, $t \approx 168 \text{ h}$

Durch den Transport im Temperaturgradienten $\Delta T = 100 \text{ K}$ sollte der Stofffluss der flüchtigen Bi- und Se-Gasspezies begrenzt und so dem Mn die Möglichkeit gegeben werden verstärkt am chemischen Transport und am Kristallwachstum teilzunehmen. Die Versuche hierzu zeigten, dass durch den geringeren Gradienten eine größere Übersättigung an Mangan im Senkenraum erfolgt und so Kondensation der ternären Phase MnBi_2Se_4 ermöglicht wurde. Ein Nanokristallwachstum konnte dabei jedoch nicht beobachtet werden. Vielmehr erfolgte die Abscheidung von größeren Kristallpartikeln auf dem Substrat (Abbildung 5.49).

Für die ternäre Phase MnBi_2Se_4 finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben zur Kristallstruktur (siehe Kapitel 2.5). Die magnetische Natur dieser Verbindung wurde bereits untersucht [74, 77], während sich nur wenige Angaben zur elektrischen Leitfähigkeit finden [77]. Daher wurden im Folgenden Kristalle von MnBi_2Se_4 mittels Einkristallstrukturbestimmung, magnetische Messungen sowie elektrische Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert, um bekannte Daten zu bestätigen und den Datensatz für diese Verbindung zu erweitern.

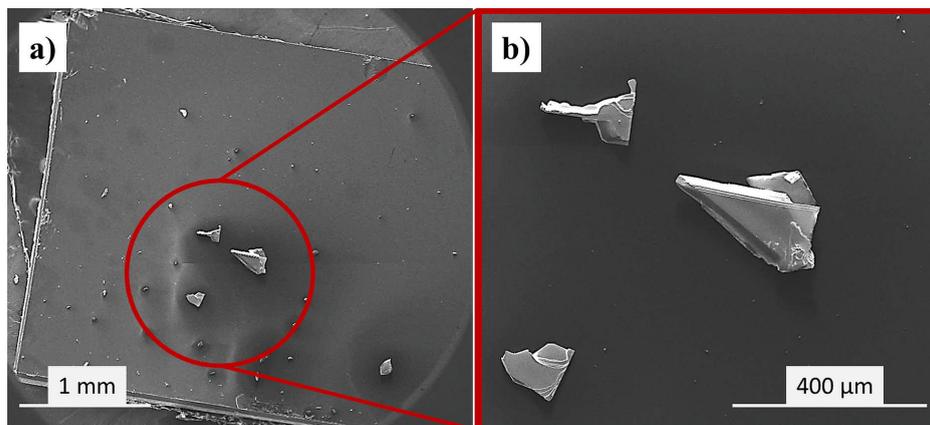


Abbildung 5.49.: REM-Aufnahmen der Substratoberfläche beim chemischen Transport im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ ($T_2 = 600 \text{ °C} \rightarrow T_1 = 500 \text{ °C}$).

5.3.5. Charakterisierung von MnBi_2Se_4 - Kristallstrukturbestimmung

MnBi_2Se_4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit Bi-Atomen auf 4i und 2b, mit Mn-Atomen auf 2b und 2d sowie mit Se-Atomen auf 4i (Wyckoff-Notation, Tabelle 5.23, 5.24).

Tabelle 5.23.: Besetzungsfaktoren (S.O.F.), Atomkoordinaten (x, y, z in Å) und Auslenkungsparameter U in der Kristallstruktur von MnBi_2Se_4 .

	Wyck	S.O.F.	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Bi1	4i		0,2765(4)	0,0000	0,12843(4)	0,0189(2)
Bi2	4i		0,64395(4)	0,5000	0,36171(4)	0,0186(2)
Bi3	2b	0,215	0,5000	0,0000	0,0000	0,014(3)
Mn1	2b	0,785	0,5000	0,0000	0,0000	0,031(7)
Mn2	2d		0,5000	1,0000	0,5000	0,0203(6)
Se1	4i		0,4837(2)	1,0000	0,3235(1)	0,0151(3)
Se2	4i		0,8416(1)	0,0000	0,4554(1)	0,0130(3)
Se3	4i		0,4006(1)	0,5000	0,0593(1)	0,0160(3)
Se4	4i		0,1712(2)	0,5000	0,1836(1)	0,0188(3)

Die Elementarzelle besteht aus Strängen von kantenverknüpften $\text{Mn}[1]/\text{Bi}[3]\text{Se}_6$ -Oktaedern bzw. $\text{Mn}[2]\text{Se}_6$ -Oktaedern entlang der kristallographischen b -Achse (Abbildung 5.50). Durch Kombination dieser Oktaeder mit $\text{Bi}[1]\text{Se}_6$ -Oktaedern bzw. $\text{Bi}[2]\text{Se}_5$ -Pyramiden erfolgt Schichtbildung in der a, b -Ebene. Zusätzlich sind die Schichten durch $\text{Bi}[1]\text{Se}_6$ -Oktaeder über Ecken

Tabelle 5.24.: Kristallographische Daten für MnBi_2Se_4 .

Summenformel = $788,74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Dichte = $7,017 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
monoklin; $C2/m$	MoK α , $0,71073 \text{ \AA}$
$a = 13,344(2) \text{ \AA}$	Zellparameter aus 4513 Reflexe
$b = 4,0737(7) \text{ \AA}$	$\theta = 5,9-68,3^\circ$
$c = 15,257(3) \text{ \AA}$	$\mu/\text{mm}^{-1} = 68,073$
$\beta = 115,814(10)^\circ$	$T = 296 \text{ K}$
$V = 746,6(2) \text{ \AA}^3$	schwarz-glänzend
$Z = 4$	$0,07 \times 0,07 \times 0,05 \text{ mm}$
$F(000) = 1308$	Diff.-Elektronendichte: $3,53 \text{ to } -3,57 \text{ e \AA}^{-3}$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,039$	$wR(F^2) = 0,085$; GoF = 1,01

$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; $wR = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}}{[\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2 / m - n]^{1/2}}$ Zahl der Reflexe (m) und Parameter(n)

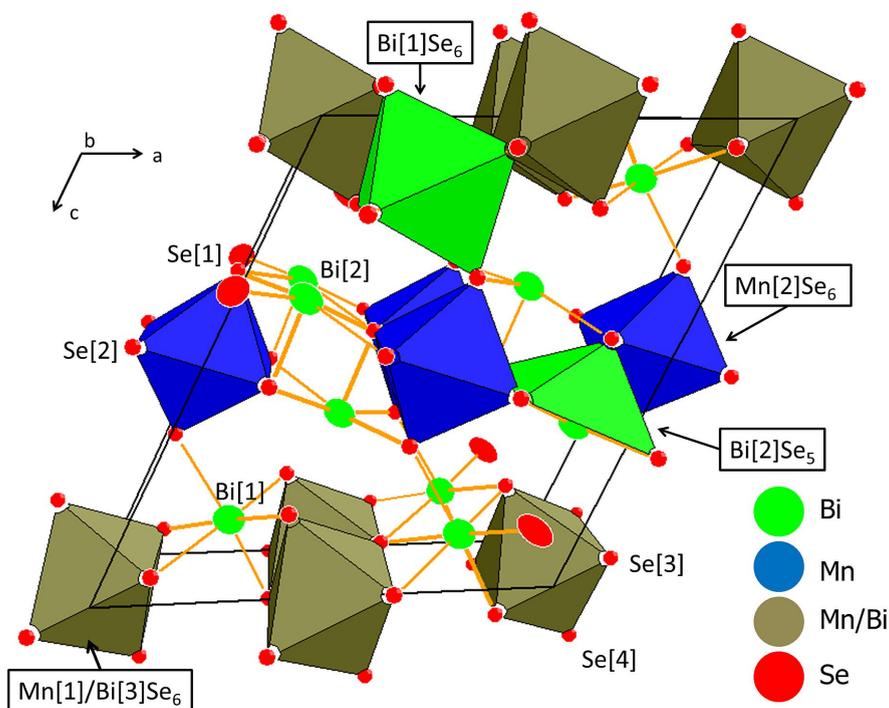


Abbildung 5.50.: Mn- und Bi-Polyeder-Oktaeder in MnBi_2Se_4 . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 98 %.

miteinander verknüpft. Die Bindungslängen (Tabelle 5.25) betragen für $\text{Mn}[1]/\text{Bi}[3]\text{Se}_6$ $d(\text{Mn}-\text{Se}) = 2,738(2) \text{ \AA}$ und $2,788(1) \text{ \AA}$ sowie für $\text{Mn}[2]\text{Se}_6$ $d(\text{Mn}-\text{Se}) = 2,606(2) \text{ \AA}$ und $2,798(1) \text{ \AA}$. In den $\text{Bi}[2]\text{Se}_5$ -Pyramiden betragen die Bindungslängen $d(\text{Bi}-\text{Se}) = 2,713(2)$, $2,824(1)$ so-

wie 2,825(1) Å und zweimal 3,141(1) Å. Die Bindungsabstände betragen in den Bi[1]Se₆-Oktaedern je zweimal d(Bi-Se) = 2,804(1) Å und 3,086(1) Å sowie zu den Pyramidenspitzen 2,809(2) und 3,055(2) Å. Diese verschiedenen Abstände weisen auf eine leicht verzerrte Koordinationssphäre hin. Bei Erweiterung der Koordinationssphäre für die Bi[2]-Pyramiden treten leicht verzerrte und gestreckte BiSe₆-Oktaeder auf, während für Bi[1]-Oktaeder verzerrte, überkappte BiSe₇-Oktaeder beobachtet werden [73].

Tabelle 5.25.: Ausgewählte interatomare Abstände in MnBi₂Se₄ in Å.

Bi1–Se1 ^{i,iv}	3,055(2)	Bi2–Se2 ^{i,iv}	3,141(2)
Bi1–Se3 ^{iv}	3,086(2)	Bi3–Se3 ^{i,iv,vi,vii}	2,788(1)
Bi1–Se3 ^{i,ii}	2,809(2)	Bi3–Se4 ^{ii,v,ix}	2,738(2)
Bi1–Se4 ^{i,iv}	2,804(1)	Mn1–Se3 ^{i,iv,vi,vii}	2,788(1)
Bi2–Se1 ⁱ	2,824(1)	Mn1–Se4 ^{ii,v,ix}	2,738(2)
Bi2–Se1 ^{iv}	2,825(1)	Mn2–Se1 ^x	2,606(2)
Bi2–Se2 ⁱⁱⁱ	2,713(2)	Mn2–Se2 ^{iii,v,viii,ix,xi,xii}	2,798(1)

Symmetry codes: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (iii) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $x+1/2, y-1/2, z$; (vi) $-x+1, -y+1, -z$; (vii) $-x+1, -y, -z$; (viii) $x+1/2, y-3/2, z$; (ix) $x-1/2, y+1/2, z$; (x) $-x+1, -y+2, -z+1$; (xi) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (xii) $x-1/2, y+3/2, z$.

Die Mischbesetzung von der Mangan- und Bismutoktaeder in der Kristallstruktur von MnBi₂Se₄ wurde für die Mn[1] Position berücksichtigt. Das Ergebnis der Verfeinerung zeigt für den Besetzungsfaktor (S.O.F *site occupancy factor*) 21,5 % und 78,5 % auf den Bi[3] und Mn[1] Positionen (Tabelle 5.23), womit sich die Zusammensetzung des gemessenen Kristalls zu Mn_{0,89}Bi_{2,11}Se₄ ergibt.

Die Auslenkungsparameter wurden für beide Atome unabhängig voneinander verfeinert, woraus sich Diskrepanzen in Z_{calc} und Z_{reported} und auch in den Differenzen zwischen berechneten und bekannten Summenformeln ergeben. Zusätzlich bevorzugen Bismut und Mangan die oktaedrische Koordinationssphäre und zeigen für das dreiwertige Bismut (0,96 Å) [42] und das zweiwertige Mangan (0,80 Å) [42] ähnliche Ionenradien. Das resultiert in einer Mischbesetzung für die Metallpositionen Bi[3] und Mn[1] für den hier gemessenen Kristall. Jedoch kann durch die Synthesemethode diese Mischbesetzung nicht exakt gesteuert werden, wodurch auch auf den weiteren Metallpositionen eine Mischbesetzung vorliegen kann und an anderen gemessenen Kristallen bereits beobachtet wurde [74, 77].

5.3.6. Charakterisierung von MnBi_2Se_4 - Magnetische Messungen

Magnetische Messungen von MnBi_2Se_4 wurden sowohl an pulverförmigen Proben als auch an Einkristallen durchgeführt. Alle Suszeptibilität-Abkühlungskurven ohne Feld (ZFC, engl. zero field cooled) (Abbildung 5.51), gemessen unter Magnetfeldern von 0,1-10 kOe, zeigten mit abnehmender Temperatur einen ansteigenden Verlauf mit einem Maximum bei 14 K. Dieses Maximum kennzeichnet den Übergang von paramagnetischem Verhalten zu antiferromagnetischer Ordnung. Die Austauschwechselwirkung der magnetischen Ketten von $\text{Mn}[1]/\text{Bi}[3]\text{Se}_6$ und $\text{Mn}[2]\text{Se}_6$ führen aufgrund ihrer Abstände zueinander von $7,908(2) \text{ \AA}$ (Abbildung 5.50) nur zu schwachen Beiträgen zum Magnetismus. Die antiferromagnetische Ordnung in MnBi_2Se_4 ist demzufolge durch Austauschwechselwirkungen zwischen lokalisierten Spins innerhalb der $\text{Mn}[1]/\text{Bi}[3]\text{Se}_6$ - und $\text{Mn}[2]\text{Se}_6$ -Ketten gekennzeichnet [74].

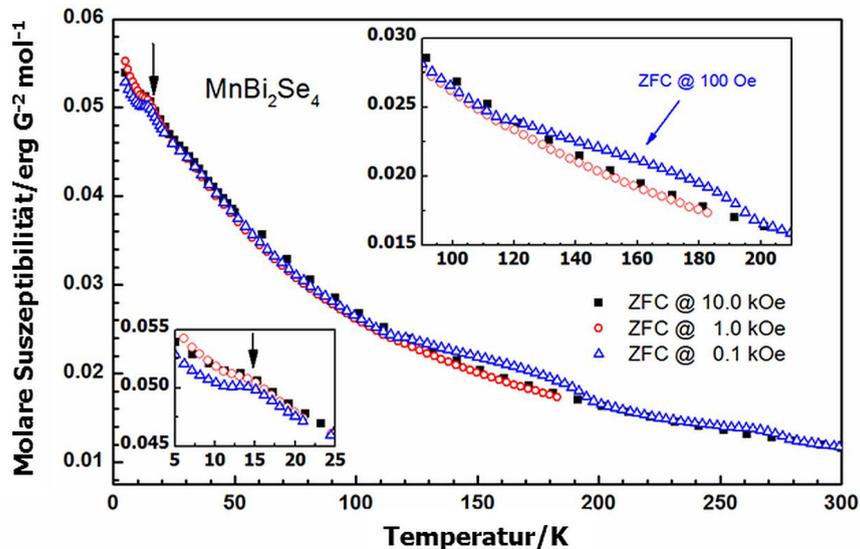


Abbildung 5.51.: Temperaturabhängige ZFC-Suszeptibilitätskurven gemessen unter Magnetfeldern 10-0,1 kOe. Oberer Ausschnitt: Abweichung der ZFC-Suszeptibilität bei 0,1 kOe.

Unterer Ausschnitt: antiferromagnetische Ordnungstemperatur bei 14 K.

Die Ordnungstemperatur ist vergleichbar mit beobachteten Werten der Literatur von $T_N = 16 \text{ K}$ [77] bzw. 15 K [74]. Entgegen der Untersuchungen von *Ranmohotti et al.* [74] wurde bei geringen Temperaturen ein weiterer Anstieg der Suszeptibilität beobachtet (Abbildung 5.51). Dieses Verhalten ist womöglich auf geringe Mengen paramagnetischer Verunreinigungen in der Probe zurückzuführen und überdeckt teilweise den Übergang bei ca. 14 K. Magnetische Messungen an MnBi_2Se_4 -Einkristallen zeigten ebenfalls einen antiferromagnetischen Übergang mit einem leicht verschobenen Maximum bei $T_N = 12 \text{ K}$ (Abbildung 5.52). Durch Anwendung des Curie-Weiss Gesetz $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ für $H = 1000 \text{ Oe}$ im Tem-

peraturbereich 50–180 K wurde eine Weiss-Temperatur von -64,3 K bestimmt, was eine antiferromagnetische Ordnung des MnBi_2Se_4 bestätigt. Der effektive Moment μ_{eff} wurde zu $5,8 \mu_{\text{B}}/f.u.$ berechnet und bestätigt, dass es sich hierbei um die high-spin Konfiguration von Mn^{+2} ($3d^5$) handelt ($\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu}{\mu_{\text{B}}} = 2\sqrt{S(S+1)}$, $S = 5/2$; $\mu_{\text{eff,theo}} = 5,92 \mu_{\text{B}}$) [154].

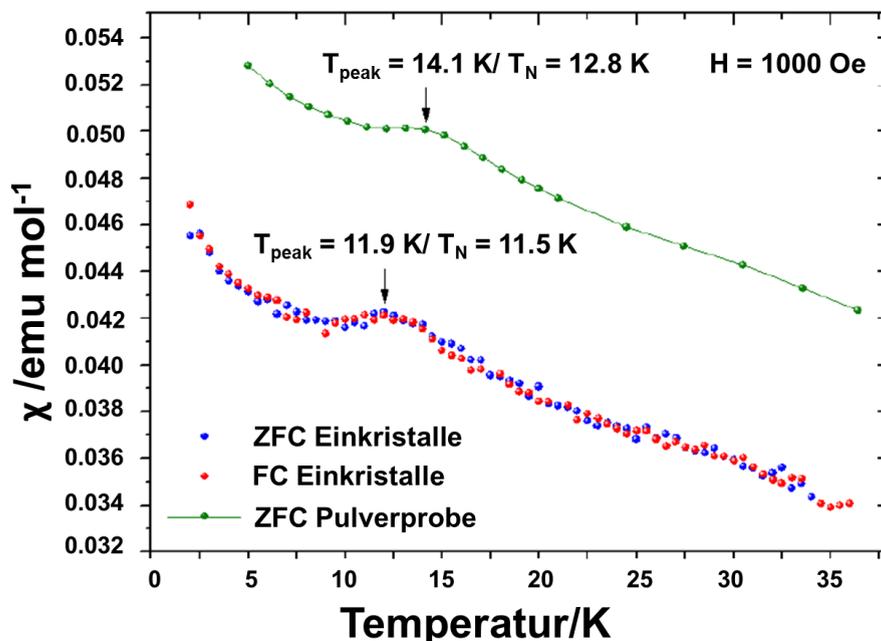


Abbildung 5.52.: Temperaturabhängige ZFC- und FC-Suszeptibilitätskurven von MnBi_2Se_4 -Pulver und MnBi_2Se_4 -Einkristallen gemessen in einem Magnetfeld von 1000 Oe.

Die isothermen Magnetisierungskurven (Abbildung 5.53) zeigten linearen Verlauf und bestätigen ein paramagnetisches Verhalten oberhalb der Ordnungstemperatur (Kurven 100 und 170 K) und einen stabilen antiferromagnetischen Zustand unterhalb T_{N} (Kurve 5 K).

In einem Magnetfeld von 0,1 kOe waren deutliche Aufspaltungen in der ZFC- und FC-Kurve im Bereich 110–200 K sowie 240–280 K zu erkennen (Abbildung 5.54). Diese Aufspaltungen konnten auf die Anwesenheit einer Verunreinigung im polykristallinen Probenmaterial zurückgeführt werden. Beim Gasphasentransport wurde teilweise eine Rekristallisation des Quellenraumes beobachtet, welcher sich aus Einkristallen von MnBi_2Se_4 aber auch aus einer α -MnSe-Verunreinigung von ca. 1 wt% zusammensetzte. α -MnSe zeigt antiferromagnetische Ordnung bei $T_{\text{N}} = 181 \text{ K}$ [155] und 247 K [156] und ist so für die Abweichungen in der Suszeptibilitätskurve verantwortlich. Bei magnetischen Feldern $\geq 1,0 \text{ kOe}$ dominiert der Magnetismus von MnBi_2Se_4 und keine Aufspaltung der Suszeptibilitätskurven erfolgte.

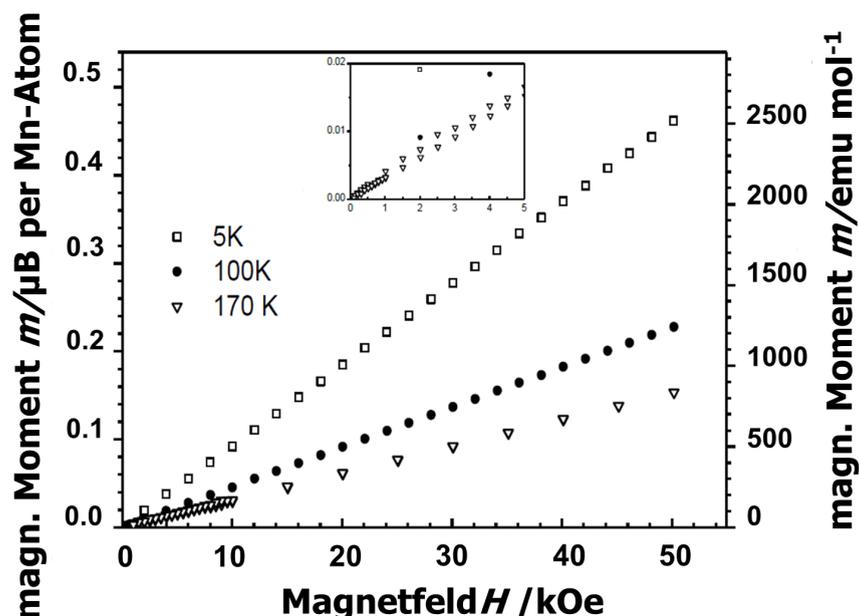


Abbildung 5.53.: Isotherme Magnetisierungskurven in Abhängigkeit des Magnetfeldes gemessen bei 5, 100 und 170 K.

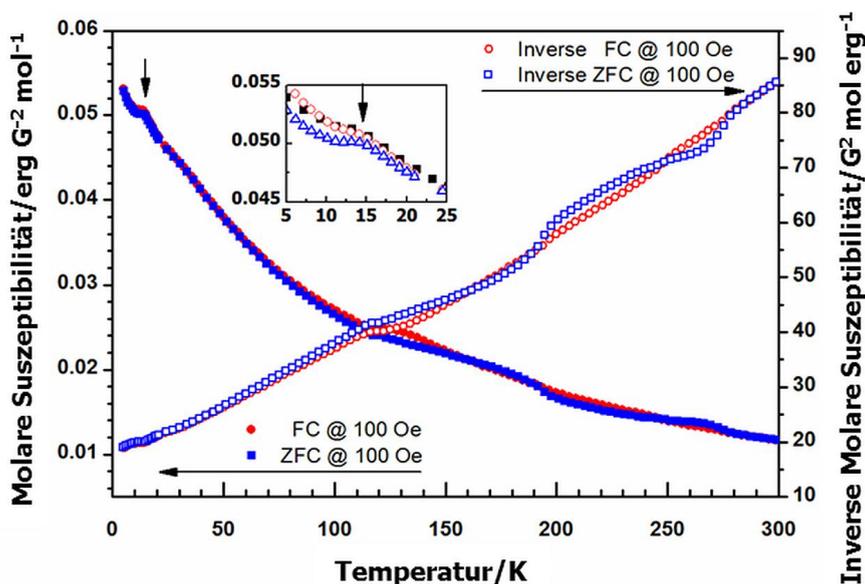


Abbildung 5.54.: Temperaturabhängige ZFC- und FC-Suszeptibilitätskurven gemessen unter einem Magnetfeld von 0,1 kOe.

Alternativ können solche Aufspaltungen zwischen ZFC- und FC-Suszeptibilitätskurven aus verbleibenden ferromagnetischen Beiträgen in der Probe resultieren. Diese Beiträge setzen sich aus geometrischen Parametern der einzelnen magnetischen Ketten sowie der unterschiedlichen Verteilung von Mn auf Bi[1]- bzw. Bi[2]-Positionen in der Kristallstruktur zusammen [74]. Die Mischbesetzung der Oktaeder resultiert aus den ähnlichen Ionenradien des Bi^{3+} und des Mn^{2+} (0,96 Å bzw. 0,80 Å [42]) sowie aus der bevorzugten Oktaederum-

gebung von Bismut und Mangan. In dieser Arbeit wurde die Mischbesetzung nur für die Bi[3]-Position berücksichtigt. Entgegen der Literatur [74] bleibt die Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Suszeptibilitätskurven für kleine Felder nicht bestehen, kommt die Mischbesetzung der Oktaeder und daraus resultierende ferromagnetische Beiträge als Ursache nicht in Frage.

5.3.7. Charakterisierung von MnBi_2Se_4 - Leitfähigkeitsmessungen

Elektrische Transportmessungen wurden an MnBi_2Se_4 -Einkristallen durchgeführt. Bei Auftragung des spezifischen Widerstands über die Temperatur wird für MnBi_2Se_4 ein halbleitendes Verhalten beobachtet (Abbildung 5.55). Der Widerstand steigt mit abnehmender Temperatur bei 90 K stark an und ähnelt im Verlauf dem der Verbindung MnSb_2Se_4 , wo jedoch bereits bei 180 K ein starker Anstieg zu beobachten ist [157]. Der beobachtete Widerstand von $0,02 \Omega\text{m}$ bei 270 K für MnBi_2Se_4 ist in Übereinstimmung mit dem Literaturwert ($0,02 \Omega\text{m}$ [77]).

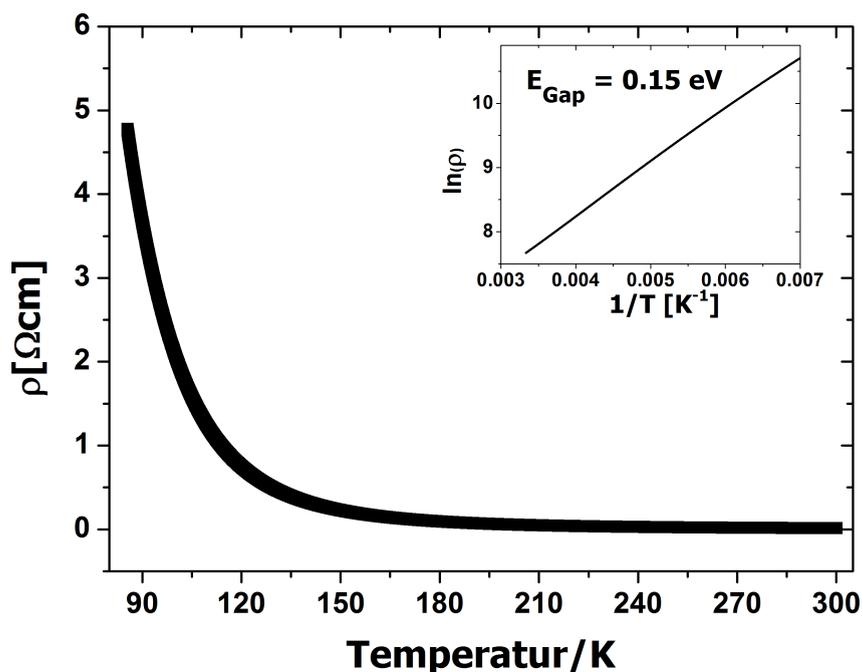


Abbildung 5.55.: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ρ für MnBi_2Se_4 .

Aus dem Arrhenius-Plot wurde die Bandlücke zu $0,15 \text{ eV}$ ermittelt. Dieser Wert ist ähnlich zu weiteren halbleitenden Metallchalkogeniden, wie MnSb_2S_4 ($E_{\text{Gap}} = 0,77 \text{ eV}$) [77], MnSb_2Se_4 ($E_{\text{Gap}} = 0,31 \text{ eV}$) [157] und FeBi_2Se_4 ($E_{\text{Gap}} = 0,24 \text{ eV}$) [87]. An weiteren gemessenen Proben wurde die Bandlücke zu $0,17 \text{ eV}$ ermittelt und ein Widerstand von $0,83 \Omega\text{m}$ (270 K) beobachtet. Die Unterschiede zwischen gemessenen Werten und Literatur-

werten sind auf die unterschiedliche Mischbesetzung der Mn/Bi-Oktaeder zurückzuführen. Die Besetzung der Oktaeder kann sich von Probe zu Probe unterscheiden, was beispielsweise zu verschiedenen Werten für die Bandlücke, wie 0,17 eV und 0,15 eV, führt.

5.3.8. Synthese von $\text{Mn}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$ -Nanokristallen

Im Fall des undotierten Bi_2Se_3 verläuft der Gasphasentransport über den Mechanismus der Zersetzungssublimation mit geringen Transportraten, was ein Wachstum von Nanokristallen ermöglicht [25]. Die Anwesenheit von Dotanden, wie Mangan oder Eisen, macht den Einsatz eines Transportmittels nötig. Jedoch bildet das Transportmittel nicht nur flüchtige Verbindungen mit den Dotanden selbst, sondern auch zusätzlich mit Bismut, wodurch sich die Transportrate für Bi_2Se_3 erhöht. Als Folge dessen wird ein geringeres Nanokristallwachstum beobachtet, was bereits in den Versuchen zum chemischen Transport dargelegt wurde (siehe Kapitel 5.3.3). Aufbauend auf den Versuchen zum chemischen Transport wurden im Folgenden zielgerichtet Versuche zur Erzeugung Mn-dotierter Bi_2Se_3 -Nanokristalle vorgenommen. Hierfür wurden die beschriebenen Ausgangsbodenkörper (Tabelle 5.14) mit unterschiedlichen Mn-Gehalten verwendet. Zunächst wurde die Einwaage an Ausgangsbodenkörper und Transportmittel verringert und der Einfluß der Reaktionszeit untersucht (Tab. 5.26).

Tabelle 5.26.: Synthese von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen; Charakterisierung der Substratoberfläche.

Probe	t/h	EDX Mn:Bi:Se/mol%	ICP-OES Mn:Bi:Se/mol%	Wachstum
cn66	2,5	0:49(3):51(3)	8:34:58	schichtartig in x,y (Abbildung 5.56a))
cn68	4	0:40(1):60(1)	nicht möglich	schichtartig in z
cn69-3	24	0:40(1):60(1), BiSeI	nicht möglich	schichtartig in z
cn70	72	0:43(2):57(2), 11(1):34(1):55(2)	1:18:81	schichtartig in z , Kristallrückstände

Ausgangsbodenkörper MnBi_2Se_4 , $m \approx 3\text{-}4$ mg, $m \text{ I}_2 \approx 1$ mg,

$T_{\text{Ofen}} = 550$ °C; $T_2 = 514$ °C $\rightarrow T_1 = 351\text{-}334$ °C;

Hinweis: T_1 ist die Abscheidetemperatur des Substrates.

Bei den Versuchen wurde eine Agglomeration von kleineren Kristallen beobachtet, was zu einem schichtartigen Wachstum in x,y -Richtung führte (Abbildung 5.56a). In geringer Weise konnten einige Nanokristalle beobachtet werden, die jedoch für Quantumtransportmessungen eine zu geringe Oberfläche aufwiesen (Abbildung 5.56b). Mit Erhöhung der Reaktionszeit wurde zunehmend ein Wachstum in z -Richtung beobachtet, was auf den Zusatz des Transportmittels und die damit verbundene Erhöhung der Transportrate zurückzuführen ist. Zu dem erfolgte in einigen Fällen eine Abscheidung von weiteren kristallinen Phasen, wie BiSe (cn66), MnBi_2Se_4 (cn70) und BiSeI (cn69-3). Aufgrund des erhöhten Anteils an Transportmittel ist zum einen Kondensation des BiSeI möglich und zum anderen erhöht sich der Partialdruck des MnI_2 in der Gasphase. Bei entsprechender Reaktionszeit ist so die Abscheidung des MnBi_2Se_4 möglich.

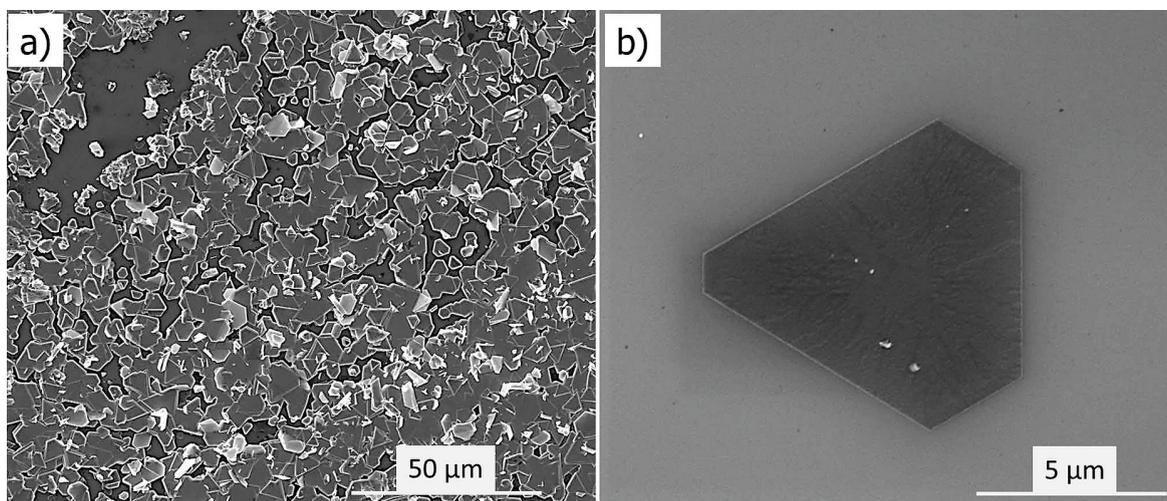


Abbildung 5.56.: a) Kristallagglomerationen und b) Nanokristall bei der Synthese von Mndotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen.

Für einen weiteren Mn-Nachweis wurde eine chemische Analyse des transportierten Materials für Proben mit vorhandenen Nanokristallen durchgeführt. Um die gewachsenen Nanokristalle weiter verwenden zu können, wurde im Folgenden nicht direkt das Substrat, sondern die Rückstände an der Ampullenwand mit der ICP-OES untersucht. Hierfür wurden die Rückstände an der Ampullenwand im Senkenraum in konzentrierter Salpetersäure gelöst und anschließend mittels ICP-OES analysiert. Der gemessene Mn-Gehalt beträgt 1–8 mol% und bestätigt zunächst, dass Mangan auch bei den veränderten Reaktionsbedingungen durch die Gasphase transportiert wird. Hiermit kann zunächst vermutet werden, dass gering dotierte Strukturen vorliegen, da in dem transportiertem Material Mangan z. B. mittels ICP-OES nachgewiesen wurde.

In einer weiteren Versuchsreihe zur Zeitvariation mit erhöhter Temperatur (Tabelle 5.27) war zu beobachten, dass bei kürzeren Reaktionszeiten die Kristalle schichtartig in z -Richtung gewachsen sind (Abbildung 5.57) aber auch vereinzelte Nanokristalle abgeschieden wurden.

Tabelle 5.27.: Synthese von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen; Charakterisierung der Substratoberfläche bei Temperaturerhöhung.

Probe	t/h	EDX Mn:Bi:Se/mol%	ICP-OES Mn:Bi:Se/mol%	Wachstum
cn81	2,5	1(3):43(4):56(3) (Abbildung)	2:18:80	schichtartig in z , Nanokristalle $< 10 \mu\text{m}$
cn84	4	0:41(1):59(1), BiSeI	nicht möglich	schichtartig in z , Kristallrückstände (Abbildung 5.58)
cn85	24	43(1):0:57(1)	nicht möglich	Kristallrückstände
cn86	72	46(1):0:54(1)	nicht möglich	Kristallrückstände

Ausgangsbodenkörper MnBi_2Se_4 , $m \approx 3\text{-}4 \text{ mg}$, $m \text{ I}_2 \approx 1 \text{ mg}$,

$$T_{\text{Ofen}} = 590 \text{ }^\circ\text{C}, T_2 = 559 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 410\text{-}391 \text{ }^\circ\text{C};$$

Hinweis: T_1 ist die Abscheidetemperatur des Substrates.

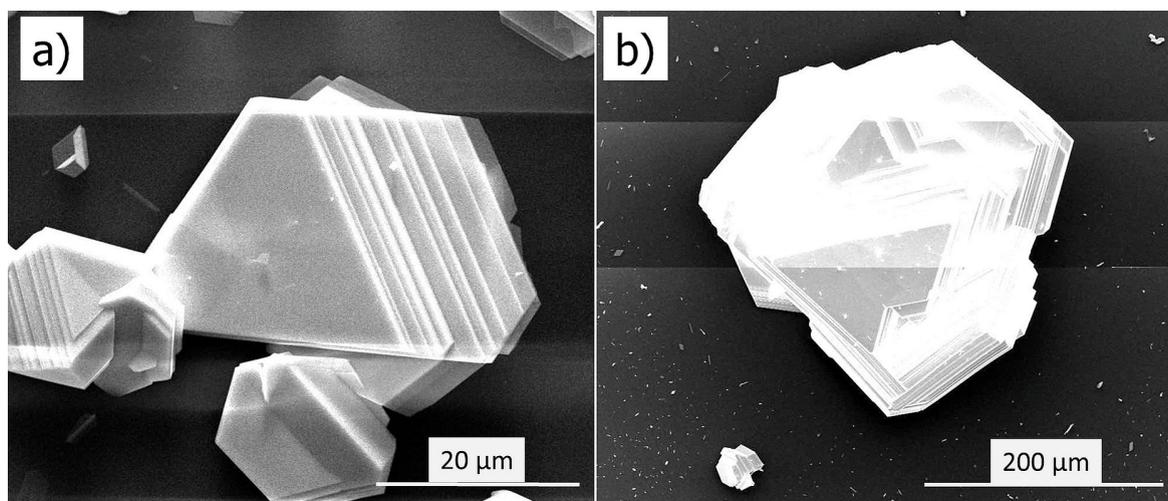


Abbildung 5.57.: a) Schichtwachstum in z -Richtung bei m Bodenkörper $\approx 3\text{-}4 \text{ mg}$, $\text{I}_2 \approx 1 \text{ mg}$, 5000x Vergrößerung. b) Schichtwachstum in z -Richtung bei m Bodenkörper $\approx 300 \text{ mg}$, $\text{I}_2 \approx 3\text{-}4 \text{ mg}$, 600x Vergrößerung.

Das Schichtwachstum in z -Richtung steht im Zusammenhang mit dem erhöhten Transportraten bei Verwendung des Transportmittels. In Abbildung 5.57a) wurden geringe Einwaagen gewählt, um niedrige Transportraten zu erreichen und Nanokristallwachstum zu ermögli-

chen. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 5.57b), dass bei Verwendung größerer Einwaagen an Bodenkörper und Transportmittel deutlich größere Kristallagglomerate entstehen. Ein Schichtwachstum in x,y -Richtung wurde bereits bei Versuchen zur Bi_2Se_3 -, Bi_2Te_3 - und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ -Nanokristallsynthese bzw. Sb-Dotierung beobachtet. Diese Versuche erfolgten ohne den Einfluss eines Transportmittels, wodurch geringere Transportraten resultieren. Dadurch migrieren die Gasteilchen nun langsamer durch die Gasphase und haben bei der Abscheidung dann die Möglichkeit sich zu einer Schicht zusammenzulagern bevor weitere Gasteilchen sich abscheiden. In diesem Fall wird dann die kritische Anzahl zur Bildung des Flächenkeims nicht erreicht und das Kristallwachstum in x,y -Richtung ist bevorzugt. Andernfalls ist bei größeren Transportraten, aufgrund der größeren Übersättigung, die Ausbildung eines Flächenkeims begünstigt und weiterer Materialtransport führt zu einem Schichtwachstum in z -Richtung.

An diesen Proben konnte mit der EDX ein geringer Mn-Gehalt in einigen wenigen Strukturen ermittelt werden. Da der Nachweis jedoch nur für sehr wenige Kristalle erfolgte, ist der statistische Fehler demzufolge sehr groß und weist auf eine inhomogene Verteilung des Mangan in der Probe hin (Probe cn81). Zudem fällt auf, dass die ermittelten Elementgehalte von Bismut und Selen für diese Probe von der stöchiometrischen Bi_2Se_3 Zusammensetzung abweichen und weitere Verbindungen, wie z.B. BiSe , vorliegen. Die Zusammensetzungen auf dem Substrat (EDX-Analyse) und an der Ampullenwand (ICP-OES) unterscheiden sich für die entsprechende Probe (cn81). Bei den Abscheidungen an der Ampullenwand könnte es sich um ein Gemisch aus MnSe und Se sowie BiSe aber auch um MnBi_2Se_4 handeln.

Für die Proben mit einer Synthesedauer von 2,5 und 4 h (Tabelle 5.27) wurden u. a. Kristalle von Bi_2Se_3 beobachtet, während bei den Reaktionszeiten von 24 bzw. 72 h Abscheidungen von Mn/Se auftraten. Ferner wurden vor allem bei Reaktionszeiten von 24 h und 72 h Kristallrückstände, wie in Abbildung 5.58 dargestellt, beobachtet. Hierbei könnte es sich aber auch um eine sehr dünne Schicht von Bismutselenid handeln, die in diesem Fall nur aus einem *quintuple-layer* besteht. Zunächst erfolgt eine Abscheidung von Bi_2Se_3 . Aufgrund der höheren Temperatur und der größeren Reaktionszeit werden Kristallpartikel in Form von Bi/Se-Verbindungen wieder abgelöst. Die Gasphasenlöslichkeit des Mangan erhöht sich mit der Temperatur. Daher kann anschließend, durch Reaktionszeit und Temperatur bedingt, mehr Mangan durch die Gasphase wandern und schließlich kondensieren, was sich in den Mn/Se-Abscheidungen widerspiegelt. Bei diesen Mn/Se-Abscheidungen handelt es sich größtenteils um MnSe . In vorhergehenden Kapiteln wurde gezeigt, dass das Koexistenzgebiet $\text{MnSe-MnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ nicht existiert und der entsprechende Bodenkörper eine Zusammensetzung $\text{MnBi}_2\text{Se}_4\text{-MnSe}$ aufweist. Die beobachteten Mn/Se-Abscheidungen können daher dem

MnSe zugeordnet werden, wobei aufgrund des höheren Se-Anteils, auch Selenverbindungen mit abgeschieden wurden.

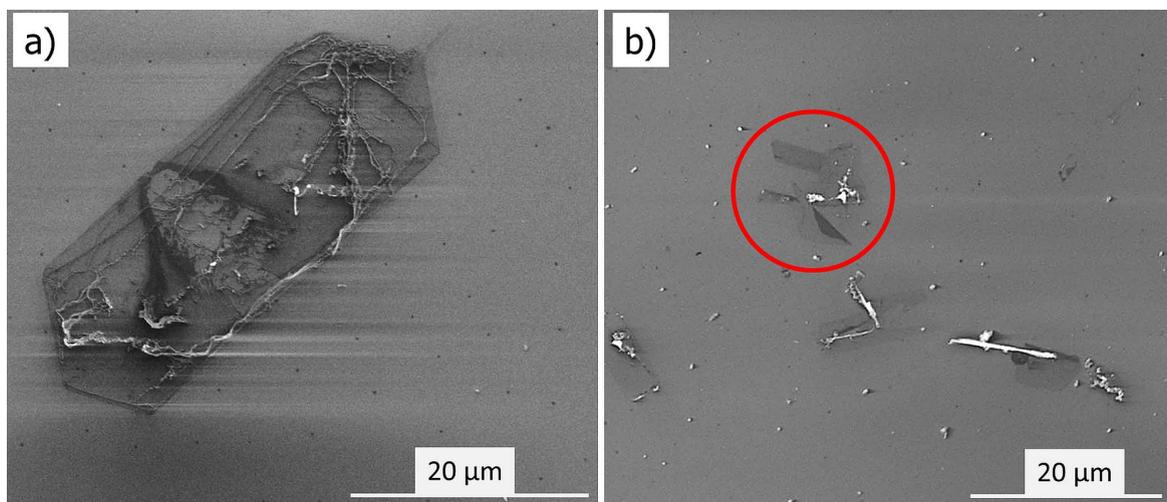


Abbildung 5.58.: Darstellung der Substratoberfläche nach der Nanokristallsynthese.

Durch Vorlegen weiterer Mn-reicher Bodenkörper sollte der Mn-Gehalt in der Gasphase gesteigert und damit die Wahrscheinlichkeit einer Dotierung der Nanokristalle erhöht werden (Tabelle 5.28). Neben der Abscheidung von Nanokristallen mit Abmessungen ca. $10\ \mu\text{m}$ wurde schichtartiges Wachstum in z -Richtung sowie in x,y -Richtung beobachtet. An einigen Proben konnte in geringer Weise Mangan nachgewiesen werden. Im EDX-Spektrum (Abbildung 5.59) ist hierzu bei ca. $5,9\ \text{keV}$ die $\text{Mn}_{\text{K}\alpha}$ -Linie in geringer Weise zu erkennen. Die Auswertung ergab einen Mn-Gehalt von $1\ \text{mol}\%$. An weiteren Messstellen dieser Probe konnte Mangan nicht mit der EDX nachgewiesen werden und weist auf eine inhomogene Verteilung mit nur geringen Mn-Gehalten hin. Die entsprechende Probe wurde zusätzlich mittels Ramanspektroskopie untersucht (Abbildung 5.60), um eventuell auftretende strukturelle Veränderungen festzustellen. In dem Spektrum sind die vier Raman-aktiven Phononenmoden E_{g}^1 , $A_{1\text{g}}^1$, E_{g}^2 sowie $A_{1\text{g}}^2$ bei 37 , 72 , 131 und $174\ \text{cm}^{-1}$ [41] des undotierten Bi_2Se_3 zu erkennen. Jedoch können keine Unterschiede in der Wellenzahl zwischen undotierter und gering dotierter Proben beobachtet werden.

Aufbauend auf den Versuchen zum chemischen Transport von Mn-Bi-Se, wurden Versuche zur Erzeugung von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen durchgeführt. Die Nanokristallsynthese macht geringe Partialdrücke und Transportraten nötig, wodurch die Syntheseparameter für die Nanokristallsynthese gegenüber den Versuchen zum chemischen Transport verändert werden mussten. In jedem Fall war der Einsatz eines Transportmittels nötig, um die flüchtige Mn-Verbindung MnI_2 auszubilden und so einen Transport des Mangan durch die Gasphase

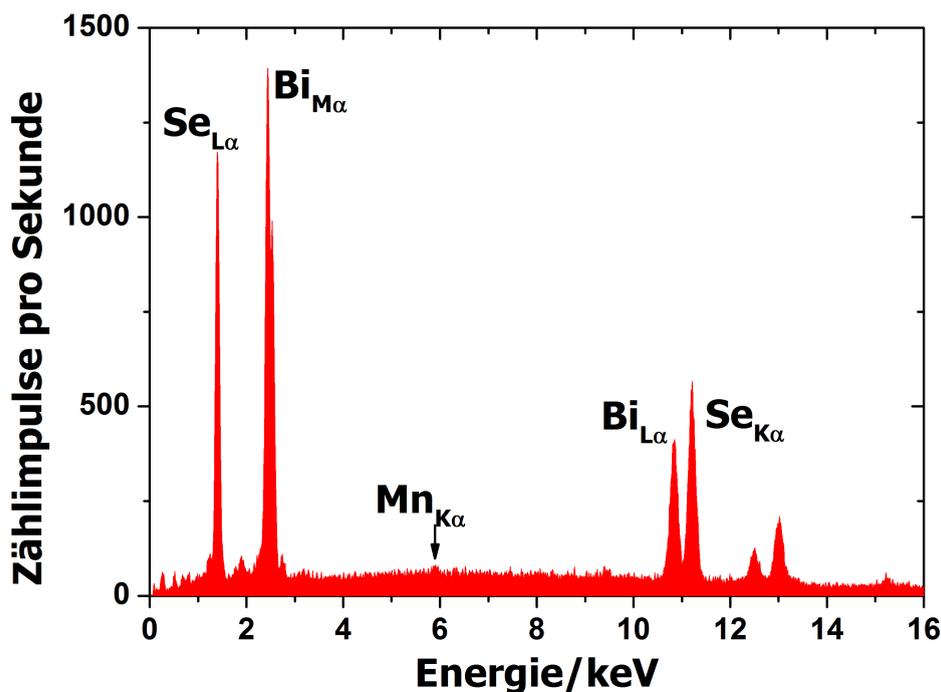
Tabelle 5.28.: Synthese von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen; Variation der $\text{MnSe}:\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Ausgangsbodenkörper.

Probe	t/h	Ausgangsbodenkörper bei T_2 MnSe: Bi_2Se_3 /mol%	Substratoberfläche bei T_1 EDX/mol%	Wachstum
cn137	2,5	75:25	Mn(0)Bi(40)Se(60)	Nanostr. ca. $10 \mu\text{m}$, schichtartig in z
cn124	4	75:25	Mn(1)Bi(38)Se(61) $\pm 1 \%$ (Abbildung 5.59)	Nanokr. $< 10 \mu\text{m}$, schichtartig in z
cn163	2,5	80:20	Mn(0)Bi(41)Se(59) $\pm 1 \%$	schichtartig in x,y
kw63	2,5	85:15	Mn(0)Bi(40)Se(60) $\pm 1 \%$	Nanowires $< 30 \mu\text{m}$

m Bodenkörper $\approx 3\text{-}4 \text{ mg}$, $m \text{ I}_2 \approx 1 \text{ mg}$

$T_{\text{Ofen}} = 590 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 559 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 410\text{-}391 \text{ }^\circ\text{C}$;

Hinweis: T_1 ist die Abscheidetemperatur des Substrates.


 Abbildung 5.59.: EDX-Spektrum von Mn-dotierten Bi_2Se_3 -Nanokristallen auf Si/SiO_2 -Substraten.

zu gewährleisten. Jedoch zeigte sich bei den Versuchen zur Mn-dotierten Nanokristallsynthese, dass nur in geringer Weise Nanokristalle ausgebildet werden. Das Transportmittel beeinflusst das gewünschte Schichtwachstum in x,y -Richtung, da zusätzlich verstärkt flüchtige Bismutverbindungen gebildet werden und so die Transportrate erhöht wird. Das Schicht-

wachstum wird unterbunden, da mehr Gasteilchen durch die Gasphase migrieren und bei der anschließenden Abscheidung sich gegenseitig überlagern. Dieses Verhalten wurde anhand der verstärkten Beobachtung von Agglomerationen bzw. von Kristallen mit größeren Schichtdicken festgestellt. Die Mn-Dotierung der abgeschiedenen Strukturen wurde einerseits durch die geringen erreichbaren Gehalte beim chemischen Transport von 1,2-3,6 % begrenzt. Andererseits ist der Nachweis von geringen Gehalten in Nanokristallen durch die verwendeten Methoden und deren Empfindlichkeit begrenzt. In einigen Versuchen konnten geringe Mn-Gehalte nachgewiesen werden. Jedoch wurden teilweise große statistische Fehler beobachtet, die auf einen geringen Gehalt und eine inhomogene Verteilung des Dotanden in Bi_2Se_3 schließen lassen.

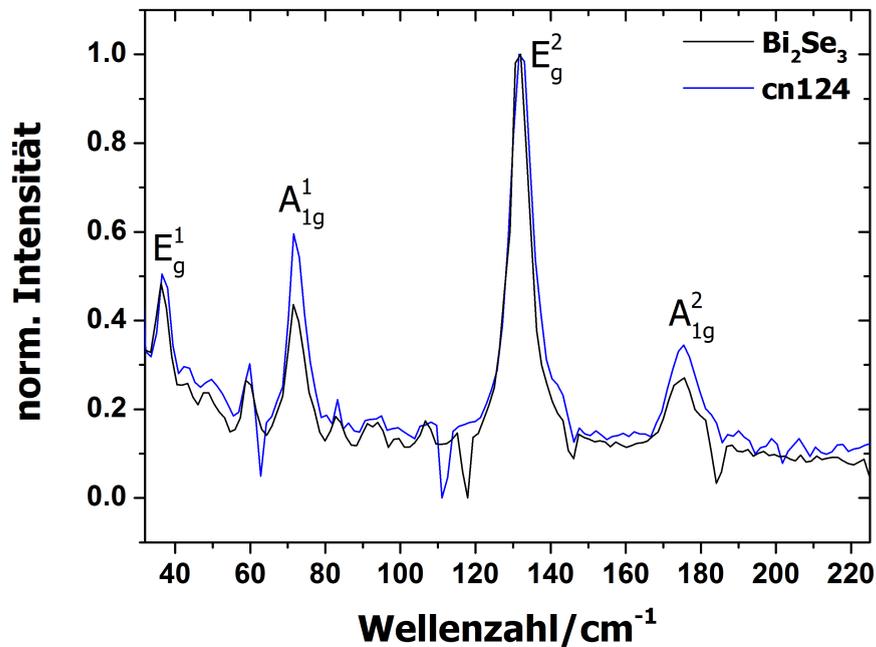


Abbildung 5.60.: Ramanspektren von Mn-dotierten und undotierten Bi_2Se_3 .

5.4. Gasphasentransport im System FeSe-Bi₂Se₃

5.4.1. Darstellung und Charakterisierung von FeSe-Bi₂Se₃-Pulverproben

Zur Untersuchung der Dotierbarkeit von Bi₂Se₃ mit Eisen über den chemischen Transport wurden Gemenge mit unterschiedlichem FeSe:Bi₂Se₃-Verhältnis (40:60–60:40) angesetzt. Die Tempergemenge wurden durch Festkörperreaktion in geschlossenen Quarzglasampullen aus den Elementen Fe, Bi und Se dargestellt. Die erhaltenen dunkeln Sinterkörper wurden anschließend gemahlen und mittels Röntgendiffraktometrie, ICP-OES und teilweise durch thermische Analyse charakterisiert.

Die Diffraktogramme der dargestellten FeSe:Bi₂Se₃-Pulverproben zeigten, dass neben Bi₂Se₃ zusätzlich β -FeSe vorlag (Abbildung 5.61). Die aus der Literatur [86, 87] bekannte ternäre Phase FeBi₂Se₄ bei FeSe:Bi₂Se₃ 52:48 konnte durch die Fest-Fest-Synthese nicht dargestellt werden. Für die Indizierung und anschließende Phasenanalyse wurden das Strukturmodell von Bi₂Se₃ [148] sowie Strukturmodelle von β -FeSe [89, 90] verwendet. Die Kristallstrukturdaten der verwendeten Strukturmodelle von FeSe wurden dabei an Pulverdaten ermittelt und beinhalten unterschiedliche Anteile an α -FeSe und β -FeSe. Die Diffraktogramme wurden mittels Rietveldmethode berechnet (Tabelle 5.29). Die ermittelten Gütefaktoren R_B zeigen ungenügende Werte, besonders für Gehalte von FeSe:Bi₂Se₃ 40:60 und 60:40. Die Ursache ist in der Qualität der aufgenommenen Diffraktogramme zu suchen. Die verwendete Cu_{K α 1}-Strahlung trägt zur Eigenstrahlung der Probe bei, wodurch zusätzlich zu den geringen Fe-Gehalten in der Probe, die entsprechenden Reflexe der FeSe-Phasen nicht genügend aufgelöst sind. Durch weitere XRD-Messungen mittels Co_{K α 1} und Mo_{K α 1}-Strahlung konnte keine Verbesserung der Qualität der Diffraktogramme erreicht werden. Aus diesem Grund wurde auf eine quantitative Phasenanalyse verzichtet. Jedoch kann festgestellt werden, dass die berechneten Gitterparameter für die Bi₂Se₃-Phase abnehmende Werte aufweisen, was auf einen Austausch von Bismut durch Eisen schließen lässt. Bei einigen Proben (FeSe:Bi₂Se₃ 60:40) wird Eisen womöglich zusätzlich zwischen den *quintuple layer* eingelagert, was sich durch die Vergrößerung des Gitterparameters c bemerkbar macht. Die Kristallstruktur des FeBi₂Se₄ ist aus Fe _{n} Se_{4 n +2} Ketten entlang der kristallographischen a -Achse aufgebaut, die durch randverknüpfte [Bi/Fe]Se₅-Pyramiden voneinander separiert sind [87]. Es wäre daher möglich, dass Fe _{n} Se_{4 n +2} Ketten bei den hier dargestellten Proben (z.B. Probe FeSe:Bi₂Se₃ 60:40) ebenfalls in die Kristallstruktur des Bi₂Se₃ eingelagert wurden, was zu der beobachteten Ausdehnung der Elementarzelle in z -Richtung führt. Jedoch kann, aufgrund der Veränderung der Gitterparameter, von einer geringen Mischbarkeit im System FeSe-Bi₂Se₃

ausgegangen werden.

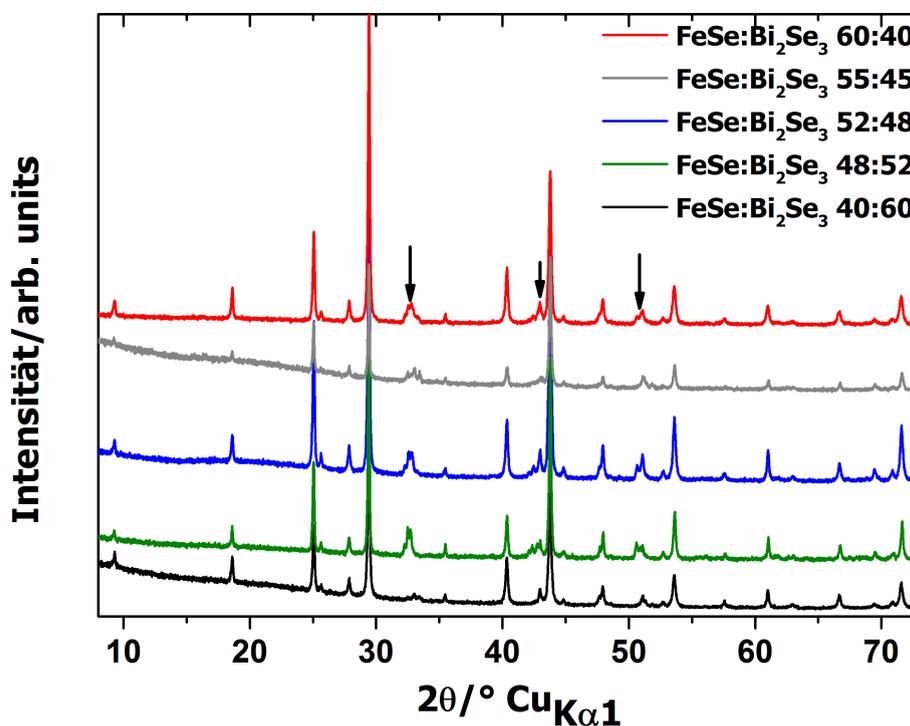


Abbildung 5.61.: Röntgenbeugungsdiagramm für FeSe:Bi₂Se₃-Gemenge. Die schwarzen Pfeile weisen auf Reflexe von FeSe hin.

Tabelle 5.29.: Ergebnisse der ICP-OES- und Rietveld-Analysen für Pulverproben aus FeSe und Bi₂Se₃ im quasibinären System FeSe-Bi₂Se₃.

FeSe:Bi ₂ Se ₃ /mol%	$x_{\text{Theo}}(\text{Fe})$	$x_{\text{ICP-OES}}(\text{Fe})$	Phase	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	R_B
0			Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1402(3)	28,638(3)	425,13(5)	3,7
40:60	0,11	0,10 ± 0,01	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1380(4)	28,625(5)	424,48(9)	12,4
48:52	0,13	0,11 ± 0,03	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1327(3)	28,580(4)	422,73(7)	7,1
52:48	0,14	0,13 ± 0,02	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1365(3)	28,614(4)	424,01(7)	7,8
55:45	0,16	0,15 ± 0,04	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1327(5)	28,584(7)	422,79(11)	14,6
60:40	0,19	0,17 ± 0,01	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1388(3)	28,629(4)	424,70(8)	7,5

Die Thermogramme der untersuchten FeSe:Bi₂Se₃-Pulverproben zeigten in allen drei Fällen endotherme Signale bei $T_{\text{Onset}} = 653$ (40:60), 647 (52:48) und 647 °C (60:40) sowie einen beginnenden Masseverlust bei ab 642-645 °C (Abbildung 5.62, Tabelle 5.30). Dadurch das für alle drei Proben ein beginnender Masseverlust auftritt, ist davon auszugehen, dass

die Substanz sich zersetzt und ein Abdampfen hauptsächlich von Bi-Se-Verbindungen erfolgt. Teilweise wurden Hinweise auf eine Oxidation beobachtet, die auf Sauerstoffrückstände des verwendeten Inertgases zurückzuführen sind. In den Tiegel-Rückständen der thermischen Analyse fanden sich Hinweise auf Schmelzvorgänge, womit für die FeSe:Bi₂Se₃-Pulverproben von einem Schmelzen unter Zersetzung ausgegangen werden kann. Die beobachteten Signale der Pulverproben 40:60 und 52:48 können den bekannten Übergängen aus der Literatur (siehe Kapitel 2.6) zugeordnet werden, wobei für die Probe 60:40 die Temperatur der Liquiduslinie nicht exakt im Phasendiagramm angegeben ist.

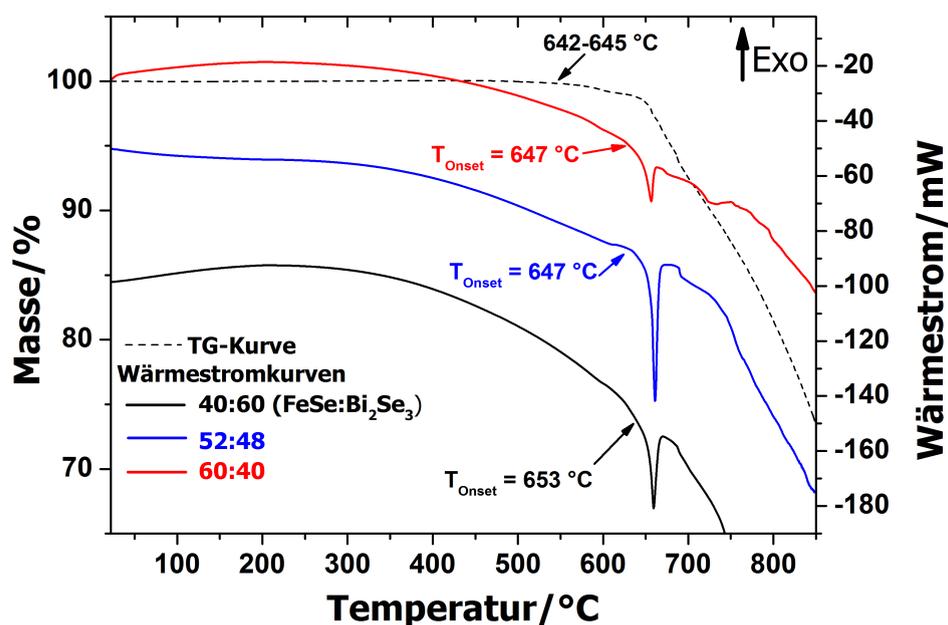


Abbildung 5.62.: Thermogramm von FeSe:Bi₂Se₃-Pulverproben (40:60, 52:48, 60:40) mit Darstellung der TG- und Wärmestromkurven, Heizrate 4 K/min, Temperaturbereich RT-850 °C, Stickstoffstrom 100 mL/min.

Tabelle 5.30.: Ergebnisse der thermischen Analyse von FeSe:Bi₂Se₃-Pulverproben.

FeSe:Bi ₂ Se ₃ / mol%	T_{Onset} / °C	$T_{\text{Lit.}}$ / °C	Beobachtung
40:60	653	ca. 660 [86]	Zersetzung, Schmelzen
52:48	647	650 [86], 657 [87]	Zersetzung, Schmelzen
60:40	647	ca. 700	Zersetzung, Schmelzen

5.4.2. Thermodynamische Modellierung des Gasphasentransports von Fe-Bi-Se

Für die Berechnung mit dem Programm *Tragmin* wurden die Daten der kondensierten Phasen I₂, BiSeI, BiI₃, BiSe, Bi₂Se₃, Bi, Se, Fe, FeSe, FeSe_{1,33} und FeI₂ sowie der gasförmigen Spezies I₂, I, BiI, BiI₃, Bi(g), Bi₂(g), BiSe(g), Se_y(g) (1 ≤ y ≤ 8), Fe(g), FeI₂(g) und Fe₂I₄(g) aus entsprechenden Tabellenwerken verwendet (vgl. Tab. A.1). Die thermodynamischen Daten für FeBi₂Se₄ wurden über den *Hessschen Satz* (Gleichung 3.14) aus den binären Daten von FeSe und Bi₂Se₃ und eines Wertes von -20 KJ/mol für die Reaktionsenthalpie zu $\Delta_B H^\circ = -227,11$ KJ/mol und $S^\circ = 308,95$ J/(K·mol) berechnet. Die C_p -Funktion wurde über die Regel von *Neumann-Kopp* zu $C_p = 172,84 + 40,38 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,19 \cdot 10^5 \cdot T^2$ abgeschätzt.

Anhand der Berechnung des Fest-Gas-Gleichgewichtes für den Bodenkörper FeBi₂Se₄ zeigte sich, dass die Gasphase sich vorwiegend aus Bismut- und Selen Gasteilchen zusammensetzt (Abbildung 5.63), während im korrespondierenden Bodenkörper FeSe_{1,33} + FeBi₂Se₄ vorhanden sind. In geringer Weise wird Eisen über die Verbindung FeI₂ in die Gasphase überführt. Jedoch zeigt FeI₂ über den gesamten betrachteten Temperaturbereich Partialdrücke deutlich kleiner 10^{-5} atm.

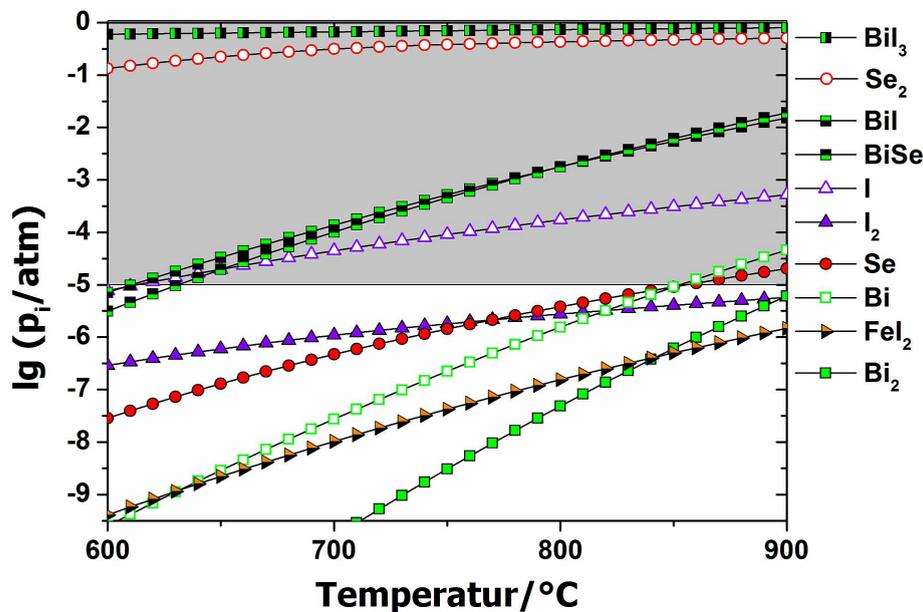


Abbildung 5.63.: Zusammensetzung der Fe-Bi-Se-Gasphase dargestellt durch den Partialdruck p_i im Temperaturbereich 600-900 °C. Der transportwirksame Bereich ist durch grauen Hintergrund dargestellt. Die Gasspezies Se₃-Se₈, Fe₂I₄ und Fe sind in der Berechnung enthalten zeigten aber keinen effektiven Beitrag zum Gasphasentransport; $n(\text{Fe}) = 5$ mmol, $n(\text{Bi}) = 10$ mmol, $n(\text{Se}) = 20$ mmol, $n(\text{I}) = 0,5$ mmol, $N_2 = 1 \cdot 10^{-6}$ mmol, $V = 20$ mL.

Im Weiteren zeigte die Berechnung der Transportwirksamkeit im Temperaturbereich $T_2 = 600\text{ °C} \rightarrow T_1 = 500\text{ °C}$, dass, wie auch im Fall der Mn-Bi-Se-I-Gasphase, Se_2 , BiI, und BiSe als transportwirksame Spezies auftreten und BiI_3 als Transportmittel berechnet wird. Für FeI_2 wird in diesem Temperaturbereich eine sehr geringe Transportwirksamkeit von 0,00011 berechnet. Da zudem für Bi_2Se_3 geringe Transportraten von 0,002 mg/h beobachtet werden, ist ein Gasphasentransport von Fe-dotiertem Bi_2Se_3 möglicherweise nur eingeschränkt möglich.

5.4.3. Versuche zum chemischen Transport im System FeSe-Bi₂Se₃ im Temperaturgradienten $\Delta T = 100\text{ K}$

Die dargestellten FeSe-Bi₂Se₃-Gemenge wurden als Ausgangsbodenkörper für den chemischen Transport mit Iod als Transportmittel verwendet. Die Transportversuche erfolgten im Temperaturbereich $T_2 = 600\text{ °C} \rightarrow T_1 = 500\text{ °C}$ im Zeitraum von 168 h. Als Reaktionsprodukte wurden im Auflösungsraum dunkle Sinterkörper erhalten, während im Senkenraum stets hexagonal-plättchenförmige Bi_2Se_3 -Kristalle beobachtet wurden. Die Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle wurde durch XRD und ICP-OES ermittelt (Tabelle 5.31).

Die Ergebnisse wiesen auf eine phasenreine Abscheidung von Bi_2Se_3 mit einem Fe-Gehalt von bis zu $x(\text{Fe}) = 0,123 \pm 0,002$ hin. Es war jedoch zu erkennen, dass kein linearer Zusammenhang zwischen Fe-Gehalt in den vorgelegten Bodenkörpern und in den abgeschiedenen Kristallen besteht. Es wäre zu erwarten gewesen, dass bei Vorlegen der FeSe-reicheren Phase FeSe:Bi₂Se₃ 52:48 der Fe-Gehalt in den abgeschiedenen Kristallen größer ist, als im Fall des Transports von FeSe:Bi₂Se₃ 40:60. Dieses Verhalten kann auf eine mögliche unterschiedliche Stabilität der kristallinen Phasen in den vorgelegten Bodenkörpern zurückgeführt werden. Durch die Fest-Fest-Synthese ist es zwar gelungen homogene, eisenreiche Pulverproben zu synthetisieren. Jedoch setzten sich die Pulverproben u. a. aus FeSe mit unterschiedlichen Anteilen zusammen (Abbildung 5.61). Daraus ergibt sich ein unterschiedliches Zersetzungsverhalten beim anschließenden chemischen Transport.

Im Gegensatz zum chemischen Transport im System MnSe-Bi₂Se₃ bei $\Delta T = 100\text{ K}$ wurde im System FeSe-Bi₂Se₃ keine Abscheidung der ternären Phase FeBi_2Se_4 beobachtet. Wie bereits bei der Modellierung gezeigt, migriert Eisen als FeI_2 durch die Gasphase. Die Partialdrücke dieser Verbindung sind bei den gewählten Synthesebedingungen gering ($600\text{ °C } \lg(p) < 10^{-9}$) atm) und unterscheiden sich deutlich von denen des MnI_2 ($600\text{ °C } \lg(p) \approx 10^{-7}$) atm). Damit ist der chemische Transport im System FeSe-Bi₂Se₃ wesentlich vom chemischen Transport von Bi_2Se_3 bestimmt, was sich in den hohen Transportraten gegenüber MnSe-Bi₂Se₃

Tabelle 5.31.: Chemischer Transport im System FeSe-Bi₂Se₃ ($\Delta T = 100$ K).

Ausgangsbodenkörper bei T_2		Senkenbodenkörper bei T_1		
FeSe:Bi ₂ Se ₃	$x_{\text{ICP-OES}}(\text{Fe})$	$\dot{n}_{\text{exp.}}$	XRD	ICP-OES
/mol%		/mg·h ⁻¹		
40:60	0,10 ± 0,01	1,3	Bi ₂ Se ₃	Fe _{0,018} Bi _{1,99} Se _{2,99} ; 0,018 ± 0,002
48:52	0,11 ± 0,03	1,5	Bi ₂ Se ₃	Fe _{0,042} Bi _{1,95} Se _{3,01} ; 0,042 ± 0,01
52:48	0,13 ± 0,02	1,2	Bi ₂ Se ₃	Fe _{0,006} Bi _{2,00} Se _{2,99} ; 0,006 ± 0,01
55:45	0,15 ± 0,04	1,4	Bi ₂ Se ₃	Fe _{0,018} Bi _{1,99} Se _{2,99} ; 0,018 ± 0,002
60:40	0,17 ± 0,01	0,9	Bi ₂ Se ₃	Fe _{0,123} Bi _{1,90} Se _{2,98} ; 0,123 ± 0,002

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung.

ICP-OES	Phase	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	R_B
Bi ₂ Se ₃	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1402(3)	28,638(3)	425,13(5)	3,7
Fe _{0,018} Bi _{1,99} Se _{2,99}	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1371(3)	28,618(3)	424,18(5)	2,8
Fe _{0,042} Bi _{1,95} Se _{3,01}	Bi ₂ Se ₃ [148]	4,1334(1)	28,584(2)	422,93(3)	3,0
Fe _{0,006} Bi _{2,00} Se _{2,99}	Bi ₂ Se ₃ [148]	4.1400(2)	28.638(2)	425,08(4)	2,9
Fe _{0,018} Bi _{1,99} Se _{2,99}	Bi ₂ Se ₃ [148]	4.1381(1)	28.612(2)	424,31(3)	2,9
Fe _{0,123} Bi _{1,90} Se _{2,98}	Bi ₂ Se ₃ [148]	4.1408(4)	28,646(3)	425,27(7)	3,7

 $T_2 = 600$ °C \rightarrow $T_1 = 500$ °C, $m_{\text{I}_2} \approx 3\text{-}4$ mg, $t = 168$ h

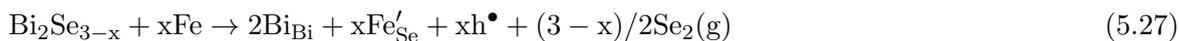
widerspiegelt (vgl. Tabelle 5.21). Über die Rietveldmethode konnten die Gitterparameter der abgeschiedenen Kristalle berechnet werden (Tabelle 5.31, Abbildung 5.64). Wie zu erkennen ist, erfolgt eine Verringerung der Gitterparameter a und c für Fe-Gehalte von $x = 0,018\text{-}0,042$, aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien³ von Bi³⁺ und Fe³⁺ bzw. Fe²⁺. In diesem Fall erfolgt dann Substitution von Bismut durch Eisen. Unter der Annahme, dass Eisen dabei als Fe³⁺ vorliegt, erfolgt die Ausbildung von ladungsfreien Defekten $x\text{Fe}_{\text{Bi}}^{\times}$. Das undotierte Bismutselenid zeigt aufgrund von Se-Leerstellen einen Bismutüberschuss im Kationenuntergitter (Kapitel 3.5.2). Durch die Substitution mit Fe³⁺ wird der Bismutüberschuss verringert und damit die Ausbildung der Substitutionsdefekte $\text{Bi}'_{\text{Se}} + \text{h}^{\bullet}$ unterdrückt, was zu einer Zunahme freier Elektronen führt [158]:



Im Weiteren kann Eisen zweiwertig auftreten bzw. in höheren Konzentrationen im Kristall

³ $r(\text{Bi}^{3+}) = 0,96$ Å, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,64$ Å, $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,74$ Å [42]

eingebaut vorliegen, wobei zusätzliche Substitutionsdefekte $x\text{Fe}'_{\text{Bi}}$ und $x\text{Fe}'_{\text{Se}}$ sowie Defekt-
elektronen h^\bullet entstehen:



Im weiteren Verlauf ist, wie auch Fall von Mangan, eine Vergrößerung der Elementarzelle
zu beobachten. Bei einem sehr hohen Dotierungsgrad von $x = 0,123$ ist es daher sehr wahr-
scheinlich, dass Fe nicht nur Bi-Plätze im Wirtsgitter besetzt, sondern auch zwischen den
Schichten eingelagert wird:



Die berechneten Gitterkonstanten für diese Probe zeigten mit $a = 4,1408(4) \text{ \AA}$ und $c =$
 $28,646(3) \text{ \AA}$ vergleichbare Werte wie in der Literatur [159] ($a = 4,1407(10) \text{ \AA}$ und $c =$
 $28,647(60) \text{ \AA}$, wobei jedoch der Fe-Gehalt sich mit $x = 0,123$ vom Literaturwert ($x = 0,2$)
unterscheidet. Der Gütefaktor R_B und auch die Fehlerbalken der berechneten Gitterparame-
ter zeigen Werte < 4 bzw. geringe Abweichungen, so dass von einem aussagefähigen Verfei-
nerungsergebnis ausgegangen werden kann.

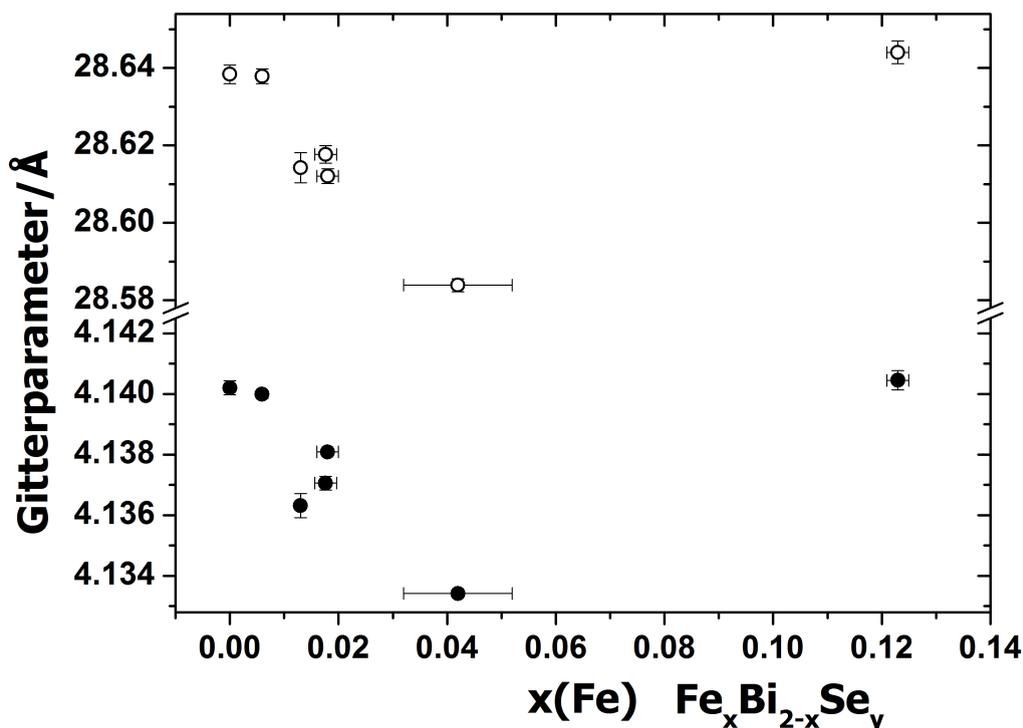


Abbildung 5.64.: Gitterparameter a (ausgefüllte Kreise) und c (Kreise) von abgedruckten
Fe-dotierten Bi_2Se_3 -Kristallen in Abhängigkeit des Fe-Gehalts.

Wie bereits beim Transport von Mangan beobachtet, ist es nicht möglich den Gehalt in den abgeschiedenen Kristallen exakt einzustellen. Bei gleichen Reaktionsbedingungen wurden unterschiedliche Fe-Gehalte erreicht. Jedoch kann gesagt werden, dass bei Vorlegen von Fe-reichen Bodenkörpern, Fe-Gehalte in Bi₂Se₃ von 1,8-12 % erreicht werden können.

Fe-dotierte Nanokristalle konnten nicht erzeugt werden. Durch die Zugabe des Transportmittels veränderte sich, wie bereits beschrieben das Kristallwachstum 5.57, so dass nur wenige Strukturen beobachtet werden konnten. Im Weiteren waren geringe Fe-Gehalte in den erhaltenen Strukturen nicht mittels EDX oder Ramanmessungen nachweisbar.

5.4.4. Charakterisierung von Fe_xBi_{2-x}Se₃-Kristallen - Magnetische Messungen

Magnetische Messungen an Fe-dotierten Bi₂Se₃-Einkristallen wurden durchgeführt, um den Einlagerungsmechanismus von Fe in Bi₂Se₃ zu untersuchen. Die magnetische Natur der Einkristalle sollte sich unterscheiden, je nachdem ob Eisen als Substitutionsatom oder Einlagerungsatom in die Kristallstruktur eingebaut wird. Beispielsweise ist der Fe-Gehalt von Fe_{0,123}Bi_{1,90}Se_{2,98}-Einkristallen sehr groß und weist auf mögliche Interkalation in die van der Waals-Lücke der Bi₂Se₃-Kristallstruktur hin. Das Eisen kann, wenn es zwischen die Schichten einlagert, möglicherweise Cluster von amorpher Gestalt oder Nanokristalle in geringer Konzentration ausbilden, die durch XRD nicht nachweisbar wären. Im Weiteren wäre es auch möglich, dass Fe in einer anderen Oxidationsstufe vorliegt, um Ladungsneutralität der Verbindung zu erreichen.

Bei den gering dotierten Proben Fe_{0,006}Bi_{2,00}Se_{2,99} und Fe_{0,018}Bi_{1,99}Se_{2,99} wurde eine Verkleinerung der Einheitszelle beobachtet, was mit einem Austausch des Bismut durch Eisen begründet werden konnte. Die Fe-Gehalte sind in diesen Proben mit 0,6-1,8 % zu gering, da erst ab Fe-Gehalten von 5 % Bi₂Se₃ magnetisch wird [159].

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität für die Probe Fe_{0,123}Bi_{1,90}Se_{2,98} (kw27) ist durch Abkühlungskurven ohne (engl. zero-field-cooled (ZFC)) und mit angelegtem Feld (engl. field-cooled (FC)) in Abbildung 5.65 dargestellt. In den Suszeptibilitätskurven war ein paramagnetischer Verlauf zu beobachten, der bereits für intrinsisch Fe-dotiertes Bi₂Se₃ beobachtet wurde [160]. Zudem wurde bei einem Magnetfeld von $H = 1000$ Oe bei ca. 275 K eine geringe Aufspaltung zwischen der ZFC- und FC Kurve beobachtet. Dieses Verhalten kann auf Austauschwechselwirkungen zwischen Fe₃Se₄-Nanopartikeln zurückgeführt werden [161], die anscheinend in die van der Waals-Lücke von Bi₂Se₃ interkaliert wurden. Im weiteren Verlauf ist bei 122 K ein Übergang zu beobachten, der ebenfalls auf die Anwesenheit von Fe-Se-Nanokristallen zurückgeführt werden kann [162].

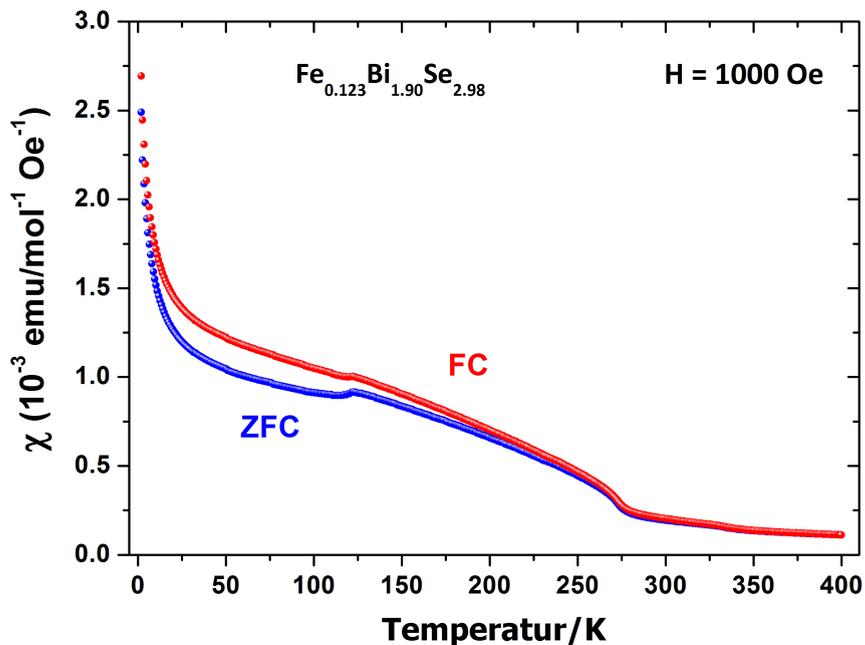


Abbildung 5.65.: Molare magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur von Fe-dotierten Bi_2Se_3 -Einkristallen, $H = 1000 \text{ Oe}$.

Die Messungen im Magnetfeld 5000 Oe (Abbildung 5.66) zeigten einen ähnlichen Verlauf, wobei sich nun die ZFC- und FC Kurve überlappen und keine Aufspaltung mehr beobachtet wurde. Die Fe-Se-Nanokristalle sind nicht mehr durch magnetische Wechselwirkungen gekoppelt.

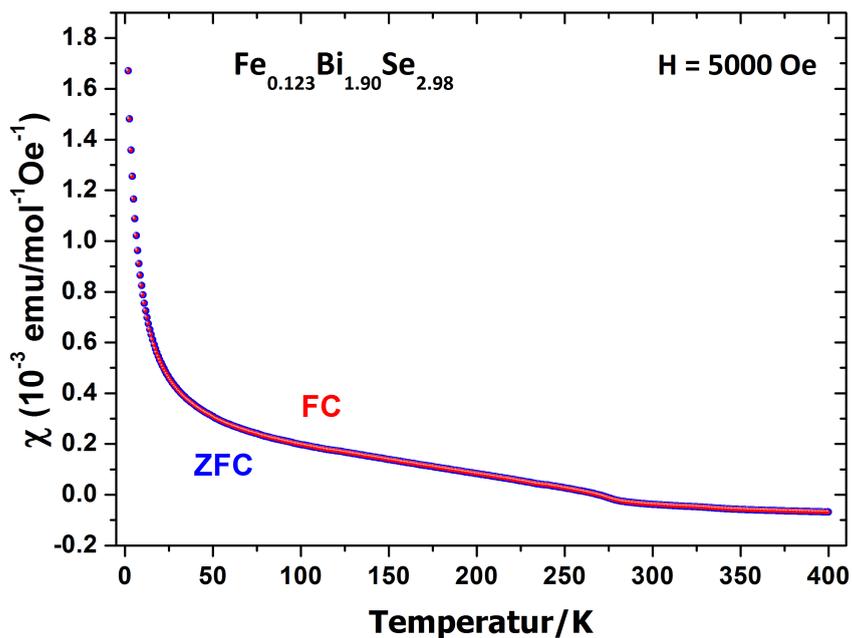


Abbildung 5.66.: Molare magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur von Fe-dotierten Bi_2Se_3 -Einkristallen, $H = 5000 \text{ Oe}$.

In den isothermen Magnetisierungskurven war bei geringen Feldern Ferromagnetismus und bei höheren Feldern ein lineares Verhalten zu erkennen, dass aus einem diamagnetischen Beitrag von Bi₂Se₃ sowie aus einem paramagnetischen Beitrag resultiert (Abbildung 5.67). Das diamagnetische Signal deutet auf eine Phasenseparation zwischen nicht-magnetischem Bi₂Se₃ und einer magnetischen Fremdphase hin. Das diamagnetische Signal wurde anschließend subtrahiert, um den magnetischen Beitrag zu untersuchen. Hierzu sind in Abbildung 5.68 isotherme Magnetisierungskurven für verschiedene Temperaturen für die Probe Fe_{0,123}Bi_{1,90}Se_{2,98} dargestellt. Die Magnetisierungskurven zeigten einen ferromagnetischen Verlauf für tiefe Temperaturen (50 und 110 K). Substituiert Eisen Bismut auf deren Gitterplätzen sollte Ferromagnetismus auftreten mit magnetischen Momenten von $\mu = 2,2 \mu_B/\text{Fe-Atom}$. Der kleine Wert für die Sättigungsmagnetisierung in der Größenordnung $10^{-3} \mu_B/\text{Fe}$ weist nun auf einen schwachen magnetischen Beitrag des Fe-Ions hin. Ebenfalls geringe magnetische Momente von $0,07 \mu_B$ sind in Fe-dotiertem Bi₂Se₃ beobachtet worden und es ist anzunehmen, dass der Magnetismus nicht intrinsisch, sondern durch eingelagerte Fe_xSe_y Nanokristalle verursacht wird [163].

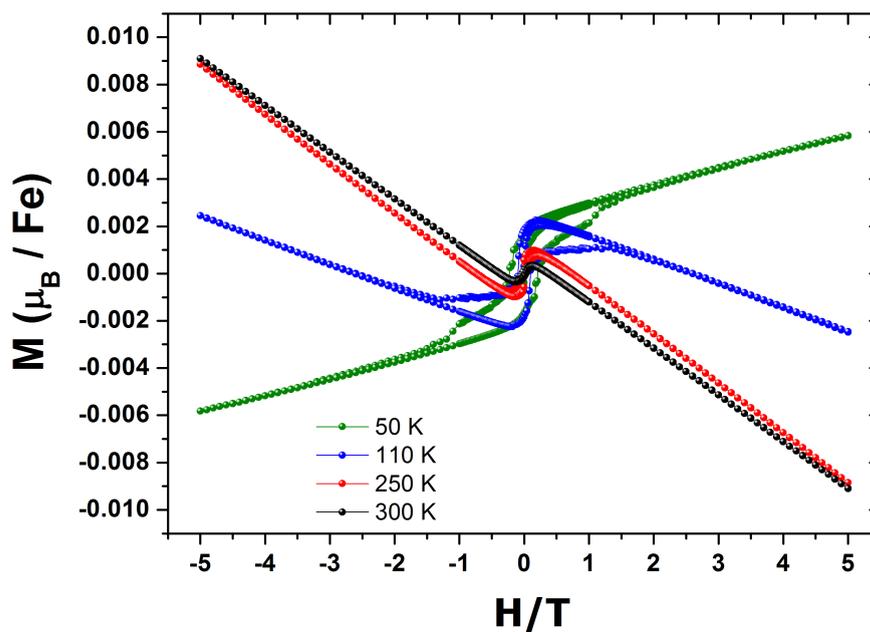


Abbildung 5.67.: Isotherme Magnetisierungskurven von Fe-dotierten Bi₂Se₃-Einkristallen für verschiedene Temperaturen.

Es ist anzumerken, dass die Gitterkonstanten für den recht hohen Fe-Gehalt von 12 % ähnliche Werte wie für das reine Bi₂Se₃ zeigten (Tabelle 5.31). Jedoch sollte im Fall einer Interkalation von Fe-Se-Nanokristallen eine Ausdehnung der Einheitszelle in z -Richtung durch Vergrößerung des Gitterparameters c stattfinden. Da die Gitterparameter sich gegenüber

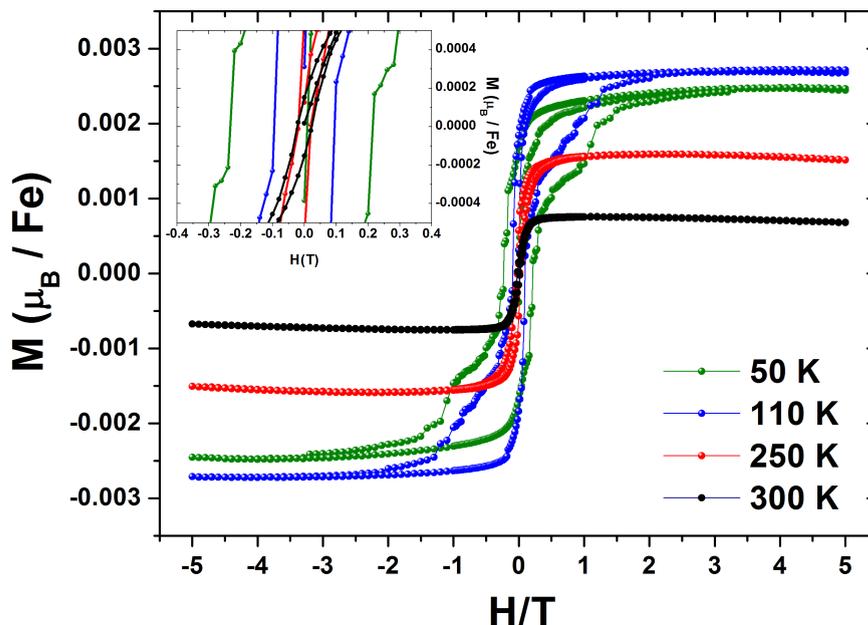


Abbildung 5.68.: Modifizierte isotherme Magnetisierungskurven von Fe-dotierten Bi_2Se_3 -Einkristallen für verschiedene Temperaturen. Der Ausschnitt zeigt den Bereich schwacher Magnetfelder.

Bi_2Se_3 kaum unterscheiden liegt die Vermutung nahe, dass Fe sich auf unterschiedliche Art und Weise in das Bi_2Se_3 einlagert. Zum Einen erfolgt Austausch mit Bismut, was zu einer Verkleinerung der Einheitszelle führt. Zum anderen wird Eisen in die van der Waals-Lücke interkaliert, wodurch sich die Elementarzelle ausdehnt. Auch kann Fe in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten und so unterschiedliche Radien zeigen. Beide Szenarien überlagern sich, so dass die berechneten Gitterparameter ziemlich ähnlich zum reinen Bi_2Se_3 sind. In den Magnetismusmessungen wurde dann beobachtet, dass die magnetischen Signale vorwiegend interkalierten Fe-Se-Nanokristallen zugeordnet werden können. Die ZFC- und FC-Kurven verliefen paramagnetisch und in den isothermen Magnetisierungskurven war für tiefe Temperaturen ein ferromagnetischer Verlauf zu beobachten. Jedoch waren auch diamagnetische Beiträge vorhanden, die auf eine Separation zwischen Bi_2Se_3 und vorhandenen Nanokristallen schließen lassen. In den hier aufgenommenen Suszeptibilitätskurven wurden zusätzlich zwei Merkmale bei 125 und 275 K beobachtet, die für höhere Magnetfelder verschwanden und auch dem Magnetismus von Fe-Se-Nanokristallen zugeordnet wurden. Diese Ergebnisse sind konsistent mit der Literatur, wo zum einen ein ähnlicher Verlauf beobachtet und als Ursache intrinsisch vorliegendes Fe vorgeschlagen wurde [160]. Zum anderen wurden geringe magnetische Momente beobachtet, die eher auf interkalierte FeSe-Nanokristalle hindeuteten [163].

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurden Gasphasentransporte im geschlossenen System für die quasibinären Systeme $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{FeSe-Bi}_2\text{Se}_3$ und $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ sowie für das ternäre System Mn-Bi-Se untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf einer Erzeugung von Nanokristallen des Bi_2Te_3 und $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sowie dotierter Bi_2Se_3 -Nanokristalle.

Für eine erfolgreiche Erzeugung der Nanokristallen wurden im Vorfeld Pulverproben der entsprechenden Systeme mit unterschiedlichen Zusammensetzungen synthetisiert. Durch anschließende thermodynamische Modellierungen und Versuche zum chemischen Transport konnten u. a. Reaktionsmechanismen, der Dotandengehalt sowie Einlagerungsmechanismen beschrieben werden. Aufbauend auf diesen Versuchen konnten erfolgreich Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sowie Sb-dotierte Nanokristalle erzeugt werden. Die Versuche zeigten, dass in diesen Systemen der Gasphasentransport mit geringen Transportraten über eine Zersetzungssublimation erfolgt und so Nanokristallwachstum begünstigt ist.

Durch den Gasphasentransport im geschlossenen System konnten erfolgreich Bi_2Te_3 -Nanokristalle durch eine Zersetzungssublimation dargestellt werden. Die Parameter konnten soweit optimiert werden, dass Nanokristalle mit einer zweidimensionalen Ausdehnung von $30\ \mu\text{m}$ und einer gleichzeitigen Schichthöhe von 30-40 nm abgeschieden werden können. Die Parameter für solche Kristalle betragen $T_2 = 561\text{--}555\ \text{°C} \rightarrow T_1 = 398\text{--}386\ \text{°C}$, $m = 1\text{--}2\ \text{mg}$ und eine Reaktionszeit von $t = 18\ \text{h}$. Für die Verbindung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ wurde anhand der thermodynamischen Modellierung festgestellt, dass ein Gasphasentransport über den Mechanismus der Zersetzungssublimation erfolgt und für Nanokristallwachstum günstige geringe Transportraten wahrscheinlich sind. In den anschließenden Transportversuchen konnte die Modellierung bestätigt und geeignete Nanokristalle erzeugt werden. Jedoch zeigte sich im Fall des $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ eine starke Abhängigkeit der Zusammensetzung der Nanokristalle von der Temperatur, was auf die unterschiedlichen Partialdrücke der beteiligten Gasspezies zurückgeführt wurde. Die einkristalline Natur der erzeugten Nanoplättchen wurde zusätzlich mittels TEM und Elektronenbeugung bestätigt. Für Quantentransportmessungen geeignete Nanokristalle von $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ mit den Abmessungen von ca. $8\ \mu\text{m}$ in x,y -Ausdehnung bei Schichtdicken zwischen 24-71 nm wachsen mit den Parametern $T_2 = 530\text{--}525\ \text{°C} \rightarrow T_1 = 360\text{--}340\ \text{°C}$, $m = 1\text{--}2\ \text{mg}$, $t = 12\ \text{h}$.

Über den Gasphasentransport von $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristallen lag zu Beginn dieser Arbeit keine ausreichende Beschreibung vor. Im Vorfeld wurden thermodynamische Daten für entsprechende $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristalle ($x = 0,05\text{--}0,2$) ermittelt und thermodynamische Modellierungen durchgeführt. Im Weiteren wurden, aufgrund der unzureichenden Datenlage für Sb-Gasspezies, Versuche zum chemischen Transport durchgeführt, um die Aussagen

der Modellierung zu bestätigen. Hierbei wurden Abweichungen in den berechneten Abscheidungsprodukten festgestellt, was auf den Datensatz und die nicht exakt bekannte Sb-Bi-Se-Gasphase zurückgeführt wurde. Dennoch zeigten die Versuche, dass der Transport kongruent verläuft und $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Mischkristalle ($x = 0,05-0,2$) erhalten werden konnten. Für die Gitterparameter a der Mischkristalle wurde ein linearer Verlauf festgestellt, während für c unterschiedliche Einlagerungsmöglichkeiten bestehen und so keine lineare Abhängigkeit vorlag. Nachfolgende Versuche zur gezielten Nanokristallsynthese erfolgten über den Mechanismus einer Zersetzungssublimation. Durch EDX- und Ramanuntersuchungen an abgeschiedenen Nanokristallen wurde festgestellt, dass mit steigendem Sb-Gehalt im vorgelegtem Bodenkörper der Gehalt an Antimon in den Senkenkristallen zunahm und ein Austausch des Bismut durch Antimon erfolgte. Die Gehalte an Dotand in $(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{Se}_3$ -Nanokristallen betragen je nach vorgelegtem Bodenkörper bis zu 22 % und wurden mit den Parametern $T_2 = 559 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_1 = 410-391 \text{ }^\circ\text{C}$, $m \approx 1-2 \text{ mg}$ sowie einer Reaktionszeit von $t = 4 \text{ h}$, erzielt.

Im System $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3$ wurden Tempergemenge mit variierendem Mn-Gehalt dargestellt und charakterisiert. Zusätzlich wurden thermodynamische Daten für die kondensierte Phase MnBi_2Se_4 ermittelt, um den chemischen Transport durch eine eingehende thermodynamische Modellierung beschreiben zu können. Der Gasphasentransport im System Mn-Bi-Se konnte modelliert werden und zeigte, dass die Gasphase durch Bismut und Selen dominiert wird und Mangan nur gering in der Gasphase löslich ist. Auf Grundlage der Modellierung wurden im Weiteren Transportversuche in unterschiedlichen Temperaturgradienten durchgeführt, um thermodynamische Daten und den angenommenen Reaktionsmechanismus zu bestätigen. Dabei zeigte sich, dass in einem Temperaturgradienten von größer 100 K Mn-dotierte Bi_2Se_3 -Einkristalle abgeschieden wurden. Durch Vorlegen von zweiphasigen Bodenkörpern $\text{MnSe:MnBi}_2\text{Se}_4$ mit unterschiedlichen Gehalten an MnSe und MnBi_2Se_4 war es möglich, den Gehalt an Dotand in den abgeschiedenen Kristallen auf 1,2-3,6 % einzustellen. Durch weitere Versuche wurde festgestellt, dass dieser Gehalt trotz analoger Versuchparameter nicht für jede Probe exakt steuerbar ist, konnte aber durch Vorlegen der Gemenge $\text{MnSe:Bi}_2\text{Se}_3$ 80:20 sowie 85:15 kontrolliert werden. Aufgrund unterschiedlicher Einlagerungsmöglichkeiten in die Kristallstruktur von Bi_2Se_3 verhielten sich die Gitterparameter von Bi_2Se_3 nicht linear mit dem Dotandengehalt. In einigen Fällen wurden Nanokristalle erzeugt, die für Quantumtransportmessungen verwendet werden konnten. Die Versuche im Temperaturgradienten 100 K zeigten dann, dass bei Vorlegen Mn-reicher Bodenkörper stets MnBi_2Se_4 einkristallin abgeschieden werden kann. Diese ternäre Phase konnte erstmals durch Gasphasentransport dargestellt werden. Durch nachfolgende Untersuchungen wurde

die monokline Kristallstruktur sowie Antiferromagnetismus der Verbindung unterhalb 14 K bestätigt. Zusätzlich konnte die Bandlücke dieses Halbleiters zu $E_{\text{Gap}} = 0,17$ bzw. $0,15$ eV ermittelt werden. Unterschiede zu bekannten Literaturwerten für diese Verbindung wurden auf unterschiedliche Oktaederbesetzungen von Mangan und Bismut zurückgeführt. Versuche zur gezielten Darstellung Mn-dotierter Bi_2Se_3 -Nanokristallen zeigten, dass der Einsatz eines Transportmittels das Nanokristallwachstum unterbindet. In einigen Proben wurde Mangan in geringen Spuren anhand unabhängiger Analysemethoden beobachtet. Der geringe Gehalt konnte noch nicht reproduziert bzw. mittels Quantumtransportmessungen bestätigt werden, so dass an dieser Stelle noch kein eindeutiger Nachweis von Mangan in den Bi_2Se_3 -Nanokristallen vorlag.

Im System $\text{FeSe-Bi}_2\text{Se}_3$ durchgeführte Transportversuche zeigten als Reaktionsprodukte Fe-dotierte Bi_2Se_3 -Einkristalle mit Gehalten von 1,8-12 %. Der Dotandengehalt wurde dabei vom geringen Partialdruck des FeI_2 beeinflusst. Anschließende magnetische Messungen zeigten, dass bei hohen Gehalten Eisen in Form von Fe-Se-Nanokristallen interkaliert wurde.

Aufbauend auf dieser Arbeit könnten Transportversuche in den Systemen In-Bi-Se und Sn-Bi-Se durchgeführt werden. Kristalle bzw. Nanokristalle eignen sich einerseits für die Untersuchung von topologischen Oberflächenzuständen und andererseits für Materialien in der Batterieforschung. Vor allem besitzen flüchtige Verbindungen dieser Elemente ähnliche Eigenschaften beim chemischen Transport, was die Wahrscheinlichkeit für die Abscheidung von dotierten Nanokristallen erhöht. Um geeignete Kristalle abzuscheiden wären außerdem Untersuchungen zu Koexistenzgebieten und zum chemischen Transport in diesen Systemen nötig.

Literatur

- (1) Zhang, H.; Liu, C.-X.; Qi, X.-L.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S.-C. *Nature Phys.* **2009**, *5*, 438–442.
- (2) Hasan, M. Z.; Kane, C. L. *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 3045–3067.
- (3) Checkelsky, J. G.; Hor, Y. S.; Cava, R. J.; Ong, N. P. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 196801.
- (4) Fu, L.; Kane, C. L.; Mele, E. J. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 106803.
- (5) Moore, J. E.; Balents, L. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 121306.
- (6) Fu, L.; Kane, C. L. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 045302.
- (7) Xia, Y.; Qian, D.; Hsieh, D.; Wray, L.; Pal, A.; Lin, H.; Bansil, A.; Grauer, D.; Hor, Y. S.; Cava, R. J.; Hasan, M. Z. *Nature Phys.* **2009**, *5*, 398–402.
- (8) Chen, Y. L.; Analytis, J. G.; Chu, J.-H.; Liu, Z. K.; Mo, S.-K.; Qi, X. L.; Zhang, H. J.; Lu, D. H.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S. C.; Fisher, I. R.; Hussain, Z.; Shen, Z.-X. *Science* **2009**, *325*, 178–181.
- (9) Rasche, B.; Isaeva, A.; Ruck, M.; Borisenko, S.; Zabolotnyy, V.; Büchner, B.; Kopečnik, K.; Ortix, C.; Richter, M.; van den Brink, J. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 422–425.
- (10) Cheng, P. u. a. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 076801.
- (11) Cho, S.; Butch, N. P.; Paglione, J.; Fuhrer, M. S. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1925–1927.
- (12) Lee, S.; In, J.; Yoo, Y.; Jo, Y.; Park, Y. C.; Jun Kim, H.; Koo, H. C.; Kim, J.; Kim, B.; Wang, K. L. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4194–4199.
- (13) MÜchler, L.; Zhang, H.; Chadov, S.; Yan, B.; Casper, F.; Kübler, J.; Zhang, S.-C.; Felser, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7221–7225.
- (14) Analytis, J. G.; McDonald, R. D.; Riggs, S. C.; Chu, J.-H.; Boebinger, G. S.; Fisher, I. R. *Nature Phys.* **2010**, *6*, 960–964.
- (15) Ren, Z.; Taskin, A. A.; Sasaki, S.; Segawa, K.; Ando, Y. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 241306.
- (16) Webb, R. A.; Washburn, S.; Umbach, C. P.; Laibowitz, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 2696–2699.
- (17) Kuroda, K.; Arita, M.; Miyamoto, K.; Ye, M.; Jiang, J.; Kimura, A.; Krasovskii, E. E.; Chulkov, E. V.; Iwasawa, H.; Okuda, T.; Shimada, K.; Ueda, Y.; Namatame, H.; Taniguchi, M. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 076802.

- (18) Steinberg, H.; Gardner, D. R.; Lee, Y. S.; Jarillo-Herrero, P. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 5032–5036.
- (19) Li, Y.-Y. u. a. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4002–4007.
- (20) He, L.; Xiu, F.; Wang, Y.; Fedorov, A. V.; Huang, G.; Kou, X.; Lang, M.; Beyermann, W. P.; Zou, J.; Wang, K. L. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 103702.
- (21) Cha, J. J.; Koski, K. J.; Cui, Y. *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* **2013**, *7*, 15–25.
- (22) Mlack, J. T.; Rahman, A.; Johns, G. L.; Livi, K. J. T.; Marković, N. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* 193108, 193108.
- (23) Kong, D.; Randel, J. C.; Peng, H.; Cha, J. J.; Meister, S.; Lai, K.; Chen, Y.; Shen, Z.-X.; Manoharan, H. C.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 329–333.
- (24) Kong, D.; Dang, W.; Cha, J. J.; Li, H.; Meister, S.; Peng, H.; Liu, Z.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2245–2250.
- (25) Nowka, C.; Veyrat, L.; Gorantla, S.; Steiner, U.; Eichler, B.; Schmidt, O. G.; Funke, H.; Dufouleur, J.; Büchner, B.; Giraud, R.; Hampel, S. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 4272–4278.
- (26) Veyrat, L.; Iacovella, F.; Dufouleur, J.; Nowka, C.; Funke, H.; Yang, M.; Escoffier, W.; Goiran, M.; Eichler, B.; Schmidt, O. G.; Büchner, B.; Hampel, S.; Giraud, R. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7503–7507.
- (27) Haazen, P. P. J.; Laloe, J.-B.; Nummy, T. J.; Swagten, H. J. M.; Jarillo-Herrero, P.; Heiman, D.; Moodera, J. S. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100* 082404, 082404.
- (28) Franz, M. *Science* **2010**, *329*, 639–640.
- (29) Wei, X.; Zhang, J.; Zhao, B.; Zhu, Y.; Yang, Z. *Phys. Lett. A* **2015**, *379*, 417–420.
- (30) Tse, W.-K.; MacDonald, A. H. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 057401.
- (31) Choi, J.; Lee, H.-W.; Kim, B.-S.; Park, H.; Choi, S.; Hong, S.; Cho, S. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *304*, e164–e166.
- (32) Cava, R. J.; Ji, H.; Fuccillo, M. K.; Gibson, Q. D.; Hor, Y. S. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3176–3189.
- (33) Okamoto, H. *J. Phase Equilib.* **1994**, *15*, 195–201.
- (34) Oppermann, H.; Göbel, H.; Schadow, H.; Vassilev, V.; Markova-Deneva, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2115–2118.

-
- (35) Committee, I. H., *ASM International Handbook Alloy Phase Diagrams*; ASM International, Materials Park, Ohio: 1992; Bd. 3.
- (36) McHugh, J. P.; Tiller, W. A. *Trans. Met. Soc. AIME* **1959**, *215*, 651–655.
- (37) Schmidt, P.; Oppermann, H. *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 627–637.
- (38) Bouanani, H.; Eddike, D.; Liautard, B.; Brun, G. *Mater Res. Bull.* **1996**, *31*, 177–187.
- (39) Sokolov, O. B.; Skipidarov, S. Y.; Duvankov, N. I.; Shabunina, G. G. *Inorg. Mater.* **2007**, *43*, 8–11.
- (40) Gobrecht, H.; Boeters, K. E.; Pantzer, G. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1964**, *177*, 68–83.
- (41) Zhang, J.; Peng, Z.; Soni, A.; Zhao, Y.; Xiong, Y.; Peng, B.; Wang, J.; Dresselhaus, M. S.; Xiong, Q. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2407–2414.
- (42) Hollemann, A.; Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91-100.; Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York: 1985.
- (43) Misra, S.; Bever, M. *J. Phys. Chem. Solids* **1964**, *25*, 1233–1241.
- (44) Nakajima, S. *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, *24*, 479–485.
- (45) Wiese, J.; Muldower, L. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *15*, 13–16.
- (46) Bindi, L.; Cipriani, C. *Canadian Mineralogist* **2004**, *42*, 835–840.
- (47) Bland, J. A.; Basinski, S. J. *Can. J. Phys.* **1961**, *39*, 1040–1043.
- (48) Dumas, J.; Brun, G.; Liautard, B.; Tedenac, J.; Maurin, M. *Thermochimica Acta* **1987**, *122*, 135–141.
- (49) Liang, Y.; Wang, W.; Zeng, B.; Zhang, G.; Huang, J.; Li, J.; Li, T.; Song, Y.; Zhang, X. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 5147–5151.
- (50) Schöneich, M.; Schmidt, M. P.; Schmidt, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1810–1816.
- (51) Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3.; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim: 1995.
- (52) Wang, Y.; Xiu, F.; Cheng, L.; He, L.; Lang, M.; Tang, J.; Kou, X.; Yu, X.; Jiang, X.; Chen, Z.; Zou, J.; Wang, K. L. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1170–1175.
- (53) Bianchi, M.; Hatch, R. C.; Li, Z.; Hofmann, P.; Song, F.; Mi, J.; Iversen, B. B.; El-Fattah, Z. M. A.; Löptien, P.; Zhou, L.; Khajetoorians, A. A.; Wiebe, J.; Wiesendanger, R.; Wells, J. W. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7009–7015.

- (54) Hor, Y. S.; Richardella, A.; Roushan, P.; Xia, Y.; Checkelsky, J. G.; Yazdani, A.; Hasan, M. Z.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195208.
- (55) Kong, D.; Cha, J. J.; Lai, K.; Peng, H.; Analytis, J. G.; Meister, S.; Chen, Y.; Zhang, H.-J.; Fisher, I. R.; Shen, Z.-X.; Cui, Y. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4698–4703.
- (56) Hor, Y. S.; Williams, A. J.; Checkelsky, J. G.; Roushan, P.; Seo, J.; Xu, Q.; Zandbergen, H. W.; Yazdani, A.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 057001.
- (57) Lee, C. H.; He, R.; Wang, Z.; Qiu, R. L. J.; Kumar, A.; Delaney, C.; Beck, B.; Kidd, T. E.; Chancey, C. C.; Sankaran, R. M.; Gao, X. P. A. *Nanoscale* **2013**, *5*, 4337–4343.
- (58) Hong, S. S.; Cha, J. J.; Kong, D.; Cui, Y. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1771.
- (59) Cha, J. J.; Claassen, M.; Kong, D.; Hong, S. S.; Koski, K. J.; Qi, X.-L.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4355–4359.
- (60) Janíček, P.; Č. Drašar; Lošták, P.; Vejpravová, J.; Sechovský, V. *Physica B* **2008**, *403*, 3553–3558.
- (61) Collins-McIntyre, L. J.; Watson, M. D.; Baker, A. A.; Zhang, S. L.; Coldea, A. I.; Harrison, S. E.; Pushp, A.; Kellock, A. J.; Parkin, S. S. P.; van der Laan, G.; Hesjedal, T. *AIP Adv.* **2014**, *4*, 127136.
- (62) Choi, Y. H.; Jo, N. H.; Lee, K. J.; Lee, H. W.; Jo, Y. H.; Kajino, J.; Takabatake, T.; Ko, K.-T.; Park, J.-H.; Jung, M. H. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 152103.
- (63) Xu, S.-Y. u. a. *Nature Phys.* **2012**, *8*, 616–622.
- (64) Han, G.; Chen, Z.-G.; Ye, D.; Yang, L.; Wang, L.; Drennanc, J.; Zou, J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7109–7116.
- (65) Kuznetsov, V.; Palkina, K.; Reshchikova, A. *Inorg. Mater.* **1968**, *4*, 585–590.
- (66) Ivanova, Z.; Cernoskova, E.; Vassilev, V.; Boycheva, S. *Materials Letters* **2003**, *57*, 1025–1028.
- (67) Voutsas, G.; Papazoglou, A.; Rentzeperis, P. *Z. Kristallogr.* **1985**, *171*, 261–268.
- (68) Ghosh, G. *J. Phase Equilib.* **1993**, *14*, 753–763.
- (69) Knacke, O.; Kubaschewski, O.; Hesselmann, K., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Second; Springer–Verlag Berlin Heidelberg New York; Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf: 1991.

-
- (70) Sullivan, C. L.; Prusaczyk, J. E.; Miller, R. A.; Carlson, K. D. *High Temp. Sci.* **1979**, *11*, 95.
- (71) Piacente, V.; Scardala, P.; Ferro, D. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 855–857.
- (72) Rustamov, P.; Sadykhova, S.; Safarov, M. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1979**, *24*, 787–789.
- (73) Lecker, A. Synthese, Strukturchemie und physikalische Untersuchungen an Mangan-, Eisen- und Quecksilber-Chalkogenometallverbindungen., Dissertation, Universität Regensburg, 2011.
- (74) Ranmohotti, K. G. S.; Djieutedjeu, H.; Poudeu, P. F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14033–14042.
- (75) Schlesinger, M. *J. Phase Equilib.* **1998**, *19*, 588–590.
- (76) Lee, S.; Fischer, E.; Czerniak, J.; Nagasundaram, N. *J. Alloys Compd.* **1993**, *197*, 1–5.
- (77) Kurowski, D. Mangan-Chalkogenometallate der 15. Gruppe und binäre Kupfertelluride - Synthese, Strukturen, Hochdruckchemie und physikalische Eigenschaften., Dissertation, Universität Regensburg, 2003.
- (78) Juza, R.; Rabenau, A.; Pascher, G. *Z. anorg. allg. Chem.* **1956**, *285*, 61–69.
- (79) Oppermann, H.; Schmidt, M.; Schmidt, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 197–238.
- (80) Krauß, R. Chemischer Transport der Manganhalogenide und des Mangan(IV)oxides und Gleichgewichtsuntersuchungen an den als Transportmittel verwendeten Trihalogeniden., Dissertation, Technische Universität Dresden, 1986.
- (81) Oppermann, H.; Krausz, R. *J. Less Common Met.* **1988**, *137*, 217–229.
- (82) Pajaczkowska, A. *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 397–403.
- (83) Wiedemeier, H.; Sigai, A. *J. Cryst. Growth* **1969**, *6*, 67–71.
- (84) Lutz, H.; Bertram, K.-H.; Wrobel, G.; Ridder, M. *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 849–852.
- (85) Pajaczkowska, A. *J. Cryst. Growth* **1980**, *49*, 563–568.
- (86) Allazov, M.; Shironov, S.; Gasanov, Y.; Movsum-Zade, A. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1984**, *29*, 927–928.

- (87) Ranmohotti, K. G. S.; Djieutedjeu, H.; Lopez, J.; Page, A.; Haldolaarachchige, N.; Chi, H.; Sahoo, P.; Uher, C.; Young, D.; Poudeu, P. F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 691–698.
- (88) Margadonna, S.; Takabayashi, Y.; McDonald, M.; Kasperkiewicz, K.; Mizuguchi, Y.; Takano, Y.; Fitch, A.; Suard, E.; Prassides, K. *Chem. Comm.* **2008**, *43*, 5607–5609.
- (89) Kumar, R.; Yi, Z.; Sinogeikin, S.; Ming, X. Y.; Kumar, S.; Chow, P.; Cornelius, A.; Feng, C. C. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 12597–12606.
- (90) Margadonna, S.; Takabayashi, Y.; Ohishi, Y.; Mizuguchi, Y.; Takano, Y.; Kagayama, T.; Nakagawa, T.; Takata, M.; Prassides, K. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 064506.
- (91) Karkin, A. E.; Titov, A. N.; Galieva, E. G.; Titov, A. A.; Goshchitskii, B. N. Synthesis, crystal growth and superconducting properties of Fe-Se system., 2012.
- (92) Patel, U.; Hua, J.; Yu, S. H.; Avci, S.; Xiao, Z. L.; Claus, H.; Schlueter, J.; Vlasov, V. V.; Welp, U.; Kwok, W. K. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 082508.
- (93) Kleber, W., *Einführung in die Kristallographie*, 18.; Bausch, H.-J. and Bohm, J., Hrsg.; Verlag Technik GmbH, Berlin: 1998.
- (94) Wilke, K.-T., *Kristallzüchtung*, 2.; Bohm, J., Hrsg.; Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main: 1988.
- (95) Atkins, P., *Physikalische Chemie*, 3.; Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim: 2001.
- (96) Kossel, W. *Naturwissenschaften* **1930**, *18*, 901–910.
- (97) Stranski, I. N. *Z. physik. Chem.* **1928**, *136*, 259.
- (98) Schäfer, H., *Chemische Transportreaktionen. Der Transport anorganischer Stoffe über die Gasphase und seine Anwendungen*; Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.: 1962.
- (99) Binnewies, M.; Glaum, R.; Schmidt, M.; Schmidt, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 219–229.
- (100) Binnewies, M.; Glaum, R.; Schmidt, M.; Schmidt, P., *Chemische Transportreaktionen*; Walter de Gruyter Verlag, Berlin: 2011.
- (101) Schäfer, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *400*, 242–252.
- (102) Rose, C. Chemischer Transport fester Lösungen zur Substitution im Anionen-Teilgitter von Ionenkristallen., Dissertation, Universität Hannover, 2002.
- (103) Krabbes, G.; Oppermann, H.; Wolf, E. *J. Cryst. Growth* **1983**, *64*, 353–366.

- (104) Krabbes, G.; Bieger, W.; Sommer, K.-H.; Söhnel, T.; Steiner, U., *Software Package TRAGMIN. Calculation of Transport Equilibria by Minimization of the free Enthalpy*; version 5.0; IFW Dresden, Universität Dresden, HTW Dresden: 2008.
- (105) Eriksson, G. *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 2651–2658.
- (106) Schmalzried, H.; Navrotsky, A., *Festkörperthermodynamik - Chemie des festen Zustandes*; Verlag Chemie GmbH, Weinheim: 1975.
- (107) Krabbes, G.; Bieger, W.; Sommer, K.-H.; Wolf, E. *J. Cryst. Growth* **1991**, *110*, 433–444.
- (108) Predel, B., *Heterogene Gleichgewichte - Grundlagen und Anwendungen*, 1.; Steinkopff Verlag Darmstadt: 1982.
- (109) Schmalzried, H., *Festkörperreaktionen - Chemie des festen Zustandes*; Akademie-Verlag Berlin: 1973.
- (110) Tilley, R. J. D., *Defect Crystal Chemistry and its applications*; Blackie & Son Ltd: 1987.
- (111) Kröger, F.; Vink, H. in, Seitz, F., Turnbull, D., Hrsg.; *Solid State Physics*, Bd. 3; Academic Press: 1956, S. 307–435.
- (112) Seeger, J. Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen., Dissertation, Forschungszentrum Jülich, 2013.
- (113) Horák, J.; Navrátil, J.; Stáry, Z. *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53*, 1067–1072.
- (114) Jia, S.; Ji, H.; Climent-Pascual, E.; Fuccillo, M. K.; Charles, M. E.; Xiong, J.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 235206.
- (115) Ando, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2013**, *82*, 102001.
- (116) Drašar, C.; Klichová, I.; Koudelka, L.; Lošták, P. *Cryst. Res. Technol.* **1996**, *31*, 805–812.
- (117) Bludská, J.; Jakubec, I.; Lošták, P.; Horák, J. *Philosophical Magazine Part B* **1997**, *76*, 867–873.
- (118) Massa, W., *Kristallstrukturbestimmung*, 7.; Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden: 2011.
- (119) Herklotz, M. Elektrochemische und strukturelle Untersuchungen von $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ als Hochvoltkathodenmaterial in Lithiumionenbatterien., Dissertation, Technische Universität Dresden, 2013.

- (120) Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 79–83.
- (121) Rietveld, H. M. *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 151–152.
- (122) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- (123) Hill, R. J. in *The Rietveld Method*, Young, R. A., Hrsg.; International Union of Crystallography, Bd. 1; Oxford University Press: 1993, S. 61–101.
- (124) Allmann, R., *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 1.; Verlag Sven von Loga: 1994.
- (125) McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louër, D.; Scardi, P. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 36–50.
- (126) Young, R. A. in *The Rietveld Method*, Young, R. A., Hrsg.; International Union of Crystallography, Bd. 1; Oxford University Press: 1993, S. 1–38.
- (127) Funke, H. Quantum Oscillations in Bi₂Se₃ Nanostructures., Bachelorarbeit, Technische Universität Dresden, 2014.
- (128) Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*, 14.; Oldenbourg Verlag München Wien: 2006.
- (129) Allmann, R.; Hinek, R. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2007**, *63*, 412–417.
- (130) T. Roisnel, J. R.-C. *Mater. Sci. Forum* **2001**, *378-381*, 118–123.
- (131) Sewell, B. T.; Weber, B. W.; Jaffer, M. A.; Woodward, M.; Shuro, I.; Waldron, M.; Karriem, S. EDX: Precision and accuracy in EDX analysis., Centre for Imaging and Analysis, University of Cape Town. <http://emu.uct.ac.za/training/sem-school/precision-and-accuracy-in-edx-analysis/> (Zugriff 15. Juni 2016).
- (132) Sheldrick, G. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- (133) Brandenburg, K., *DIAMOND*; Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.: 2006.
- (134) Schubert, K.; Anderko, K.; Kluge, M.; Beeskow, H.; Ilschner, M.; Dorre, E.; Esslinger, P. *Naturwissenschaften* **1953**, *40*, 269.
- (135) Stasova, M. *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1967**, *8*, 655–661.
- (136) Feutelais, Y.; Legendre, B.; Rodier, N.; Agafonov, V. *Materials Research Bulletin* **1993**, *28*, 591–596.
- (137) Zoher, J. Synthese und Charakterisierung von Bi₂Te₃- und dotierten Bi-Chalkogenidschichten., Praxissemesterarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, 2014.

- (138) Brückner, R. Synthese und Charakterisierung von Nanoschichten im System $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, Bachelorarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, 2016.
- (139) Krestovnikov, A. N.; Gorbov, S. I. *Russ. J. Phys. Chem.* **1967**, *41*, 376–378.
- (140) Boncheva-Mladenova, Z.; Pashinkin, A. S.; Novoselova, A. V. *Inorg. Mater.* **1968**, *4*, 904–907.
- (141) Brebrick, R. F.; Smith, F. T. J. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 991–996.
- (142) Nowka, C. Synthese und Charakterisierung von undotierten und dotierten Bi_2Se_3 -Schichten., Masterarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, 2012.
- (143) Vigil-Galán, O.; Cruz-Gandarilla, F.; Fandino, J.; Roy, F.; Sastré-Hernández, J.; Contreras-Puente, G. *Semicond. Sci. Technol.* **2009**, *24*, 025025.
- (144) Vigil-Galán, O.; Cruz-Gandarilla, F.; Sastré-Hernández, J.; Roy, F.; Sánchez-Meza, E.; Contreras-Puente, G. *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70*, 365–370.
- (145) Hahn, T., *International Tables for Crystallography Vol. A - Space Group Symmetry*; International Union of Crystallography: 2006; Bd. 5.
- (146) Gehring, P.; Gao, B.; Burghard, M.; Kern, K. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 023116.
- (147) Alegria, L. D.; Yao, N.; Petta, J. R. *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* **2014**, *8*, 991–996.
- (148) Gardes, B.; Brun, G.; Tedenac, J. C. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1989**, *26*, 221–229.
- (149) Schmidt, P. Thermodynamische Analyse der Existenzbereiche fester Phasen- Prinzipien der Syntheseplanung in der anorganischen Festkörperchemie., Habilitationsschrift, Technische Universität Dresden, 2007.
- (150) Schönherr, P.; Collins-McIntyre, L. J.; Zhang, S.; Kusch, P.; Reich, S.; Giles, T.; Daisenberger, D.; Prabhakaran, D.; Hesjedal, T. *Nanoscale Research Letters* **2014**, *9*, 1–6.
- (151) Goldschmidt, V. M. *Skripter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo 1: Matematisk-Naturvidenskapelig Klasse* **1927**, *8*, 1–156.
- (152) Goldschmidt, V. M.; Barth, T.; Holmsen, D.; Lunde, G.; Zachariasen, W. *Skripter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo 1: Matematisk-Naturvidenskapelig Klasse* **1926**, *1*, 5–21.
- (153) Oppermann, H.; Petasch, U.; Schmidt, P.; Keller, E.; Krämer, V. *Zeitschrift für Naturforschung* **2004**, *59b*, 727–746.

- (154) Müller, U., *Anorganische Strukturchemie*; Teubner Verlag Stuttgart: 1991.
- (155) Ritter, R.; Jansen, L.; Lombardi, E. *Phys. Rev. B: Solid State* **1973**, *8*, 2139–2154.
- (156) Allen, J.; Lucovsky, G.; Mikkelsen, J. *Solid State Commun.* **1977**, *24*, 367–370.
- (157) Djieutedjeu, H.; Makongo, J. P. A.; Rotaru, A.; Palasyuk, A.; Takas, N. J.; Zhou, X.; Ranmohotti, K. G. S.; Spinu, L.; Uher, C.; Poudeu, P. F. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3969–3977.
- (158) Sugama, Y.; Hayashi, T.; Nakagawa, H.; Miura, N.; Kulbachnskii, V. *Physica B: Condensed Matter* **2001**, *298*, 531–535.
- (159) Salman, Z.; Pomjakushina, E.; Pomjakushin, V.; Kanigel, A.; Chashka, K.; Conder, K.; Morenzoni, E.; Prokscha, T.; Sedlak, K.; Suter, A. The Nature of Magnetic Ordering in Magnetically Doped Topological Insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$, arXiv: cond-mat.str-el/1203.4850. ArXiv.org e-print archive, <http://adsabs.harvard.edu/abs/2012arXiv-1203.4850S> (Zugriff 5. Juni 2015), 2012.
- (160) Choi, Y. H.; Jo, N. H.; Lee, K. J.; Yoon, J. B.; You, C. Y.; Jung, M. H. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 07E312.
- (161) Lyubutin, I. S.; Lin, C.-R.; Funtov, K. O.; Dmitrieva, T. V.; Starchikov, S. S.; Siao, Y.-J.; Chen, M.-L. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 044704.
- (162) Lin, C. R.; Siao, Y. J.; Lu, S. Z.; Gau, C. *IEEE Transactions on Magnetics* **2009**, *45*, 4275–4278.
- (163) Li, H.; Song, Y. R.; Yao, M.-Y.; Zhu, F.; Liu, C.; Gao, C. L.; Jia, J.-F.; Qian, D.; Yao, X.; Shi, Y. J.; Wu, D. *J. Appl. Phys.* **72013**.
- (164) Binnewies, M.; Milke, E., *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, 2.; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim: 2002.

A. Tabellen

Tabelle A.1.: Thermodynamische Daten der kondensierten Verbindungen und Elemente.

Substanz	H KJ mol ⁻¹	S J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	C_p J · mol ⁻¹ · K ⁻¹			T K	Lit.
			a	b	c		
			Bi	0	56,735		
BiI ₃	-150,624	224,680	40,959	108,635	28,868	298	[69]
BiSe	-52,302	102,501	53,599	0	0	298	[164]
Bi ₂ Se ₃	-140,166	239,745	118,532	19,247	0	298	[69]
BiSeI	-99,998	163,176	52,716	0,042	1,005	298	[153]
Bi _{1,90} Sb _{0,10} Se ₃	-139,538	240,012	118,545	19,330	0	298	diese Arbeit
Bi _{1,80} Sb _{0,20} Se ₃	-138,910	239,686	118,553	19,414	0	298	diese Arbeit
Bi _{1,70} Sb _{0,30} Se ₃	-138,282	239,117	118,562	19,498	0	298	diese Arbeit
Bi _{1,60} Sb _{0,40} Se ₃	-141,652	234,218	118,574	19,582	0	298	diese Arbeit
Bi ₂ Te ₃	-78,659	261,082	107,989	55,229	0	298	[69]
Bi ₂ Te ₂ Se	-119,16	253,967	111,503	43,237	0	298	diese Arbeit
I ₂	0	116,133	30,124	81,630	0	298	[69]
Fe	0	27,281	14,955	28,081	1,549	298	[69]
FeBi ₂ Se ₄	-227,109	308,948	172,839	40,382	-5,192	298	diese Arbeit
FeI ₂	-104,599	167,359	82,250	3,630	0,289	298	[69]
FeSe	-66,943	69,204	54,307	21,139	-5,192	298	[69]
FeSe1, 33	-73,202	93,299	73,390	0	0	298	[164]
Mn	0	32,008	25,188	12,749	-3,262	298	[69]
MnBi	-21,001	94,140	47,663	0	0	298	[51]
MnBi ₂ Se ₄	-305	321	167,568	25,979	0	300	diese Arbeit
MnSe	-154,807	90,795	49,036	6,737	0	298	[69]
MnI ₂	-172,999	288,399	108,781	0	0	911	[100]
Sb	0	45,522	30,514	-15,498	-2,01	298	[69]
Sb ₂ Se ₃	-127,612	212,129	118,742	20,92	0	298	[69]
Se	0	42,257	17,890	25,104	0	298	[69]
Te	0	49,706	19,121	22,092	0	298	[69]

$$C_p(T) \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)} = a + 10^{-3} \cdot b \cdot T + 10^5 \cdot c \cdot T^{-2}$$

Tabelle A.2.: Thermodynamische Daten der gasförmigen Verbindungen und Elemente.

Substanz	H	S	C_p			T	Lit.
	KJ mol ⁻¹	J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	J · mol ⁻¹ · K ⁻¹			K	
			a	b	c		
Bi	210,232	187,008	20,641	0,134	1,671	298	[69]
Bi ₂	220,803	273,741	37,401	0,008	-0,419	298	[69]
BiI	74,554	275,416	37,133	0	0	298	[51]
BiI ₃	-163,168	408,385	83,158	0,033	-0,959	298	[69]
BiSe	166,496	269,559	36,701	0,795	0	298	[69]
BiTe	190,372	273,006	36,878	0,912	0	298	[69]
Fe	413,300	180,196	28,269	-5,782	-4,438	298	[69]
FeI ₂	85,712	349,598	60,235	2,998	-0,251	298	[69]
Fe ₂ I ₄	8,369	543,463	130,724	3,274	-0,381	298	[69]
MnI ₂	-54,399	336,100	59,880	3,262	0,121	298	[100]
Mn ₂ I ₄	-271,799	538,100	128,129	6,519	0,239	298	[100]
I	106,776	180,782	20,394	0,402	0,289	298	[69]
I ₂	62,191	260,159	37,254	0,779	0,498	298	[69]
Mn	283,610	173,715	20,787	0	0	298	[69]
MnSe	317,983	252,322	37,325	0,050	-1,591	298	[69]
N ₂	0	191,755	30,438	2,546	-2,382	298	[69]
Sb	265,516	180,263	20,786	0	0	298	[69]
Sb ₂	231,207	254,914	37,405	0	-1,0	298	[69]
Sb ₄	206,522	350,109	83,094	0,013	-2,09	298	[69]
SbI	106	255	37	0	0	298	[50]
SbI ₃	6,757	404,993	83,041	0,117	-1,168	298	[69]
SbSe	212,128	255,876	36,706	0	0	298	[51]
Se	235,348	176,716	21,466	1,507	-0,921	298	[69]
Se ₂	136,699	243,617	44,602	-2,659	-2,512	298	[69]
Se ₃	173,518	315,040	58,146	3,040	-2,219	298	[69]
Se ₄	180,631	379,203	83,083	0,033	-2,512	298	[69]
Se ₅	135,443	385,357	107,927	0,088	-5,899	298	[69]
Se ₆	132,516	433,614	132,906	0,067	-5,941	298	[69]

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle A.2

Se ₇	141,300	486,473	157,763	0,113	-8,281	298	[69]
Se ₈	152,178	531,158	182,741	0,092	-4,940	298	[69]
Te	211,710	182,699	19,414	1,841	0,75	298	[69]
Te ₂	160,372	262,153	34,644	6,615	-0,25	298	[69]

$$C_p(T) \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = a + 10^{-3} \cdot b \cdot T + 10^5 \cdot c \cdot T^{-2}$$

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Dissertation mit dem Thema: „Untersuchungen zu Gasphasentransporten in quasi-binären Systemen von Bi_2Se_3 mit Bi_2Te_3 , Sb_2Se_3 , MnSe und FeSe zur Erzeugung von Nanokristallen“ wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernd Büchner und Prof. Dr. rer. nat. Jörg Feller am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e. V. angefertigt.

Dresden, den

Unterschrift

.....

.....