
**„Über den Effekt von Stickstoffsubstitution auf die
strukturellen Eigenschaften von polykristallinem
Galliumoxid und die elektrische Leitfähigkeit von
amorphen Lanthangallat Dünnschichten“**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Daniel Röhrens

aus Aachen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Manfred Martin
Privatdozent Dr. Michael Schroeder

Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2010

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar

Abstract

“On the effect of nitrogen substitution on the structural properties of polycrystalline gallium oxide and the electrical conductivity of amorphous lanthanum gallate layers“

Daniel Röhrens

The ammonolysis of β -gallium oxide (β -Ga₂O₃) was analyzed systematically in order to obtain information about structural aspects and thermodynamics of the system Ga₂O₃-GaN. This study focuses on the possible formation of gallium oxynitride (GaON) intermediates and the solubility of nitrogen in the oxide sublattice and its resulting effects on the crystal structure. This was realized by employing *ex situ* X-Ray and neutron diffraction techniques (XRD, ND).

In an additional set of experiments we prepared nitrogen containing lanthanum gallate (LaGaO₃) layers by means of Pulsed Laser Deposition (PLD) in presence of nitrogen species. Those layers were deposited on single crystalline aluminum oxide (Al₂O₃) and yttria stabilized zirconia (YSZ) substrates. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and a modified Hebb-Wagner DC-setup were used to determine the electrical conductivities of the lanthanum gallium oxynitride (LaGaO_xN_y)-layers. The observation of electrochemical properties of the system leads to information about the underlying defect chemistry. The presence of nitrogen in the material is confirmed by means of electron probe micro analysis (EPMA). Structural and morphological aspects are monitored with *ex situ* XRD-methods.

Nobody climbs mountains for scientific reasons. Science is used to raise money for the expeditions, but you really climb for the hell of it.

Edmund Hillary

Diese Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1136, Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern unter der Betreuung von Prof. Dr. Manfred Martin, dem ich an dieser Stelle für die jahrelange Unterstützung danken möchte. Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. Gernot Heger und Prof. Dr. Georg Roth sowie Dr. Karine Sparta, Institut für Kristallographie *AIX-TAL* der RWTH Aachen University, für ihre Hilfe bei kristallographischen Problemstellungen. Außerdem danke ich:

- Dipl. Chem. Jochen Brendt
- Dr. Roger De Souza
- Dr. Dominik Samuelis
- den studentischen Praktikanten Benjamin Gutrath, Bjoern Schulte, Frank Geilen, Frank Dieckmann, Layla Tulimat, Johannes Lambert, Steffen Heddrich, Melissa Koehn, Manuel Joerres und Thorsten vom Stein
- sowie M.A. Melanie Kaesler und Dipl. Phys. Sascha Knops

Für ihre Hilfe bei zahlreichen experimentellen Aufbauten sei an dieser Stelle Herrn Dipl. Ing. Dieter Kerschgens, Herrn Bernd Huppertz stellvertretend für die Mitarbeiter der Elektronikwerkstatt und Herrn Peter Palm stellvertretend für die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt mein besonderer Dank ausgesprochen.

Außerdem möchte ich allen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die gute Arbeitsatmosphäre in der Zeit meiner Promotion danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	12
2	Hintergrund	13
2.1	Materialeigenschaften	13
2.1.1	Galliumoxid	13
2.1.2	Galliumnitrid	15
2.1.3	Galliumoxinitride	18
2.1.4	Lanthangallat	22
2.2	Defektchemie Anionensubstituierter Oxide	24
2.2.1	Akzeptor-Substitution	26
2.2.2	Donor-Substitution	27
3	Methoden	28
3.1	Präparationsmethoden	28
3.1.1	Die Ammonolyse von Galliumoxid	28
3.1.2	Pulsed Laser Deposition	29
3.2	Analytik	31
3.2.1	Beugungsmethoden an Pulvern	31
3.2.2	Kristallstrukturverfeinerungen nach der Rietveldmethode	36
3.2.2.1	Mathematischer Hintergrund	36
3.2.2.2	Der Strukturfaktor (F_K)	38
3.2.2.3	Profilmfunktionen ($\phi(2\Theta_i - 2\Theta_K)$)	39
3.2.2.4	Mathematische Beschreibung des Hintergrundes (y_{bi})	42
3.2.2.5	Vorzugsorientierungsfunktion P_K	43
3.2.2.6	Verfeinerungskriterien	44
3.2.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	47
3.2.4	Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen	54
3.2.4.1	Messung der elektronischen Teilleitfähigkeit σ_{el}	55
3.2.4.2	Messung der ionischen Teilleitfähigkeit σ_{ion}	57
4	Probenpräparation	58
4.1	GaO _x N _y -Pulverproben	58
4.1.1	Pulverproben für Röntgenbeugungsanalytik	59
4.1.2	Pulverproben für Neutronenbeugungsanalytik	61
4.2	LaGaO _x N _y -Dünnschichten	63
5	Experimentelles	65
5.1	Beugungsexperimente	65
5.1.1	Röntgenbeugung an GaO _x N _y -Pulverproben	65
5.1.2	Röntgenbeugung an LaGaO _x N _y -Dünnschichten	65

5.1.3	Neutronenbeugung an GaO_xN_y -Pulverproben	66
5.1.4	Rietveld-Verfeinerungen von Pulverdiffraktogrammen	66
5.2	Leitfähigkeitsmessungen an LaGaO_xN_y -Dünnschichten	69
5.2.1	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	69
5.2.2	Hebb-Wagner-Experimente	70
6	Ergebnisse und Diskussion	71
6.1	GaO_xN_y -Pulverproben	71
6.1.1	Beugungsexperimente	71
6.1.1.1	Röntgenbeugungsdaten	71
6.1.1.2	Neutronenbeugungsdaten	75
6.1.2	Verfeinerung der Beugungsdaten	77
6.1.2.1	Substitutionsmechanismen	77
6.1.2.2	Nachweisgrenzen	83
6.1.2.3	Ergebnisse der Verfeinerungen von Röntgen- Pulverdiffraktogrammen	84
6.1.2.4	Ergebnisse der Verfeinerungen von Neutronen- Pulverdiffraktogrammen	90
6.2	LaGaO_3 -Dünnschichten	96
6.2.1	Struktur und Morphologie	96
6.2.2	EIS-Experimente	100
6.2.2.1	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	102
6.2.2.2	Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit	105
6.2.2.3	Einfluss der Syntheseparameter	109
6.2.2.4	Über die Kontaktierung	110
6.2.3	Elementaranalyse	112
6.2.4	Hebb-Wagner-Experimente	115
6.2.4.1	Vorbetrachtungen	116
6.2.4.2	Korrektur der Probenwiderstände	119
6.2.4.3	Abscheidungsbedingungen	120
6.2.4.4	Teilpolarisierte Messungen	121
7	Zusammenfassung und Ausblick	126
7.1	Galliumoxinitrid-Pulver	126
7.2	LaGaO_xN_y -Dünnschichten	127
	Literatur	137

Abkürzungsverzeichnis

AC:	Alternating Current, Wechselstrom
Al ₂ O ₃ :	Aluminiumoxid
Ar:	Argon
CPE, bzw. QPE:	Constant Phase Element
CVD:	Chemical Vapour Deposition
DC:	Direct Current, Gleichstrom
EIS:	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EPMA:	Electron Probe Micro Analysis
EXAFS:	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
G:	Gauss-Funktion
Ga ₂ O ₃ :	Galliumoxid
GaN:	Galliumnitrid
GaON, bzw. GaO _x N _y :	Galliumnoxinitrid
Ge:	Germanium
He:	Helium
HW:	Hebb-Wagner
KrF:	Krypton Fluorid
L:	Lorentz-Funktion
LaGaO ₃ :	Lanthangallat
LaGaON, bzw. LaGaO _x N _y :	Lanthan-Galliumnoxinitrid
LSGM:	Lanthan-Strontium-Gallium-Magnesium-Oxid
MFC:	Mass-Flow-Controller, Gasflussregler
MBE:	Molecular-Beam-Epitaxy
N:	Stickstoff
NH ₃ :	Ammoniak
pF:	Pikofarad
PLD:	Pulsed Laser Deposition
pV:	pseudo-Voigt Funktion
Si:	Silizium
SCCM:	Standard-Kubikzentimeter
TCH-pV:	Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Funktion
XAS:	X-Ray Absorption Spectroscopy, Röntgenabsorptionsspektroskopie
XANES:	X-Ray Absorption Near Edge Structure,
XRD:	X-Ray Diffraction
YSZ:	Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

Verwendete Symbole

A :	Effektiver Absorptionskoeffizient
α_K :	Winkel zw. Beugungsvektor und Kristallachse
$BkPos$:	Ursprung des Hintergrund-Polynoms
B_m :	Verfeinerbarer Parameter im Hintergrund-Polynom
C :	Kapazität
d :	Netzebenenabstand, bzw. Weglänge des Strahls in der Probe
e' :	Elektron
E :	Energie
F :	Faradaykonstante
f_j :	Atomarer Streufaktor
F_K :	Strukturfaktor
G_1, G_2 :	Verfeinerbare Parameter zur Beschreibung der Vorzugsorientierung
Γ_G :	Gauss-Anteil in mod. TCH-pV
Γ_L :	Lorentz-Anteil in mod. TCH-pV
h :	Elektronenloch
h, k, l :	Miller'sche Indizes
H_K :	Reflex-Halbwertsbreite
η :	Mischparameter
η_i :	Elektrochemisches Potential der Spezies i
I :	Intensität
I_0 :	Amplitude der Stromstärke
i_{el} :	Elektronische Teilstromdichte
i_h :	Elektronenloch Teilstromdichte
k :	Wellenvektor
λ :	Wellenlänge
l :	Probenlänge
L_K :	Polarisationsfaktor
m :	Ordnung des Hintergrund-Polynoms
μ :	Linearer Absorptionskoeffizient
Me_{int}^b :	Zwischengitterkation mit der Überschuss-Ladung $b+$
M_j :	Örtlicher Unbestimmtheitsterm des Atoms j
n :	Beugungsordnung
N :	Anzahl der Werte
NA, NB :	Komponenten im Mischparameter η
N_j :	Besetzungsfaktor
O_O^X :	Gittersauerstoff
$\phi(2\Theta_i - 2\Theta_K)$:	Reflex-Profilfunktion
P :	Zahl der Parameter
ϕ :	Phasenverschiebung

P_K :	Vorzugsorientierungsfunktion
$p(N_2)$:	Stickstoffpartialdruck
$p(O_2)$:	Sauerstoffpartialdruck
Q :	Ladung
R :	Ohm'scher Widerstand
R_{wp}, R_e :	Statistische Prüfgrößen bei einer Rietveld-Verfeinerung
s :	Gesamtskalierungsfaktor
S_y :	Residuum
σ :	Elektrische Leitfähigkeit
σ_{el} :	Elektronische Teilleitfähigkeit
σ_h :	Elektronenloch Teilleitfähigkeit
t :	Zeit
T :	Temperatur
Θ :	Beugungswinkel
U, V, W :	Halbwertsbreiten-Parameter
U_0 :	Spannungsamplitude
$\overline{u_s^2}$:	Thermischer Unbestimmtheitsfaktor parallel zum Beugungsvektor
V_O :	Sauerstoffleerstelle
w_i :	Gewichtungsfaktor
ω :	Kreisfrequenz
x, y, z :	Atomkoordinaten
χ^2 :	Statistische Prüfgröße
y_{bi} :	Hintergrundintensität am Punkt i
y_{ci} :	Berechnete Beugungsintensität am Punkt i
y_i :	Gemessene Beugungsintensität am Punkt i
Z :	Impedanz
Z_i :	Ordnungszahl der Komponente i
$Z', \text{ bzw. } Z_{Re}$:	Realteil der Impedanz
$Z'', \text{ bzw. } Z_{Im}$:	Imaginärteil der Impedanz

Abbildungsverzeichnis

1	Kristallstruktur von Galliumoxid	13
2	Phasendiagramm des Systems Ga-O	14
3	Kristallstruktur von Galliumnitrid	15
4	Phasendiagramm des Systems Ga-N	16
5	Schematisches Phasendiagramm im System Ga-O-N	19
6	Phasendiagramm des Systems Galliumoxid-Lanthanoxid	22
7	Kristallstruktur von LaGaO_3	23
8	PLD-Prozess	29
9	Beugung im Kristall	32
10	Pulverdiffraktogramm	34
11	Gauss- und Lorentz-Funktionen	40
12	Impedanz in der Gauss'schen Zahlenebene	48
13	Impedanzspektren verschiedener Bauelemente	49
14	(R-CPE)-Element in komplexer Darstellung	53
15	Hebb-Wagner Polarisationsexperiment	55
16	Synthesereaktor für Pulverproben zur Röntgenbeugungsanalyse	59
17	Synthesereaktor für Pulverproben zur Neutronenbeugungsanalyse	61
18	Kontaktierung der Dünnschichten zur Impedanzanalyse	69
19	Kontaktierung der Dünnschichten zur Hebb-Wagner Polarisationsmessung	70
20	Röntgendiffraktogramm einer ammonolysierten Pulverprobe	71
21	Evolution der Nitridphase während einer Ammonolysereihe	72
22	Vergleich von Galliumoxid und -nitrid Reflexprofilen	74
23	Neutronenbeugungsbild einer ammonolysierten Pulverprobe	75
24	Simuliertes Neutronenbeugungsbild für ein Galliumoxinitrid mit gemischter Anionenbesetzung	78
25	Simuliertes Neutronenbeugungsbild für ein Galliumoxinitrid mit präferentieller Anionenbesetzung	80
26	Simuliertes Neutronenbeugungsbild für ein Galliumoxinitrid mit interstitieller Besetzung	82
27	Beispielverfeinerung des Röntgen-Diffraktogramms einer bei 600°C für 24 Stunden ammonolysierten Probe	85
28	Gitterparameteränderungen während der Ammonolyse gemäß Verfeinerungen von Röntgendiffraktogrammen	86
29	Atomkoordinaten gemäß Verfeinerungen von Röntgendiffraktogrammen	87
30	Anionen-Besetzungszahlen gemäß Verfeinerungen von Röntgendiffraktogrammen	89
31	Beispielverfeinerung des Neutronen-Diffraktogramms einer ammonolysierten Probe	91

32	Gitterparameteränderungen während der Ammonolyse gemäß Verfeinerungen von Neutronen-Diffraktogrammen	92
33	Atomkoordinaten gemäß Verfeinerungen von Neutronendiffraktogrammen	94
34	REM-Aufnahme Dünnschicht-Schnittkante	96
35	XRD-Vergleich zweier Dünnschichten	97
36	XRD-Rekristallisation	99
37	EIS-RQ-Beispielfit	101
38	Ermittelte Leitfähigkeiten in N ₂ -Atmosphäre	102
39	Kristallisationseinfluss auf die Leitfähigkeit	105
40	Partialdruckabhängigkeit von Probe 190908	106
41	Partialdruckabhängigkeit von Probe 210908	107
42	Isotherme Partialdruckabhängigkeit	108
43	Leitfähigkeit von HT-Substrat Proben	109
44	Schema der HW-Zelle	116
45	EIS-HW-Zelle	117
46	Referenzmessung am YSZ Substrat	119
47	Reproduzierbarkeit der HW-Messungen	121
48	Ergebnisse der HW-Messungen	122
49	Ermittelte ionische Teilleitfähigkeiten	124
50	Vergleich HW-EIS	125

Tabellenverzeichnis

1	Qualitative Phasenanalyse XRD	73
2	Qualitative Phasenanalyse ND	76
3	Verfeinerte Gitterparameter XRD	86
4	Verfeinerte Atomkoordinaten XRD	87
5	Verfeinerte Anionen-Besetzungszahlen XRD	88
6	Verfeinerte Besetzungszahlen ND	91
7	Verfeinerte Gitterparameter ND	92
8	Verfeinerte Atomkoordinaten ND	93
9	Phasenzusammensetzung ND	95
10	Vergleich von verschiedenen EIS Auswerttechniken	101
11	Bedingungen beim PLD Verfahren	103
12	Aktivierungsenergien der LaGaO_xN_y -Dünnschichten	104
13	$p(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der el. Leitfähigkeit von LaGaO_xN_y -Schichten	108
14	Elementaranalyse von LaGaO_xN_y -Schichten	112
15	EIS-HW-Zelle	118
16	Abscheidebedingungen HW-Proben	120
17	Aktivierungsenergien HW-Proben	123

1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung der Ammonolyse von β -Galliumoxid (β -Ga₂O₃) zu Galliumnitrid (GaN) in Hinblick auf strukturelle und thermodynamische Fragestellungen. Untersucht wird, ob eine Bildung von Galliumoxinitrid (GaON)-Übergangszuständen während des Reaktionsverlaufes beobachtet werden kann. Im Besonderen wird der Frage nachgegangen, ob und in welchem Maße Stickstoff im Anionenuntergitter von β -Ga₂O₃ für Sauerstoff substituierbar ist und welchen Einfluss dies auf die Kristallstruktur ausübt. Dies wird mit Hilfe von *ex situ* Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten (XRD, bzw. ND) durchgeführt.

In einer weiteren Versuchsreihe sollen dünne Schichten von Lanthangallat (LaGaO₃) auf einkristallinen Aluminiumoxid (Al₂O₃)-, bzw. Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) -Substraten mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) in der Gegenwart von Stickstoffspezies hergestellt werden. Die so entstandenden Lanthan-Galliumoxinitrid-Filme (LaGaO_xN_y) werden elektrochemisch untersucht, um den Leitungsmechanismus aufzuklären und Rückschlüsse auf die Defektchemie des Systems ziehen zu können. Zur Bestimmung der temperatur- und sauerstoffpartialdruck(p(O₂))-abhängigen Leitfähigkeit werden elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)-Daten ausgewertet. Die Bestimmung der ionischen Teilleitfähigkeit des Systems erfolgt in einem modifizierten Hebb-Wagner-Aufbau unter Gleichstrom. Der Nachweis von Stickstoff im Material wird mit der Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analyse (EPMA) erbracht. Morphologische und strukturelle Aspekte werden durch *ex situ* XRD-Techniken beleuchtet.

2 Hintergrund

2.1 Materialeigenschaften

2.1.1 Galliumoxid

Von den zahlreichen bekannten Galliumoxid-Modifikationen ist unter Standardbedingungen die β -Phase stabil [1]. Diese kristallisiert in einer monoklinen Zelle (Raumgruppe $C 2/m$) [2].

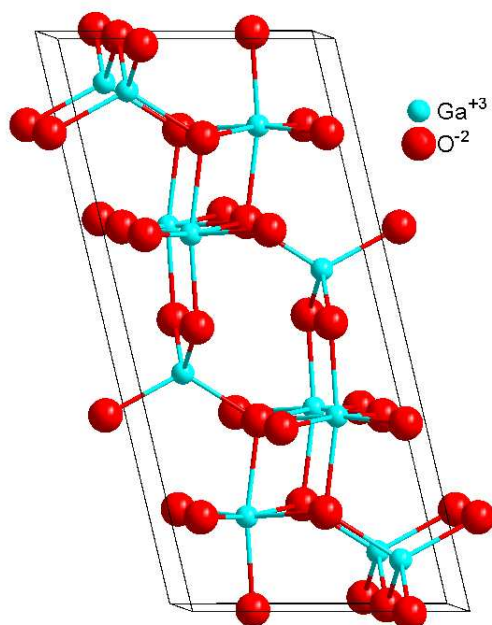


Abbildung 1: *Kristallstruktur von β -Galliumoxid gemäß kristallographischer Daten von Åhman et al. [2]. Jeweils die Hälfte der Galliumatome sind oktaedrisch bzw. tetraedrisch durch Sauerstoff koordiniert.*

In dieser Struktur gibt es zwei kristallographisch verschiedene Galliumpositionen. Diese sind zum einen in oktaedrischer und zum anderen in tetraedrischer Koordinationssphäre von Sauerstoff umgeben. Die Anionen verteilen sich auf drei verschiedene Gitterplätze mit Koordinationszahlen von drei (für O1 und O3), bzw. vier für (O2). Im Zentrum der Zelle befindet sich ein Inversionszentrum und die Struktur weist hier einen relativ großen Hohlraum auf, der möglicherweise Platz für Zwischengitterionen bieten könnte.

Das isobare Phasendiagramm des Systems Ga-O wurde von Zinkevich et al. ermittelt [1] (siehe Abbildung 2). Es wird deutlich, dass $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bei Standarddruck die einzige thermodynamisch stabile Modifikation darstellt.

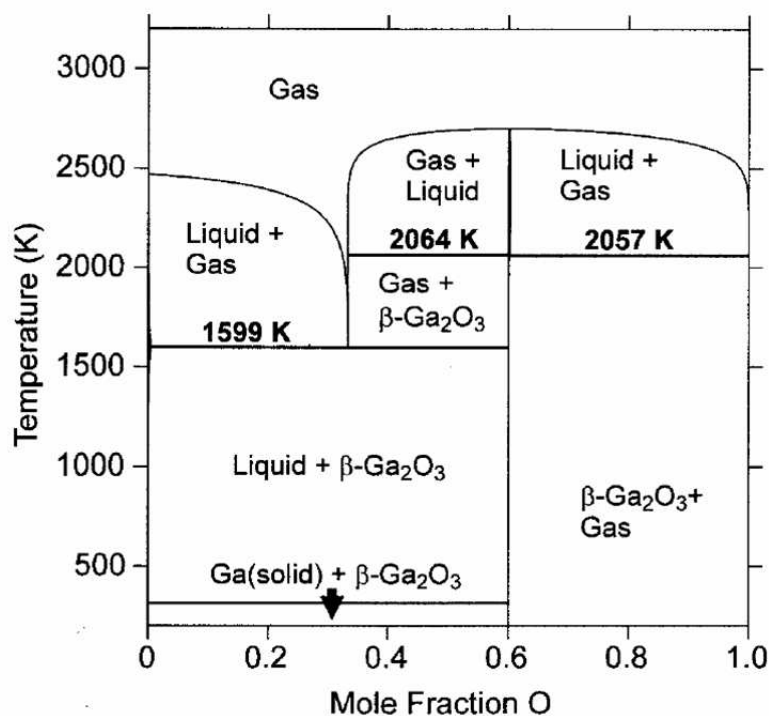


Abbildung 2: *T-x* Projektion des Phasendiagramms des Systems Ga-O bei 1 bar [1]. Die $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phase erscheint bei $x=0.6$ und ist die einzige stabile Modifikation unter Standarddruck.

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ gehört mit einer Bandlücke von 4,9 eV zur Familie der Isolatoren und weist aufgrund eines leichten Sauerstoffdefizits ein Leitfähigkeitsverhalten vom n-Typ auf [3–6]. Aufgrund seiner hohen thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität ist $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ein verbreitetes Material im Bereich der Gassensorik und elektro-optischer Anwendungen [7–11] und weist mit -760 ± 10 kJ/mol bei 1000 K eine hohe Standardbildungsenthalpie auf [1, 12, 13].

2.1.2 Galliumnitrid

Galliumnitrid kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (Raumgruppe $P6_3mc$) [14]. In dieser hochsymmetrischen Modifikation gibt es jeweils nur eine Wyckoff-Position in der Elementarzelle pro Ionensorte.

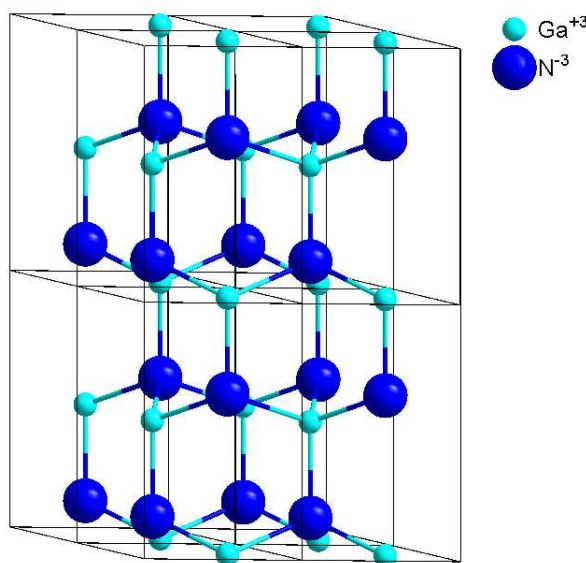


Abbildung 3: Kristallstruktur von Galliumnitrid gemäß kristallgraphischer Daten von Juza [14]. In der Wurtzit-Struktur sind Gallium und Stickstoffatome jeweils in tetraedrischer Koordinationssphäre positioniert.

Das T-x-Phasendiagramm des Systems Ga-N ist zur Zeit noch nicht vollständig experimentell bestimmt worden, da der hohe Schmelzpunkt und Stickstoff-Dampfdruck eine systematische Untersuchung erschweren. Es existieren jedoch einige thermodynamische Studien, die von Davydov et al. als Grundlage zur Modellierung verwendet wurden [15]. Anhand dieser Daten wird deutlich, dass der Umgebungspartialdruck von Stickstoff eine entscheidende Rolle für das Schmelzverhalten darstellt. Der Schmelzpunkt variiert von 1053 K bei 1 bar $p(N_2)$ bis 2792 K bei einem $p(N_2)$, welcher dem Dampfdruck entspricht. Außer der Wurtzit GaN Phase existiert noch eine metastabile Zinkblende Hochdruck-Modifikation. Diese wurde bei der Herstellung von Dünnschichten beobachtet [16, 17] und spielt für die in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen keine Rolle. Abbildung 4 zeigt einen Ausschnitt des errechneten Phasendiagramms. Es wird deutlich, dass neben der hexagonalen GaN-Modifikation keine andere stabile Phase im System Ga-N existiert.

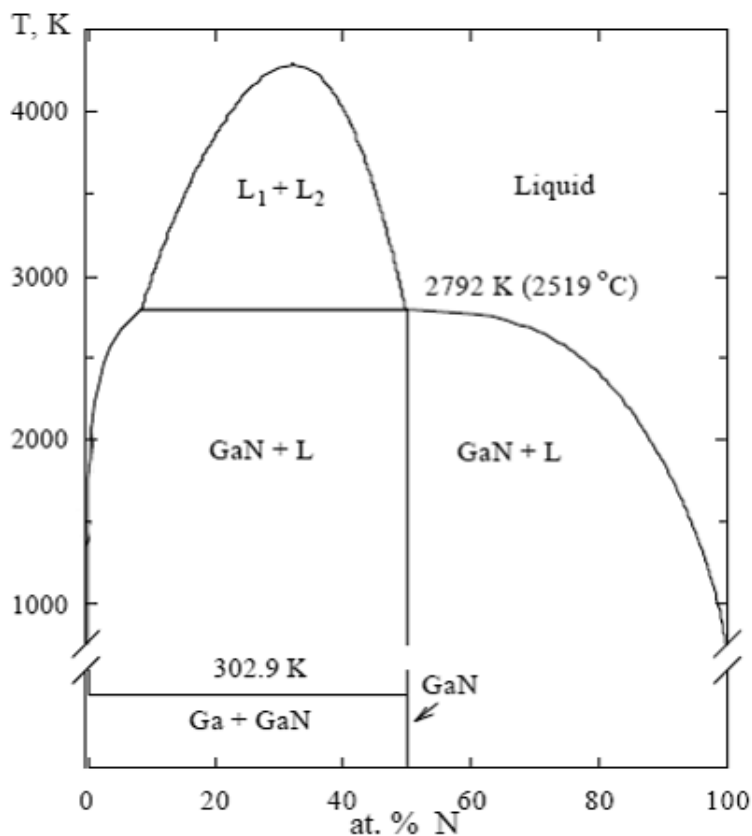


Abbildung 4: *T-x* Projektion des Phasendiagramms im System Ga-N bei Gleichgewichts-Stickstoffpartialdruck nach berechneten Daten von Davydov et al. [15]. Danach ist GaN die einzige stabile Modifikation bei diesen Bedingungen und zersetzt sich bei 2792 K.

Galliumnitrid besitzt eine direkte Bandlücke von 3.4 eV und ist heute vor allem aufgrund seines Einsatzes in der Optoelektronik bekannt. Durch Dotierungen mit Indium oder Aluminium kann ein p-n Übergang mit nahezu durchstimmbarer Übergangsenergie erzeugt werden [18, 19]. Aufgrund dieser Tatsache gehört GaN zu den wichtigsten Materialien für die Herstellung von Leuchtdioden (LEDs). Darüber hinaus weist es eine große Härte und mechanische Stabilität auf und lässt sich gut in Form von Dünnschichten abscheiden [20–22].

Hexagonales Wurtzit-Galliumnitrid ist sehr empfänglich für Dotierungen mit zahlreichen Kat- oder Anionen. Vor allem der Einbau von Sauerstoff, der zu einem Leitfähigkeitsverhalten vom n-Typ führt und bis zu 30 at.% im Anionenuntergitter ausmachen kann [23], sei hier hervorgehoben, da dadurch eine Klasse von Galliumoxinitridverbindungen (GaON) gebildet wird, die später weiterführend behandelt werden soll.

GaN weist mit -20 ± 0.5 KJ/mol bei einer Temperatur von 1000 K bei Standardatmosphärendruck eine erheblich geringere Bildungsenthalpie auf als β -Ga₂O₃ [24]. Darin begründet sich die erheblich geringere chemische Stabilität, vor allem in Hinblick auf die Oxidationsbeständigkeit des Materials.

2.1.3 Galliumoxinitride

Verbindungen im binären System $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ - GaN werden als Galliumoxinitride (GaON) bezeichnet. Hierbei müssen vier verschiedene Kategorien von Oxinitriden unterschieden werden, wie an dem folgenden hypothetischen Phasendiagramm schematisch dargestellt werden soll (siehe Abbildung 5).

- a) Galliumoxinitride abgeleitet von Wurtzit Galliumnitrid, Löslichkeit von Sauerstoff im Anionenuntergitter
- b) Verbindungen definierter Stöchiometrie, die weder direkt von Galliumoxid, bzw. -nitrid abgeleitet sind
- c) Stickstoffhaltiges $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
- d) Metastabile Übergangs- bzw. nicht-Gleichgewichtszustände im System $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ - GaN

Die Möglichkeit GaON-Phasen ausgehend von anderen Galliumoxid Modifikationen zu erhalten sei hier aufgrund mangelnder Stabilität dieser oxidischen Phasen bei Standardbedingungen vernachlässigt. Die unter d genannten möglichen Übergangszustände sind nicht im Phasendiagramm aufgeführt, da sie unter Standardbedingungen keine thermodynamisch stabilen Phasen bilden.

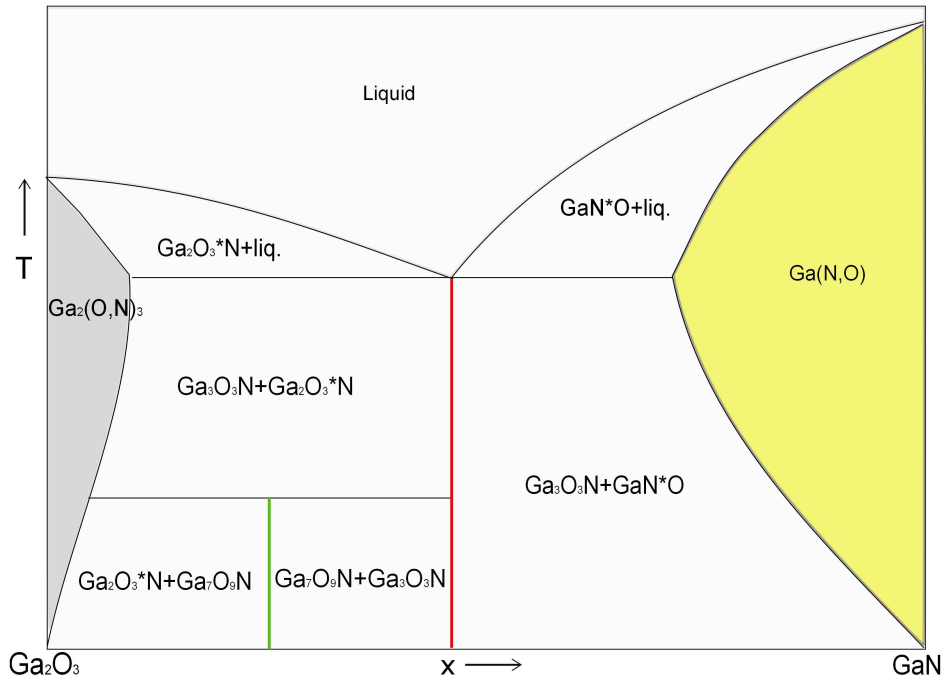


Abbildung 5: *T-x-Projektion eines hypothetischen Phasendiagramms im System β - Ga_2O_3 - GaN zur schematischen Darstellung der verschiedenen Klassen von Galliumoxinitriden. Im Bereich geringer x -Werte befindet sich der Löslichkeitsbereich von Stickstoff im Oxid-Gitter (grau). Weitere GaON-Phasen sind als stöchiometrische Verbindungen (rot und grün) dargestellt, deren Stöchiometrie gemäß $(n \cdot \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3) + 1 \cdot \text{GaN}$ formuliert wird ($n=1, 2$). Der Löslichkeitsbereich von Sauerstoff in GaN ist im Bereich großer x -Werte eingezeichnet (gelb).*

a) GaON abgeleitet von Wurtzit GaN

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 angesprochen, ist die Löslichkeit von Sauerstoff in hexagonalem Wurtzit Galliumnitrid von bis zu 30 mol % [23] ein bekanntes Phänomen und sein Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials wurde ausgiebig untersucht [25–30]. Diese Art von Verbindung mit gemischt besetzter Anionenlage stellt die einzige, unter Standardbedingungen leicht zugängliche, Klasse von Galliumoxinitriden dar [31–33]. Über eine Reihe verschiedener Precursorsynthesen wurden von dieser Modifikation abgeleitete GaON-Phasen hergestellt, die zum Teil nicht das reine Wurtzit-Beugungsbild aufweisen. Aufgrund ihres, gegenüber reinem GaN, veränderten elektrochemischen Verhalten wurde ein möglicher Einsatz als Basismaterial für Gassensoren untersucht [32, 34–41]. Diese Phasen können allerdings immer noch als sauerstoffreiches Galliumnitrid verstanden werden.

b) Verbindungen definierter Stöchiometrie

Im pseudo-binären System des höheren homologen Kations Aluminium, Al_2O_3 - AlN , sind zahlreiche stabile Verbindungen mit gemischtem Anionenuntergitter bekannt [42]. Unter diesen Phasen ist das γ -AlON hervorzuheben, welches eine vom Spinell-Typ abgeleitete Struktur und eine große Phasenbreite im Bereich der Zusammensetzung von ca. 34% Al_2O_3 66% AlN besitzt [42–44]. Dieses Material hat aufgrund seiner großen Dichte, Härte und optischen Transparenz Anwendung als Fenstermaterial für gepanzerte Truppentransporter und Flugzeuge der US-amerikanischen Armee gefunden [45] und wird zur Zeit von den Firmen Raytheon Corp. und Surmet Corp. vertrieben.

Die Existenz einer entsprechenden Verbindung im System β - Ga_2O_3 - GaN wurde lange postuliert, konnte allerdings bei Standardbedingungen nicht nachgewiesen werden. In theoretischen Studien wurde gezeigt, dass eine Galliumoxinitridphase mit Spinell-Struktur der ungefähren Zusammensetzung $\text{Ga}_3\text{O}_3\text{N}$ bei großen Drücken thermodynamisch stabil ist [46–48]. In Folge dessen gelang die Synthese und Charakterisierung in einer Diamant-Stempel-Zelle [49, 50]. Abgesehen von dieser Hochdruckphase sind bislang keine stöchiometrischen, kristallinen Galliumoxinitridphasen erfolgreich synthetisiert worden.

c) Stickstoffhaltiges β - Ga_2O_3

Während, wie oben bereits erwähnt, die Löslichkeit von Sauerstoff im Wurtzit-Galliumnitrid Anionenuntergitter eingehend untersucht ist, gibt es derzeit keine veröffentlichten Arbeiten, die sich mit der analogen Löslichkeit von Stickstoff in β - Ga_2O_3 beschäftigen. Sowohl thermodynamische als auch strukturelle Grundlagen blieben bislang unberücksichtigt. Dazu gehören beispielsweise die Fragen nach dem temperaturabhängigen Löslichkeitslimit, oder zum Beispiel, ob Stickstoff eine der drei Anionenpositionen im Oxid-Wirtsgitter präferentiell besetzt, bzw. statistisch über alle Positionen verteilt ist.

d) Amorphe Übergangs- bzw. nicht-Gleichgewichtszustände im System β -Ga₂O₃ - GaN

Betrachtet man speziell die Ammonolyse von β -Ga₂O₃ als Synthesemethode für GaN, so ist es denkbar, dass der Reaktionspfad über metastabile GaON-Übergangszustände verläuft. Diese müssen nicht notwendigerweise in kristalliner Form auftreten, sondern können auch amorph vorliegen. Balkas und Davis fanden bei einer Reihe von Ammonolyse-Experimenten keine kristallinen Intermediate und postulieren einen Reaktionsverlauf über metastabiles Ga₂O, was durch thermodynamische Berechnungen belegt wird [51]. Im Gegensatz zu dieser Arbeit schlägt W.-S. Jung einen Reaktionsmechanismus für die Umsetzung von verschiedenen Galliumoxidspezies vor, der über Galliumoxinitrid-Übergangszustände verläuft [52–54]. Einen experimentellen Nachweis von GaON zu einem beliebigen Zeitpunkt im Reaktionsverlauf konnte keine dieser Studien erbringen. In einer Reihe von *in situ*-Röntgenabsorptionsexperimenten (XAS) konnten Brendt et al. zeigen, daß keine Galliumoxinitrid-Intermediate für die Ammonolyse von β -Ga₂O₃ nachweisbar sind [55].

Wenn der thermodynamische Gleichgewichtszustand verlassen wird, sind weitere Systemklassen zugänglich, die als Oxinitride aufgefasst werden können. Stickstoffhaltiges Galliumoxid lässt sich beispielsweise mittels Laser-Ablation in Form von amorphen, Anionen-defizitären Dünnschichten erzeugen. Diese Proben weisen unter bestimmten Bedingungen einen starken Anstieg ihrer elektrischen Leitfähigkeit und optischen Absorption im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes auf [56].

2.1.4 Lanthangallat

Lanthangallat (LaGaO_3) ist vor allem als Ausgangsmaterial für LSGM (Strontium- und Magnesium- dotiertes Lanthangallat), welches eine große Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzt, bekannt [57]. In seiner undotierten Form weist LaGaO_3 mit einer Bandlücke von 4,4 eV [58] die elektrischen Eigenschaften eines Isolators auf und kristallisiert in einer vom Perowskit abgeleiteten Struktur mit orthorhombischer Elementarzelle [59] (Raumgruppe Pbnm, siehe Abbildung 7). Die $p(\text{O}_2)$ -abhängige elektrische Leitfähigkeit wurde von Ishihara et al. bestimmt [60]. Der primäre Leitungsmechanismus konnte allerdings nicht aufgeklärt werden. In seiner orthorhombischen Modifikation weist LaGaO_3 unter Standardbedingungen einen Schmelzpunkt von 1715 K auf [61, 62] (siehe Abbildung 6).

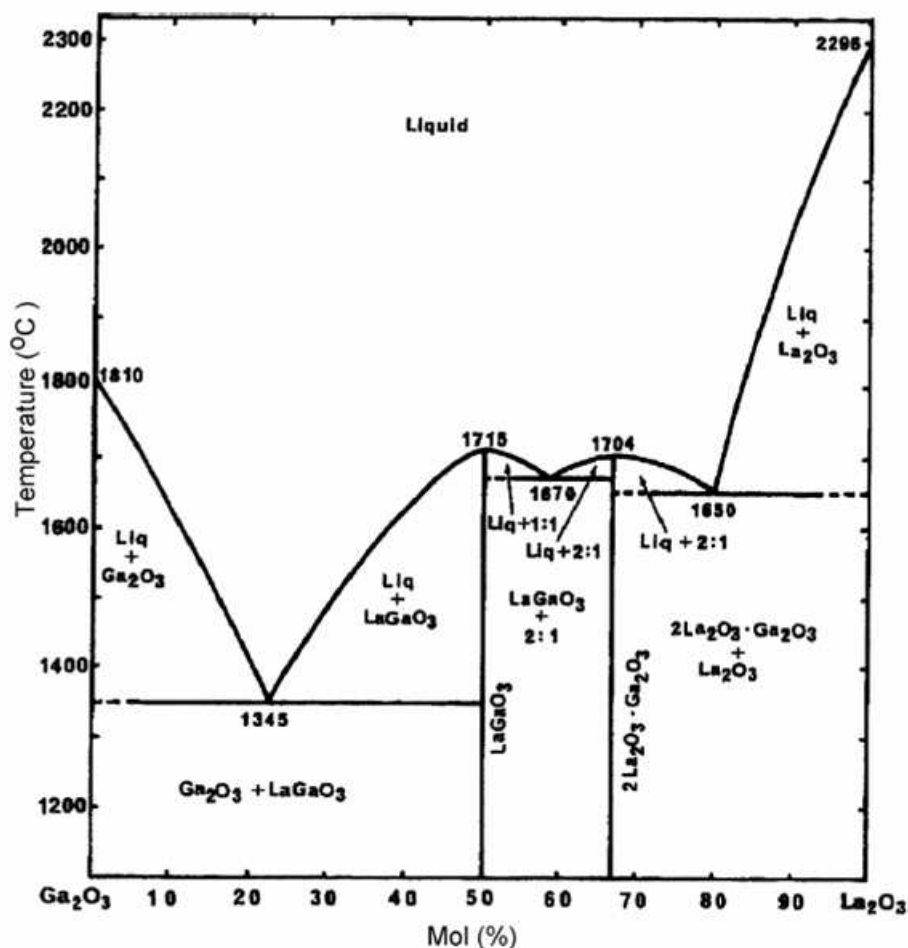


Abbildung 6: T - x Projektion des Phasendiagramms des Systems Galliumoxid-Lanthanoxid bei Standarddruck gemäß [61]. Die LaGaO_3 -Phase bei $x=50\%$ stellt unter diesen Bedingungen die einzige stabile LaGaO_3 -Modifikation dar.

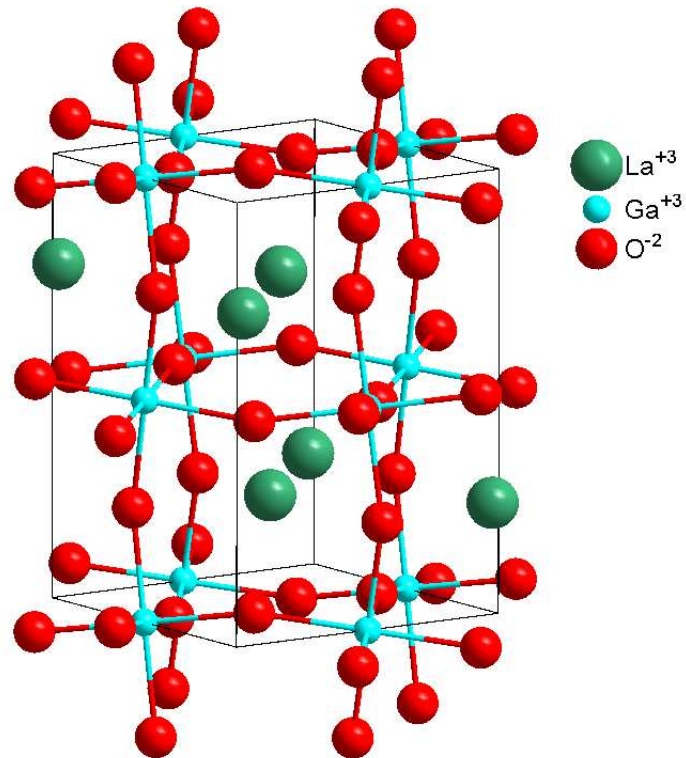


Abbildung 7: Kristallstruktur von Lanthangallat gemäß [59]. Lanthan-Atome (grün) besetzen in einer orthorhombischen Zelle ($Pbnm$) den Raum zwischen gegenseitig verkippten $[GaO_6]$ -Oktaedern (Ga-türkis, O-rot).

2.2 Defektchemie Anionensubstituierter Oxide

Die Kationensubstitution oxidischer Verbindungen zur gezielten Modifikation von Materialeigenschaften gehört heutzutage zur Routine in der materialwissenschaftlichen Forschung und Entwicklung. Zahlreiche Verbindungen dieser Art haben technische Einsatzgebiete, wie zum Beispiel in Lambda-Sonden, Brennstoffzellen oder Gassensoren gefunden. Die zugrunde liegende Defektchemie gilt in aller Regel als gut verstanden und dient als Basis für gezielte Materialentwicklungen.

Im Gegensatz dazu gibt es bislang nur wenige Untersuchungen auf dem Gebiet der Anionensubstitution in oxidischen Festkörpern. Dies erscheint erstaunlich vor dem Hintergrund der Möglichkeiten, die diese Methode eröffnet, um neue Materialklassen mit gezielt optimierten Eigenschaften zugänglich zu machen. Der Mangel an Studien in diesem Bereich ist vor allem in der großen thermodynamischen Stabilität der meisten oxidischen Ausgangsverbindungen begründet. Im Folgenden soll die Anionensubstitution an einer oxidischen Ausgangsverbindung allgemeingültig behandelt werden.

Im Falle einer Substitution von Spezies im Anionenuntergitter unterscheidet man zwei mögliche Fälle:

- Akzeptor-Substitution
- Donor-Substitution

Diese beiden Möglichkeiten werden im folgenden Abschnitt besprochen.

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Defekt-chemischen Zusammenhänge werden durchgehend, unter Verwendung der **Kröger-Vink Notation** betrachtet. Diese soll kurz definiert werden:

$$S_{\text{Gitterplatz}}^{\text{rel.Ladung}}$$

mit:

S : Spezies

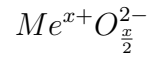
rel.Ladung: Bezogen auf den Gitterplatz, mit:

„ · “ - positive relative Ladung,

„ ' “ - negative relative Ladung,

„ X “ - neutral

Das oxidische Basismaterial lässt sich wie folgt beschreiben:



Bzw. in Kröger-Vink Notation:

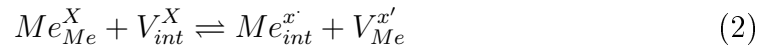


Für dieses System gelten folgende, fundamentalen Defekt-Gleichgewichte:

Schottky-Gleichgewicht:

$$0 \rightleftharpoons V_{Me}^{x'} + \frac{x}{2} V_O^{\cdot\cdot} \quad (1)$$

Frenkel-Gleichgewicht:



Elektronisches-Gleichgewicht:

$$0 \rightleftharpoons e' + h \quad (3)$$

Sauerstoffaustausch mit der Atmosphäre:



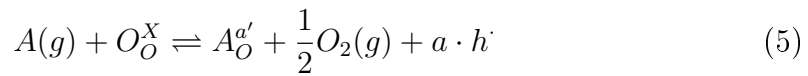
mit:

Me_{Me}^X : Gitterkation
 O_O^X : Gittersauerstoff
 $V_{Me}^{x'}$: Kationenleerstelle
 $V_O^{\cdot\cdot}$: Sauerstoffleerstelle
 V_{int}^X : Zwischengitterleerstelle

$Me_{int}^{x'}$: Zwischengitterkation
 $V_{Me}^{x'}$: Kationenleerstelle
 e' : Elektron
 h : Elektronenloch

2.2.1 Akzeptor-Substitution

In diesem Fall ruht auf dem substituierten Anionenplatz eine negative Formalladung, welche durch positive Strukturdefekte ausgeglichen werden muss. Man spricht von einer Akzeptor-Dotierung. Dies kann zum Beispiel durch einen Anstieg der Sauerstoffleerstellenkonzentration $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$ oder Elektronenlochkonzentration $[h^{\cdot}]$ im System erfolgen mit entsprechenden Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften des betreffenden Materials. Ebenfalls möglich ist eine strukturelle Kompensation über Zwischengitterkationen. Die Einbaugleichung kann folgendermaßen definiert werden:



Wobei:

$A(g)$: Akzeptor-Substituentenspezies in der Gasphase

Für das System gelten die Gleichgewichtsbedingungen (1)-(4). Für die Konzentrationsverhältnisse ergibt sich dann der folgende Zusammenhang, der als Elektroneutralitätsbedingung definiert ist:

$$[e^{\cdot}] + a \cdot [A_{\text{O}}^{\text{a}'}] = 2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] + [h^{\cdot}] + b[Me_{int}^{b\cdot}] \quad (6)$$

Mit:

$[A_{\text{O}}^{\text{a}'}]$: Konzentration des substituierenden Akzeptor-Anions

$[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$: Sauerstoffleerstellen-Konzentration

$[h^{\cdot}]$: Elektronenlochkonzentration

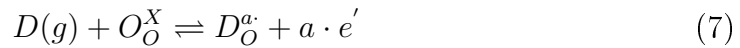
$[Me_{int}^{b\cdot}]$: Konzentration von Zwischengitterkationen

a, b : Stöchiometrischer Faktor

Durch das Einführen eines Akzeptor-Substituenten und Kompensation durch positive Defektspezies können Sauerstoffionenleitung (Kompensation durch Sauerstoffleerstellen), p-halbleitendes Verhalten (Kompensation durch Elektronenlöcher) oder fehlgeordnete Kationenuntergitter (Kompensation durch Zwischengitterkationen) erzeugt, bzw. erhöht werden.

2.2.2 Donor-Substitution

Erfolgt eine Substitution mit einem Anion kleinerer effektiver Ladung, spricht man von einer Donor-Dotierung, bzw. -Substitution. Die eingeführte positive, relative Ladung wird durch negative Strukturdefekte ausgeglichen, wobei es wie oben einen dominierenden Kompensationsmechanismus gibt. Die Reaktionsgleichung kann analog zu 2.2.1 aufgestellt werden:



$D(g)$: Donorspezies in der Gasphase

Für die Konzentrationsverhältnisse gilt die Elektroneutralitätsbedingung:

$$[h'] + a[D_O^a] = b[V_{Me}^{b'}] + [e'] + c[A_{int}^{c'}] \quad (8)$$

Mit:

$[D_O^a]$: Konzentration des substituierenden Donor-Anions

$[V_{Me}^{b'}]$: Kationenfehlstellen-Konzentration

$[e']$: Elektronen-Konzentration

$[A_{int}^{c'}]$: Konzentration von Zwischengitteranionen

a, b, c : Stöchiometrische Faktoren

Durch das Einführen eines Donor-Substituenten und Kompensation durch negative Defektspezies kann neben fehlgeordneten Kationen- und Anionenuntergittern auch n-halbleitendes Verhalten (Kompensation durch Elektronen) erzeugt, bzw. erhöht werden.

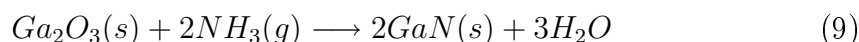
Mit den oben aufgeführten Zusammenhängen ist es unter Einführung geeigneter Randbedingungen und unter Verwendung allgemeingültiger Defekt-Gleichgewichte ((1)-(4)) möglich, ein detailliertes Defektmodell für das entsprechende System aufzustellen. Für ein Akzeptor-dotiertes Galliumoxinitrid wurde dies bereits in einer vorangegangenen Arbeit durchgeführt [63] und soll daher nicht weiter ausgeführt werden.

3 Methoden

3.1 Präparationsmethoden

3.1.1 Die Ammonolyse von Galliumoxid

Die Reaktion von festem Galliumoxid mit gasförmigem Ammoniak (NH_3) bei Temperaturen von ca. 600-1100°C ist eine etablierte Route zur Darstellung von Galliumnitrid (siehe z.B. [64, 65]) und kann folgendermaßen formuliert werden:



Das entstehende Nitrid-Untergitter ist, vor allem bei niedrigen Reaktionstemperaturen und kurzen Umsetzungszeiten, deutlich mit Sauerstoff teilbesetzt (siehe Referenzen in Kapitel 2.1.3.a). Eine Untersuchung der Reaktionskinetik der Ammonolyse von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mittels *in situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie konnte zeigen, dass die experimentellen Daten sehr gut nach einem Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow Modell mit einem Avrami Exponenten von ungefähr 3 beschrieben werden können [55]. Dies deutet auf einen Reaktionsmechanismus mit geschlossener Nukleation von Galliumnitrid und 3-dimensionalem Keimwachstum hin. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Bildung der neuen Nitrid-Phase an der Keim-Grenzfläche ermittelt.

3.1.2 Pulsed Laser Deposition

Bei der Pulsed Laser Deposition (PLD) handelt es sich um eine Ablationsmethode zur Herstellung von dünnen Schichten außerhalb des chemischen Gleichgewichtszustandes [66]. Das Verfahren ist in Abbildung 8 schematisch skizziert und lässt sich in vier Abschnitte untergliedern:

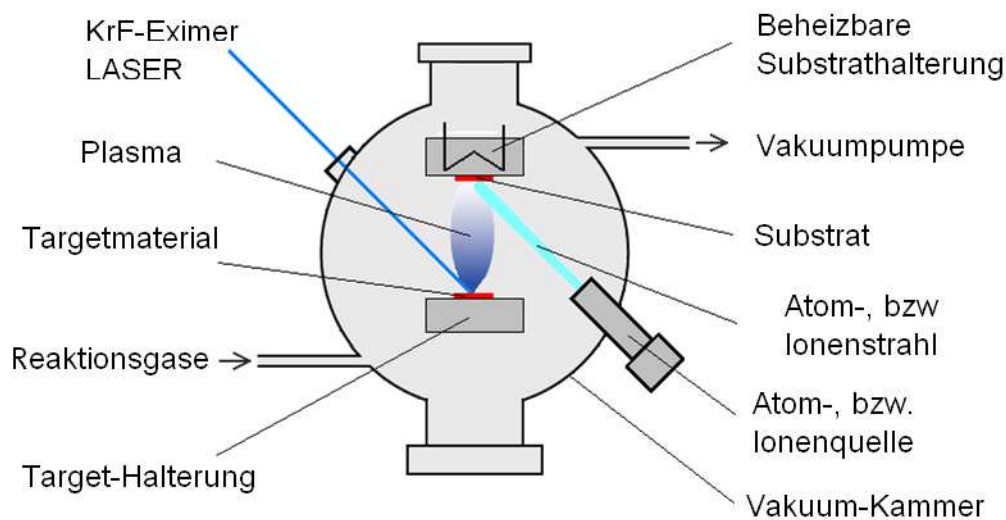


Abbildung 8: Beispiel für den Aufbau einer Ablationskammer für das PLD-Verfahren, hier mit zusätzlicher Atomquelle.

- a) Das Target wird unter Hochvakuum mit einem hochenergetischen, gepulsten Laser bestrahlt. Dadurch werden Atome und Molekülspezies, jeweils ionisch und als Neutralteilchen, aus dem Festkörper herausgeschlagen. Man spricht in diesem Fall von einer *Coulomb-Explosion*, da auch Ladungseffekte eine Rolle spielen.
- b) Die aus dem Target herausgeschlagenen Spezies bilden ein Plasma. Dieses kann, je nach Bedingungen, Temperaturen von ungefähr 10000 K erreichen. Im Plasma kommt es zu dynamischen Wechselwirkungsprozessen, die auch das Hintergrundgas mit einbeziehen.
- c) Das Plasma wechselwirkt mit der Oberfläche des Substrates. Dieser Schritt ist stark vom Hintergrunddruck in der Kammer und der Substrattemperatur abhängig.
- d) Keimbildung und -Wachstum auf der Oberfläche des Substrates.

Die Beschaffenheit der erhaltenen Schicht hängt von vielen Faktoren ab und die optimalen Ablationsbedingungen müssen prinzipiell für jedes System empirisch bestimmt werden. Es ist möglich, Oberflächenrauigkeiten in der Größenordnung von wenigen Nanometern zu erreichen. Durch die geeignete Wahl von Targetmaterial, Hintergrundgas, Ablationsbedingungen und den eventuellen Einsatz einer Partikelquelle (wie in Abbildung 8 unter der Bezeichnung *atom beam* gezeigt), kann die Stöchiometrie der anfallenden Schicht massiv beeinflusst werden. Da in der Regel außerhalb des chemischen Gleichgewichtszustandes gearbeitet wird, lassen sich mit dieser Methode eine Vielzahl von (metastabilen) Systemen realisieren und für die Analytik zugänglich machen.

3.2 Analytik

3.2.1 Beugungsmethoden an Pulvern

Die Beugungsanalytik an festen, kristallinen Proben gehört nach wie vor zu den wichtigsten Routinemethoden in der Festkörper-Forschung [67–72]. Die im Labormaßstab üblicherweise angewendete Röntgenbeugung (XRD) ist eine zerstörungsfreie Technik, die in der Regel mit relativ geringen Probenmengen, üblicherweise im Bereich weniger 100 mg, durchführbar ist. Der Informationsgehalt eines Beugungsbildes umfasst neben Phaseninformationen eine Vielzahl struktureller und morphologischer Aspekte. Diese sind im Folgenden aufgeführt:

- Das gesamte Beugungsmuster kann als Identifikationsgrundlage (Finger-*print*) zur qualitativen Phasenanalyse herangezogen werden. Dies ist heute eine Routinemethode zur Bestimmung der Zusammensetzung fester, kristalliner Substanzen.
- Aus dem Beugungsbild ist das Kristallsystem der betreffenden Phase ebenfalls direkt zugänglich.
- Aus den Schwerpunkten der Reflexe, die nach der Bragg'schen Beziehung direkt mit den dazugehörigen Netzebenenabständen korrelieren, lassen sich die Gitterparameter ermitteln.
- Die Beugungsintensitäten sind unmittelbar abhängig von der Streukraft der in den jeweiligen Netzebenenscharen befindlichen Atome. Dadurch ist mit Kenntnis der Symmetrie und Gitterparameter eine detaillierte Strukturaufklärung möglich.
- Die Reflexintensitäten werden unter anderem bestimmt durch die Besetzungszahlen der Atomlagen, die thermische Unbestimmtheit der betreffenden Positionen (ausgedrückt im Debye-Waller-Faktor) und Textureffekte, welche sich durch eine bevorzugte Orientierung der Kristallite ergeben können.
- Die Reflexprofilbreite kann direkt Auskunft über die Größe der Kristallite geben, wobei die Kristallgeometrie berücksichtigt werden muss.
- Abweichungen in den Reflex-Schwerpunkten können durch Mikrostruktureffekte wie Stress (*Strain*) hervorgerufen werden.
- Kristalldefekte, wie Stapelfehler, können einen Einfluss auf die Reflexprofilform haben.
- Im Falle von mehrphasigen Proben ist mit den Reflex-Intensitätsverhältnissen eine quantitative Phasenanalyse durchführbar.

Alle diese Informationen lassen sich bei geeigneter Rohdatenqualität direkt aus dem Beugungsbild gewinnen oder nach der Rietveldmethode (siehe Kapitel 3.1.2) verfeinern.

Der Effekt der Beugung von Röntgenstrahlung am Kristall wurde 1912 von Max von Laue entdeckt, wofür er 1914 den Nobelpreis für Physik verliehen bekam. Das Prinzip beruht auf der Interferenz der Röntgenstrahlung mit den Elektronenhüllen der Atome im Kristallgitter. Die eintreffende Strahlung wird am Atom gestreut und die abgehenden Wellen interferieren miteinander. Da es im Kristall eine regelmäßige Anordnung der streuenden Atome gibt, tritt unter bestimmten Winkeln konstruktive Interferenz auf immer dann, wenn der Gangunterschied zweier gebeugter Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der eingesetzten (quasi-)monochromatischen Primärstrahlung ist (siehe Abbildung 9).

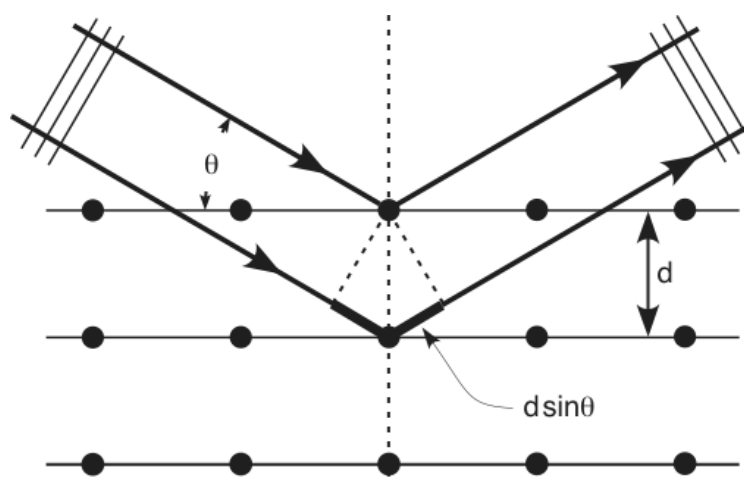


Abbildung 9: Illustration zur Herleitung der Bragg'schen Bedingung für konstruktive Interferenz für die Beugung am Kristallgitter [73]

Diese charakteristischen Winkel führen gemäß der Bragg'schen Gleichung unmittelbar zu den Netzebenenabständen:

$$2d \sin(\Theta) = n\lambda \quad (10)$$

mit:

d =Netzebenenabstand der beugenden kristallographischen Netzebenenschar

Θ =Beugungswinkel

n =Beugungsordnung

λ =Wellenlänge der eingesetzten Primärstrahlung

Mit den so ermittelten Netzebenenabständen lässt sich durch iterative Verfahren zunächst das Kristallsystem bestimmen. Der Netzebenenabstand einer Ebenenschar (hkl) ist eine Funktion ihrer Miller'schen Indizes und der Gitterparameter. Je nach Kristallsystem folgt eine charakteristische Abhängigkeit:

Beispiel: Kubisches Kristallsystem:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (11)$$

mit:

d =Netzebenenabstand der beugenden kristallographischen Netzebenenschar

h, k, l =Miller'sche Indizes der Netzebenenschar

a =Kubischer Gitterparameter

Findet sich für die gefundenen Netzebenenabstände keine zufriedenstellende Lösung im verwendeten Kristallsystem, wird ein anderes gewählt und das Verfahren wiederholt. Dies geschieht heute in der Regel computergestützt mit Hilfe von frei verfügbaren Algorithmen, wie ITO, DICVOL oder TREOR [74–76]. Mit bekanntem Kristallsystem und Gitterparametern kann eine detaillierte Strukturaufklärung erfolgen. Da die theoretische Abhandlung dieses Gebietes außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt, sei an dieser Stelle für die weitere Betrachtung der ab initio Kristallstrukturanalyse auf die Literatur verwiesen.

Ein schematischer Aufbau für das Beugungsexperiment an Pulvern ist in Abbildung 10 gegeben, wobei auf die Darstellung von optischen Elementen, wie zum Beispiel von Blenden, Monochromatoren, Filtern, Mikropräzisionsspalten, Kollimatoren, Göbel-Spiegeln und Soller-Schlitzen aus Gründen der Übersicht verzichtet wird. Für eine tiefere Betrachtung des experimentellen Aufbaus sei auf Kapitel 5.1, bzw. die Standard-Literatur (s.o.) verwiesen.

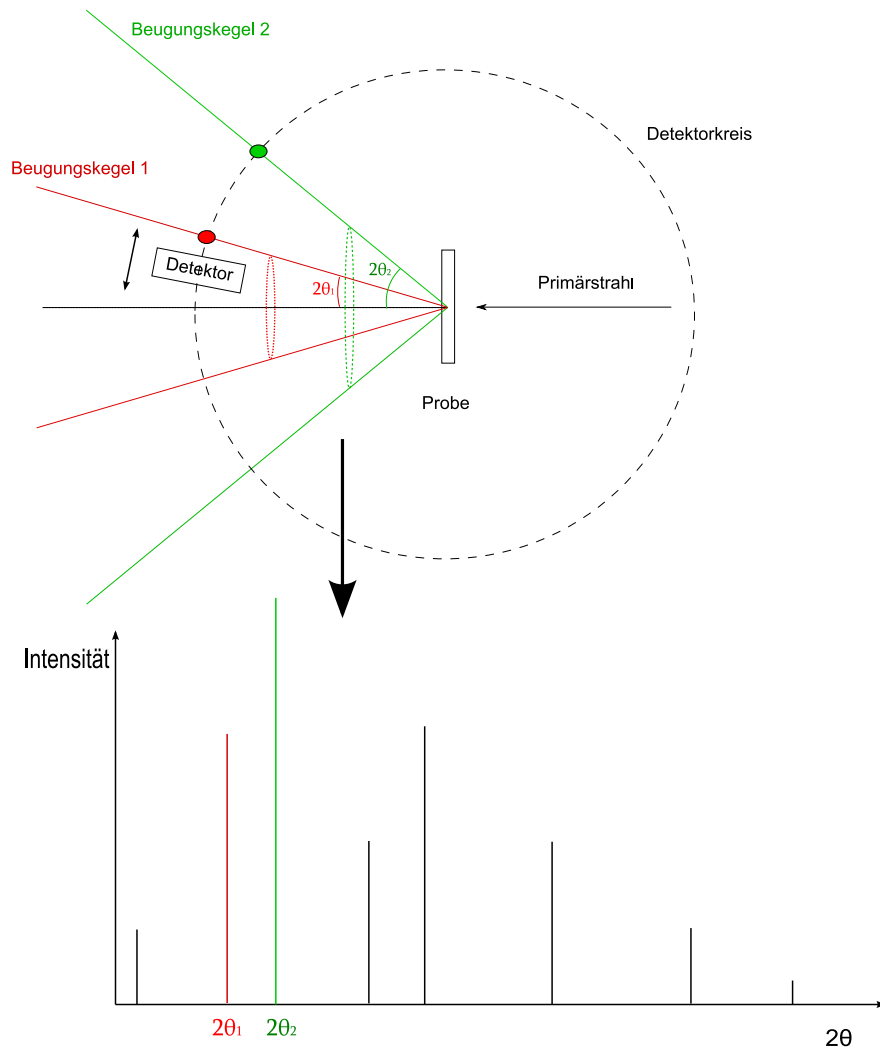


Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Beugungsexperimentes in Debye-Scherrer Geometrie und des daraus resultierenden Diffraktogramms. Die Reflexe zweier beliebiger Netzebenenscharen sind farblich hervorgehoben.

Die Beugung des Primärstrahls an einer Netzebene führt zunächst zu einer punktförmigen Reflexion. Im Falle der Verwendung von Pulvern ist die Zahl von Kristalliten, und somit die der möglichen Orientierungen der beugenden Netzebene relativ zur Goniometerachse, sehr groß. In Folge dessen bilden die reflektierten Strahlen offene Beugungskegel. Diese schneiden den Detektorkreis unter definierten Einfallswinkeln und führen so zu einem Pulverdiffraktogramm mit Peaklagen, die den Beugungswinkeln der betreffenden Netzebenen entsprechen.

Zur Erzeugung der Primärstrahlung werden sowohl Röntgen-, als auch Neutronenquellen herangezogen, wobei sich der Informationsgehalt des Diffraktogramms für beide Strahlungsarten deutlich unterscheiden kann. Röntgenstrahlung wird an der Elektronenhülle der Atome gestreut und die atomaren Streufaktoren sind somit direkt proportional zur Elektronendichteverteilung um das jeweilige Atom. Im Gegensatz dazu verlaufen die atomaren Streufaktoren für Neutronenstrahlung, die am Atomkern gebeugt wird, scheinbar unsystematisch. Daher ist es zum Beispiel mittels Röntgenstrahlung nahezu unmöglich, benachbarte Elemente wie Eisen und Cobalt voneinander zu unterscheiden. Außerdem ist die Streukraft von sehr leichten Atomen wie Wasserstoff oder Lithium sehr niedrig. In solchen Fällen greift man auf Neutronenbeugungsexperimente zurück, wobei zu bemerken ist, dass aufgrund der geringen Streulänge der Atome für Neutronen, im Vergleich zur Röntgendiffraktometrie sehr große Mengen an Probensubstanz benötigt werden, häufig im Bereich mehrerer cm^3 . Da Neutronen mit den magnetischen Momenten der streuenden Atome wechselwirken, ist die Neutronenbeugung eine Standardmethode zur Aufklärung magnetischer Strukturen. Durch den Einsatz von geeigneten Flächendetektorsystemen kann trotz der geringen Primärstrahlflussdichten von Neutronen eine ausgezeichnete Rohdatenqualität erzielt werden.

Zur Detektion von Röntgenstrahlung kommen Zählrohre, Halbleiterdetektoren, Szintillationszähler und photographische Filme zum Einsatz. Im Falle von Neutronenbeugungsexperimenten verwendet man hauptsächlich ortsempfindliche Zählrohr-Anordnungen.

Es handelt sich bei allen Formen von Beugungsexperimenten um Volumen-mittelnde Verfahren, deren Nachweisgrenzen durch die Streufaktoren der beteiligten Atome, morphologische Effekte sowie durch die Symmetrie der beteiligten Strukturen bestimmt werden.

3.2.2 Kristallstrukturverfeinerungen nach der Rietveldmethode

Die Rietveld-Methode ist ein mathematisches Verfahren zur Kristallstrukturverfeinerung anhand von Beugungsdaten [68, 77, 78]. Sie wurde 1964 vom niederländischen Physiker Hugo Rietveld ursprünglich zur Auswertung von Neutronenbeugungsdaten von Polymerkristallen entwickelt [79, 80]. Später wurde dies mit großem Erfolg auf Röntgenbeugungsdaten ausgeweitet. Heute gehört die Verfeinerung von Diffraktogrammen im Hinblick auf strukturelle Informationen zum Standardrepertoire in der Beugungsanalytik.

3.2.2.1 Mathematischer Hintergrund

Das Rietveld Verfahren verläuft nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrat-Minimierung der Differenz zwischen gemessenen und berechneten Beugungsintensitäten an jedem Punkt im Diffraktogramm (Newton-Raphson Algorithmus). Man spricht auch von *Total Pattern Refinement*.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (12)$$

mit:

S_y : Residuum

y_i : Gemessene Beugungsintensität am Punkt i

y_{ci} : Berechnete Beugungsintensität am Punkt i

w_i : Gewichtungsfaktor mit $w_i = \frac{1}{y_i}$

Das gesamte Beugungsbild des Systems wird simuliert und die bestimmenden mathematischen und strukturellen Parameter innerhalb der Vorgaben variiert, um die Abweichung vom gemessenen Diffraktogramm zu minimieren. Das Residuum dient dabei als Kriterium. Das Ziel ist, verfeinerte strukturelle Informationen zu gewinnen. Daraus wird ersichtlich, dass diese Methode bereits eine möglichst genaue Kenntnis der strukturellen Parameter des Systems erfordert und nicht im Bereich der ab initio Strukturaufklärung eingesetzt werden kann.

Die Intensität an jedem Punkt i , zu der häufig mehrere verschiedene Bragg-Reflexe beitragen, wird wie folgt berechnet:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\Theta_i - 2\Theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (13)$$

mit:

y_{ci} : Berechnete Beugungsintensität am Punkt i

s : Gesamtskalierungsfaktor

L_K : Enthält Lorentz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktoren

F_K : Strukturfaktor

$\phi(2\Theta_i - 2\Theta_K)$: Reflex-Profilfunktion

P_K : Vorzugsorientierungsfunktion

A : Effektiver Absorptionskoeffizient

y_{bi} : Hintergrundintensität

Die kleinste Fehlerquadratminimierung führt zu einem Satz von Normalgleichungen welche Ableitungen aller berechneten Intensitäten nach den freien Parameter beinhalten. Diese Gleichungen sind lösbar durch Inversion der Normalenmatrix deren Elemente M_{jk} formal gegeben sind durch:

$$M_{jk} = - \sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (14)$$

wobei:

x_j, x_k : Identischer Satz von freien Parametern

Man erzeugt eine $m \times m$ Matrix, wobei m die Zahl an zu verfeinernden Parametern darstellt. Da die Residuumsfunktion nicht linear verläuft, geht man iterativ vor. Dabei wird ein Parameter x_k um einen Shift von Δx_k verändert und damit ein neues Residuum S_y ermittelt. Der Prozess wird solange wiederholt bis das Residuum bei einem möglichst geringen Wert konvergiert. Der Zusammenhang zwischen dem Parameter-Shift und dem Residuum ist wie folgt gegeben:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \quad (15)$$

Wie bei allen nichtlinearen, kleinsten Fehlerquadrat-Verfeinerungen ist es unbedingt erforderlich, dass sich die experimentellen Daten möglichst gut mit dem gewählten Startmodell reproduzieren lassen. Sonst ist die Gefahr gegeben, zu einem lokalen, falschen Minimum zu gelangen, bzw. dass die Prozedur divergiert.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Parameter aus (13) näher betrachtet werden.

3.2.2.2 Der Strukturfaktor (F_K)

Der Strukturfaktor wird durch die Kristallstruktur bestimmt und setzt sich wie folgt zusammen:

$$F_K = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-M_j} \quad (16)$$

mit:

N_j : Besetzungsfaktor, ermittelt aus Besetzungszahl geteilt durch die Multiplizität der betreffenden Position

f_j : Atomarer Streufaktor

x, y, z : Atomkoordinaten

M_j : Örtlicher Unbestimmtheitsterm des Atoms j

wobei:

$$M_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2} \sin^2 \frac{\Theta}{\lambda^2} \quad (17)$$

mit:

$\overline{u_s^2}$: Thermischer Unbestimmtheitsfaktor parallel zum Beugungsvektor

3.2.2.3 Profilkfunktionen ($\phi(2\Theta_i - 2\Theta_K)$)

Betrachtet man die Bragg'sche Beziehung (10), müssten die Reflexe im Diffraktogramm als Linie auftreten. Vor allem aufgrund von Einflüssen des experimentellen Aufbaus ist dies nicht der Fall. Der Reflex tritt als Peak auf, dessen Profil durch mathematische Funktionen beschrieben werden kann. Es gibt eine Vielzahl von Profilkfunktionen, die in einer Rietveld-Verfeinerung eingesetzt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit sollen aus Gründen der Übersicht nur die Gauss-, Lorentz-, pseudo-Voigt- und die modifizierte Thompson-Cox-Hastings (TCH) pseudo-Voigt Funktionen behandelt werden.

Gauss-und Lorentz-Funktionen:

Die Gauss-Funktion (G) eignet sich vor allem zur Beschreibung von Profilen, die aus Neutronenbeugungsexperimenten erhalten werden. Die an den Reflex-Flanken breiter auslaufende Lorentz-Funktion (L) wird hingegen für Röntgenbeugungsdaten eingesetzt. Eine Darstellung beider Funktionen ist in Abbildung 11 anhand eines Beispielles gegeben.

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{C_0(2\Theta_i - 2\Theta_K)^2}{H_K^2}} \quad (18)$$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{H_K \pi} \cdot \frac{1}{\left(1 + C_1 \frac{(2\Theta_i - 2\Theta_K)^2}{H_K^2}\right)} \quad (19)$$

mit:

$$C_0 = 4 \ln 2$$

$$C_1 = 4$$

H_K : Reflex-Halbwertsbreite

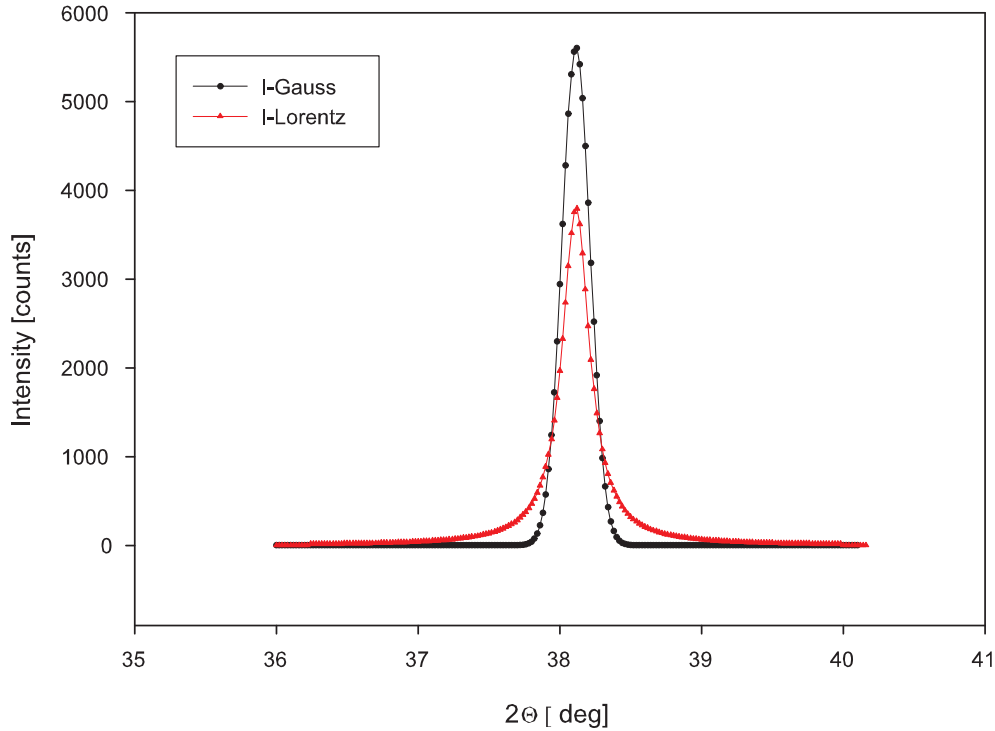


Abbildung 11: *Simulierte Reflexprofile für die (111)-Position von kub. Silber mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Das Lorentz-Profil ist rot, das Gauss-Profil in schwarz dargestellt. Die Flächen sind jeweils betragsgleich.*

Die winkelabhängige Reflex-Halbwertsbreite H_K , üblicherweise in einer 2Θ Skala angegeben, kann im Falle vernachlässigbarer Mikrostruktureffekte über folgenden, als Caglioti-Ansatz bekannten Zusammenhang beschrieben werden [81] :

$$H^2 = U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta + W \quad (20)$$

wobei U, V und W Parameter zur Beschreibung der Halbwertsbreite darstellen.

Pseudo-Voigt und modifizierte Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Funktionen:

Die pseudo-Voigt Funktion kombiniert Gauss- und Lorentzanteile zur Beschreibung des Reflexprofils unter Einführung eines Mischparameter η :

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (21)$$

mit:

$$\eta = NA + NB \cdot (2\Theta)$$

zur Beschreibung der Winkelabhängigkeit von η , wobei η Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Der Mischparameter, bzw. NA und NB , können im Rahmen einer Rietveld-Verfeinerung freigegeben werden und ermöglichen so eine Anpassung der Reflexprofilform an die experimentell bestimmten Werte.

Die modifizierte Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Funktion [82] besitzt darüber hinaus noch zusätzliche Winkel-unabhängige Parameter in den Gauss- und Lorentz-Termen zur Beschreibung der Reflexhalbwertsbreite, was vor allem für eine Mikrostrukturanalyse von Bedeutung sein kann.

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (22)$$

mit:

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$$

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma}$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5) = H_K$$

$$A = 2.69269; B = 2.42843; C = 4.47163; D = 0.07842$$

$$\Gamma_G = \sqrt{(U \cdot \tan^2\Theta + V \cdot \tan\Theta + W + \frac{Z}{\cos^2\Theta})}$$

$$\Gamma_L = X \cdot \tan\Theta + \frac{Y}{\cos\Theta}$$

Diese beiden Funktionstypen gehören zu den am häufigsten verwendeten Profildfunktionen in der Rietveld-Verfeinerung von Pulverdaten.

Da sowohl Reflexform als auch Halbwertsbreite wesentlich durch instrumentenabhängige Faktoren vorgegeben sind, besteht das übliche Vorgehen zur Bestimmung der mathematischen Profil-Parameter für einen gewählten Ansatz darin, eine kristalline Referenz mit dem im Experiment verwendeten Aufbau zu messen und so zu Werten frei von Mikrostruktureffekten zu kommen.

3.2.2.4 Mathematische Beschreibung des Hintergrundes(y_{bi})

Die Hintergrundintensität als Funktion vom Beugungswinkel hängt sowohl von den Eigenschaften der Probe als auch vom experimentellen Aufbau ab. Es gibt prinzipiell drei Möglichkeiten den Hintergrund eines Diffraktogrammes mathematisch zu beschreiben.

- **Separate experimentelle Bestimmung des Hintergrundes**

Es ist möglich mit einer geeigneten Probe den Hintergrund als Funktion von 2Θ experimentell zu bestimmen und somit für jeden Messpunkt eine Hintergrundintensität y_{bi} vorzugeben. Durch den zusätzlichen experimentellen Aufwand und möglichen Normierungsbedarf ist dieses Verfahren eher von geringerer Bedeutung.

- **Lineare Interpolation zwischen ausgewählten Punkten**

Anhand des experimentell bestimmten Diffraktogramms können die Hintergrundintensitäten frei gewählt werden, wobei jeweils zwischen zwei Punkten linear interpoliert wird. Die Intensitätswerte der einzelnen Punkte können bei einer Verfeinerung als freie Parameter verfeinert werden. Dieses Verfahren führt zu den stabilsten Ergebnissen - eine ausreichende Hintergrund-Datenpunktaufnahme vorausgesetzt - und ist unabhängig von der Probenbeschaffenheit und experimentellen Geometrie einsetzbar.

- **Modellierung mit einer mathematischen Funktion**

Diese Variante ist das am wenigsten zeitaufwändige Verfahren und für viele Standardexperimente einsetzbar. Dabei bietet es im Vergleich zur linearen Interpolation zwischen ausgewählten Punkten weniger Kontrollmöglichkeit für den Anwender. Besonders häufig wird der Hintergrund polynomisch, in folgender Form angepasst:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^m B_m \left[\frac{2\Theta_i}{BkPos} - 1 \right]^m \quad (23)$$

wobei:

$BkPos$: Ursprung des Polynoms

m : Ordnung des Polynoms

B_m : Verfeinerbarer Parameter

Es ist selten nötig, eine größere polynomische Ordnung als $m=6$ zu wählen.

3.2.2.5 Vorzugsorientierungsfunktion P_K

Die Berücksichtigung von Textur-, bzw. Vorzugsorientierungseffekten wird mittels der Funktion P_K in Gl.7 vorgenommen. Vorzugsorientierungseffekte äußern sich in einer (hkl)-abhängigen Veränderung des Intensitätsmusters im Diffraktogramm und werden dadurch verursacht, dass die Kristallite bestimmte Orientierungen relativ zum einfallenden Strahl bevorzugen (z.B. im Falle von Nadel- oder Plättchen-Morphologie). Dies führt dazu, dass bestimmte Netzebenen häufiger die Bragg'sche Reflexbedingung erfüllen als in einer statistischen Verteilung zu erwarten wäre, wodurch die entsprechenden Reflexe dieser Ebenen höhere Beugungsintensitäten liefern. Der Faktor P_K beschreibt dieses Verhalten mathematisch und lässt sich zum Beispiel durch folgende Gauss-artige Funktion repräsentieren:

$$P_K = G_2 + (1 - G_2) \cdot e^{(-G_1 \alpha_K^2)} \quad (24)$$

G_1 und G_2 sind verfeinerbare Parameter, die Informationen über den Volumenanteil des texturierten Materials und die Stärke des Vorzugsorientierungseffekts beinhalten. α_K ist der Winkel zwischen Beugungsvektor und der Richtung der Kristallitachse.

Obwohl diese systematische Verzerrung des Intensitätsprofils mathematisch modelliert und verfeinert werden kann, empfiehlt es sich, Textureffekte schon während des Beugungsexperimentes zu minimieren.

Für die Behandlung der **Polarisationsfaktoren** L_K und **Absorptionseffekten** A in Gl.7 sei an dieser Stelle auf die o.g. Literatur verwiesen.

3.2.2.6 Verfeinerungskriterien

Bei der Verwendung eines Minimierungsverfahrens nach der kleinsten Fehlerquadrat Methode ist stets die Möglichkeit gegeben zu einem lokalen, anstatt zum globalen Minimum der Residuumsfunktion zu gelangen. Es ist daher nötig, Kriterien zur Beurteilung der Aussagekraft der Verfeinerung einzuführen. Darüber hinaus ist das Ergebnis in höchstem Maße vom gewählten Startmodell und der experimentellen Vorgehensweise abhängig. Man geht bei der Beurteilung der Qualität einer Verfeinerung grundsätzlich mehrstufig vor:

- **Mathematische Kriterien**

Da im Rahmen einer Rietveld-Verfeinerung das Residuum gemäß Gl.6 minimiert wird, ist es sinnvoll ein Kriterium zu definieren, das diesen Sachverhalt beinhaltet. Hierzu dient der R_{wp} -Wert, welcher üblicherweise in Prozent angegeben wird:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad (25)$$

Des Weiteren ist es sinnvoll, das χ^2 zu betrachten:

$$\chi^2 = \frac{S_y}{(N - P)} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (26)$$

Dabei sind N die Zahl der Werte und P die Anzahl der Parameter. R_e bezeichnet den erwarteten R-Faktor und ist folgendermaßen gegeben:

$$R_e = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2}} \quad (27)$$

Alle diese mathematischen Gütekriterien nehmen geringere Werte bei zunehmender Qualität der Verfeinerung an, wobei das χ^2 für Werte kleiner eins nicht sinnvoll interpretiert werden kann. Der R_{wp} -Wert kann allerdings deutlich durch Faktoren beeinflusst werden, die nicht mit der objektiven Qualität der Verfeinerung in Zusammenhang stehen. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn sich im Diffraktogramm Fremdreﬂexe oder Artefakte befinden. Dadurch nimmt der R_{wp} -Wert größere Werte an als durch das Strukturmodell zu erwarten wäre. Konvergiert eine Verfeinerung demnach bei geringen R_{wp} -Werten, müssen weitere Kriterien zur Beurteilung der Qualität der Verfeinerung herangezogen werden.

- **Graphische Kriterien**

Nur durch die zusätzliche Betrachtung der Auftragung vom berechneten Beugungsbild gegenüber den Messdaten ist eine Aussage bezüglich der Qualität einer Verfeinerung möglich. Systematische Fehler, deren Ursache zum Beispiel in den Profilparametern, Gitterkonstanten, einer fehlerhaften Beschreibung des Hintergrundes oder der Existenz von unberücksichtigten Nebenphasen und Artefakten begründet sein können, lassen sich relativ leicht identifizieren und erlauben eine gezielte Anpassung des Modells. Üblicherweise wird zusätzlich die Differenz zwischen gerechneten und gemessenen Beugungsintensitäten als Funktion von 2Θ dargestellt. Dadurch sind Abweichungen im Intensitätsmuster, zusätzliche oder fehlende Bragg-Peaks, eine fehlerhafte Beschreibung von Reflex-Asymmetrie besonders leicht zu erkennen.

- **Physikalische Kriterien**

Nicht weniger bedeutend ist die Fragestellung, ob die verfeinerten Parameter physikalisch-kristallographisch erklärt werden können. Liegen Parameter außerhalb ihres Definitionsbereiches, was zum Beispiel bei negativen atomaren Besetzungszahlen, Debye-Waller Faktoren und einigen Profilparametern der Fall ist, hat die gesamte Verfeinerung keine Bedeutung. In diesem Fall führt man Randbedingungen ein oder passt das Startmodell entsprechend an und die Verfeinerung muss wiederholt werden. Zusätzlich muss ein Augenmerk auf die resultierenden Bindungslängen und -Winkel gelegt werden. Nehmen diese Bindungsparameter Werte an, die physikalisch-kristallographisch nicht zu erklären sind muss auch hier die Verfeinerung angepasst und wiederholt werden. Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Beurteilung der Aussagekraft von bestimmten Parameterwerten ist die *Korrelationsmatrix*, welche anzeigt wie stark die einzelnen Parameter voneinander abhängen. Findet sich eine große Korrelation zweier Parameter, dürfen diese nicht gleichzeitig verfeinert werden.

Da das gemessene Diffraktogramm die Grundlage der mathematischen Qualitätskriterien bildet und von zahlreichen Experiment- und System-spezifischen Faktoren abhängt, ist es nicht möglich, einen Absolutwert für R_{wp} anzugeben, für welchen eine Verfeinerung generell als hinreichend gut angesehen werden kann. Es ist vielmehr erforderlich, für jedes Experiment ein Optimum an mathematischen, optischen und physikalischen Kriterien zu erreichen.

3.2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist ein Standardverfahren zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen vor allem im Hinblick auf die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer Probe [83, 84]. Das Verfahren arbeitet mit einer sinusförmigen Anregungsspannung kleiner Amplitude bei Frequenzen zwischen 10^{-3} und 10^7 Hz. Durch die kleine Amplitude ist ein lineares Strom-Spannungs Verhalten sichergestellt. Der resultierende Strom und die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz werden bestimmt, woraus sich der Wechselstromwiderstand (Impedanz) der Probe ermitteln lässt. Für die Beschreibung der Impedanz werden komplexe Exponentialfunktionen verwendet:

$$Z = \frac{U_t}{I_t} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t - \phi)}} = \frac{U_0}{I_0} e^{i\phi} \quad (28)$$

mit:

U_0 : Amplitude der Spannung

I_0 : Amplitude des Stroms

ω : Kreisfrequenz

ϕ : Phasenverschiebung

t : Zeit

Mittels Euler-Transformation lässt sich die Impedanz in einen Frequenz-unabhängigen Realteil und einen Frequenz-abhängigen Imaginärteil aufspalten:

$$Z = \underbrace{\frac{U_0}{I_0} \cos\phi}_{\text{Re}_{(Z)}, \text{bzw. } Z'} + i \underbrace{\frac{U_0}{I_0} \sin\phi}_{\text{Im}_{(Z)}, \text{bzw. } Z''} \quad (29)$$

Betrachtet man die komplexe Impedanz als Vektor gemäß $\vec{Z} = \begin{pmatrix} Z' \\ Z'' \end{pmatrix}$, so ist eine Darstellung in der Gauss'schen Zahlenebene sinnvoll (siehe Abbildung 12).

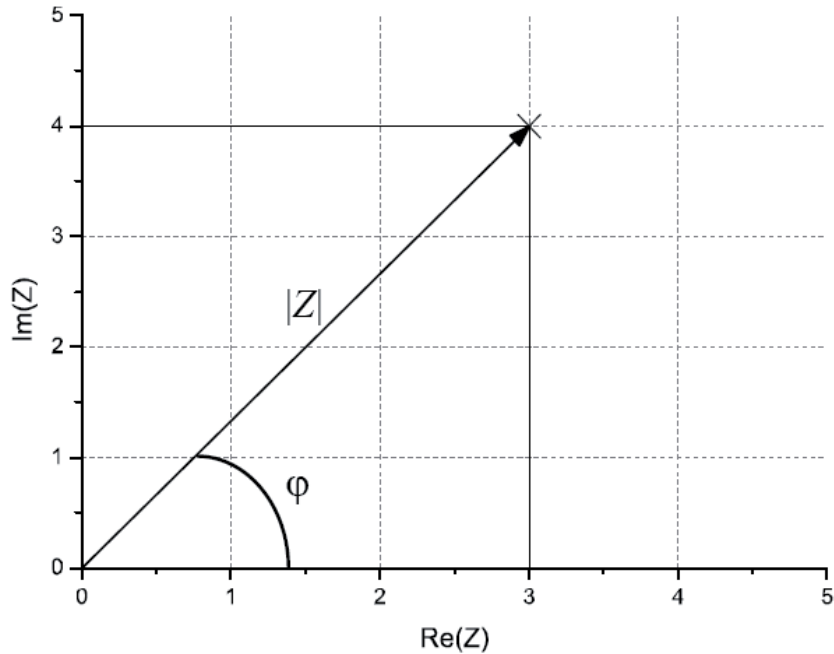


Abbildung 12: Vektorielle Auftragung der Impedanz in der Gauss'schen Zahlenebene [85]

Dabei werden Real-, bzw. Imaginärteil der Impedanz als Achsensystem gewählt. Die Länge des Vektors, bzw. der Betrag der Impedanz, entspricht dem Quotienten aus U_0 und I_0 und der mit der X-Achse eingeschlossene Winkel entspricht der Phasenverschiebung ϕ . Wird die Impedanz als Funktion der Frequenz ermittelt und in der Gauss'schen Zahlenebene dargestellt, spricht man von einem *Nyquist*-Plot des Impedanzspektrums. Eine weitere wichtige Darstellungsform ist die logarithmische Auftragung von Real-, bzw. Imaginärteil gegen die Frequenz, dem sogenannten *Bode*-Plot. Es gibt zahlreiche weitere, äquivalente Darstellungsformen, die zum Beispiel die Admittanz oder die dielektrische Permittivität als Observablen beinhalten. Diese sollen jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher erläutert werden und es sei damit auf die Literatur verwiesen. In Abbildung 13 sind einige theoretische Impedanzspektren von elektrischen Bauteilen in *Nyquist*-Darstellung gezeigt.

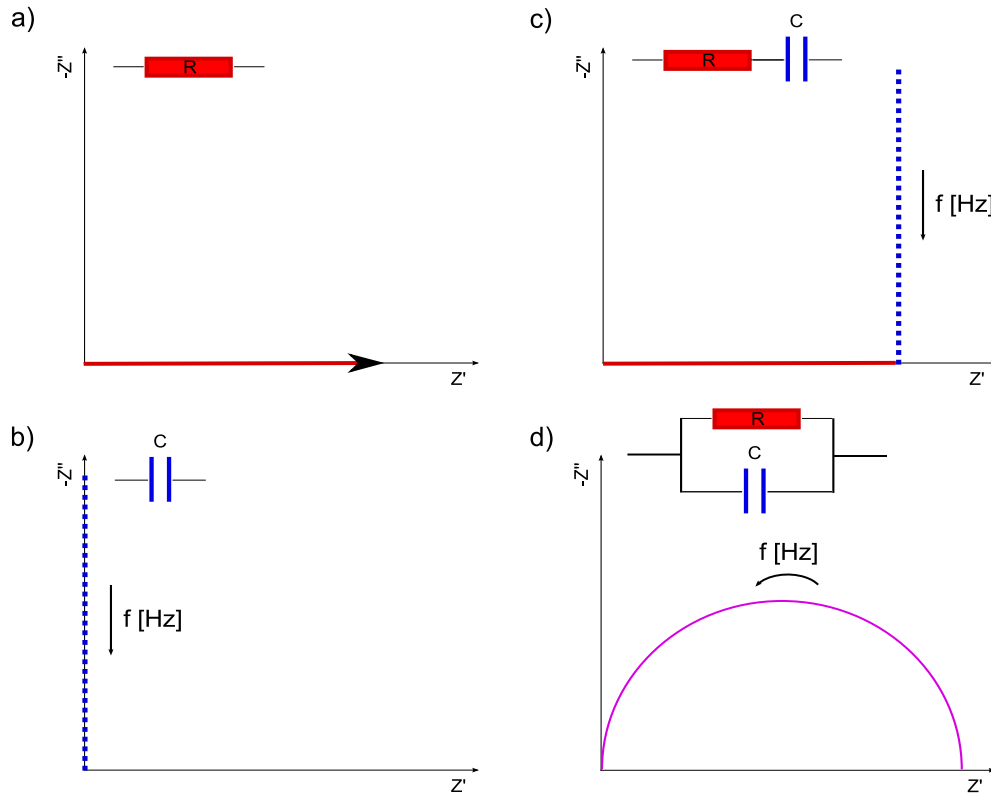


Abbildung 13: Impedanzspektren in Nyquist-Darstellung eines Ohm'schen Widerstandes (a), Kondensators (b), einer Reihenschaltung von R und C Element (c) und eines parallelgeschalteten (RC)-Elementes (d)

Der Ohm'sche Widerstand in Abbildung 13 a liefert im Spektrum nur einen Punkt, bzw. einen Vektor. Da es hier im Wechselstromkreis zu keiner Phasenverschiebung kommt, ist der Imaginärteil der Impedanz (Z'') bei jeder Frequenz gleich null und der Realteil entspricht dem Betrag des Vektors (siehe Gleichung (29)). Daraus folgt:

$$Z_R = \frac{U_0}{I_0} = R \quad (30)$$

Betrachtet man eine Kapazität im Wechselstromkreis, so tritt eine Phasenverschiebung von $-\frac{\pi}{2}$ auf. Setzt man diesen Wert analog in Gleichung 29 ein, so fällt der Realteil weg. Da sich der Betrag an über den Kondensator transportierter Ladung mit der Frequenz ändert, kommt es zu einem Spektrum bei dem jeder Punkt auf der Y-Achse einem Impedanzvektor entspricht, wie in Abbildung 13 b gezeigt. Die Frequenzabhängigkeit der Impedanz einer Kapazität lässt sich wie

folgt beschreiben:

mit:

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} \quad (31)$$

folgt:

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (32)$$

wobei Q für die Ladung steht.

Wenn elektrische Bauelemente miteinander verschaltet werden, lässt sich die frequenzabhängige Impedanz dieser Schaltung unter Anwendung der Kirchhoff'schen Gesetze ermitteln. Für eine einfache Reihenschaltung (wie in Abbildung 13 c gezeigt) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$Z_{RC} = Z_R + Z_C = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (33)$$

Das resultierende Impedanzspektrum ergibt sich durch Addition der jeweiligen Anteile der einzelnen Bauelemente, wie in Abbildung 13 c deutlich sichtbar wird. Die Impedanz einer Parallelschaltung von R und C Element (siehe Abbildung 13 d) ist nach Kirchhoff gegeben durch:

$$\frac{1}{Z_{(RC)}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (34)$$

woraus durch Umstellen und komplex konjugiertes Erweitern folgt:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} - i \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \quad (35)$$

Im Spektrum ist das (RC)-Element als Halbkreis zu erkennen. Der Betrag des Ohm'schen Widerstandes lässt sich am Durchmesser des Halbkreises auf der Real-Achse ablesen (Grenzfall für $\omega \rightarrow 0$). Bei sehr großen Frequenzen wird die Ladung formal nur noch über den Kondensator transportiert. Das führt dazu, dass sich gemäß (28) und (32) der Betrag der Impedanz mit einer Phasenverschiebung von $-\frac{\pi}{2}$ einem Wert von null annähert. An jedem anderen Punkt im Spektrum wird

die Ladung zum Teil über den Kondensator und zum Teil über den Ohm'schen Widerstand transportiert. Am Scheitelpunkt des Halbkreises weisen diese Anteile jeweils den gleichen Betrag auf und es gilt:

$$Z_R = iZ_C \longrightarrow \omega^* = \frac{1}{RC} \quad (36)$$

Das bedeutet, dass mit bereits bekanntem Ohmschen Widerstand (s.o.) und der ermittelten charakteristischen Relaxationsfrequenz (ω^*) die Kapazität direkt aus dem Spektrum bestimmt werden kann.

Die Impedanzspektren von realen Proben lassen sich durch Ersatzschaltbilder aus elektronischen Bauelementen beschreiben, wobei die bislang nicht besprochenen Induktivitäten in der Regel keine Rolle spielen. Besonders häufig treten dagegen (RC)-Einheiten (Parallelschaltungen von einem ohm'schen Widerstand und einer Kapazität) auf, die sich, wie o.g., im *Nyquist*-Plot als charakteristischer Halbkreis zeigen. Die entsprechende Darstellung eines RC-Gliedes in *Bode*-Form ergibt einen sigmoidalen Verlauf des Realteils und einen Gauss-artigen Verlauf des Imaginärteiles. Durch RC-Glieder beschreibbares Verhalten tritt vor allem an Phasen-Grenzflächen und Korngrenzen auf. Häufig weist auch das Innere des Elektrolyten eine nicht vernachlässigbare Kapazität auf, wodurch auch hier die RC-Charakteristik zum tragen kommen kann.

Die grundlegende Vorgehensweise bei einem impedanzspektroskopischen Experiment verläuft nach folgendem Muster:

- Ermittlung der Impedanz als Funktion der Frequenz durch Messung der Stromantwort und Phasenverschiebung auf eine Wechselspannung niedriger Amplitude.
- Aufstellung eines physikalischen Modells, das dem Verständnis der Probenbeschaffenheit zugrunde liegt.
- Erstellung eines Ersatzschaltbildes, das dieses Modell beschreibt.
- Kurvenanpassung an das gemessene Spektrum.
- Elektrochemische Charakterisierung des Systems über die erhaltenen Parameter.

Die Erstellung eines geeigneten Ersatzschaltbildes führt in der Realität häufig zu Schwierigkeiten. Vor allem bei Vielkomponentensystemen kommt es zu einer Überlagerung von Effekten, die sich nicht immer einfach dekonvolvieren lassen. Häufig treten zudem Abweichungen von dem oben beschriebenen idealisierten Verhalten der einzelnen elektrischen Elemente auf, die über bestimmte Korrekturgrößen korrigiert werden müssen. Dies tritt bei Impedanzspektren von elektrochemischen Systemen häufig durch ein Abflachen, bzw. Abkippen von Halbkreisen in -Y Richtung auf. Ein solches Verhalten wird durch ein *Constant-Phase Element* (*CPE* oder *QPE*) beschrieben. Die physikalischen Ursachen für dieses Verhalten sind zur Zeit noch nicht vollständig verstanden und es ist daher sinnvoll, das CPE als empirisches Ersatzschaltbild zu begreifen.

Mathematisch ist die Impedanz des CPE gegeben durch:

$$\frac{1}{Z_{CPE}} = Q^0 (i\omega)^n \quad (37)$$

wobei Q^0 den Wert der Admittanz bei $\omega = 1 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$ und die Einheit $S * s^n$ aufweist. Die Phasenverschiebung des CPE ist konstant und beträgt $-(90 * n)$. Für $n=1$ wird das Verhalten eines Kondensators, für $n=0$ das eines Ohm'schen Widerstandes abgebildet. Liegt der Wert von n etwas unterhalb von eins führt das dazu, dass in der komplexen Darstellung der kapazitive Teil der Schaltung in Richtung der Real-Achse abknickt und ein (R-CPE)-Glied somit für $n < 1$ den augenscheinlich abgeflachten Halbkreis beschreiben kann.

Leichter verständlich wird dieser Zusammenhang unter Zuhilfenahme einer graphischen Illustration (siehe Abbildung 14):

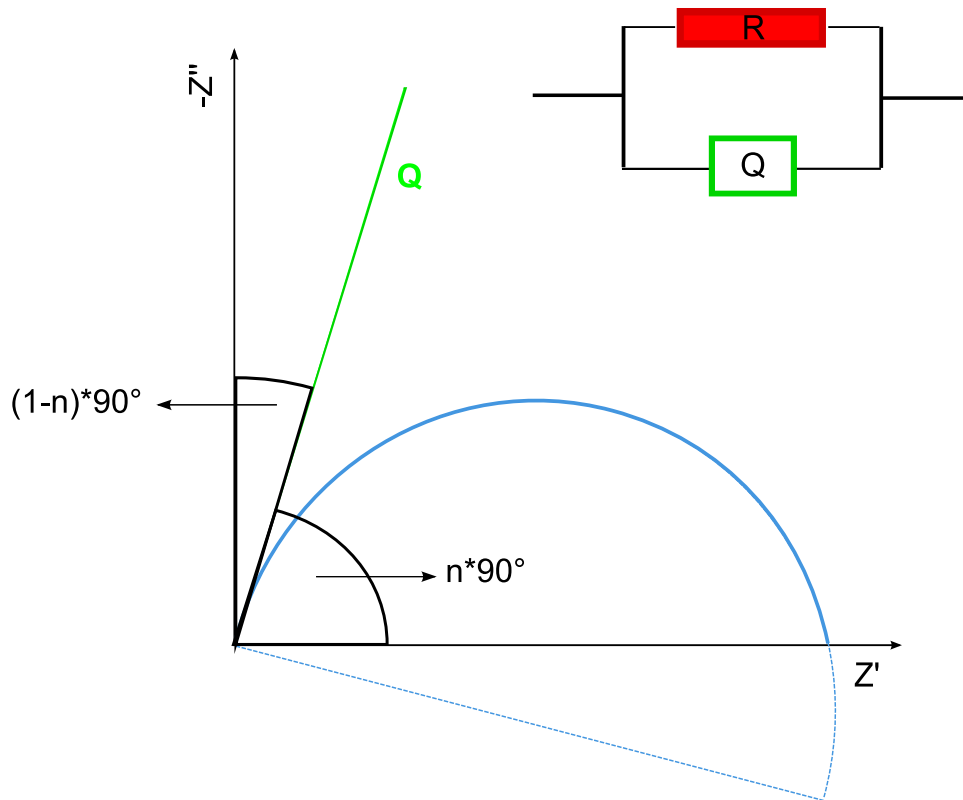


Abbildung 14: Das Verhalten eines (R-CPE)- oder (RQ)-Elementes in der komplexen Impedanzauftragung. Q besitzt kapazitiven Charakter, wenn der Exponent n aus (37) nahe dem Wert eins liegt. Je weiter n gegen null läuft, desto stärker knickt der kapazitive Teil (grün) Richtung der X -Achse ab und umso flacher erscheint der resultierende Halbkreis (blau). Nur der durchgezogene Teil des Halbkreises kann während der Messung aufgenommen werden.

3.2.4 Hebb-Wagner-Polarisationsmessungen

Die Aufklärung des Leitungsmechanismus eines elektrochemischen Systems gehört zu den zentralen Fragen in der Festkörperchemie. Im Falle von oxidischen Leitern können Hinweise darauf aus der Sauerstoffpartialdruck-Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit gewonnen werden. Diese Informationen sind qualitativer Natur und stoßen vor allem bei Mischleitern schnell an ihre Grenzen. Da durch Leitfähigkeitsmessungen sowohl mit Gleich-, wie auch Wechselstrom stets Gesamtleitfähigkeiten gemessen werden, ist es nicht ohne Weiteres möglich, einer bestimmten Ladungsträgersorte eine Überföhrungszahl zuzuordnen, d.h. Teilleitfähigkeiten zu bestimmen.

Einen experimentellen Ansatz zur Lösung dieses Problems entwickelten Hebb und Wagner [86, 87]. Kernstück dieser Idee ist die Verwendung von teilblockierenden Elektroden in einem Gleichstromkreis, wodurch der Fluss einer Ladungsträgersorte an einer nicht-reversiblen Elektrode zum Erliegen kommt und nach einer gewissen Polarisationszeit nur noch die Teilleitfähigkeit der anderen Ladungsträgersorte zur Gesamtleitfähigkeit beiträgt. Es gibt zwei verschiedene, grundsätzliche Vorgehensweisen die in den folgenden Abschnitten besprochen werden.

3.2.4.1 Messung der elektronischen Teilleitfähigkeit σ_{el}

Durch die Verwendung von ionisch-blockierenden Elektroden (wie zum Beispiel kompakten Edelmetallschichten im Falle von oxidischen Probensystemen) kommt es nach kurzer Zeit zu einer Polarisation der Probe in Bezug auf die ionischen Ladungsträger. Es bildet sich ein Konzentrationsgradient von Sauerstoffionen, welcher dem äußeren Feld entspricht, vorausgesetzt ein Austausch mit der Atmosphäre kann ausgeschlossen werden (siehe Abbildung 15). Aus dem resultierende Probenwiderstand lässt sich, nach einer gewissen Equilibraionszeit, direkt die elektronische Teilleitfähigkeit ermitteln. Dabei ist zu beachten, dass sich die elektronische Teilleitfähigkeit σ_{el} aus den Beiträgen der Elektronen und Elektronenlöcher am Ladungstransport zusammensetzt.

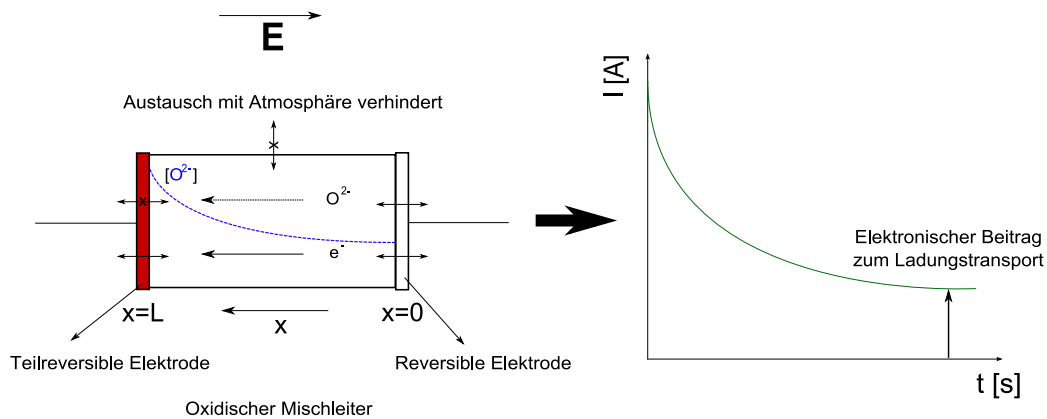


Abbildung 15: Schematischer Aufbau eines Hebb-Wagner Polarisationsexperimentes am Beispiel eines oxidischen Mischleiters mit ionisch blockierender Elektrode. Nach Anlegen einer Gleichspannung kommt es nach kurzer Polarisationszeit zum Erliegen des ionischen Transportes und der erhaltene Stromfluss ist auf den elektronischen Beitrag zurückzuführen.

Für den Stromfluss im stationären Zustand lässt sich nach [87] folgender Zusammenhang aufstellen:

$$I_{el} = \frac{ART}{lF} \left\{ \sigma_{h_0} \left(1 - e^{-\frac{UF}{RT}} \right) + \sigma_{el_0} \left(e^{\frac{UF}{RT}} \right) \right\} \quad (38)$$

mit:

I_{el} : elektronischer Teil-Strom

U : vorgegebene Spannung

A : Querschnittsfläche des Probenkontaktes

R : Gaskonstante

l : Länge der Probe

F : Faradaykonstante

σ_{el_0} : Elektronen-Teilleitfähigkeit an Position $x=0$

σ_{h_0} : Elektronenloch-Teilleitfähigkeit an Position $x=0$

Nach diesem Zusammenhang können durch Anpassung von Gleichung (38) an die erhaltene U/I-Kennlinie für jeden Punkt Werte für σ_{el_0} und σ_{h_0} bestimmt werden. Es ist darüber hinaus möglich, jeder angelegten Polarisationsspannung ein elektrochemisches Potential des Sauerstoffs und somit einen Sauerstoffpartialdruck zuzuordnen. Hierfür muss berücksichtigt werden, dass bei ionischer Blockierung an einer der Elektroden der Gradient des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen gleich Null wird:

$$\text{grad}(\eta_{O^{2-}}) = 0 \quad (39)$$

mit:

$$i_i = -\frac{\sigma_i}{Z_i F} \text{grad}(\eta_i) \quad (40)$$

folgt dann:

$$i_{ges.} = i_{el} + i_h = \frac{\sigma_{el}}{F} \text{grad}(\eta_{el}) - \frac{\sigma_h}{F} \text{grad}(\eta_h) \quad (41)$$

Da die beiden elektrochemischen Potentiale den selben Betrag annehmen, kann Gleichung 41 vereinfacht werden zu:

$$i_{ges.} = \frac{\sigma_{el} + \sigma_h}{F} \text{grad}(\eta_{el}) \quad (42)$$

Da das oxidische System mit seiner Umgebung im Gleichgewicht steht, gemäß:



gilt:

$$\frac{1}{2}grad(\mu_{O_2}) = grad(\eta_{ion}) - 2grad(\eta_{el}) \quad (44)$$

Nach Integration über die Länge L folgt:

$$\Delta(\mu_{O_2}) = -4\Delta(\eta_{el}) = 4FU \quad (45)$$

Dies bedeutet, dass die angelegte Spannung mit dem Gradienten des chemischen Potentials des Sauerstoffs zwischen beiden Seiten der Probe korrespondiert. Da der Sauerstoffpartialdruck an der reversiblen Elektrode bereits vorgeben ist, ergibt sich aus der angelegten Spannung das chemische Potential von Sauerstoff an der blockierenden Elektrode. Somit lässt sich dem System für jede Polarisationsspannung ein Sauerstoffpartialdruck zuordnen.

3.2.4.2 Messung der ionischen Teilleitfähigkeit σ_{ion}

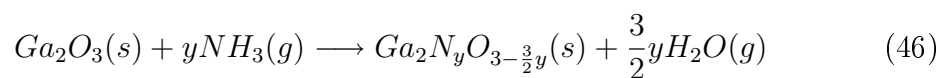
Unter Verwendung Ionen-leitender Elektroden, die bei den gewählten Bedingungen eine vernachlässigbar kleine elektronische Teilleitfähigkeit besitzen, kann analog zu Abbildung 15 eine elektronisch blockierende Messzelle aufgebaut werden. Entsprechend wird eine Polarisation der Probe in Bezug auf die elektronischen Ladungsträger erzeugt. Zu beachten ist, dass die ionische Teilleitfähigkeit des blockierenden Elektrodensystems größer sein muss als die der Probensubstanz. Auf eine Versiegelung der Probenoberfläche in Kontakt zur Atmosphäre kann hier verzichtet werden, da ein Austausch mit der Atmosphäre im stationären Zustand für den Leitungsprozess keine Rolle spielt. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, kann direkt aus der Steigung der Gleichgewichtswerte der U/I-Kennlinie ein Widerstand ermittelt werden, aus dem sich die ionische Teilleitfähigkeit errechnen lässt.

Für einen tieferen Einblick in die Thematik von Leitfähigkeitsmessungen an teilpolarisierten Systemen wird auf die folgende Literaturstellen verwiesen: [88–92].

4 Probenpräparation

4.1 GaO_xN_y-Pulverproben

Ausgehend von polykristallinem β -Ga₂O₃ wurde eine Reihe von verschiedenen Pulversynthesen in strömendem Ammoniak durchgeführt. Variiert wurden sowohl Temperatur als auch die Reaktionszeit mit dem Ziel eine partielle Umsetzung des Ausgangsmaterials zu erreichen gemäß folgender Stöchiometrie:



Das Ausgangsmaterial (Ga₂O₃, Alfa Aesar, 99.99% Metallbasis) war in allen verwendeten Chargen von schlechter Kristallinität und teilweise mit Spuren von α -Ga₂O₃ verunreinigt. Daher wurde eine thermische Vorbehandlung bei 1200°C für 48 Stunden an Luft für alle Pulverproben gewählt, wodurch ein phasenreines Material ohne erkennbare Mikrostruktureffekte im Beugungsbild erhalten wurde. Die Anforderungen an den apparativen Reaktoraufbau musste an die vorgesehene nachfolgende Untersuchungsmethode, bzw. die benötigte Probenmenge angepasst werden. Dies wird im Folgenden im Detail besprochen.

4.1.1 Pulverproben für Röntgenbeugungsanalytik

Für die Röntgenbeugungsanalytik in der verwendeten Geometrie (siehe Kapitel 5.1.1) werden nur sehr geringe Pulvermengen von einigen 10 mg benötigt. Daher wurde ein für geringe Pulvermengen optimierter Reaktionsaufbau verwendet (siehe Abbildung 16).

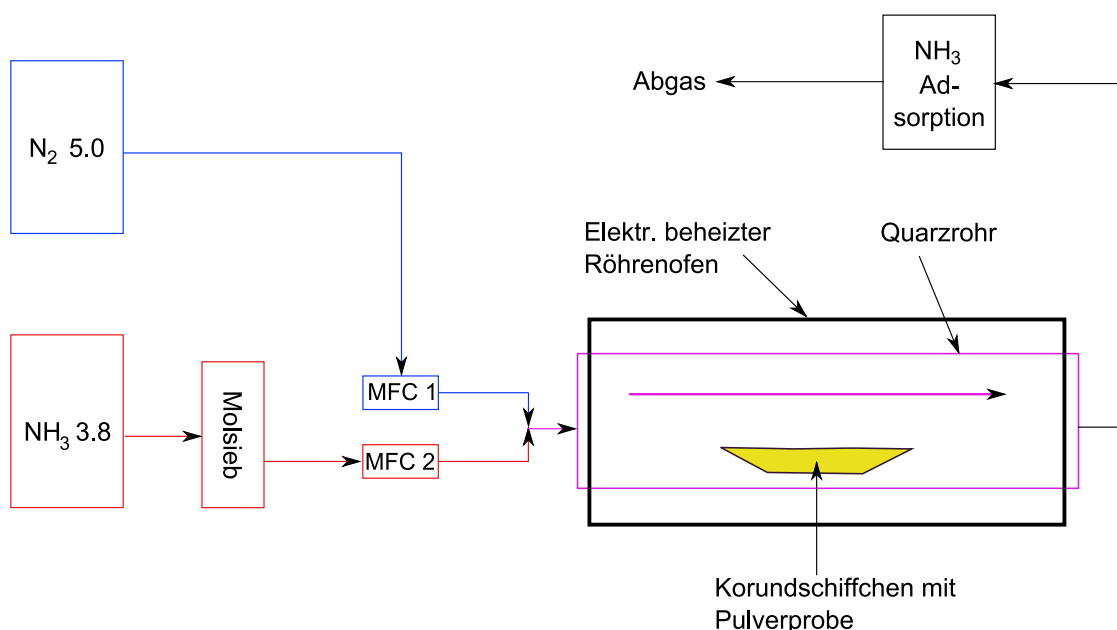


Abbildung 16: Synthesereaktor für die Herstellung von GaON-Pulverproben zur Röntgenbeugungsanalyse. Der gasförmige Ammoniak wird vor der Einleitung in den Reaktionsraum einer Molsiebtrocknung unterzogen.

Für jede für die Röntgenbeugung vorgesehene Pulverprobe wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

Ca. 500 mg des vorgesinterten, feingemörserten β -Ga₂O₃ wurden in der Mitte eines Korundschißchens auf einer Fläche von ca. 1 cm² flach verteilt. Das Schißeichen befand sich in einem Quarzrohr in einem elektrisch beheizten Röhrenofen. An beiden Seiten des Ofens waren Wasser-gekühlte Flansche angebracht. Direkt am Schißeichen wurde ein in Quarz versiegeltes Typ-S Thermoelement angebracht, mit dem die Proben temperatur bestimmt werden konnte. Über zwei Gasflussregler (MFC) konnten Ströme von 5.0 Stickstoff und 3.8 Ammoniak, oder Mischungen aus beiden Gasen im Reaktionsraum eingestellt werden. Das Ammoniak-haltige Abgas wurde durch ein System von Wasser-befüllten Waschflaschen geleitet. Der Ablauf einer Synthese kann in drei Schritte unterteilt werden:

- **Aufheizphase**

Die Probe wurde unter einem Fluß von 20 sccm/min Stickstoff mit einer Rampe von 5 K/min auf Reaktionstemperatur gebracht.

- **Reaktion**

Durch Einleiten von Ammoniak in den Reaktionsraum startete man die Umsetzung. Hierfür wurde der Stickstofffluss auf null heruntergeregelt. Danach spülte man den Reaktionsraum mit Ammoniak für 15 Minuten bei einer Flussrate 100 sccm/min. Im Anschluss wurde der Reaktionsgasstrom auf 20 sccm/min eingestellt und für eine Reaktionszeit t bei diesen Bedingungen belassen.

- **Abbruch der Reaktion durch Quenchen**

Am Ende der Reaktionszeit wurde der Gasstrom wieder auf 20 sccm/min Stickstoff eingestellt und der Ofen abgeschaltet. Die Probe verblieb im Quarzrohr bis diese Raumtemperatur erreicht hatte.

Für die für die Röntgenbeugungsanalytik vorgesehenen Pulverproben wurden Reaktionstemperaturen zwischen 450°C und 700°C und Reaktionszeiten von 1-48 Stunden gewählt. Für eine detaillierte Auflistung der Bedingungen sei auf Tabelle 1, Kapitel 6.1.1 verwiesen.

4.1.2 Pulverproben für Neutronenbeugungsanalytik

Da die atomaren Streulängen für Neutronenstrahlung erheblich geringer ist als für Röntgenstrahlung, benötigt man für Neutronenstreuungsexperimente Pulvermengen die einige Größenordnungen über den entsprechenden Mengen für die Röntgenbeugungsexperimente liegen. Typischerweise werden Volumina von ca. 1 cm^3 eingesetzt, was für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, bzw. GaO_xN_y ungefähr 7 g Substanz entsprechen. Aufgrund des Temperaturprofils des Ofens aus Kapitel 4.1.1 und der Tatsache, dass in dieser Anordnung ein großes Probenvolumen überströmt werden musste und somit keine homogenen Bedingungen gewährleistet waren, musste ein anderer Syntheseaufbau herangezogen werden (siehe Abbildung 17).

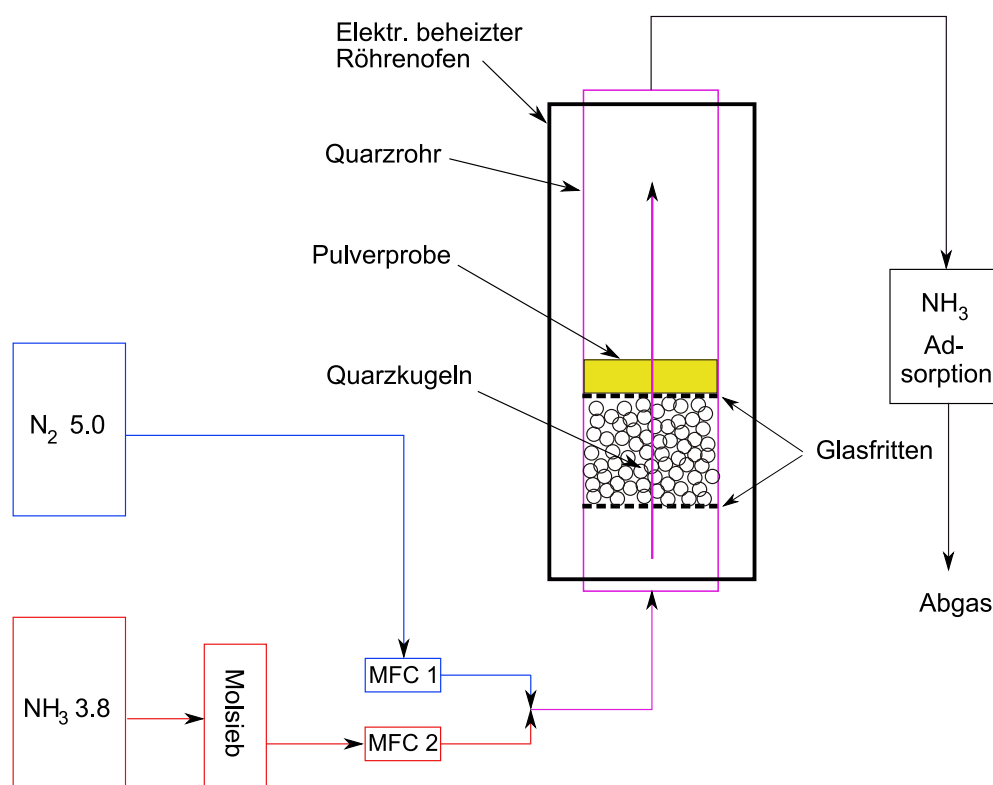


Abbildung 17: Synthesereaktor für Pulverproben zur Neutronenbeugungsanalyse

Aus den oben genannten Gründen wurde ein vertikaler Aufbau konzipiert, in dem ein größeres Probenvolumen in einem schmalen Temperaturprofil untergebracht werden konnte. Kernstück war auch hier ein Quarzglasrohr, das sich in einem elektrisch beheizten Röhrenofen befand und welches durch Wasser-durchströmte Flansche an beiden Enden gekühlt wurde. Darin waren zwei horizontal angebrachte Glasfritten so angebracht, dass das Reaktorvolumen in zwei Bereiche unterteilt

wurde. Der untere Bereich wurde mit Quarzglaskugeln befüllt. Auf die Glasfritte darüber konnte das Pulver gegeben und glatt gestrichen werden. Das Reaktionsgas wurde dann zunächst über die Glaskugeln geleitet, um einen optimalen Temperaturtransfer zu gewährleisten. Das so vorgeheizte Gas durchströmte das Probenvolumen. Auf diese Weise waren möglichst homogene Bedingungen bei der Umsetzung gewährleistet.

Der Synthesablauf ist prinzipiell mit dem aus 4.1.1 vergleichbar mit dem Unterschied, dass aufgrund der höher gewählten Reaktionstemperatur von 780°C erheblich kleinere Reaktionszeiten (im Rahmen von 5-120 Minuten) gewählt werden mussten. Außerdem wurde für die gesamte Reaktionszeit eine Flussrate des Ammoniaks von 100 sccm/min beibehalten, da aufgrund der erheblich größeren Probenmenge mehr Eduktgas benötigt wurde.

4.2 LaGaO_xN_y-Dünnschichten

Die Laserablation fand in einer Anlage der Firma Surface Technologies statt, die mit einem KrF Eximer Laser der Firma COMPex-Pro ausgestattet war. Eine Abbildung für den Aufbau der PLD-Anlage ist bereits in Kapitel 3.1.2 gegeben.

Zur Herstellung des Ablationstargets wurden äquimolare Mengen von La₂O₃ (Chempur, 99.99% Metallbasis) und Ga₂O₃ (Alfa Aesar, 99.99% Metallbasis) fein gemörsert und in einer 20 mm Pressmatrize zu einem Pellet gepresst. Darauf wurde das Target bei 1200°C für 48 Stunden gesintert und es entstand eine kompakte Keramik. Dabei kam es zu einer leichten Farbveränderung von weiß nach hell-braun. Die qualitative Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung lieferte ein Diffraktogramm, dass außer der Hauptphase LaGaO₃ (Raumgruppe: Pbnm) keine erkennbaren Nebenphasen aufwies. Dieses Ablationstarget wurde in die dafür vorgesehene Halterung in der Kammer eingebaut, wo es mit einer Rate von 10 Umdrehungen/Min und einer zufälligen elliptischen Bewegungskomponente (Toggle) rotierte.

Die Arbeitsschritte zur Durchführung einer Dünnschichtherstellung mittels PLD lassen sich wie folgt unterteilen, wobei die Ablationsparameter empirisch gewählt wurden:

- **Evakuierung**

Über Nacht wurden die vorbereitete Reaktionskammer, der Bypass zwischen Kammer und Turbo-Pumpe und gegebenenfalls die Atomquelle evakuiert. Dabei wurde üblicherweise ein Vakuum von $7 \cdot 10^{-4}$ mbar erreicht.

- **Spülen des Gasraums**

Vor der eigentlichen Einstellung des Hintergrundgases wurde die Kammer bis auf einen Druck von ca. 130 mbar mit dem für die Synthese vorgesehenen Gas befüllt und danach wieder auf das Hintergrundvakuum evakuiert. Dieser Vorgang wurde 3 mal wiederholt.

- **Einstellung der Ablationsatmosphäre**

Über zwei Gasflussregler regelte man mit einer Flussrate von 5 sccm/min, unter Verwendung des Bypasses, eine Atmosphäre von ca. 70 mbar ein. Im Falle der Verwendung der Atomquelle wurde zunächst das Plasma stabil eingestellt und danach die Feinregelung auf 70 mbar vorgenommen.

- **Ablation**

Der Laserbetrieb erfolgte mit einer Energie von 300 mJ und einer Pulsfrequenz von 10 Hz. Es bildete sich ein grünliches Plasma. Die Ablation wurde für jeden Durchgang nach ca. 100000 Pulsen beendet.

- **Belüften der Kammer**

Der Ablationsraum wurde mit 5.0 Stickstoff auf Umgebungsdruck gebracht und die fertige Probe aus der Kammer, ggf. nach einer kurzen Abkühlungszeit, entnommen.

Die oben genannten Bedingungen waren für alle durchgeführten Ablationen identisch. Variiert wurden die Substrattemperatur, welche entweder 700°C oder Raumtemperatur betrug, und die Gaszusammensetzung (Stickstoff oder Sauerstoff, ggf. mit Stickstoff Atomquelle). Es wurde auf polierten Al_2O_3 -oder YSZ (9.5)- Einkristallen der Firma Crysteck, Berlin abgeschieden.

5 Experimentelles

5.1 Beugungsexperimente

5.1.1 Röntgenbeugung an GaO_xN_y -Pulverproben

Die gemäß Kapitel 4.1.1 hergestellten Pulverproben wurden zur Messung in einem Labor-Transmissionsdiffraktometer vom Typ Stadi-P der Firma STOE&Cie, Darmstadt vorbereitet. Hierzu wurden ca. 50 mg Substanz in einen Probenhalter zwischen zwei Acetatfolien gespannt. Zur mechanischen Fixierung verwendete man eine dünne Schicht wasserfreien Schliiffetts. Diese wurde auf eine der Acetatfolien aufgebracht und die Probe darauf fein verteilt, so dass eine homogene Schicht entstand. Die Probe konnte dann ins Diffraktometer eingebaut und auf den Goniometermittelpunkt zentriert werden.

Die Messungen erfolgten unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, die über einen Germanium Primär-Kristallmonochromators eingeregelt wurde. Als Detektor diente ein Szintillationszähler mit Graphit-Sekundärmonochromator. Um eine hinreichende Rohdatenqualität für die Rietveld-Verfeinerungen der Beugungsdaten sicherzustellen, wurde in einem 2Θ -Bereich von 10 - 120° mit einer Schrittweite von 0.05° gewählt und für mindestens 60 Sekunden pro Schritt gemessen. Zur Rohdatenaufnahme kam das WinXPOW Software-Paket der Firm STOE&Cie, Darmstadt zum Einsatz.

5.1.2 Röntgenbeugung an LaGaO_xN_y -Dünnschichten

Die Messung von Dünnschichten, speziell solcher mit schlechter Kristallinität, gestaltet sich erheblich aufwändiger als die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen. Zunächst liegen aufgrund der Abmessungen der Schicht häufig nur wenige Netzebenen in Reflexionsbedingung zwischen dem einfallenden Strahl und dem darunter befindlichen Substrat. Daher geht man bei der Aufnahme von Dünnschicht-Diffraktogrammen in der Regel so vor, dass bei der Messung in Reflexionsgeometrie ein kleiner fester Einfallswinkel (meist kleiner als 1°) eingestellt wird und nur der Detektorarm bewegt wird. Dadurch wird erheblich mehr Primärstrahlweglänge im Material zurückgelegt und man vermeidet Beugungsinformation vom Substrat und Interferenzphänomene. Diese Technik ist auch als Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) bekannt, eine gute Übersicht dazu findet sich bei Birkholz [93]. Der Primärstrahl wird bei solch kleinen Winkeln sehr dispers und muss durch geeignete Blenden- und Spaltsysteme eingegrenzt werden, was die Primärstrahlintensität auf einen Bruchteil verkleinert. Des Weiteren ist es häufig der Fall, dass die beugenden Ebenen in der Schicht nicht statistisch verteilt sind, sondern bevorzugte Orientierungen aufweisen, was in Kombination mit der schlechten Streukraft dieser Proben häufig zu Problemen führen kann.

Für die Aufnahme von Dünnschichtdiffraktogrammen in dieser Arbeit wurde ein Kompromiss gewählt. Bei allen Messungen wurde ein fester Einfallswinkel von 10° eingestellt, mit dem der experimentelle Aufbau empirisch die besten Zählraten lieferte ohne Interferenzphänomene oder einen dominanten Beitrag des Substrates zu liefern. Verwendet wurde ein Theta-Theta Reflexionsdiffraktometer der Firma STOE&Cie in Bragg-Brentano Geometrie mit $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung und Szintillationszähler mit Sekundärmonochromator als Detektor. Aufgrund geometrischer Randbedingungen und der stark erhöhten Messzeit, bedingt durch die schlechten Streueigenschaften der Probe, wurde ein Messbereich von $20\text{-}70^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.05° und Messzeiten von 90 Sekunden pro Schritt gewählt.

5.1.3 Neutronenbeugung an GaO_xN_y -Pulverproben

Die *ex situ* Neutronenbeugungsexperimente fanden am Strukturpulverdiffraktometer SPODI, Forschungsneutronenquelle FRM II des Heinz Maier-Leibnitz Instituts in Garching statt. Das Diffraktometer war in Debye-Scherrer Geometrie aufgebaut und besaß eine Detektorbank mit 80 ^3He Zählrohren, die mit 2° pro Zählrohr einen Streuwinkelbereich (2Θ) von 160° abdeckten. Der Primärstrahl wurde mit einem Monochromatorsystem aus 17 $\text{Ge}(551)$ Kristallen auf eine Wellenlänge von ca. 1.548 \AA eingeregelt. Diese Wellenlänge wurde später mit einem kristallinen Standard bekannter Gitterparameter auf $1.54687(9) \text{ \AA}$ verfeinert und als feste Größe in den folgenden Verfeinerungen eingesetzt.

Ca. 1 ccm, bzw. etwa 7 g der Pulverprobe wurden in eine dünnwandige Vanadium-Rohr eingefüllt und im Goniometermittelpunkt zentriert. Da Vanadium eine kohärente Streulänge von ungefähr null besitzt, eignet es sich besonders für die Aufnahme von Neutronendaten. Die Datenaufnahme erfolgte mit einer Schrittweite von 0.04° in einem Bereich von $10\text{-}160^\circ$ (2Θ). Die Aufnahme eines Diffraktogramms dauerte ungefähr 4 Stunden und damit nur etwa $\frac{1}{10}$ der Zeit, die für die Aufnahme eines Röntgendiffraktogramms vergleichbarer Auflösung und Zählrate erforderlich war. Die Rohdaten wurden vor Ort mit einer Mathcad-Anwendung um die Detektor-Kollimator Divergenz korrigiert.

5.1.4 Rietveld-Verfeinerungen von Pulverdiffraktogrammen

Alle Verfeinerungen, Datentransformationen und graphische Darstellungen wurden mit dem Freeware Softwarepaket Fullprofsuite 2008 [94] durchgeführt.

Zunächst wurde sowohl bei den Verfeinerungen der Röntgen-, wie auch der Neutronendaten die Diffraktogramme des kristallinen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Standards eine *Profile- (oder Pattern-) Matching Routine* durchgeführt. Bei dieser Methode werden alle strukturellen Parameter, mit Ausnahme der Gitterkonstanten, festgehalten mit dem Ziel, die mathematischen Profilparameter möglichst gut zu bestimmen, um

zu einem stabilen Ausgangsmodell zu gelangen. Als Profilkfunktion wird die modifizierte Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Funktion gewählt (siehe Kapitel 3.2.2). Für die Startwerte der Profilparameter werden empirische Größen eingesetzt, die im Wesentlichen aus dem experimentellen Aufbau resultieren. Bei dieser Methode wird üblicherweise kein Konvergenzkriterium für den Abbruch der Verfeinerung gesetzt, es empfiehlt sich vielmehr eine ausreichend große Zahl von Rechenzyklen vorzugeben.

Nachdem die Profile-Matching Methode zu einem mathematisch und optisch hinreichend guten Ergebnis gelangt war, wurden die nun erhaltenen Profilparameter zusammen mit den strukturellen Parametern aus [2, 14] in das Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung eingesetzt. Der Hintergrund wurde durch lineare Interpolation zwischen einem Satz von ausgewählten Punkten beschrieben. Die Position dieser Punkte konnte im Laufe der strukturellen Verfeinerung freigegeben werden. Im Falle der Röntgendaten gab es im Bereich kleiner 2Θ -Werte einen Beitrag des Schliffettes, was zur Transmissionsproben-Präparation eingesetzt worden war. Dieser Bereich wurde als *excluded region* definiert.

Der Ablauf der Parameterfreigabe bei den durchgeführten strukturellen Verfeinerungen lässt sich grob wie folgt unterteilen:

- Nullpunktverschiebung (*zero-shift*)
- Gesamtskalierungsfaktor
- Einige Halbwertsbreitenparameter
- Gitterparameter - unter Festlegung der Nullpunktverschiebung
- Hintergrund
- Weitere Profilparameter
- Asymmetrie und Texturparameter - unter Festlegung stark korrelierender Parameter
- Atompositionen
- Debye-Waller Faktoren - unter Festlegung stark korrelierender Parameter
- Besetzungsfaktoren- unter Festlegung stark korrelierender Parameter

Konvergierte die Verfeinerung mit mathematisch und optisch hinreichender Qualität, und waren alle wichtigen Strukturparameter im Laufe der Rechnung wenigstens einmal freigegeben worden, wurde die Verfeinerung eines Datensatzes beendet. Durch das regelmäßige Beobachten der verfeinerten Strukturparameter und der dazugehörigen Korrelationsmatrix konnte sichergestellt werden, dass die Ergebnisse physikalisch-kristallographisch interpretiert werden können. Zusätzlich wurden am Ende jeder vollständigen Verfeinerung eines Beugungsbildes die Bindungs-Valenzen, -Längen und -Winkel auf eventuelle Unstimmigkeiten hin überprüft.

5.2 Leitfähigkeitsmessungen an LaGaO_xN_y -Dünnschichten

5.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die EIS Untersuchungen an den durch Laser-Ablation hergestellten LaGaO_xN_y -Dünnschichten wurden mit Hilfe der Impedanzmessbrücke Solartron SI 1260 der Firma Schlumberger und der Analysesoftware WinDETA von Novocontrol Inc. durchgeführt. Die Probe wurde dazu auf einer Halterung am Ende eines Korundrohres mit Leitplatin in Form einer 2-Punkt Anordnung kontaktiert. Direkt unterhalb dieser Keramikhalterung befand sich ein Typ-S Thermoelement zur Bestimmung der Temperatur an der Probe. Das Korundrohr war in einem elektrisch beheizten Röhrenofen angebracht der gasdicht verschlossen und über einen Einlass mit verschiedenen Atmosphären befüllt werden konnte. Es wurde in einem Temperaturbereich von $500\text{-}800^\circ\text{C}$ unter drei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken gemessen. Die Kontaktierung erfolgte zu beiden Seiten der Probenschicht oberhalb des Substrates gemäß Abbildung 18.

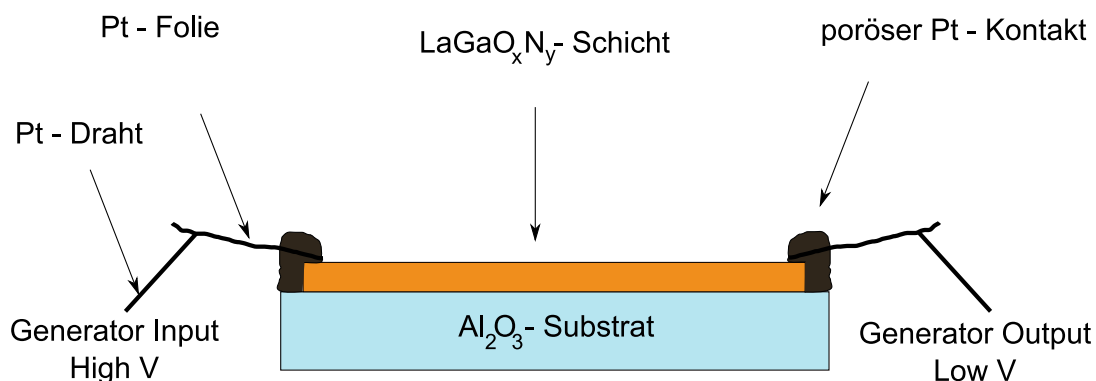


Abbildung 18: Kontaktierung der LaGaO_xN_y -Dünnschichten zur Impedanzanalyse mittels poröser Platinkontakte

Die Impedanzspektren wurden in einem Bereich von 100 mHz bis 1 MHz aufgenommen. Die Anpassungen simulierter Spektren an die gemessenen Daten erfolgten mit dem Programm ZView der Firma Scribner Associates Inc..

5.2.2 Hebb-Wagner-Experimente

Um eine Teilpolarisation der mischleitenden Probe und so eine effektive Blockierung des elektronischen Ladungstransportes zu gewährleisten, wurde eine ein-kristalline YSZ (9.5%) Elektrode in das System eingeführt. Der einseitig polierte YSZ-Einkristall konnte im PLD Verfahren als Substrat eingesetzt werden, so dass die LaGaO_xN_y -Dünnschichten direkt auf der teilblockierenden Elektrode abgeschieden wurden. Die Kontaktierung erfolgte in der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Keramikhalterung mit dem Unterschied, dass hier eine flächige Kontaktierung gewählt werden musste. Sowohl auf der Probenoberfläche, wie auch auf der Elektrodenunterseite wurden poröse Platin-Schichten in Form einer Leitpaste aufgetragen und bei 300°C vorgetempert. An beiden Seiten wurde eine Kontaktierung mittels Platin-Netzen vorgenommen, die den Sauerstofftransport zu den Elektroden - im Gegensatz zu kompakten Metallfolien - nicht behindern. Eine schematische Darstellung der Messzelle ist in Abbildung 19 gegeben.

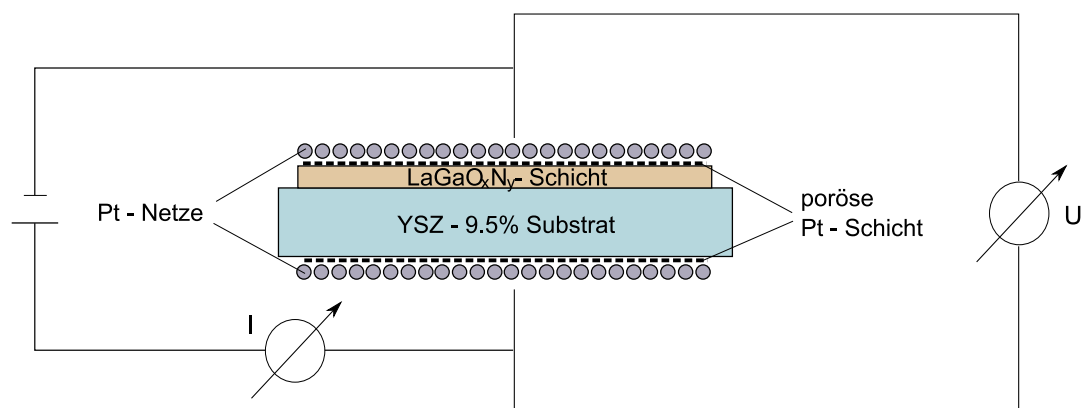


Abbildung 19: Kontaktierung der LaGaO_xN_y -Dünnschichten zur Hebb-Wagner Polarisationsanalyse

Die Messungen der Strom-/Spannungs-Kennlinie erfolgten mit einem Keithley 2400 Sourcemeter (I) und einem Keithley 6514 System-Electrometer (U) bei isothermen Bedingungen in Luft. Der Temperaturbereich für die Leitfähigkeitsmessungen wurde aufgrund der durch die Geometrie bedingten starken Verringerung der Probenwiderstände auf niedrigere Temperaturen von ca. $300\text{-}650^\circ\text{C}$ gesetzt. Über das Sourcemeter wurde ein Strom vorgegeben, dessen Absolutwert bei jeder Messtemperatur an den Gesamtwiderstand der Probe angepasst werden musste. Mit dem Elektrometer erfolgte die Messung des resultierenden Spannungsabfalls. Aus der Steigung des linearen Teils der resultierenden Strom-Spannungskennlinie ließ sich der Widerstand der Probe bei den gewählten Bedingungen ermitteln. Der Substratwiderstand des YSZ wurde in einer eigenen Messreihe separat bestimmt, um so vom Zellwiderstand auf den Probenwiderstand zu gelangen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 GaO_xN_y-Pulverproben

6.1.1 Beugungsexperimente

6.1.1.1 Röntgenbeugungsdaten

Ziel der Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen einer Reihe ammonolyzierter β -Ga₂O₃-Proben war der qualitative Nachweis von möglichen Galliumoxinitrid-Phasen. Darüber hinaus sollten Hinweise gewonnen werden, ob und in welcher Form Stickstoff in das Oxid-Gitter eingebaut wurde. Für alle Reaktionsreihen konnte nach einer gewissen Zeit ein Umsatz von monoklinem β -Ga₂O₃ zu hexagonalem GaN beobachtet werden. Die Kinetik dieser Reaktion wurde in vorangegangenen Arbeiten untersucht [55, 95]. Abbildung 20 zeigt ein Beispiel-Diffraktogramm. Die Evolution der Galliumnitrid-Phase ist in Abbildung 21 dargestellt.

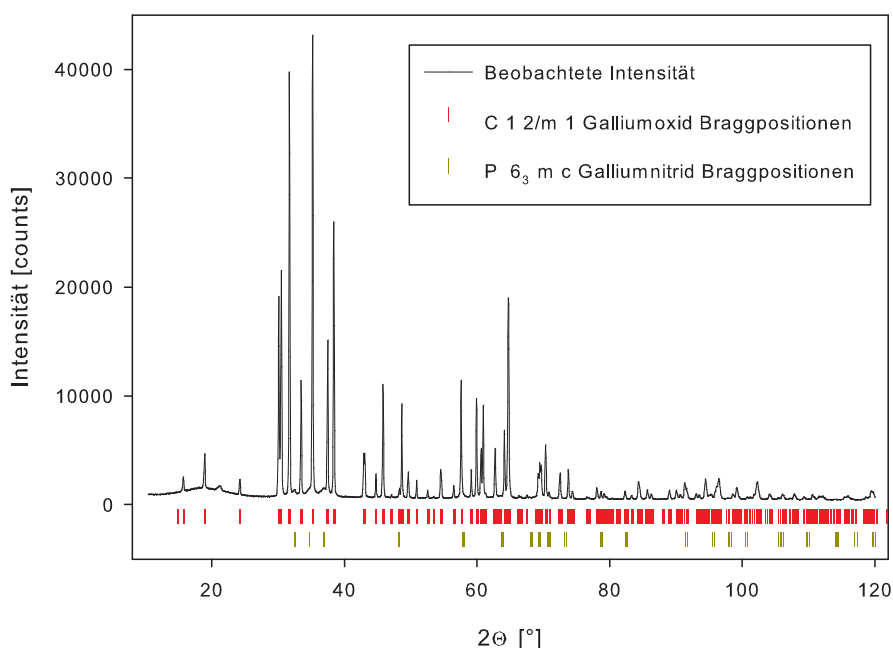


Abbildung 20: Röntgendiffraktogramm einer bei 600°C für 14.5-Stunden ammonolyzierten Pulverprobe (schwarz) und Bragg Positionen der monoklinen β -Ga₂O₃- (rot) und der hexagonalen GaN-Phasen (dunkelgrün).

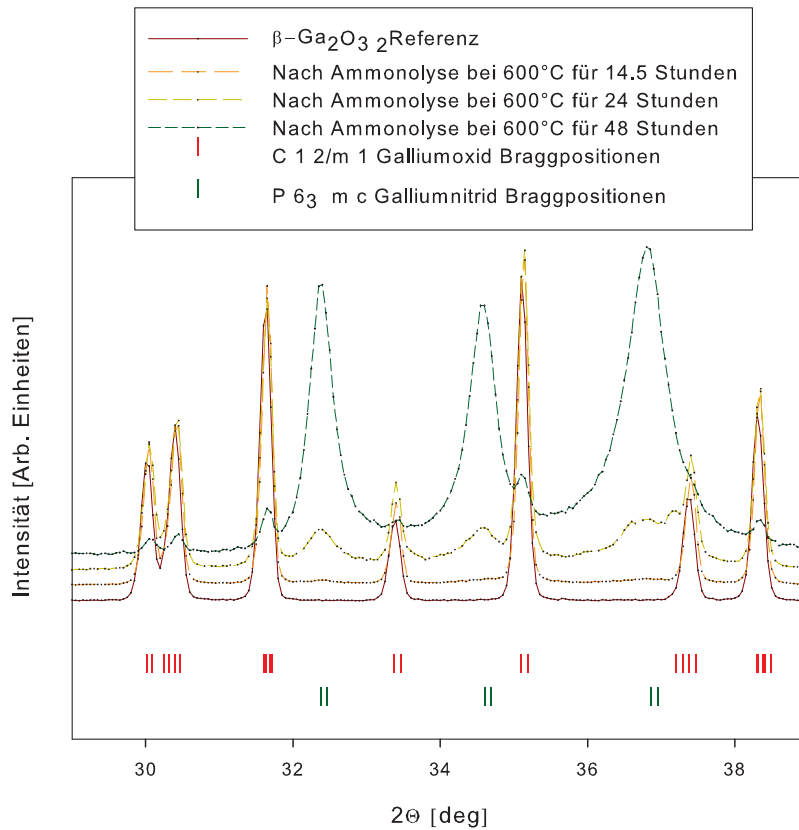


Abbildung 21: Vergrößerter Ausschnitt eines Satzes von Beugungsdaten zur Darstellung der Evolution der Galliumnitridphase während einer Ammonolysereihe bei 600°C. Die GaN Reflexe sind in grün markiert.

Es wurden zwei systematische Ammonolysereihe bis zur vollständigen Umsetzung zum Galliumnitrid durchgeführt, bei 530°C und 600°C. Darüber hinaus kamen in einer vorangegangenen Arbeit bei Temperaturen zwischen 450°C und 700°C einzelne Quenchproben zur Analyse [63]. Es sei erwähnt, dass sich bei gegebener Temperatur mit zunehmender Ammonolysedauer eine Farbveränderung des Pulvers von weiß zu dunkel-gelb einstellte, was auf die Bildung von GaN zurückgeführt werden kann.

In keinem Diffraktogramm einer ammonolysierten Pulverprobe konnte die Anwesenheit einer Nebenphase beobachtet werden. Sämtliche Reflexe konnten stets eindeutig zu monoklinem β -Ga₂O₃, bzw. hexagonalen GaN zugeordnet werden. Daher kann die Existenz einer (meta-)stabilen Galliumoxinitridphase im System β -Ga₂O₃ - α -GaN, die nicht als sauerstoffreiches Galliumnitrid verstanden werden muss, unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse anhand von Diffraktogrammen ammonolyzierter Pulverproben sind für sämtliche Synthesebedingungen in Tabelle 1 zusammengefasst.

Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Zusammensetzung gemäß XRD
530	2	β -Ga ₂ O ₃
530	4	β -Ga ₂ O ₃
530	6	β -Ga ₂ O ₃
530	8	β -Ga ₂ O ₃ + α -GaN
530	10	β -Ga ₂ O ₃ + α -GaN
530	12	β -Ga ₂ O ₃ + α -GaN
530	17.5	β -Ga ₂ O ₃ + α -GaN
530	22	β -Ga ₂ O ₃ + α -GaN
530	31	α -GaN
600	2	β -Ga ₂ O ₃
600	3	β -Ga ₂ O ₃
600	4	β -Ga ₂ O ₃
600	6	β -Ga ₂ O ₃
600	14.5	β -Ga ₂ O ₃ + α -GaN
600	24	β -Ga ₂ O ₃ + α -GaN
600	48	α -GaN
450	3	β -Ga ₂ O ₃
500	15	β -Ga ₂ O ₃
550	4	β -Ga ₂ O ₃
550	6	β -Ga ₂ O ₃
575	16	β -Ga ₂ O ₃ + α -GaN
600	4	β -Ga ₂ O ₃
650	4.5	β -Ga ₂ O ₃
700	2	β -Ga ₂ O ₃ + α -GaN
700	5	α -GaN

Tabelle 1: Übersicht über die mittels Röntgendiffraktometrie bestimmte qualitative Phasenzusammensetzung von β -Ga₂O₃ Pulverproben, die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Ammoniak behandelt wurden.

Es ist zu bemerken, dass das Beugungsmuster der Oxid-Phase stets das Intensitätsprofil, die Halbwertsbreiten und die relative Lage der Bragg-Positionen der β -Ga₂O₃-Referenzprobe aufwies. Starke Mikrostruktur- und Textureffekte können daher für die Oxid-Phase ausgeschlossen werden. Im Gegensatz dazu zeigten die Galliumnitrid Reflexe ein stark gestörtes Bild. Anhand der deutlichen Reflexverbreiterung kann darauf geschlossen werden, dass Partikelgrößeneffekte vorliegen. Dies wird in 6.1.2 genauer analysiert. Die Streukraft der Nitrid-Kristallite war aufgrund der genannten Effekte erheblich geringer als die der Oxid-Phase.

Die beobachteten Mikrostruktur-, Textur- und Partikelgrößeneffekte stehen im Einklang mit Transmissions-Elektronenmikroskopie-Daten des Systems [55]. Abbildung 22 zeigt einen Vergleich zwischen Galliumoxid und -nitrid Reflexprofilen.

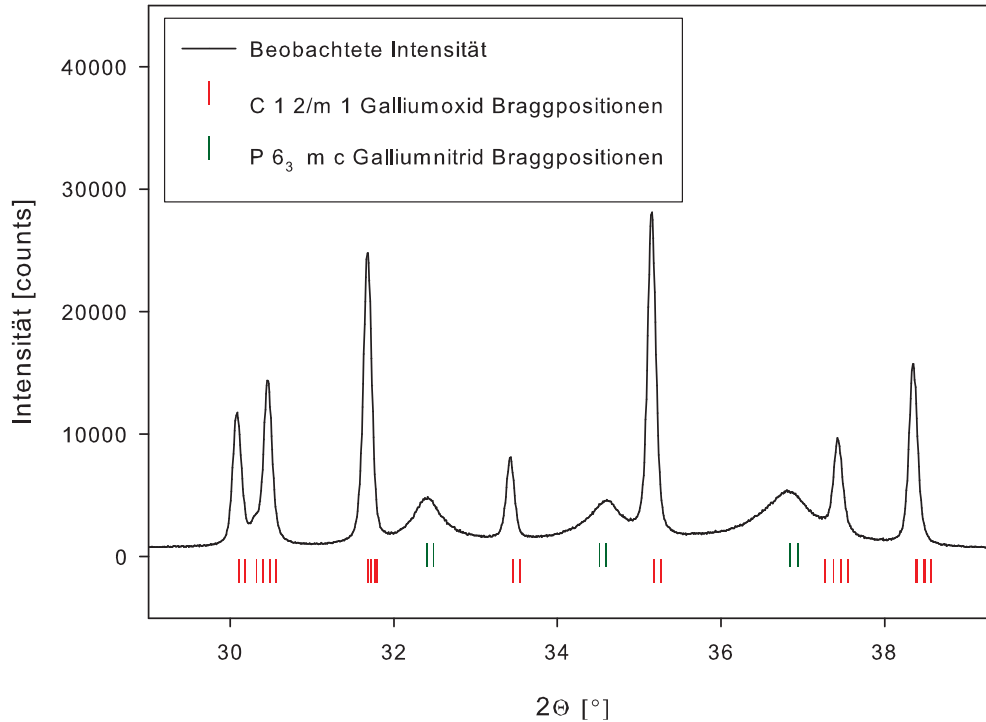


Abbildung 22: Röntgendiffraktogramm einer bei 600° C für 24-Stunden ammonolysierten Pulverprobe (schwarz) und Bragg Positionen der monoklinen β - Ga_2O_3 - (rot) und der hexagonalen GaN-Phasen (dunkelgrün). Die unterschiedlichen Reflexprofile deuten auf Partikelgrößen- und Mikrostruktureffekte für die Nitrid-Phase hin.

Das Intensitätsprofil des Nitrid-Beugungsmuster in Abbildung 22 weicht stark von dem theoretisch erwarteten und dem aus Literaturdaten erhaltenen Profil ab. Das Verhältnis der integralen Intensitäten für die drei Galliumnitrid-Reflexe bei 32.3°/34.5°/36.6° beträgt in der Literatur 56/45/100 [96]. Nach einer nicht-linearen Kurvenanpassung wurden für diese Beugungsbild Werte von 71/72/100 erhalten. Dies kann auf eine mögliche Vorzugsorientierung hindeuten.

6.1.1.2 Neutronenbeugungsdaten

Wie auch bei den Pulvern für die Röntgenbeugungsanalytik, zeigten die Reaktionsprodukte eine Verfärbung von weiß nach gelb mit zunehmender Ammonolysedauer und lieferten Beugungsbilder, die sich stets vollständig durch β - Ga_2O_3 , α - GaN oder Mischungen aus beiden Phasen beschreiben ließen. Es wurden zu keinem Zeitpunkt Hinweise auf eine kristalline Galliumoxinitrid-Phase gefunden. Wie in Kapitel 6.1.1.1 zeigten sich auch bei diesem Satz von Experimenten stark verbreiterte Reflexprofile der Nitrid-Phase mit deutlich abweichendem Intensitätsmuster verglichen mit den entsprechenden Literaturdaten (siehe Kapitel 6.1.1). Ein Beispieldiffraktogramm ist in Abbildung 23 gegeben.

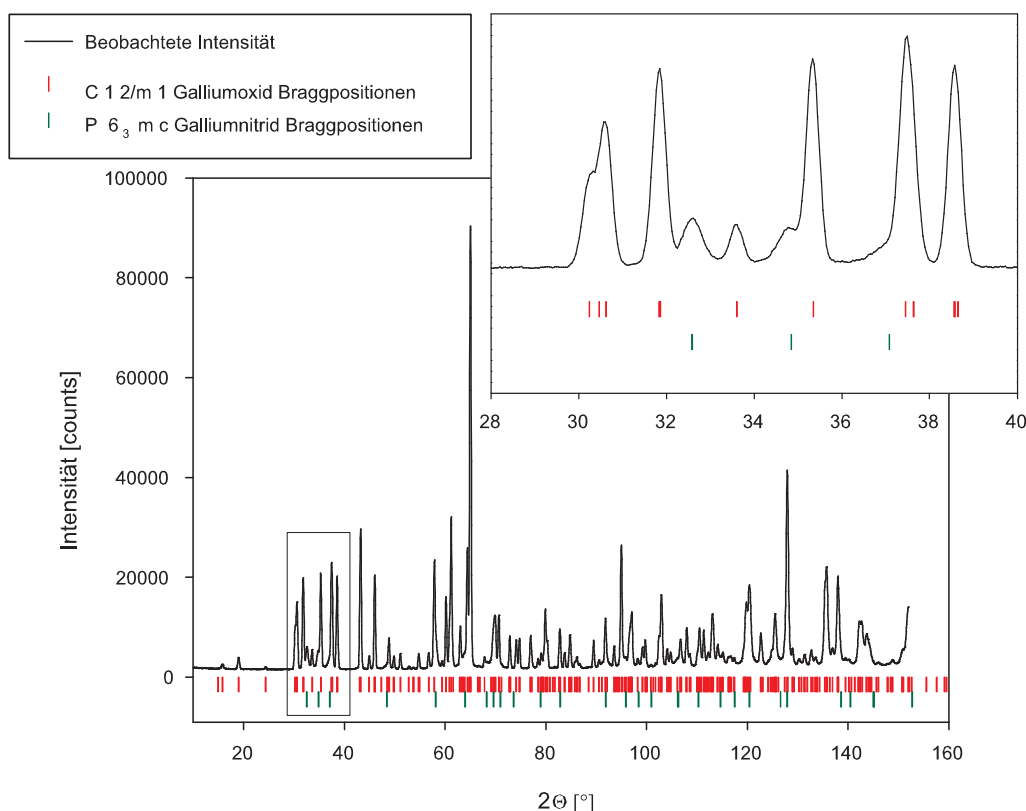


Abbildung 23: Neutronendiffraktogramm einer bei 780°C für 2-Stunden ammonolytierten Pulverprobe (schwarz) und Bragg Positionen der monoklinen β - Ga_2O_3 - (rot) und der hexagonalen GaN -Phasen (dunkelgrün). Der umrandete Bereich zwischen 28° und 40° ist vergrößert dargestellt.

Durch den Vergleich von Abbildung 20 mit Abbildung 23 ist zu erkennen, dass bei der Neutronendiffraktometrie die Beugungsintensitäten im Gegensatz zur Röntgen-

gendiffraktometrie nicht mit 2Θ abklingen. Die so gewonnene Informationsdichte bei großen Beugungswinkeln wirkt sich positiv auf die Verfeinerungen in Kapitel 6.1.2 aus.

Aus Messzeit-bedingten Gründen wurde nur eine *ex situ* Reaktionsreihe mittels Neutronenbeugung analysiert. Die Temperatur für die Umsetzung wurde auf 780°C gewählt, was zu entsprechend niedrigeren Reaktionszeiten führte. Eine Übersicht über die verschiedenen Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse ist in Tabelle 2 gegeben.

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Reaktionszeit [Min]	Zusammensetzung gemäß ND
780	5	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
780	15	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
780	30	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-GaN}$
780	120	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-GaN}$
780	480	$\alpha\text{-GaN}$

Tabelle 2: Übersicht über die mittels Neutronendiffraktometrie bestimmte qualitative Phasenzusammensetzung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Pulverproben, die bei 780°C mit Ammoniak behandelt wurden.

6.1.2 Verfeinerung der Beugungsdaten

Durch die qualitative Phasenanalyse mittels Röntgen- und Neutronendiffraktometrie anhand zahlreicher ammonolysierter *ex situ* Quenchproben konnten keine Hinweise auf die Existenz von kristallinen Galliumoxinitrid-Phasen gefunden werden. Die verbleibende Frage, ob Stickstoff in das β -Ga₂O₃-Wirtsgitter eingebaut werden konnte, sollte mit Hilfe kristallographischer Informationen aus der Verfeinerung der Beugungsdaten geklärt werden. Die bei der Ammonolyse entstehende Galliumnitrid-Phase ist in der Literatur im Hinblick auf gemischte Anionenbesetzung ausgiebig abgehandelt und soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden (siehe Kapitel 2.1.3).

Der Einbau von Stickstoff in das Galliumoxid-Gitter kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Es ist daher erforderlich, die denkbaren Mechanismen und ihre Auswirkungen auf das Beugungsbild zu besprechen.

6.1.2.1 Substitutionsmechanismen

a) Stickstoff wird statistisch verteilt in das Anionenuntergitter eingebaut, ersetzt Sauerstoff ohne strukturelle Kompensation

Für den Fall, dass eingebauter Stickstoff Sauerstoff die drei verschiedenen Anionenplätzen in Form einer statistischen Verteilung substituiert und keine strukturelle Ladungskompensation durch Sauerstoffleerstellen erfolgt (vgl. Kapitel 2.2), würde sich eine Änderung des Intensitätsmusters im Neutronenbeugungsbild ergeben. Diese Änderung ist dadurch begründet, dass die effektiven Streufaktoren auf den Anionenplätzen durch die Anwesenheit des stärker streuenden Stickstoffs ansteigen. Dadurch verändern sich die gemessenen Reflex-Intensitäten einiger Netzebenen, die Symmetrie der Zelle ist nicht betroffen. Dieser Fall ist in Abbildung 24 anhand eines Beispiels dargestellt.

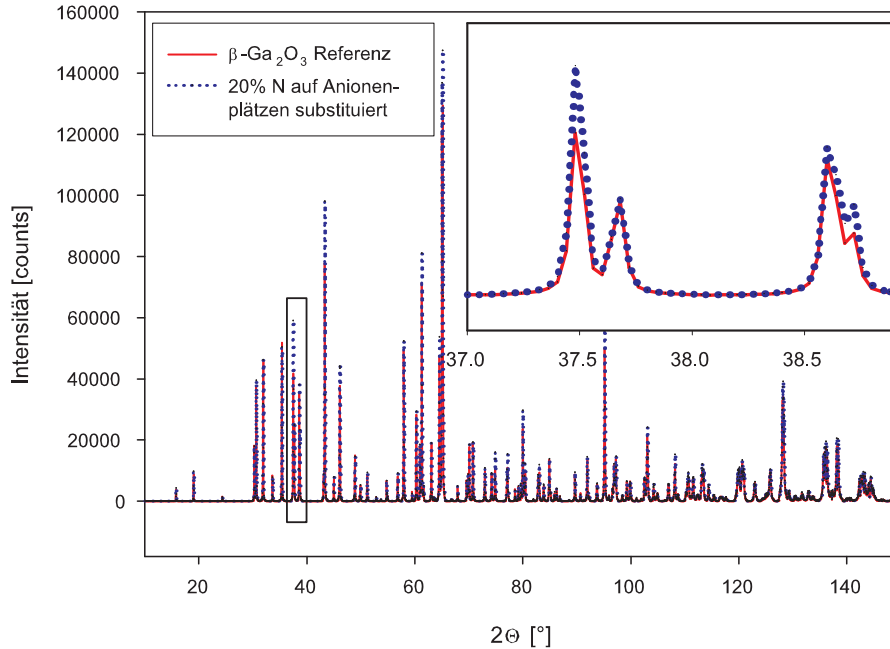
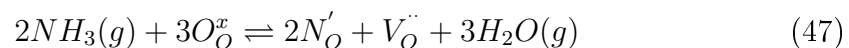


Abbildung 24: Simuliertes Neutronenbeugungsbild für ein Galliumoxinitrid abgeleitet von β -Ga₂O₃ mit gemischter Anionenbesetzung (20% Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt). Die Galliumoxid-Referenz ist in rot, das Oxinitrid in blau dargestellt. Der Bereich zwischen 37° und 39° ist vergrößert dargestellt, um den Einfluss der Besetzung auf die Reflexe verschiedener Netzebenen zu zeigen.

Quantitative Aussagen zum Dotierungsgrad können unter den getroffenen Annahmen durch die Analyse der Besetzungszahlen für die Anionenlagen aus Rietveld-Verfeinerungen von Neutronenpulverdiffraktogrammen getroffen werden.

b) Stickstoff wird statistisch verteilt in das Anionenuntergitter eingebaut, ersetzt Sauerstoff mit struktureller Kompensation

Nimmt man an, dass Stickstoff als N³⁻ auf einen Sauerstoffplatz eingebaut wird, besteht die Möglichkeit, dass die überschüssige negative Ladung durch Erzeugung von Sauerstoffleerstellen kompensiert wird gemäß:



Da das Verhältnis der atomaren kohärenten Neutronen-Streulängen für Sauerstoff ($f_{(^{16}O)}$) und Stickstoff ($f_{(^{14}N)}$) mit:

$$\frac{f_{(^{14}N)}}{f_{(^{16}O)}} = \frac{9.360 fm}{5.803 fm} = 1.615 \quad (48)$$

gemäß [97] dem Verhältnis $\frac{3}{2}$ entfernten Sauerstoff für jeden eingebauten Stickstoff, gemäß Gleichung 47 sehr nahe kommt, wäre die Gesamtänderung der effektiven Neutronen-Streufaktoren auf den Anionenplätzen sehr gering. Im Falle einer 5%-igen Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff, bezogen auf die Summe aller Anionenplätze, unter Erzeugung von 2.5% Sauerstoffleerstellen beträgt der effektive Neutronen-Streufaktor auf den Anionenplätzen:

$$f_{(eff.An.)} = 0.925 \cdot f_{(^{16}O)} + 0.05 \cdot f_{(^{14}N)} + 0.025 \cdot 0 = 5.8335 fm.$$

Dies steht im Vergleich zu $f_{(O)} = 5.8030 fm$ für eine vollständige Besetzung mit Sauerstoff. Daher ist erst bei sehr großen Dotierungsmengen von ca. 10-15 mol % ein bemerkbar verändertes Intensitätsmuster im Neutronendiffraktogramm zu erwarten.

Im Gegensatz dazu ist die Änderung der effektiven Röntgen-Streufaktoren für den hier betrachteten Fall erheblich größer, so dass angenommen wird, dass sich der Austausch einer Menge von bereits wenigen mol % Anionen im Intensitätsprofil des Röntgendiffraktogrammes bemerkbar machen würde. Da die Verfeinerung der Besetzungszahlen aus Röntgenpulverdaten in der Regel keine stabilen Ergebnisse liefert, kann diese Aussage nur qualitativ getroffen werden.

Der Einbau einer signifikanten Menge eines Fremdatoms führt durch die veränderte Ladungsdichte an der entsprechenden Position zu einer Veränderung eines oder mehrerer Gitterparameter und/oder einer Veränderung der Atomkoordinaten, die nicht durch die Symmetrievorschrift festgelegt sind. In diesem speziellen Fall wäre der zu erwartende Effekt auf die Kristallstruktur besonders groß, da stöchiometrische Mengen an Anionenleerstellen erzeugt werden. Dies würde sich bei der Rietveld-Verfeinerung von Röntgen- und Neutronendaten zeigen. Üblicherweise werden Gitterparameteränderungen schon im Bereich von 1-2 mol % Sauerstoffdefizit registriert (siehe z.B [98]). Es kann angenommen werden, dass dieser Effekt systematischen Charakter aufweist. Das heißt mit zunehmender Ammonolyse-dauer wäre ein Trend für die Veränderung der Gitterparameter und/oder Atomkoordinaten zu erwarten wenn Stickstoff für Sauerstoff in die Struktur eingelagert wurde.

c) Stickstoff wird in das Anionenuntergitter eingebaut, ersetzt Sauerstoff mit präferentieller Besetzung einer Atomlage

Bei der bevorzugten Substitution von einer Atomlage gelten alle bisher aufgestellten prinzipiellen Überlegungen. Da in diesem Fall die drei Anionenpositionen nicht mehr gleichwertig sind, wird die Symmetrie der Elementarzelle verändert. Dies kann zur Ausbildung von Überstrukturen führen, die sich durch zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm zeigen. Dann wäre eine neue Indizierung der Zelle und eine ab initio Strukturaufklärung nötig. Bei kleinen Dotierungsgraden können die zusätzlichen Reflexe allerdings so schwach ausfallen, dass sie nicht vom Hintergrund differenziert werden können. Die Besetzungszahl der präferentiell substituierten Anionenlage kann allerdings wie oben beschrieben mittels Rietveld-Verfeinerungen zur Bestimmung des Dotierungsgrades herangezogen werden. In Abbildung 25 ist ein simuliertes Beugungsbild eines Galliumoxinitrides mit voller Substitution der ersten Anionenlage durch Stickstoff dargestellt. Die Simulation in der β - Ga_2O_3 -Zelle vorgenommen ohne die Möglichkeit von Überstrukturen zu berücksichtigen, da es für diesen Fall keinen experimentellen Befund gab.

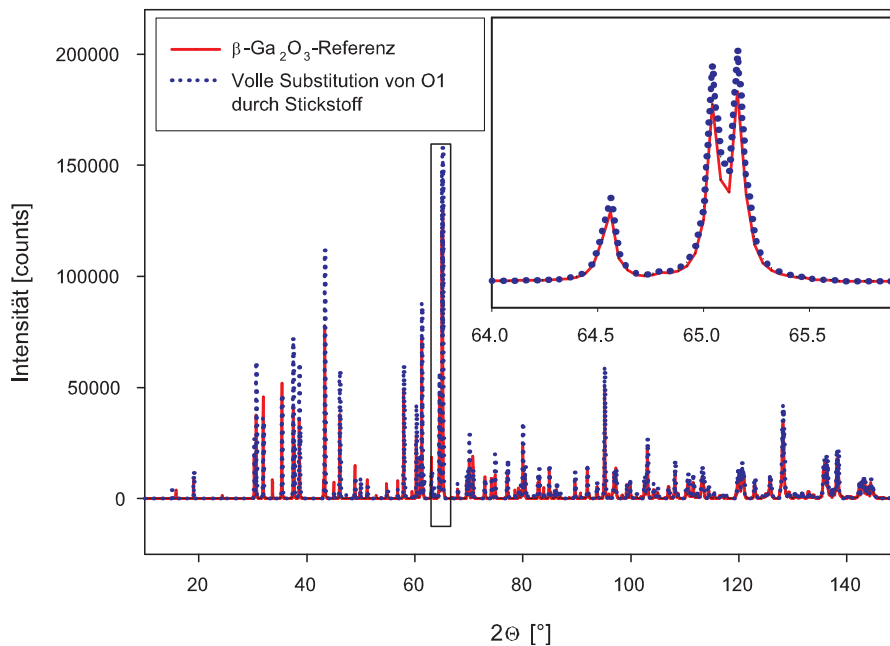


Abbildung 25: Simuliertes Neutronenbeugungsbild für ein Galliumoxinitrid abgeleitet von β - Ga_2O_3 mit präferentieller Anionenbesetzung (100% Sauerstoff auf Gitterposition O1 durch Stickstoff ersetzt). Die Galliumoxid-Referenz ist in rot, das Oxinitrid in blau dargestellt. Der Bereich zwischen 64° und 66° ist vergrößert dargestellt.

d) Stickstoff wird auf eine bisher unbesetzte Position in der Elementarzelle eingebaut

Durch die Einführung von Stickstoff auf eine bislang unbesetzte Position in der Zelle wird das Streuverhalten der Probe massiv beeinflusst. Durch das zusätzlich streuende Atom werden Änderungen im Streuverhalten der Netzebenen verursacht. Aus diesem Grund treten im Beugungsbild deutliche Änderungen im Intensitätsmuster auf. Des Weiteren kann die zusätzlich eingebaute Ladungsdichte zu einer Veränderung der Zellparameter und Atomkoordinaten führen, was durch eine mögliche Kompensation durch Sauerstoffleerstellen noch verstärkt werden würde. In Abbildung 26 ist das simulierte Beugungsbild eines vereinfachten Modells gezeigt. Ausgehend von der β -Ga₂O₃-Zelle wurde auf dem Inversionszentrum (0.5 0.5 0.5) eine vollständige Besetzung mit Stickstoff vorgegeben. Gitterparametereffekte bleiben unberücksichtigt. Auf den ersten Blick fällt das besonders stark veränderte Intensitätsmuster des Beugungsbildes auf. Außerdem werden zahlreiche zusätzliche Reflexe bemerkt. Diese sind im Inset in Abbildung 26 hervorgehoben.

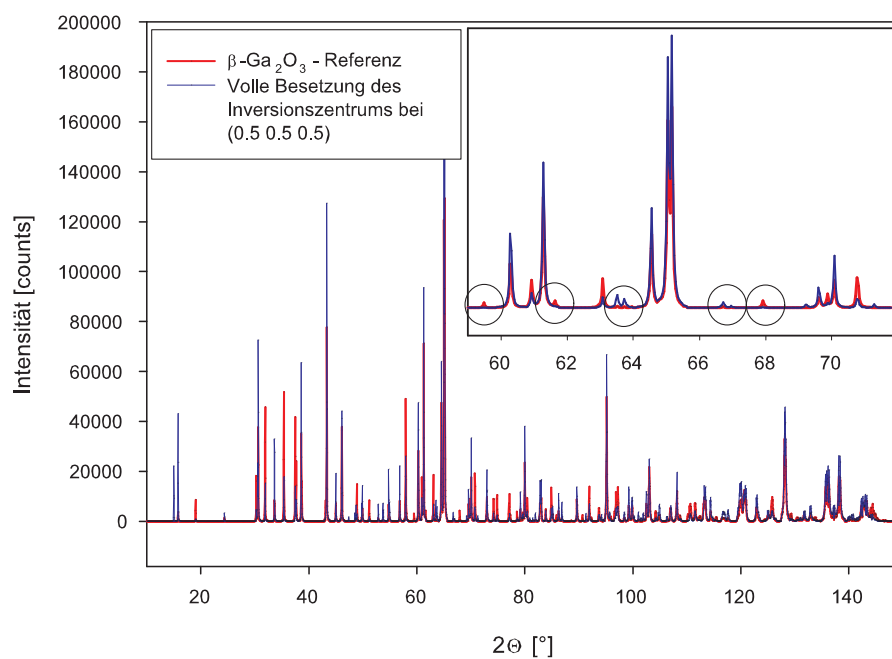


Abbildung 26: *Simuliertes Neutronenbeugungsbild für ein Galliumoxinitrid abgeleitet von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mit interstitieller Besetzung des Inversionszentrums (0.5 0.5 0.5). Die Galliumoxid-Referenz ist in rot, das Oxinitrid in blau dargestellt. Der Bereich zwischen 59° und 72° ist, unter Hervorhebung der stark veränderten Bragg Intensitäten, vergrößert dargestellt.*

6.1.2.2 Nachweisgrenzen

Für die qualitative Phasenanalyse kann davon ausgegangen werden, dass, bedingt durch die gute Rohdatenqualität, für Phasen mit gutem Streuverhalten bereits Anteile von ca. 1-2 mol % für die Neutronen- und ca. 2-3 mol % für die Röntgendaten identifizierbar sind. Sowohl die Kristallinität, als auch die Zusammensetzung der Phase kann diese Werte stark beeinflussen. Der Einfluss von strukturellen Änderungen in der Zelle, wie z.B. die Einführung eines Fremdatoms oder das Entfernen von Gitterspezies kann, wie oben beschrieben, bereits ab Werten von wenigen mol % zu messbaren Änderungen der Gitterparameter oder Atomkoordinaten führen. Voraussetzung dafür ist, dass sich die lokale Ladungsdichte deutlich verändert.

Das Detektionslimit von Stickstoff auf einem Sauerstoffplatz, bzw. statistisch über alle Anionen-Lagen verteilt, wird nur für die Neutronenbeugung evaluiert, da die atomaren Röntgenstreuungsfaktoren nahezu identisch und die Spezies somit effektiv ununterscheidbar sind. Zu diesem Zweck wird eine Reihe von Neutronenbeugungsbildern mit graduell ansteigender Stickstoff-Substitution im Anionenuntergitter simuliert. Diese werden anschließend nach der Rietveld-Methode verfeinert, wobei nur die effektiven Besetzungszahlen der Anionenpositionen freigegeben werden. Ab einem Gesamt-Substitutionswert von ca. 1 mol % erreicht die Änderung der verfeinerten Besetzungszahlen Werte, die größer sind als die Standardabweichung für dieselben Parameter aus dem Fit. Berücksichtigt man das Messrauschen bei der Rohdatenaufnahme, so erscheint ein Wert von 2-3 mol % Sauerstoff ausgetauscht durch Stickstoff für die untere Nachweisgrenze als realistisch.

Um abschätzen zu können, welcher Anteil an Sauerstoffleerstellen im Oxid-Gitter mittels Röntgendiffraktometrie detektierbar ist, wurde ein analoges Verfahren angewandt. Ein Satz von Röntgenbeugungsbildern mit graduell ansteigender Sauerstoffleerstellen-Konzentration im Anionenuntergitter wurde berechnet und anschließend wie oben als Rohdatensatz in einer Rietveld-Verfeinerung eingesetzt. Sämtliche Parameter werden unverändert gelassen mit Ausnahme der Besetzungszahlen. Es zeigt sich, dass bereits ab einer Konzentration von 1-2 mol % von Sauerstoffleerstellen, die statistisch über alle drei Anionenplätze verteilt sind, die vorgegebenen Konzentrationsänderungen in der Verfeinerung abbilden lassen und Werte für diese erreicht werden, die größer sind als die Standardabweichung aus der Verfeinerung. Außerdem wird bemerkt, dass sich der R_{wp} -Wert bei der Freigabe der Besetzungszahlen schon bei der 1 mol % Sauerstoffdefizit-Simulation deutlich um einen Faktor von zwei verbessert. Wie oben wird angenommen, dass reale Daten eine größere Unbestimmtheit zulassen und daher die Nachweisgrenze auf ca. 3-4 mol % Sauerstoffdefizit abgeschätzt.

6.1.2.3 Ergebnisse der Verfeinerungen von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen

Nachdem durch die qualitative Phasenanalyse die Präsenz von kristallinen Galliumoxinitrid Nebenphasen im Rahmen der oben genannten Nachweisgrenzen ausgeschlossen werden konnte, lag das Ziel der Analyse auf dem Nachweis von Stickstoff im β -Ga₂O₃-Gitter. Da mittels Röntgendiffraktometrie, wie oben besprochen, Stickstoff und Sauerstoff nicht unterschieden werden können, musste der Nachweis hier indirekt geführt werden. Zu diesem Zweck wurden die nach dem Rietveld-Verfahren verfeinerten Gitterparameter und Atomkoordinaten von Proben einer systematischen Ammonolysereihe in Abhängigkeit der Reaktionszeit aufgetragen, um einen möglichen Trend nachzuweisen. Außerdem wurde das Intensitätsmuster der Bragg-Peaks der Oxid-Phase qualitativ auf mögliche Änderungen während der Ammonolyse überprüft.

Aufgrund einer besseren Rohdatenqualität durch die Verwendung eines neuen Detektors bei gleichzeitig längerer Messzeit wurden nur die Röntgendaten der Ammonolysereihe bei 600°C systematisch ausgewertet. Es zeigte sich, dass die Verfeinerungen für die Oxid-Phase sehr stabil verliefen solange keine oder nur geringe Phasenanteile an Galliumnitrid vorhanden waren. Das bezieht sich vor allem auf die Gitterparameter der monoklinen Galliumoxid-Phase, für die sehr kleine Standardabweichungen erhalten wurden. Die Standardabweichungen wurden gemäß eines Vorschlages von Berar und Lelann [99] mit einem verfeinerungsspezifischen Korrekturfaktor von ca. drei multipliziert. Nach dem Auftreten signifikanter Mengen an Galliumnitrid gelangte man zu höheren R_{wp} -Werte und die Standardabweichungen nahmen deutlich größere Werte an. Dieses Verhalten kann dadurch begründet werden, dass die Galliumnitrid-Reflexe stark verbreitert auftreten, mit den Oxid-Reflexen überlappen und zusätzlich noch ein verändertes Intensitätsmuster aufweisen. Die Ergebnisse der Verfeinerung des Pulvers, das für einen Zeitraum von 60 Stunden bei 600 °C ammonolysiert wurde und dessen Beugungsbild kaum noch nachweisbares Oxid aufweist, sind daher als weniger signifikant anzusehen.

Eine Beispiel-Verfeinerung ist in Abbildung 27 gegeben. Die Ergebnisse bezüglich der Gitterparameter sind in Tabelle 3, das dazu gehörige Diagramm in Abbildung 28 aufgetragen. Die dazugehörigen Atomkoordinaten sind in Tabelle 4, bzw. Abbildung 29 gegeben.

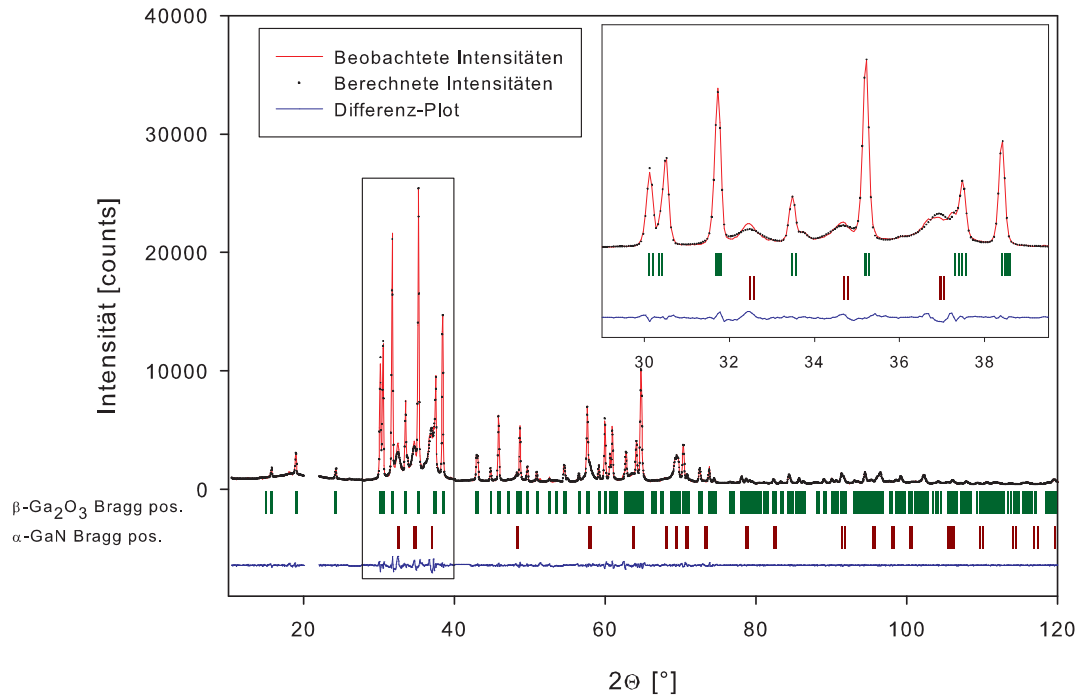


Abbildung 27: Beispielverfeinerung des Röntgen-Diffraktogramms einer bei 600°C für 24 Stunden ammonolysierten Probe mit vergrößertem Ausschnitt des Bereiches zwischen 29° und 39° . Die gemessenen Daten sind in rot, die berechneten Intensitäten in schwarz dargestellt. In blau darunter ist die Differenz zwischen beiden Datensätzen aufgetragen. Die Bragg-Positionen der Galliumoxid-, bzw. der Galliumnitridphase sind jeweils in grün, bzw. rot markiert.

Probe	t [h]	Rwp	Chi ²	Mol % GaN
1	0	7.27	3.08	N.a*
2	3	6.55	1.52	N.a*
3	6	6.85	2.24	N.a*
4	14.5	6.22	2.12	10,03(0,27)
5	24	9.50	3.54	59,54(0,84)
6	48	14.8	8.37	96,12(1,44)

Probe	VEZ [Å ³]	a[Å]	b[Å]	c[Å]
1	215.23471(31)	12.21644(18)	3.0365(5)	5.80222(9)
2	215.45453(24)	12.21740(14)	3.03820(3)	5.80446(7)
3	215.46331(22)	12.21797(13)	3.03827(3)	5.80427(6)
4	215.31308(20)	12.21427(11)	3.03778(3)	5.80291(5)
5	215.45645(44)	12.21613(27)	3.03869(6)	5.80417(11)
6	215.64534(54)	12.21530(280)	3.0384(10)	5.81010(15)

Tabelle 3: Ergebnisse der Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten von β -Ga₂O₃-Proben, die bei 600°C für eine Reaktionszeit t ammonolytisch wurden. Die verfeinerte Zellparameter beziehen sich auf die β -Ga₂O₃-Phase. VEZ: Zellvolumen, *N.a.: Nicht auswertbar

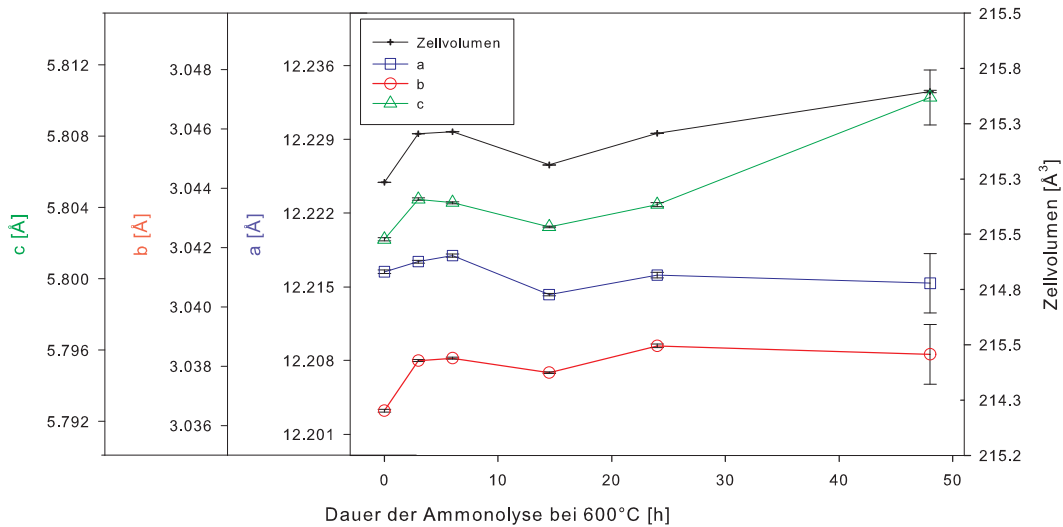


Abbildung 28: Gitterparameteränderungen während der Ammonolyse gemäß Verfeinerungen von Röntgendiffraktogrammen. Das Zellvolumen ist schwarz, die Gitterparameter a , b und c jeweils blau, rot und grün dargestellt.

Probe	t [h]	x Ga1	x Ga2	x O1	x O2	x O3
1	0	0.0897(4)	0.1588(3)	0.1618(14)	0.1733(15)	-0.0037(13)
2	3	0.0901(3)	0.1587(3)	0.1631(12)	0.1734(11)	-0.0037(11)
3	6	0.0905(4)	0.1588(3)	0.1649(13)	0.1735(13)	-0.0037(12)
4	14.5	0.0904(3)	0.1587(3)	0.1643(12)	0.1733(12)	-0.0030(11)
5	24	0.0897(7)	0.1587(5)	0.1637(25)	0.1734(23)	-0.0013(22)
Probe	t [h]	z Ga1	z Ga2	z O1	z O2	z O3
1	0	0.7931(10)	0.3145(08)	0.1106(39)	0.5761(46)	0.2582(26)
2	3	0.7939(08)	0.3139(07)	0.1125(34)	0.5738(40)	0.2560(22)
3	6	0.7941(09)	0.3143(07)	0.1150(38)	0.5755(43)	0.2564(24)
4	14.5	0.7938(08)	0.3143(07)	0.1119(35)	0.5754(40)	0.2565(22)
5	24	0.7948(16)	0.3137(13)	0.1006(76)	0.5690(81)	0.2607(44)

Tabelle 4: Ergebnisse der Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten von β - Ga_2O_3 -Proben, die bei 600°C für eine Reaktionszeit t ammonolytisch wurden. Die verfeinerte Atomkoordinaten beziehen sich auf die β - Ga_2O_3 -Phase. Die y -Koordinaten sind durch die Symmetrievorschriften festgelegt und werden nicht mit verfeinert.

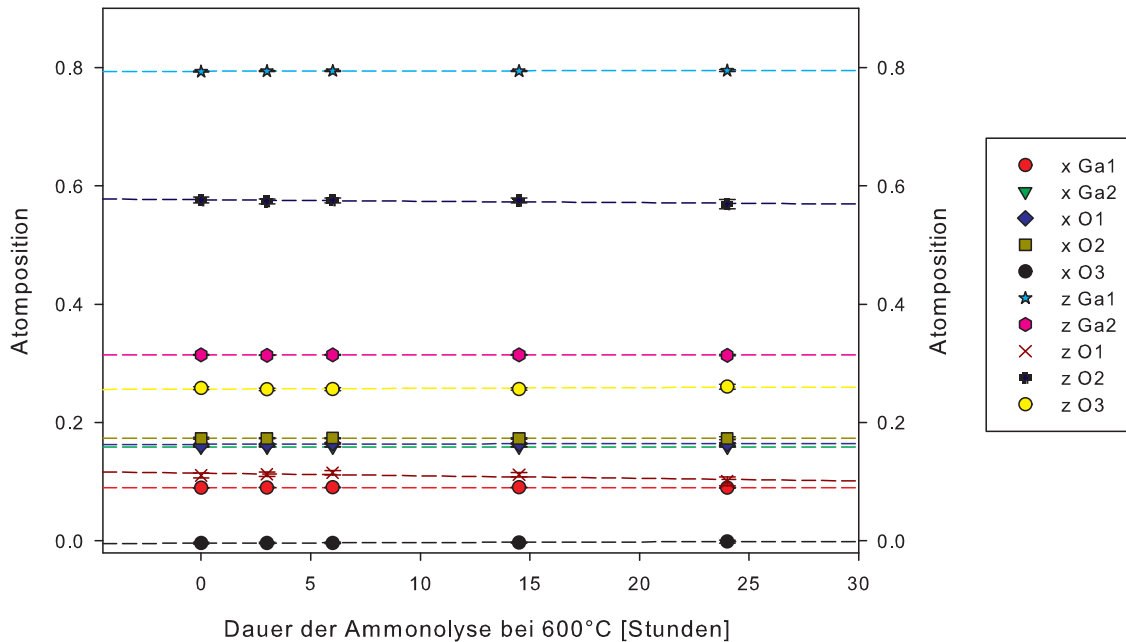


Abbildung 29: Verlauf der verfeinerten Atomkoordinaten mit zunehmender Ammonolysezeit anhand von Röntgendaten.

Aus den dargestellten Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Verfeinerungen mathematischen und optischen Qualitätskriterien standhalten. Anhand dieser Daten

lässt sich kein Trend zu einer Gitteraufweitung oder Kontraktion feststellen. Die Werte für Probe 6 sind aus den oben genannten Gründen als Ausreißer zu betrachten.

Die verfeinerten Atomkoordinaten weisen nur geringe Veränderungen im Verlaufe der Ammonolyse auf. Die größten Abweichungen werden für die z-Koordinaten von Anionenpositionen O1 und O2 erhalten. Umgerechnet betragen diese 4.06, bzw. 5.80 pm und liegen im Rahmen einer Standardabweichung. Diese Längen entsprechen nur ca. 8.5 % der Abmessung eines einzelnen Ga^{3+} -Ions und können somit als nicht signifikant betrachtet werden. Es ist demnach kein Trend zu einer strukturellen Veränderung im β - Ga_2O_3 -Gitter zu verzeichnen.

Unterstützt werden soll diese Aussage durch die Betrachtung der Anionenbesetzungszahlen. Diese können gemäß oben aufgeführter Betrachtungen Hinweise auf eine Sauerstoff-Unterstöchiometrie liefern. Allerdings ist zu bemerken, dass die Verfeinerung von Besetzungszahlen anhand von Röntgenbeugungsdaten in der Regel nicht durchgeführt wird, da die Freigabe dieser Parameter zu Instabilitäten führen kann. Dies zeigt sich auch bei der Analyse der vorliegenden Daten, die in Tabelle 5, bzw. Abbildung 30 dargestellt sind.

Probe	t [h]	Occ. O1	Occ. O2	Occ. O3
1	0	0.54(2)	0.50(1)	0.51(2)
2	3	0.48(1)	0.48(1)	0.49(1)
3	6	0.52(2)	0.50(1)	0.51(2)
4	14.5	0.53(1)	0.51(1)	0.50(2)
5	24	0.49(3)	0.50(2)	0.47(3)

Tabelle 5: Ergebnisse der Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten von β - Ga_2O_3 -Proben, die bei 600°C für eine Reaktionszeit t ammonolysiert wurden. Die Besetzungszahlen der Anionenlagen beziehen sich auf die β - Ga_2O_3 -Phase und stammen aus einer separaten Verfeinerungsreihe. Occ - Occupancy, Besetzungszahl ($0.5 \equiv 100\%$)

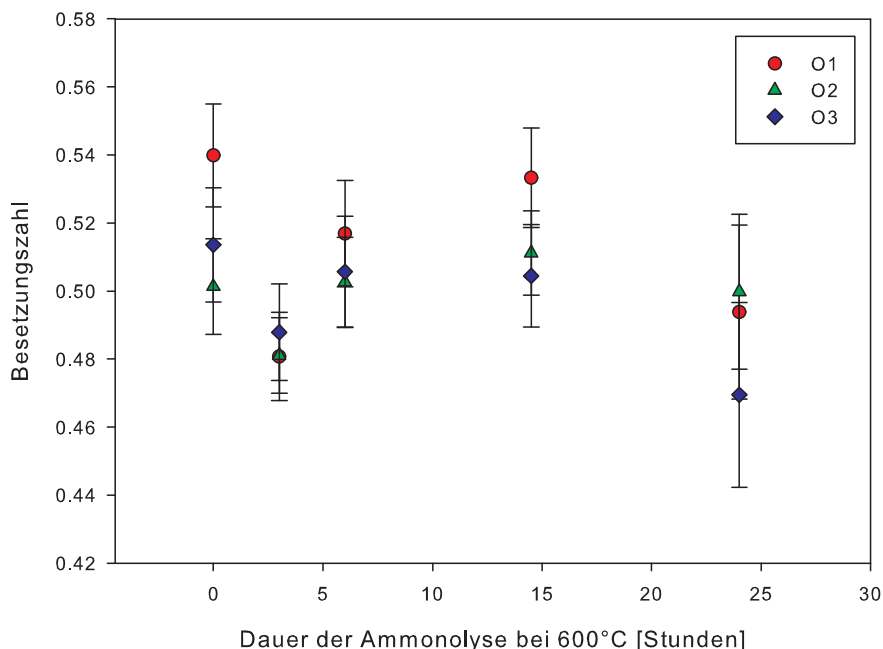


Abbildung 30: Verlauf der verfeinerten Anionenbesetzungszahlen mit zunehmender Ammonolysezeit anhand von Röntgendaten. Die 3 verschiedenen Anionenpositionen sind mit O1, O2 und O3 (rot, grün und blau) bezeichnet. Die Werte schwanken im Rahmen der ermittelten Standardabweichungen um die theoretische volle Besetzungszahl von 0.5.

Da die Verfeinerung von Besetzungszahlen anhand von Röntgenpulverdaten zu instabilen Fits führen kann, wurden diese Daten separat bestimmt, um die Aussagekraft der anderen Parameter nicht zu beeinträchtigen. Die Anionenbesetzungszahlen besitzen vergleichsweise große Standardabweichungen und bereits die Referenzprobe weist deutliche Abweichungen von der theoretischen vollen Besetzung auf. Auch für diese Daten ist kein signifikanter Trend zu erkennen, wobei die oben aufgeführte Nachweisgrenze für die Bestimmung einer Sauerstoffunterstöchiometrie anhand von Besetzungszahlen aus Verfeinerungen von Röntgendiffraktogrammen auf einen Wert von ca. 8-10 % pro Atomlage angepasst werden muss.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Rahmen der Nachweisgrenzen keiner der beobachteten Datensätze Rückschlüsse auf einen Einbau von Stickstoff in die Struktur zulässt. Eine signifikante Löslichkeit von mehr als 2-3 at. % N im β -Ga₂O₃-Gitter kann daher bei den gewählten Bedingungen ausgeschlossen werden.

6.1.2.4 Ergebnisse der Verfeinerungen von Neutronen-Pulverdiffraktogrammen

Ziel dieser Reihe von Verfeinerungen war es, Stickstoff auf Anionenpositionen im Oxid-Gitter und einen Effekt der Substitution auf die Zellparameter und Atomkoordinaten nachzuweisen. Da in den Neutronenbeugungsbildern wie oben besprochen keine zusätzlichen Reflexe auftreten und das relative Intensitätsprofil der Oxid-Phase nicht merklich von dem Referenzmuster abweicht, kann ein Einbau von signifikanten Mengen Stickstoffs auf Zwischengitterplätze ausgeschlossen werden. Außerdem traten im Verlauf der Verfeinerungen keinerlei merkliche Veränderungen der Positionen von Atomlagen auf und die Bindungslängen, -winkel und -valenzen blieben im Rahmen einer Standardabweichung bei den Referenzwerten. Die aus den Verfeinerungen erhaltenen Phasenanteile von Galliumnitrid wurden mit Heißgas-Extraktionsdaten [100] derselben Pulverproben verglichen, die Massenanteile von Stickstoff in der Probe lieferten.

Aufgrund der verbesserten Auflösung der Neutronendiffraktogramme im Vergleich zu den Röntgendaten und des guten Signal/Hintergrund Verhältnisses verliefen die Verfeinerungen sehr stabil. Erst beim Auftreten großer Galliumnitrid Phasenanteile machten sich die oben ausgeführte Mikrostruktureffekte bemerkbar, was zu höheren R_{wp} -Werten und Standardabweichungen führte.

Eine Beispielverfeinerung ist in Abbildung 31 dargestellt. Die Ergebnisse der Verfeinerungen in Hinblick auf die effektiven Anionenbesetzungszahlen, die Gitterparameter der β -Ga₂O₃ Phase und ein Vergleich der quantitativen Phasenanalyse mit Heißgas-Extraktionsdaten sind in den Tabellen 6 bis 9. Dargestellt. In Abbildung 32 ist der Verlauf der verfeinerten Zellparameter mit der Reaktionszeit aufgetragen.

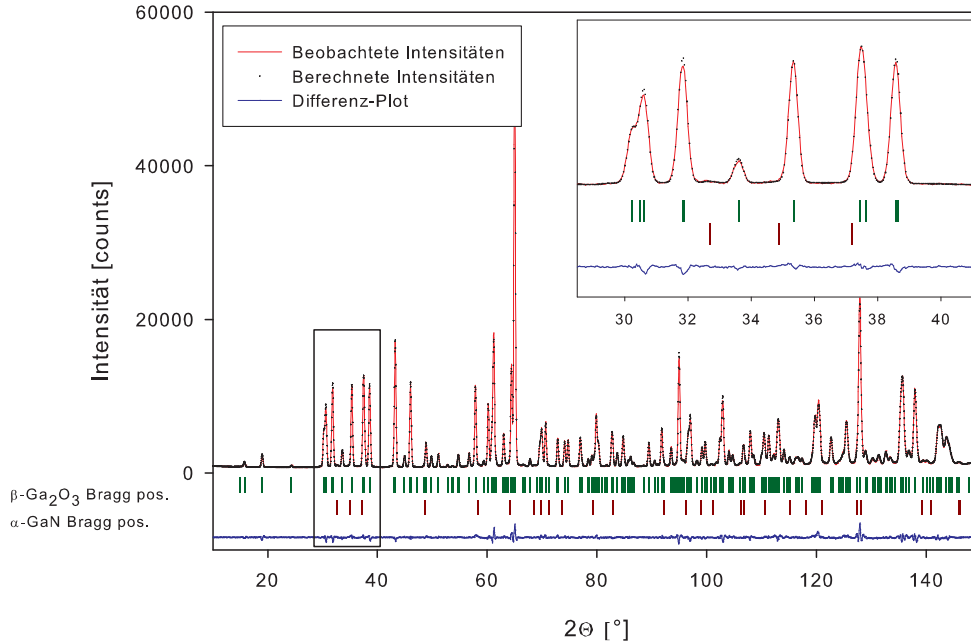


Abbildung 31: Beispielverfeinerung des Neutronen-Diffraktogramms einer bei 780°C für 30 Minuten ammonolytierten Probe mit vergrößertem Ausschnitt des Bereiches zwischen 28° und 40° . Die gemessenen Daten sind in rot, die berechneten Intensitäten in schwarz dargestellt. In blau darunter ist die Differenz zwischen beiden Datensätzen aufgetragen. Die Bragg-Positionen der Galliumoxid-, bzw. der Galliumnitridphase sind jeweils in grün, bzw. rot markiert.

Probe	t [min]	Occ. O1	Occ. O2	Occ. O3
1	0	0.504(4)	0.503(3)	0.507(5)
2	5	0.505(4)	0.504(3)	0.507(4)
3	15	0.506(4)	0.502(3)	0.507(4)
4	30	0.506(4)	0.502(4)	0.507(4)
5	120	0.505(5)	0.498(5)	0.504(5)

Tabelle 6: Ergebnisse der Verfeinerung von Neutronenbeugungsdaten von β -Ga₂O₃-Proben, die bei 780°C für eine Reaktionszeit t ammonolytiert wurden. Occ.X bezeichnet die effektiven Besetzungszahlen von Anionenlagen der β -Ga₂O₃-Phase.

Die verfeinerten effektiven Besetzungszahlen für die Anionenlagen der β -Ga₂O₃-Phase liegen im Rahmen von ungefähr einer Standardabweichung bei dem Wert 0.5, was einer vollen Besetzung der Lage durch Sauerstoff entspricht. Eine signifikante Menge an Stickstoff im Anionen-Untergitter, präferentiell positioniert oder

statistisch verteilt, kann daher im Rahmen der Messgenauigkeit von wenigen at % (siehe Kapitel 6.1.2.2) ausgeschlossen werden.

Probe	t [min]	Rwp	Chi ²	VEZ [\AA^3]	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]
1	0	6.68	4.7	215.43749(53)	12.21620(10)	3.03839(2)	5.80419(2)
2	5	6.72	2.92	215.43958(22)	12.21656(12)	3.03833(2)	5.80419(5)
3	15	5.89	3.53	215.44498(90)	12.21629(09)	3.03840(2)	5.80433(5)
4	30	6.33	4.53	215.43644(53)	12.21620(10)	3.03837(3)	5.80420(5)
5	120	7.86	13.04	215.43124(70)	12.21561(15)	3.03848(3)	5.80413(6)

Tabelle 7: Ergebnisse der Verfeinerung von Neutronenbeugungsdaten von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Proben, die bei 780°C für eine Reaktionszeit t ammonolytisch wurden, im Hinblick auf die Zellparameter der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phase. VEZ: Zellvolumen

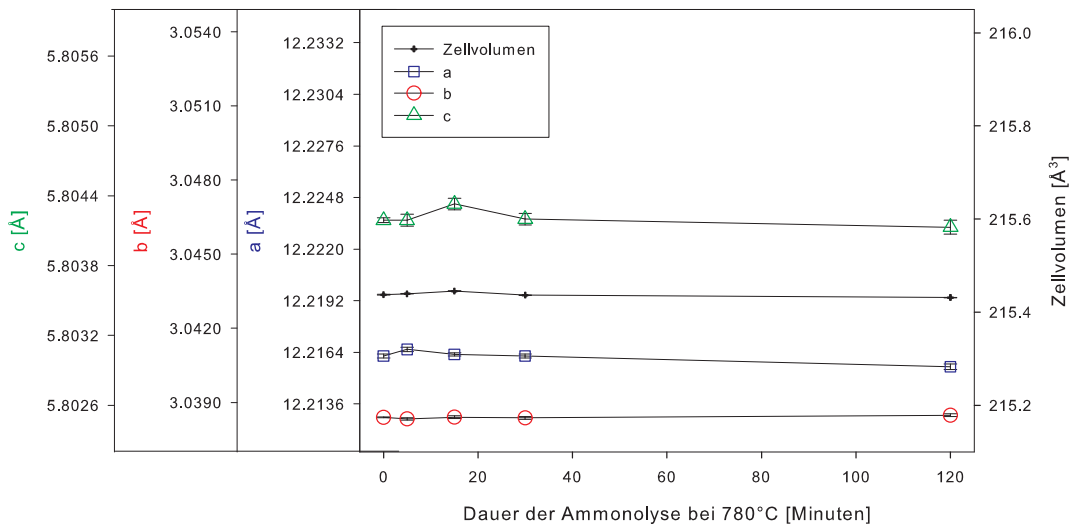


Abbildung 32: Gitterparameteränderungen während der Ammonolyse gemäß Verfeinerungen von Neutronen-Diffraktogrammen. Das Zellvolumen ist schwarz, die Gitterparameter a , b und c jeweils blau, rot und grün dargestellt.

Anhand Tabelle 7 und Abbildung 32 wird deutlich, dass sich bei guter Qualität der Verfeinerungen und sehr stabilen Gitterparametern keinerlei Abhängigkeit der Zellparameter von der Ammonolysezeit nachweisen lässt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Röntgenbeugungs-Daten (vgl. Kap. 6.1.2.3). Daher kann die Existenz signifikanter Mengen an strukturellen Änderungen (Fremdatome, Fehlstellen, Frenkel-Defekte) innerhalb der monoklinen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phase für die gewählten Bedingungen ausgeschlossen werden. Die Atomkoordinaten für alle

besetzten Positionen im Kristall verbleiben im Rahmen einer Standardabweichungen bei den Werten der Referenzprobe (siehe Tabelle 8, Abbildung 33). Dies bedeutet auch, dass keine signifikante Menge an eingebautem Stickstoff durch die strukturelle Kompensation mit Sauerstoffleerstellen maskiert sein kann (vgl. Kapitel 6.1.2.1 b). Diese würde zu einer Veränderung entweder der Gitterparameter oder, durch lokale strukturelle Kompensation, der Atomkoordinaten führen.

Probe	t [min]	x Ga1	x Ga2	x O1	x O2	x O3
1	0	0.09050(18)	0.15850(18)	0.16450(25)	0.17300(23)	-0.00362(23)
2	5	0.09051(19)	0.15848(19)	0.16463(26)	0.17316(24)	-0.00350(24)
3	15	0.09058(16)	0.15843(17)	0.16436(23)	0.17315(21)	-0.00387(21)
4	30	0.09049(18)	0.15851(18)	0.16442(24)	0.17306(22)	-0.00354(22)
5	120	0.09025(24)	0.15851(24)	0.16449(33)	0.17308(30)	-0.00353(31)
Probe	t [min]	z Ga1	z Ga2	z O1	z O2	z O3
1	0	0.79470(47)	0.31250(41)	0.10880(53)	0.56384(55)	0.25626(50)
2	5	0.79466(49)	0.31282(42)	0.10872(56)	0.56291(56)	0.25663(50)
3	15	0.79492(42)	0.31294(37)	0.10914(48)	0.56342(49)	0.25635(45)
4	30	0.79450(45)	0.31310(40)	0.10874(51)	0.56326(52)	0.25633(48)
5	120	0.79450(62)	0.31317(55)	0.10953(68)	0.56401(71)	0.25598(67)

Tabelle 8: Ergebnisse der Verfeinerung von Neutronenbeugungsdaten von β - Ga_2O_3 --Proben, die bei 780°C für eine Reaktionszeit t ammonolysiert wurden. Die verfeinerte Atomkoordinaten beziehen sich auf die β - Ga_2O_3 -Phase. Die y -Koordinaten sind durch die Symmetrievorschriften festgelegt und werden nicht mit verfeinert.

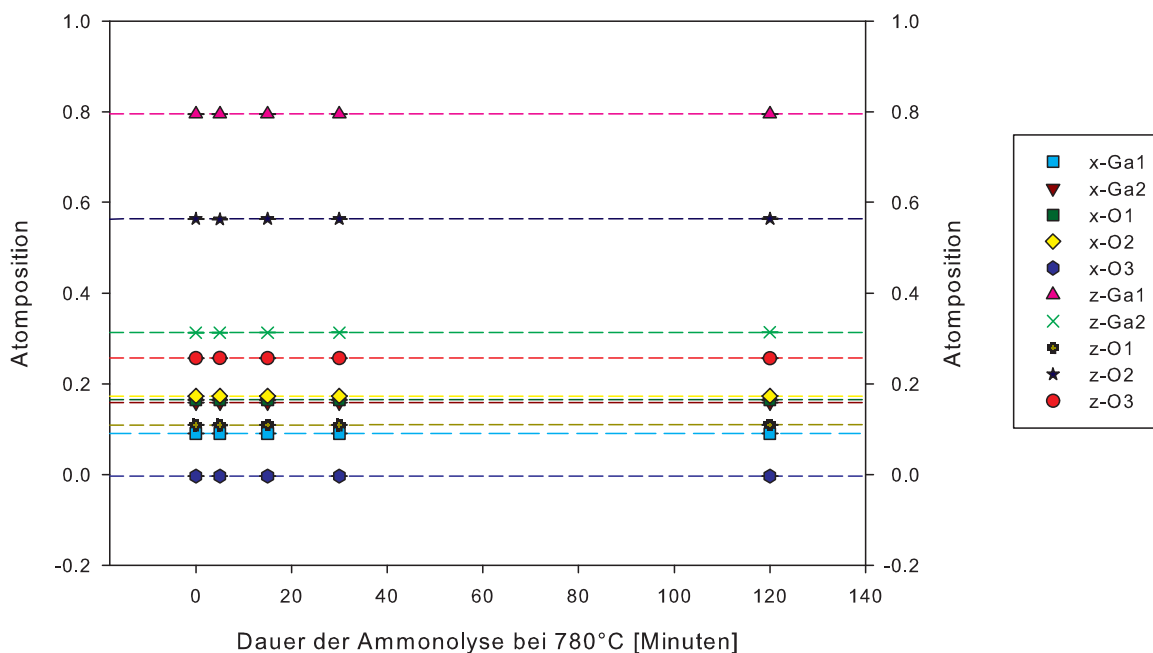


Abbildung 33: Verlauf der verfeinerten Atomkoordinaten mit zunehmender Ammonolysezeit anhand von Neutronendaten.

Die verfeinerten Atomkoordinaten stellen besonders stabile Parameter dar. Die erhaltenen Abweichungen von den Koordinaten der Referenzprobe (Probe 1) liegen im Bereich von wenigen Zehntel-Pikometern und im Rahmen einer Standardabweichung. In Übereinstimmung mit den Röntgendaten kann daher geschlossen werden, dass während der Ammonolyse von β -Ga₂O₃ keine strukturelle Änderung innerhalb der Zelle auftritt. Außerdem wurden für alle Verfeinerung ähnliche Profilparameter für die Oxid-Phase erhalten. Eine Anwesenheit von Stickstoff im Oxid-Gitter oder eine signifikante Sauerstoffunterstöchiometrie können anhand dieser Daten für die gewählten Bedingungen ausgeschlossen werden.

Probe	t [min]	Mol % GaN *	Gewichts-% N *	Gewichts-% N **
1	0	N.a.	N.a.	N.a.
2	5	N.a.	N.a.	N.a.
3	15	N.a.	N.a.	0.070(7)
4	30	8.59(0.68)	0.67(5)	0.50(5)
5	120	22.72(2.30)	1.94(19)	1.50(3)

Tabelle 9: Ergebnisse der Verfeinerung von Neutronenbeugungsdaten von β -Ga₂O₃-Proben, die bei 780°C für eine Reaktionszeit t ammonolysiert wurden, im Hinblick auf die quantitative Phasenzusammensetzung. *- erhalten aus der Reitveld-Verfeinerung, **- erhalten aus der Heißgas-Extraktion. N.a.: Nicht auswertbar

Bei Tabelle 9 ist zu beachten, dass die erhaltenen Massenanteile von Stickstoff sich auf die gesamte Probe beziehen, wo hingegen die errechneten Massenanteile aus der Rietveld-Verfeinerung ausschließlich aus der Galliumnitrid-Phase stammen. Aus den Daten wird deutlich, dass die ermittelten Massenanteile relativ nah beieinander liegen. Dies deutet darauf hin, dass der gesamte Stickstoff in der Probe in der Galliumnitrid-Phase vorliegt.

Zusammengefasst können über die Auswertung der *ex situ* Beugungsdaten von ammonolysierten β -Ga₂O₃-Proben keinerlei Hinweise auf das Vorliegen von signifikanten Mengen an Stickstoff im Kristallgitter für alle besprochenen Fälle gefunden werden. Über den gesamten Reaktionsverlauf weist das Beugungsbild der Oxid-Phase durchgehend das Muster der β -Ga₂O₃-Referenzprobe auf, sowohl was die Zellparameter als auch die Atompositionen und die Lagebesetzung und alle davon abgeleiteten Parameter betrifft. Es wird angenommen, dass die Reaktion von β -Ga₂O₃ zu α -GaN nicht über kristalline Galliumoxinitrid-Intermediate verläuft und, dass die Löslichkeit von Stickstoff im β -Ga₂O₃-Gitter unterhalb der Nachweisgrenzen für die Beugungsanalytik liegt.

Die in Kapitel 6.1 vorgestellten Ergebnisse sind Gegenstand einer kürzlich eingereichten Veröffentlichung [101].

6.2 LaGaO₃-Dünnschichten

Die Zielsetzung in diesem Teil der Arbeit soll die Analyse struktureller, morphologischer und elektrochemischer Eigenschaften der unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Filme sein. Dabei soll im Besonderen der Einfluss der Präsenz von Stickstoff-Spezies während der Abscheidung auf die genannten Eigenschaften untersucht werden. Zur Bestimmung struktureller und morphologischer Aspekte werden die Schichten mittels (GI-)XRD und Interferenzmikroskopie analysiert. Die Quantifizierung von elementarem Stickstoff erfolgt mittels der Elektronenstrahl-Mikrosonden (**E**lectron **P**robe **M**icro **A**nalysis). Die Auswirkung der Ablations-Parameter auf die Defektchemie des Systems soll anhand von Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden.

6.2.1 Struktur und Morphologie

Die in Gegenwart von Stickstoff auf unbeheizten Al₂O₃-Einkristall Substraten abgeschiedenen Schichten waren transparent und braun gefärbt. Dabei spielte es in dieser Hinsicht keine Rolle, ob die Stickstoff-Atomquelle eingesetzt wurde. Für eine Abscheidung unter Sauerstoff wurden farblose, transparente Filme erzeugt. Das legt die Vermutung nahe, dass die Farbigkeit der Schichten auf den Einfluss von Stickstoff zurückgeführt werden kann. Die Oberflächenrauigkeit der Filme wurde mittels Interferenzmikroskopie zu ca. $\pm 5nm$ bestimmt und war unabhängig von der Gaszusammensetzung während der Abscheidung. Es wurden bei keiner beobachteten Probe Löcher oder Risse beobachtet. Die Schichtdicke konnte mit Rasterelektronenmikroskopie an einer senkrechten Schnittkante auf ca. $2.5\mu m$ pro 100.000 Laser-Pulse bestimmt werden (siehe Abbildung 34).

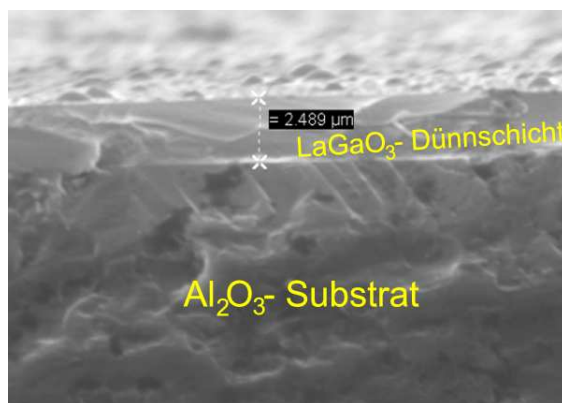


Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme eines senkrechten Schnittes durch eine as prepared LaGaO₃-Dünnschicht zur Bestimmung der Schichtdicke. Die augenscheinliche Rauigkeit der Oberfläche ist durch Effekte bei der Erstellung des Längsschnittes begründet.

Anhand von XRD-Daten wurde beobachtet, dass die *as prepared*-Proben Röntgenamorph anfallen. Das bedeutet, dass, falls bereits LaGaO_3 -Kristallite im Material vorliegen, diese Kristallitengrößen von wenigen Nanometern aufweisen müssen, was aus der Reflexhalbwertsbreite hervorgeht. In einem Kristallisationsexperiment wurden Dünnschichten für eine gewisse Zeit an Luft erhitzt und nach dem anschließenden Abkühlen mittels XRD untersucht. Es konnte unterhalb von Temperaturen von ca. 600°C über Zeiträume von 48 Stunden keine Kristallisation bemerkt werden. Bei Temperaturen von mehr als 600°C und Zeiten von 48 Stunden kristallisierte die orthorhombische LaGaO_3 -Phase (Raumgruppe Pbnm), welche die unter diesen Bedingungen thermodynamisch stabile Modifikation darstellt (vgl. Kapitel 2.1.4). Die unterschiedlichen Beugungsbilder einer *as prepared* Dünnschicht und einer analog hergestellten Probe, die für ca. einen Tag Temperaturen von ca. 700°C ausgesetzt war, werden in Abbildung 35 verglichen.

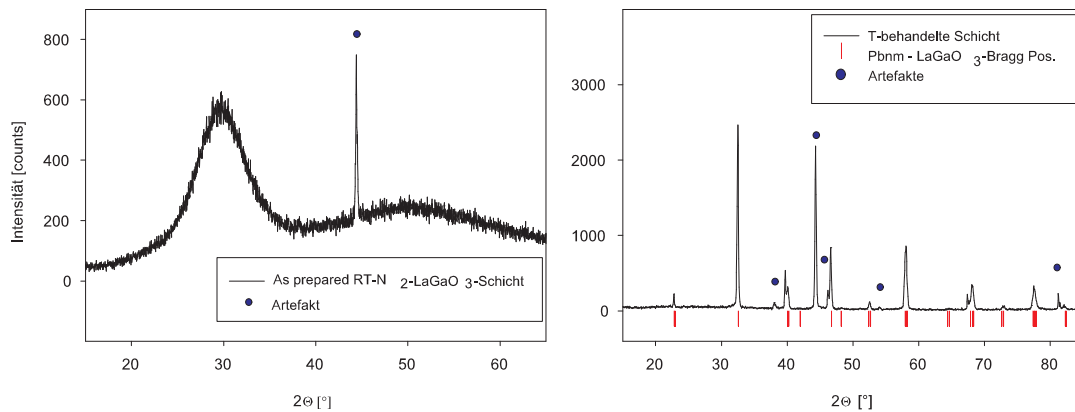


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramme einer *as prepared* LaGaO_3 -Dünnschicht (links) und einer analogen Probe, die bei Temperaturen von ca. 700°C für einen Tag auskristallisiert ist (rechts). Beide Proben wurden auf unbeheiztem Substrat unter 50 mT Stickstoff Atmosphäre abgeschieden. Die in blau markierten Messartefakte ergeben sich durch Interferenzphänomene mit dem Substrat.

Der stark verbreiterte Peak der *as prepared* Probe bei ca. 30° (Abbildung 35, links) ist ein Kennzeichen von amorphen Systemen. Es ist prinzipiell möglich anhand dieser Beugungsdaten eine radiale Verteilungsfunktion zu erstellen und somit Informationen bezüglich der nächsten Nachbarn und der Koordination zu gewinnen. Das Verfahren beinhaltet eine Korrektur der Rohdaten um verschiedene Beiträge wie Hintergrund, Polarisation und Compton-Streuung [102]. Aus den normierten Rohdaten ist es möglich eine Interferenz-Funktion des Strukturfaktors zu errechnen und durch anschließende Fourier-Transformation die radiale Verteilungsfunktion zu erhalten. Das Verfahren wurde unter anderem von Kruh [103]

am Beispiel von flüssigen Phasen ausgearbeitet. Auf eine detaillierte Auswertung der Beugungsdaten amorpher Dünnschichten nach dem genannten Verfahren wird an dieser Stelle verzichtet, da dies über die Zielsetzung dieser Arbeit hinausgeht.

Während der Temperaturbehandlung der Dünnschichtproben traten Schäden in Form von Löchern oder Rissen an den Dünnschichten auf. Diese konnten durch die Wahl einer Heiz- und Abkühlrampe von 2-3 K/min weitgehend vermieden werden. Die Färbung der Stickstoff-behandelten Filme geht bereits bei Temperaturen von 300°C an Luft und Zeiten von wenigen Stunden verloren. Dieser Farbwechsel ist nicht notwendigerweise auf den Verlust von Stickstoff zurückzuführen, da eine Temperatur-behandelte farblose Probe gemäß EPMA-Analyse (vgl. Tabelle 14, Kapitel 6.2.3) noch signifikante Mengen von Stickstoff aufwies. Des Weiteren wurde eine LaGaO_x -Schicht bei analogen Bedingungen unter Argon abgeschieden. Diese Schicht zeigte eine schwarze Färbung. Es wird daher vermutet, daß die Färbung der Schichten auf elektronische Effekte, hervorgerufen durch die stark reduzierenden Bedingungen bei der Abscheidung hervorgerufen wird. Des Weiteren zeigten sich keine Unterschiede in den Beugungsbildern von Filmen mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung während der Abscheidung.

Bei der Abscheidung der LaGaO_3 -Dünnschichten zeigte sich, dass die Beschaffenheit des erhaltenen Produktes unter anderem von der Temperatur des Substrates bei der Abscheidung beeinflusst wurde. In einer Reihe von Abscheidungen mit jeweils unterschiedlicher Substrattemperatur wurde festgestellt, dass die höchste Substrattemperatur, bis zu der eine Abscheidung erfolgen kann, bei 700°C liegt. Unabhängig von der Anwesenheit von Stickstoff bei der Abscheidung waren alle auf diese Weise hergestellten Proben transparent und farblos. Die Oberflächenrauigkeit wurde wie oben bestimmt und lag mit ca. $\pm 20 \text{ nm}$ deutlich über dem Wert für die Raumtemperatur-Proben. Alle anderen untersuchten Aspekte ließen keine Unterschiede zu den Raumtemperatur-Schichten erkennen. Im Besonderen sei bemerkt, dass auch diese *as prepared* Dünnschichten Röntgen-amorph sind, obwohl die größere Oberflächenrauigkeit auf eine beginnende Kristallisation schließen lässt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass auch bei Temperaturen von 700°C die Kristallisation der orthorhombischen LaGaO_3 -Phase mehrere Tage dauert, wohingegen eine Abscheidung nach etwa 3 Stunden beendet ist und das Substrat sofort abgekühlt wird. Die entstehende Kristallite sind nach dieser Zeit noch zu klein, um im Beugungsbild in Erscheinung zu treten. In einem Rekristallisationsexperiment wurde eine bei 700°C Substrattemperatur in 70 mbar Stickstoff-Atmosphäre hergestellte Probe für verschiedene Zeitschritte auf 700°C an Luft erhitzt. Die erhaltenen Diffraktogramme zeigen die strukturelle Evolution der orthorhombischen Pbnm-Phase und sind in Abbildung 36 zusammengefasst dargestellt.

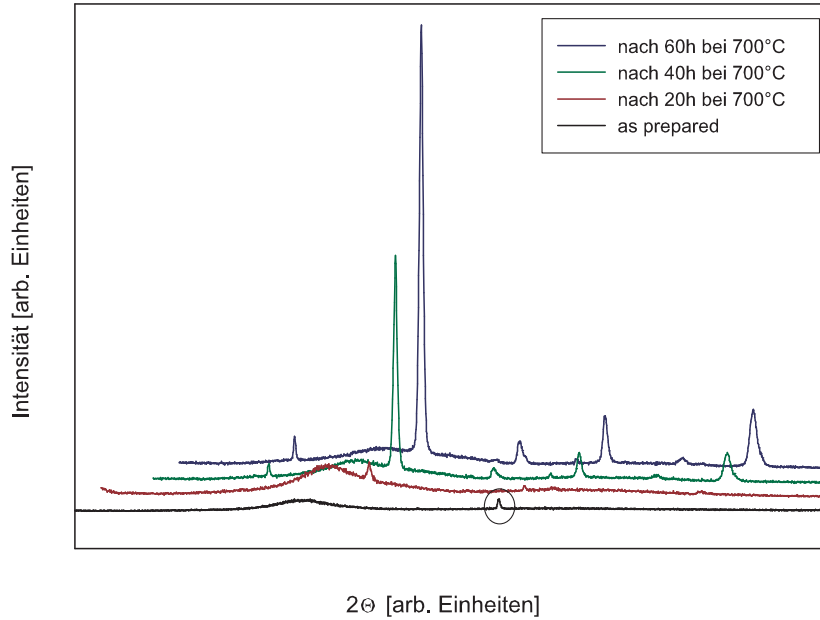


Abbildung 36: Röntgendiffraktogramme einer *as prepared* LaGaO_3 -Dünnschicht die für je 20 Stunden bei Temperaturen von 700°C ausgelagert wurde. Die Daten der *as prepared* Probe sind in schwarz, die der ausgelagerten Proben in aufsteigender Reihenfolge jeweils rot, grün und blau dargestellt unter Verwendung von x - und y -Offset. Alle Reflexe mit Ausnahme des hervorgehobenen Messartefaktes bei ca. 45° und des amorphen Peaks bei ca. 30° können der orthorhombischen Pbnm LaGaO_3 -Phase zugeordnet werden.

6.2.2 EIS-Experimente

Die wie oben beschrieben hergestellten LaGaO_3 -Dünnschichten wurden in 2-Punkt Anordnung kontaktiert mit dem Ziel den Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur und Atmosphärenzusammensetzung anhand von Impedanzspektren zu bestimmen. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 550°C konnten keine auswertbaren Spektren gemessen werden. Oberhalb dieser Temperatur ließ sich in Nyquist-Auftragung je ein Halbkreis erkennen. Die vorliegenden Widerstände lagen bei Temperaturen zwischen 550°C und 700°C aufgrund der gewählten Messgeometrie im Bereich von 10-100 $\text{M}\Omega$ und damit nahe dem Ende des Messbereiches der Impedanz-Brücke. Aufgrund dessen wird für diese Messungen besonders im Imaginärteil der Probe ein starkes Rauschen aufgezeichnet, was die Qualität der Kurvenanpassung an die Spektren beeinträchtigt. Daher wird eine abweichende Auswertmethode durchgeführt, indem aus dem konstanten, linearen Teil des Realteils bei niedrigen Frequenzen im Bode-Plot ein geeigneter Satz von Punkten ausgewählt wird. Aus dem Mittelwert dieser Messpunkte wird der Widerstand erhalten und mit den Abmessungen der Probe von 0.9 cm Länge und einer Fläche von $2\ \mu\text{m} \cdot 0.9\text{ cm}$ konnte daraus die Leitfähigkeit errechnet werden. Der Fehler für die Ermittlung des Widerstandes wurde aus der Standardabweichung bestimmt. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist das Vorliegen eines linearen Verlaufes des Realteils bei niedrigen Frequenzen und eines signifikanten Unterschiedes der Beträge von Real- und Imaginärteil. Um die Methode zu validieren, wurden anhand einiger Spektren mit geringem Messrauschanteil beide Methoden angewendet und die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen. Es zeigten sich nur minimale Unterschiede zwischen den Ergebnissen, was im Folgenden anhand eines Beispiels demonstriert werden soll (siehe Abbildung 37, Tabelle 10).

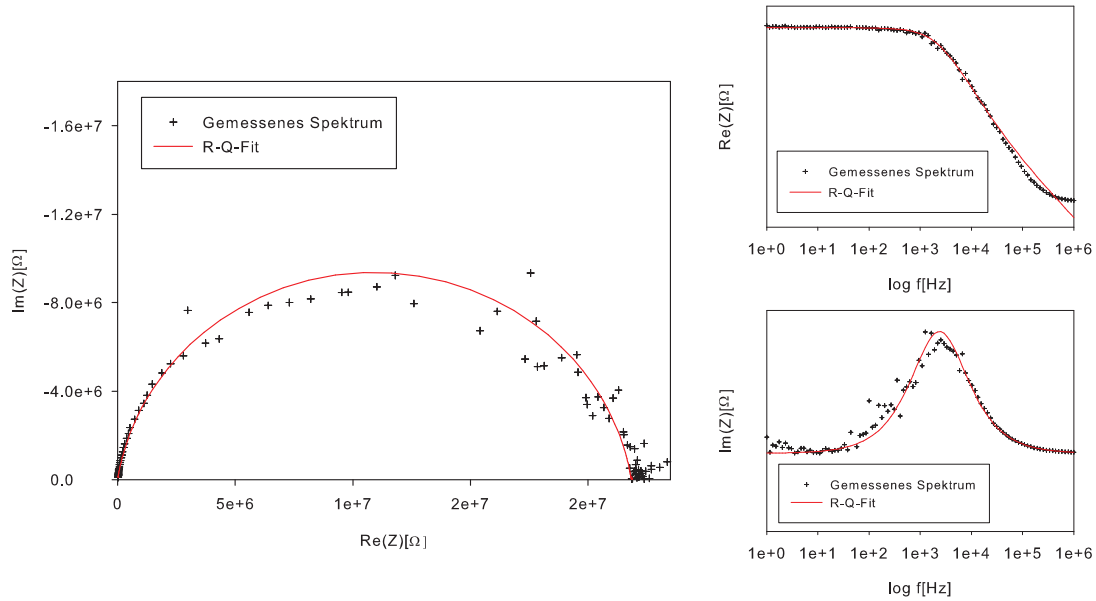


Abbildung 37: Beispiel Fit (RQ) an ein bei 727°C in N_2 gemessenes Spektrum einer LaGaO_3 -Dünnschicht, die auf unbeheiztem Substrat in 70 mbar N_2 abgeschieden wurde. Die Messdaten (schwarz) und dazugehörige Kurvenanpassung gemäß eines RQ-Gliedes (rot) sind jeweils in Nyquist-Auftragung (links), sowie Bode-Auftragung (rechts) dargestellt.

Verfahren	Ermittelter Widerstand [Ω]
RQ-Fit	2.18E+07
Realteil-Linearisierung	2.23E+07

Tabelle 10: Vergleich der ermittelten Probenwiderstände anhand des oben gezeigten, bei 727°C in N_2 gemessenen Impedanzspektrums einer LaGaO_3 -Dünnschicht die auf unbeheiztem Substrat in 70 mbar N_2 abgeschieden wurde.

Die aus den verschiedenen RQ-Fits erhaltenen Kapazitäten liegen stets im Bereich einiger Piko-Farad (pF), was eine charakteristische Größenordnung für Bulk-Kapazitäten darstellt. Die dazugehörigen Exponenten n liegen zwischen 0.8 und 0.9. Das bedeutet, dass die für Q erhaltenen Werte deutlich kapazitiven Charakter besitzen. Die entsprechenden Widerstände liegen viele Größenordnungen unter den Werten, die man für das Korninnere des Al_2O_3 -Substrates in dieser Geometrie erwartet. Aus den genannten Gründen werden die gemessenen Halbkreise mit dem abgeschiedenen Lanthangallat assoziiert und aus den ermittelten Widerständen kann auf die Probenleitfähigkeit geschlossen werden.

6.2.2.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Die temperaturabhängigen Impedanzmessungen erfolgten zunächst unter 5.0 Stickstoffatmosphäre, da vermutet wurde, dass der in der Probe befindliche Stickstoff bei erhöhter Temperatur aus der Probe ausgebaut und durch Sauerstoff ersetzt wird. Wurden bei den Messungen Temperaturen von über 700°C erreicht zeigte sich nach unterschiedlichen Zeiten ein deutlicher Verlust der elektrischen Leitfähigkeit. Außerdem geht die Kristallisation der Schichten, wie oben beschrieben, mit einer Verringerung der Oberflächenqualität (z.B. durch Rissbildung) einher, was einen unbekanntem Einfluss auf den Geometriefaktor der Probe hat. Daher werden nur Daten von Proben ausgewertet, bei denen keine Abweichung vom linearen Verhalten in der Auftragung $\log(\sigma)$ gegen $\frac{1}{T}$ erkennbar war. Eine Übersicht über die erhaltenen Leitfähigkeiten von verschiedenen Lanthangallat-Dünnschichten im Vergleich mit der polykristallinen Referenz und der Substratleitfähigkeit ist in Abbildung 38 gezeigt. Die Ablationsbedingungen für die vermessenen Filme finden sich in Tabelle 11.

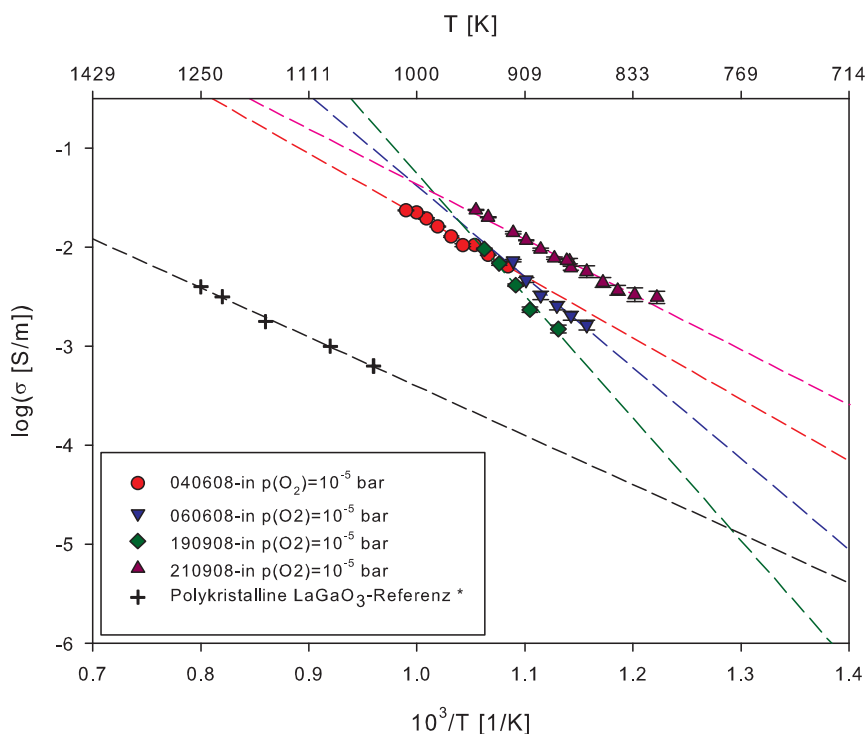


Abbildung 38: Anhand von Impedanzspektren ermittelte Leitfähigkeiten verschiedener LaGaO_3 -Dünnschichten als Funktion der Temperatur in 5.0 N_2 -Atmosphäre. Der Restsauerstoff wird auf $p(\text{O}_2)=10^{-5}$ bar geschätzt. Zum Vergleich sind die von Ishihara et al. in einer Atmosphäre von $p(\text{O}_2)=10^{-5}$ bar bestimmten Leitfähigkeiten (Kreuze) aufgetragen *[60].

Probenbezeichnung	Substrattemperatur *	Atmosphäre	N ₂ -Atomquelle
040608	RT	N ₂	–
060608	RT	N ₂	✓
190908	RT	N ₂	✓
210908	RT	O ₂	–
700C-1	700°C	N ₂	✓
700C-2	700°C	O ₂	✓
230109	RT	N ₂	–
021208	RT	N ₂	–
041208	RT	N ₂	✓
051208	RT	O ₂	–
030608	RT	N ₂	–

Tabelle 11: *Abscheidungsbedingungen für die im PLD-Verfahren hergestellten Dünnschichten. Die Zusammensetzung der Atmosphäre bezieht sich auf einen Gesamtdruck von 70 mbar, wobei Verunreinigungen vernachlässigt wurden. *-RT: Raumtemperatur*

Anhand von Abbildung 38 wird deutlich, dass die *as prepared* Dünnschichten eine um 1.5 - 2 Größenordnungen höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen als die der polykristallinen Referenzprobe. Dieser Effekt kann nicht auf einen Kompensationsbeitrag für eingebauten Stickstoff zurückgeführt werden, da für Stickstoff-freie Proben (siehe Abb. 38, Probe 210908 (violett)) sogar noch etwas bessere Leitfähigkeiten erzielt wurden. Die Aktivierungsenergien für die in Abbildung 38 gezeigten Leitfähigkeitsmessungen wurden durch lineare Regression der Messwerte in der Auftragung $\ln(\sigma * T)$ gegen $\frac{1}{T}$ bestimmt und sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Probe	Ea [kJ/mol]	Δ Ea [kJ/mol]	p(O ₂) [bar]
040608	113.28	± 9.43	1.0E-05
060608	206.82	± 31.82	1.0E-05
190908	244.22	± 21.09	1.0E-05
190908	77.61	± 1.76	2.0E-02
190908	69.32	± 13.56	2.0E-01
210908	113.97	± 4.35	1.0E-05
210908	147.16	± 9.56	2.0E-02
210908	160.44	± 7.07	2.0E-01
700C-1	118.35	± 7.25	2.0E-01
700C-2	151.77	± 5.53	2.0E-01
L-Referenz *	95.08	± 3.66	1.0E-05

Tabelle 12: *Ermittelte Aktivierungsenergien (Ea) gemäß temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessungen der LaGaO₃-Dünnschichten. * - Referenzdaten anhand [60] bestimmt.*

Bis auf die deutlichen Abweichungen bei den Proben 060608 und 190908 in Stickstoffatmosphäre liegen die erhaltenen Aktivierungsenergien im Bereich von ca. ± 20 -60 kJ/mol um den entsprechenden Wert für die polykristalline Referenz. Auch hier ist kein eindeutiger Einfluss von Stickstoff in der Probe auf die erhaltenen Probeneigenschaften zu erkennen. Bemerkenswert erscheint vielmehr, dass die bestimmten Aktivierungsenergien für Probe 190908 mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zurückgehen, während bei Probe 210908 genau die umgekehrte Situation beobachtet wird (vgl. Abbildungen 40 und 41). Bei beiden Proben kann allerdings eine gewisse Stöchiometrieveränderung (z.B. durch Reoxidation) über die Dauer des Satzes von Experimenten nicht ausgeschlossen werden.

Bei allen gezeigten Ergebnissen wurde darauf geachtet, nur Daten zu verwenden, die in einem Temperatur-Bereich aufgenommen wurden, in dem keine merkliche Kristallisation der Probe während der Dauer einer Messreihe stattgefunden hat. Erst bei Temperaturen über ca. 1100K wurden Veränderungen im Leitfähigkeitsverhalten während einer Messreihe registriert. Dies wird in Abbildung 39 anhand eines Beispiels dargestellt.

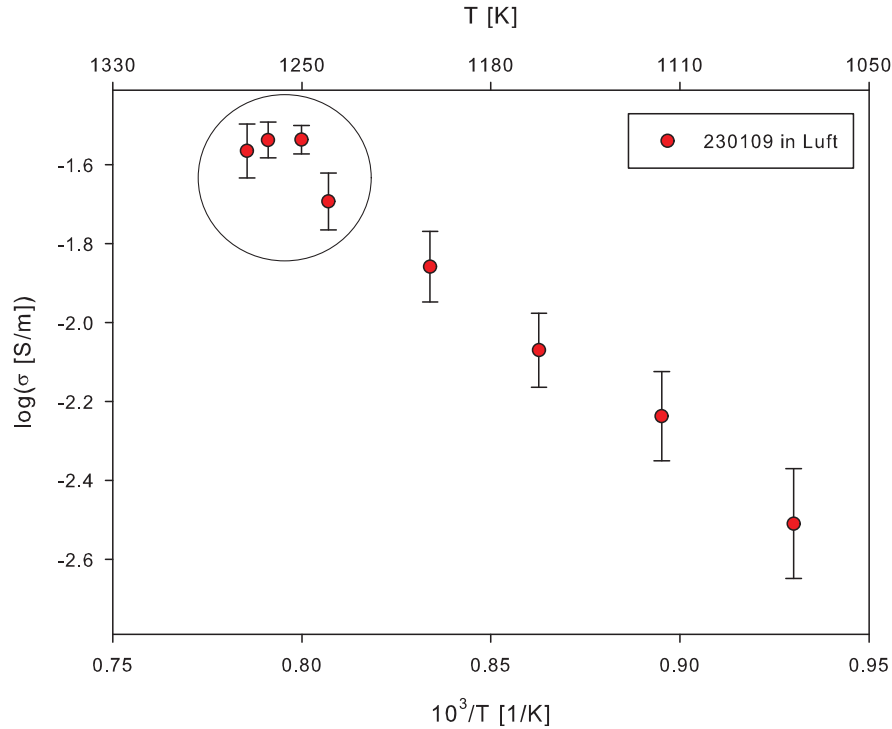
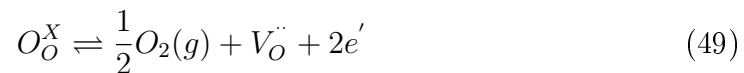


Abbildung 39: Ermittelte Leitfähigkeiten der Probe 230109 in Luft. Es zeigt sich bei hohen Temperaturen eine Abweichung vom linearen Verlauf (hervorgehobener Bereich), die mit der Kristallisation der Probe einhergeht.

6.2.2.2 Partialdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit eines oxidischen Leiters vom Sauerstoffpartialdruck in der ihn umgebenden Atmosphäre kann wichtige Informationen über den Leitungsmechanismus und die Defektstruktur liefern. Das vorliegende Gleichgewicht kann wie folgt formuliert werden:



Anhand dieses fundamentalen Zusammenhangs lassen sich durch Aufstellen des Massenwirkungsgesetzes und geeigneter Randbedingungen für das entsprechende System die Abhängigkeiten der einzelnen Konzentrationen vom Sauerstoffpartialdruck quantifizieren. Es ist daher üblich, Leitfähigkeitsexperimente bei verschiedenen Atmosphärenzusammensetzungen durchzuführen. Besonders häufig werden Proportionalitäten zu $p(O_2)^{-\frac{1}{4}}$ oder $p(O_2)^{-\frac{1}{6}}$, bzw. $p(O_2)^{\frac{1}{4}}$ oder $p(O_2)^{\frac{1}{6}}$ für die elektronische Teilleitfähigkeit σ_{el} und die Elektronen-Loch Teilleitfähigkeit σ_h ermittelt. Diese Exponenten ergeben sich aus dem Massenwirkungsgesetz zu Gleichung 49. Die Sauerstoffionenteilleitfähigkeit σ_{ion} von dotierten Leitern ist häufig weitgehend unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck aufgrund der durch die Dotierung vorgegebenen Konzentration von Sauerstoffleerstellen (vgl. Kapitel 2.2).

Im Falle der vorliegenden LaGaO_3 -Dünnschichten ergaben sich bei der Bestimmung der Partialdruckabhängigkeit Schwierigkeiten. Da vor jeder Messung eine ausreichende Equilibrierungszeit und - aufgrund der Messanordnung - relativ hohe Temperaturen nötig waren, muss der Einfluss der Kristallisation der Filme auf die Leitfähigkeit berücksichtigt werden. Die Proben 190908 und 210908 wurden jeweils temperaturabhängig in Atmosphären von $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-1}$, $2 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ bar gemessen, wobei stets bei dem kleinsten Sauerstoffpartialdruck begonnen und in oxidierenden Schritten fortgefahren wurde. Die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der Proben sind in Abbildungen 40, bzw. 41 gezeigt.

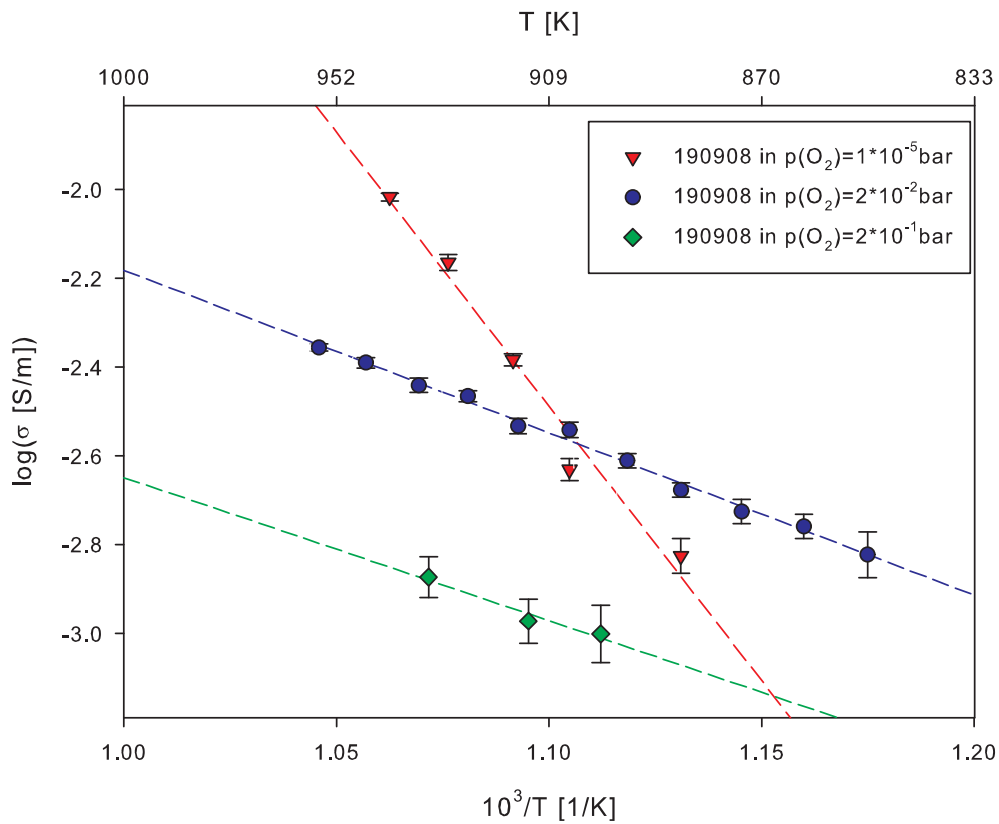


Abbildung 40: Ermittelte Leitfähigkeiten der Probe 190908 in Atmosphären von $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-1}$ (grün), $2 \cdot 10^{-2}$ (blau) und $1 \cdot 10^{-5}$ (rot) bar.

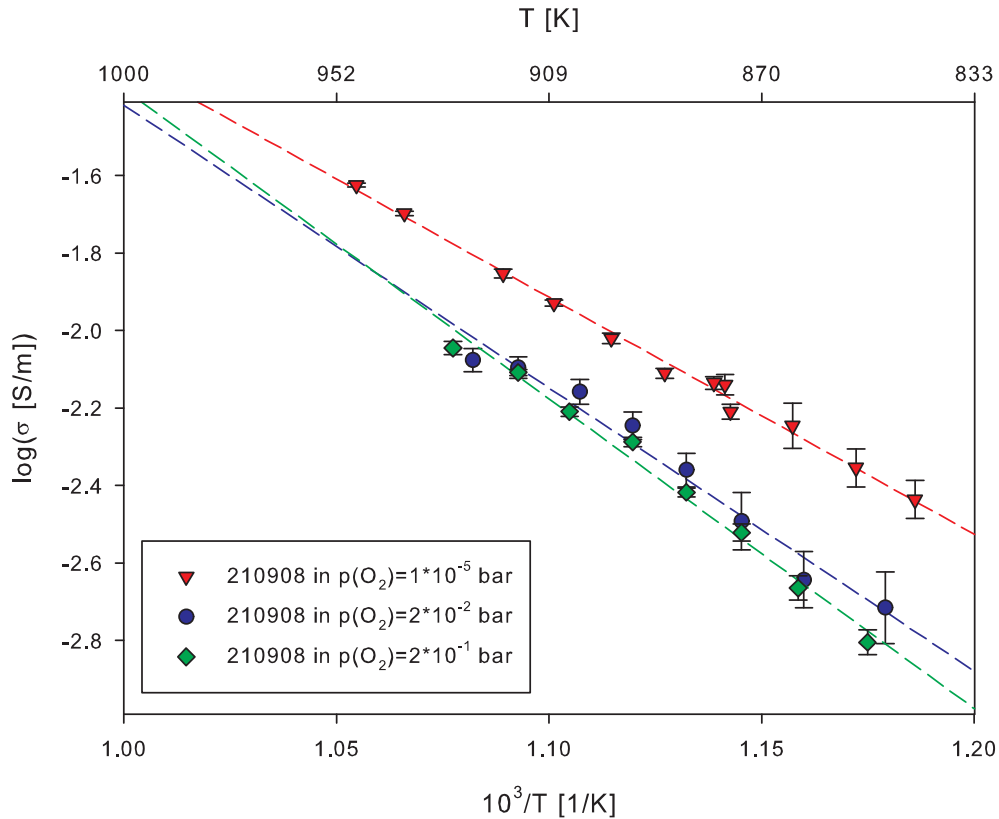


Abbildung 41: Ermittelte Leitfähigkeiten der Probe 210908 in Atmosphären von $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-1}$ (grün), $2 \cdot 10^{-2}$ (blau) und $1 \cdot 10^{-5}$ (rot) bar.

Anhand dieser Abbildungen wird deutlich, dass qualitativ ein leichter Rückgang der Leitfähigkeit mit ansteigendem Sauerstoffpartialdruck zu verzeichnen ist, was generell charakteristisch für eine elektronische Leitfähigkeit ist. Dies würde Daten der polykristallinen Referenz von Ishihara [60] entgegenstehen, welche Hinweise auf einen p-halbleitenden Mechanismus anzeigen. Es ist jedoch zu beachten, dass für jede Messkurve einer bestimmten Atmosphäre aus den oben genannten Gründen ungefähr 12 Stunden benötigt wurde. Ein Kristallisationseinfluss auf die erhaltene Leitfähigkeit muss daher berücksichtigt werden. Da, wie oben gezeigt, die Leitfähigkeit mit voranschreitender Kristallisation deutlich absinkt und der zeitliche Verlauf der Messung von kleinen zu großen Partialdrücken verlief, kann die Änderung der Leitfähigkeit nicht sicher auf einen Austausch mit der Atmosphäre zurückgeführt werden.

Durch Bestimmung der Schnittpunkte der Regressionsgeraden mit Isothermen aus den beiden oberen Abbildungen an gewählten Temperaturpunkten lässt sich folgende Partialdruckabhängigkeit feststellen (siehe Abbildung 42):

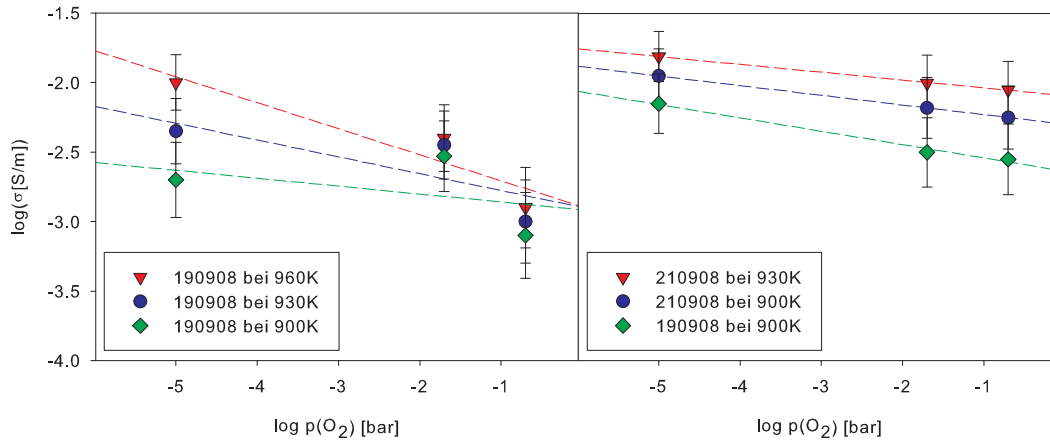


Abbildung 42: Ermittelte Leitfähigkeiten der Proben 190908 (links) und 210908 (rechts) bei ausgewählten Temperaturen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

Anhand dieser Daten lässt sich der Exponent n für die $p(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmen, gemäß:

$$\log(\sigma) \propto p(\text{O}_2)^n \quad (50)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst:

Probe	T [K]	$p(\text{O}_2)^n$ -Abhängigkeit	Mittelwert n	Standardabweichung n
190908	900	-0.057		
190908	930	-0.121	-0.122	0.053
190908	960	-0.187		
210908	875	-0.096		
210908	900	-0.070	-0.074	0.017
210908	925	-0.056		

Tabelle 13: Ermittelte Exponenten für die $p(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener LaGaO_xN_y Dünnschichten.

Die ermittelten Exponenten deuten, wie oben besprochen, auf einen elektronischen Leitungsmechanismus hin. Da ein unbekannter Kristallisationsbeitrag in diesen Werten enthalten ist, müssen weitere Untersuchungen angestrebt werden. Es ist möglich, dass der Kristallisationsanteil in den bestimmten Exponenten größer ist als die Partialdruckabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeiten der vermessenen Proben.

6.2.2.3 Einfluss der Syntheseparameter

Auch die Proben, die auf beheizten Substraten abgeschieden worden sind, zeigen relativ zu polykristallinem LaGaO_3 erhöhte Leitfähigkeiten (siehe Abbildung 43).

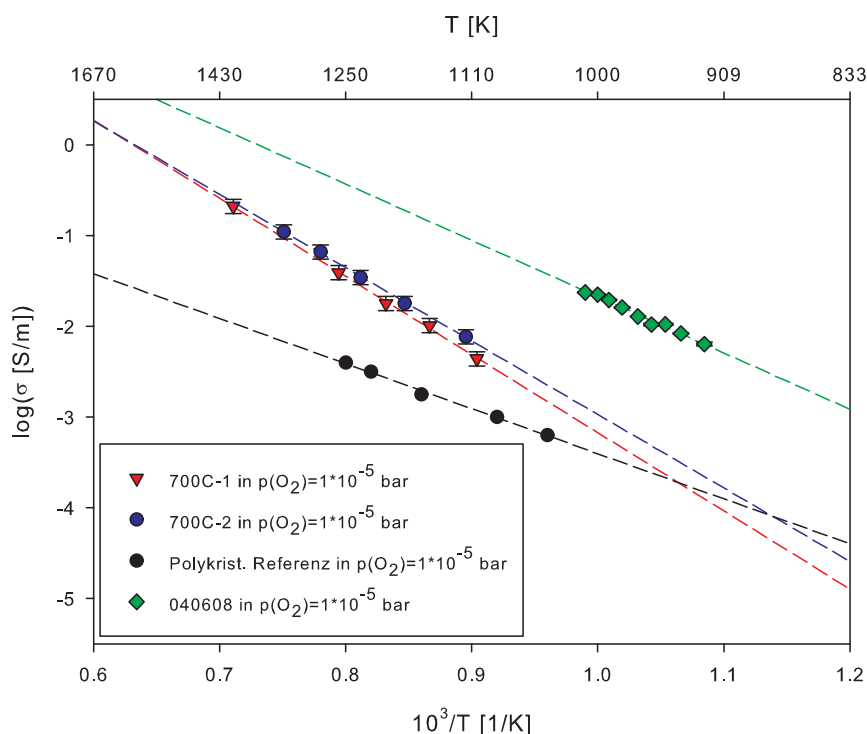


Abbildung 43: Ermittelte Leitfähigkeiten der Proben 700C-1 und 700C-2 in Stickstoffatmosphäre. Zum Vergleich sind die Referenz-Daten von polykristallinem LaGaO_3 [60] und von Probe 040608 in Stickstoff mit aufgeführt.

Der Vergleich mit den Referenzdaten und den Werten aus Abbildung 38 zeigt, dass ein Einfluss der Substrattemperatur bei der Abscheidung im PLD-Prozess zu erkennen ist. Es ergaben sich bei diesen Proben größere Widerstände und damit die Notwendigkeit bei höheren Temperaturen zu messen. Des Weiteren liegen die ermittelten Aktivierungsenergien bei höheren Werten. Die im Vergleich zu den auf unbeheizten Substraten abgeschiedenen schlechteren Leitfähigkeiten beruhen wahrscheinlich auf einer veränderten Morphologie, bzw. Stöchiometrie. Die auf unbeheizten Substraten abgeschiedenen Schichten entstehen, wie in Kapitel 6.2.4 näher erläutert wird, mit einem großen Anionendefizit. Diese Stöchiometrieabweichung verringert sich mit zunehmender Zeit bei erhöhten Temperaturen. Dies legt, in Verbindung mit den Erfahrungen aus den Kristallisationsergebnissen (vgl. Kapitel 6.2.1), den Schluss nahe, dass mit zunehmender Substrattemperatur bei der Abscheidung eine Annäherung an den polykristallinen Zustand stattfindet.

6.2.2.4 Über die Kontaktierung

Anhand der Beobachtung zum Leitfähigkeitsverhalten dieses Systems erscheint die seitliche Kontaktierung, wie in Abbildung 18 gezeigt, unvorteilhaft. Die in dieser Geometrie erhaltenen großen Probenwiderstände zwingen zur Arbeit bei Temperaturen, für die Beiträge einer Änderung der Morphologie, und eventuell auch der Stöchiometrie des Systems nicht mehr vollständig ausgeschlossen werden können.

Wählt man hingegen eine flächige Kontaktierung, analog der in Abbildung 19 gezeigten, erhalte man bei vergleichbaren Temperaturen aufgrund der veränderten Geometrie Widerstände von wenigen Ohm, die somit um etwa 7-8 Größenordnungen kleiner sind als in der seitlichen Kontaktierung:

$$\frac{l}{A}(\text{seitl.}) = \frac{10^{-2}m}{10^{-2}m \cdot 2 \cdot 10^{-6}m} = 5 \cdot 10^5 m^{-1}$$

$$\frac{l}{A}(\text{fl.}) = \frac{2 \cdot 10^{-6}m}{10^{-2}m \cdot 10^{-2}m} = 2 \cdot 10^{-2} m^{-1}$$

Mit einer typischen Bulk-Kapazität im pF-Bereich würde man für die ermittelten Leitfähigkeiten des Systems bei 1000 K zu Scheitelpunktsfrequenzen von 10^{12} Hz für den Probenhalbkreis gelangen. Diese Frequenz liegt weit außerhalb des messbaren Bereiches der Impedanzmessbrücke. Um einen vollständigen Halbkreis gut anfitten zu können, sollte die Scheitelpunktsfrequenz im Bereich von 10^5 Hz oder kleiner liegen. Das bedeutet, dass der Widerstand der Probe ca. 6-7 Größenordnungen zu gering ist. Extrapoliert man die Regressionsgeraden der ermittelten Leitfähigkeitsverläufe, wie in Abbildung 38 zu tieferen Temperaturen, ergibt sich, dass erst bei Temperaturen von weniger als 500 K Leitfähigkeiten dieser Größenordnung vorliegen. Demnach müsste bei Temperaturen von 300-500 K gemessen werden. Bei diesen Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre nur sehr langsam ein, so dass eine Partialdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit nur schwer zu bestimmen ist. Aus diesem Grund wurde die seitliche Kontaktierung bevorzugt.

Das Substrat spielt für beide Kontaktierungen keine Rolle in den Messdaten. Anhand von Leitfähigkeitsdaten aus der Literatur [104] wird deutlich, dass der zu erwartende Widerstand für das Al_2O_3 -Substrat in der seitlichen Kontaktierung im gewählten Temperaturbereich ca. 3 Größenordnungen über dem der Probenschicht liegt. Das bedeutet, dass unter den gewählten Bedingungen in dieser Messgeometrie keine Ladung über das Substrat transportiert wird.

In der flächigen Kontaktierung wäre der Unterschied in den Ohm'schen Widerstandsbeiträgen sogar noch größer, da nun zusätzlich zu der erheblich geringeren

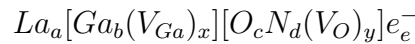
Leitfähigkeit von Al_2O_3 der Geometrieterm zugunsten weit höherer Werte verändert ist. Dieser Term ist im Vergleich zur LaGaO_xN_y -Schicht in der flächigen Anordnung um einen Faktor 200 größer. Im Falle der seitlichen Kontaktierung beträgt der Unterschied im Geometrieterm vom Al_2O_3 zur LaGaO_xN_y -Schicht genau $\frac{1}{200}$. Es werden demnach im Vergleich zur seitlichen Kontaktierung etwa 5 Größenordnungen größere Unterschiede in den Probenwiderständen der beiden Materialien erwartet. Für diese Widerstände ergeben sich bei ungefähr gleichen Beträgen für die jeweiligen Kapazitäten Unterschiede für die Scheitelpunktsfrequenzen von etwa 8 Größenordnungen. Der Al_2O_3 -Bulk-Halbkreis wäre somit bei experimentellen Bedingungen, die für die LaGaO_xN_y -Schicht optimiert sind, nicht messbar.

6.2.3 Elementaranalyse

Die elementare Konzentrations-Bestimmung von Lanthan- und Galliumkationen, sowie Sauerstoff und Stickstoffanionen wurde mittels der Elektronenstrahl - Mikrosondentechnik (EPMA) durchgeführt. Dabei werden die Nachweisgrenzen für diese Methode mit ca. 0.1 Massenprozent angegeben.

An ausgewählten Dünnschicht-Proben wurden auf je 20 Positionen Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 14 mit den dazugehörigen Standardabweichungen zusammengefasst.

Die Notation erfolgt gemäß folgender Stöchiometrie unter Normierung auf den Gehalt auf Lanthankationen ($a = 1$, Tabelle 14a) und auf den Gesamtionenanteil ($a + b + c + d = 100\%$, Tabelle 14b):



Unter der Annahme, dass die Kationen in der Oxidationsstufe +3, Sauerstoff als -2 und Stickstoff als -3 vorliegen, verbleiben unbesetzte Anionenplätze (hier als V_O bezeichnet). Unbesetzte Galliumplätze werden als V_{Ga} bezeichnet. Die fehlende, bzw. überschüssige Ladung wird mit e^- angegeben.

Probe	a	b	x	c	d	y	e
theor.	1	1	0	3	0	0	0
051208	1.00(1)	0.92(1)	0.08	2.82(1)	0.00(0)	0.18	0.11
021208	1.00(1)	0.86(1)	0.14	2.13(2)	0.29(1)	0.58	0.46
041208	1.00(1)	0.95(1)	0.05	2.00(1)	0.54(2)	0.47	0.23
060608	1.00(1)	0.90(1)	0.10	2.81(1)	0.28(1)	-0.09	-0.76

Probe	a	b	x	c	d	y
theor.	20	20	0	60	0	0
051208	21.11(14)	19.36(12)	1.75	59.53(1.20)	0.00(0)	0.47
021208	23.35(22)	20.13(25)	3.22	49.82(0.40)	6.70(33)	3.48
041208	22.32(13)	21.10(19)	1.22	44.57(0.32)	12.01(44)	3.42
060608	20.033(16)	18.03(14)	2.00	56.22(0.18)	5.66(19)	-1.88

Tabelle 14: Ergebnisse der Elementaranalyse nach EPMA verschiedener $LaGaO_3$ -Dünnschichten in Stoffmengenprozent mit Standardabweichung aus je 20 Messungen. a) Ergebnisse normiert auf $a=1$ (oben), b) Ergebnisse normiert auf $a+b+c+d=100\%$ (unten).

mit:

$$\begin{aligned} 1 - b &= x \\ 3 - (c + d) &= y \\ (3a + 3b) - (2c + 3d) &= e \end{aligned}$$

wobei:

e : Elektronen-, bzw. Elektronenlochgehalt

x : Konzentration von Galliumfehlstellen

y : Konzentration der Sauerstoffleerstellen

Die Probe 060608 wurde nach der in Abbildung 38 gezeigten Impedanz-Messreihe analysiert, bei der diese für einige Stunden Temperaturen von ca. 900-1000 K unter Stickstoffatmosphäre ausgesetzt war. Verglichen mit der entsprechenden *as prepared* Probe (041208) ging der Stickstoffanteil auf ungefähr die Hälfte zurück. Wie bei den anderen Proben wurde eine erhöhte Lanthankonzentration verzeichnet. Auffällig bei der Analyse dieser Daten war vor allem, dass im Gegensatz zu allen anderen Proben, ein signifikanter Anionen- und Ladungsüberschuss registriert wurde. Möglicherweise wurde bei dieser Probe, verursacht durch eine Kristallisationsbedingte Morphologieveränderung (Rissbildung, etc.), ein gewisser Volumenanteil des Substrates Al_2O_3 mit aufgenommen. Da Aluminium im Rahmen dieser Analyse nicht mitbestimmt wurde, ergäbe sich für diesen Fall ein augenscheinlicher Sauerstoff- und Ladungsüberschuss.

Alle anderen Schichten wurden *as prepared* eingesetzt. Es zeigt sich, dass die Proben, die Stickstoffspezies bei der Abscheidung im PLD-Verfahren ausgesetzt waren, signifikante Konzentrationen von Stickstoff enthalten. Dabei wurde für die Probe, bei der die Stickstoff-Atomquelle eingesetzt worden war (041208), der größte Gehalt an Stickstoff bestimmt. Bei den Proben mit hohem Stickstoffanteil zeigt sich, dass das Verhältnis der Kationen zu Anionen im Vergleich zur stöchiometrischen LaGaO_3 -Verbindung zugunsten der Kationen verschoben ist. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass bereits die in Sauerstoff-Atmosphäre abgeschiedene, Stickstoff-freie Probe (051208) ein Sauerstoffdefizit von ca. 6% aufweist. Da die Probenherstellung in niedrigen Atmosphärendrücken stattfindet und im Plasma sehr große Temperaturen vorherrschen, ist es möglich, dass eine unterstöchiometrische Verbindung entsteht. Die überschüssige Ladung (vgl. e , Tabelle 14a) kann durch metastabile Ga^1 , bzw. Ga^0 Zustände kompensiert werden.

Eine weitere Beobachtung stellt das La/Ga-Verhältnis dar, welches bei sämtlichen Proben zugunsten von Lanthan verschoben war. Da das eingesetzte Targetmaterial aus phasenreinem, stöchiometrischem LaGaO_3 bestand, ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht abschließend geklärt, worauf dieser Effekt beruht. Möglicherweise liegen unterschiedliche Austrittswahrscheinlichkeiten für Lanthan- und

Galliumatome vor. Ebenfalls denkbar ist, dass sich unter den reduzierenden Reaktionsbedingungen flüchtige Ga^{I} Verbindungen bilden, die nicht, oder nur zum Teil mit abgeschieden werden. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass nach längerer Temperierung reines, stöchiometrisches LaGaO_3 aus den Proben auskristallisiert (Vgl. Kapitel 6.2.1).

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass es möglich war, unter den gewählten Bedingungen signifikante Mengen von Stickstoff in den abgeschiedenen Filmen einzulagern. Dabei stieg die Stickstoffkonzentration unter dem Einsatz der Atomquelle noch deutlich an (Probe 041208). Die Einlagerung ging mit der Bildung eines erhöhten Anionen-, und (formalen) Ladungsdefizits im Material einher, was durch die stark reduzierenden Bedingungen bei der Abscheidung verursacht wird. Es wird angenommen, daß ein Teil der Galliumkationen als metastabiles Ga^{I} , bzw. Ga^0 vorliegt. Nach einer Zeit von wenigen Stunden bei erhöhten Temperaturen, wurde Stickstoff aus dem Material ausgebaut und das Anionendefizit verringerte sich, was für eine Re-Substitution durch Sauerstoff spricht. Sämtliche hergestellten Proben wiesen einen Lanthanüberschuss im Kationenuntergitter auf, der auf die Bildung von flüchtigem Ga_2O während der Abscheidung zurückgeführt wird.

6.2.4 Hebb-Wagner-Experimente

Mittels EIS wurden, verglichen mit der polykristallinen Referenz, für alle *as prepared Dünnschichten* etwa 1.5 - 2 Größenordnungen höhere Leitfähigkeiten bestimmt. Dabei konnte kein signifikanter Einfluss des Stickstoffgehalts in der Probe auf die ermittelten Leitfähigkeiten bemerkt werden. Eine hohe elektronische Teilleitfähigkeit könnte vorliegen, da sich die Bandstruktur des Materials deutlich von dem stöchiometrischen, kristallinen LaGaO_3 unterscheiden kann. Da die Leitfähigkeiten als nur schwach abhängig vom anliegenden Sauerstoffpartialdruck ermittelt wurden besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass der primäre Leitungsmechanismus ionischer Natur ist und durch ein großes Sauerstoffdefizit hervorgerufen wird. Die Frage nach dem dominierenden Leitungsmechanismus soll mit Hilfe der in Kapitel 5.3.2 beschriebenen teilpolarisierten Messzelle geklärt werden.

6.2.4.1 Vorbetrachtungen

Die verwendete Messzelle kann als Reihenschaltung von verschiedenen Widerständen begriffen werden. Somit setzt sich der in einem Gleichstromexperiment ermittelte Widerstand additiv aus Beiträgen von Bulk-Elementen und Phasenübergangs-, bzw. Grenzschichtanteilen zusammen. Anhand des für die verwendete Messzelle schematisch skizzierten Aufbaus (siehe Abbildung 44) gilt hier:

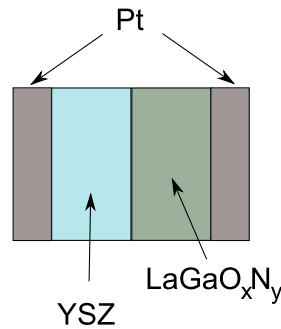


Abbildung 44: Schematischer Aufbau der Hebb-Wagner Messzelle.

$$R_{DC} = R(b)_{Pt} + R(int)_{Pt-YSZ} + R(b)_{YSZ} + R(int)_{YSZ-LaGaO_xN_y} + R(b)_{LaGaO_xN_y} + R(int)_{LaGaO_xN_y-Pt} + R(b)_{Pt} \quad (51)$$

mit:

R_{DC} : Gleichstromwiderstand	$R(int)_{YSZ-LaGaO_xN_y}$: Übergangswiderstand von YSZ zu Lanthangallat
$R(b)_{Pt}$: Bulk-Widerstand der Platinkontakte	$R(b)_{LaGaO_xN_y}$: Lanthangallat Bulk-Widerstand
$R(int)_{Pt-YSZ}$: Übergangswiderstand von Platin zu YSZ	$R(int)_{LaGaO_xN_y-Pt}$: Übergangswiderstand der Lanthangallat-Platin-Grenzschicht
$R(b)_{YSZ}$: Bulk-Widerstand von YSZ	

Da das YSZ-Substrat einkristallin und die $LaGaO_xN_y$ -Schichten Röntgen-amorph vorliegen, werden Beiträge von Korngrenzbereichen nicht berücksichtigt.

In dem Betrag von $R(b)_{Pt}$ sind die Widerstandsbeiträge von Platindrähten, -netz und poröser -schicht zusammengefasst. Erfahrungsgemäß ergibt sich dafür

ein Beitrag von wenigen Ohm, was sehr klein gegenüber dem Gesamtwiderstand der Zelle ist. Daher kann $R(b)_{Pt}$ für die weitere Betrachtung vernachlässigt werden.

Aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen von vergleichbaren Zellen ist bekannt, dass der Übergangswiderstand $R(int)_{Pt-YSZ}$ im Vergleich zum Bulk ebenfalls als vernachlässigbar klein angesehen werden kann [85].

Die in diesem Versuchsteil verwendete Messzelle wurde ebenfalls mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Das Spektrum wies einen in Richtung der Realachse verschobenen Halbkreis auf, der aufgrund seiner Charakteristik mit der $LaGaO_xN_y$ -Schicht assoziiert wurde. Die Verschiebung zum Koordinatenursprung korrespondierte näherungsweise mit dem Widerstandsbeitrag, der für YSZ unter Gleichstrom bestimmt wurde. Der Gesamtwiderstand der Zelle R_{DC} korrespondierte mit der Summe der impedanzspektroskopisch ermittelten Widerstände von $R(b)_{YSZ} + R(int)_{Pt-YSZ}$ und $R(b)_{LaGaO_xN_y}$ (siehe Abbildung 45 und Tabelle 15). Daher kann ein signifikanter Beitrag des Übergangswiderstandes an der Phasengrenzfläche von YSZ zu $LaGaO_xN_y$, sowie von $LaGaO_xN_y$ zu Pt ausgeschlossen werden.

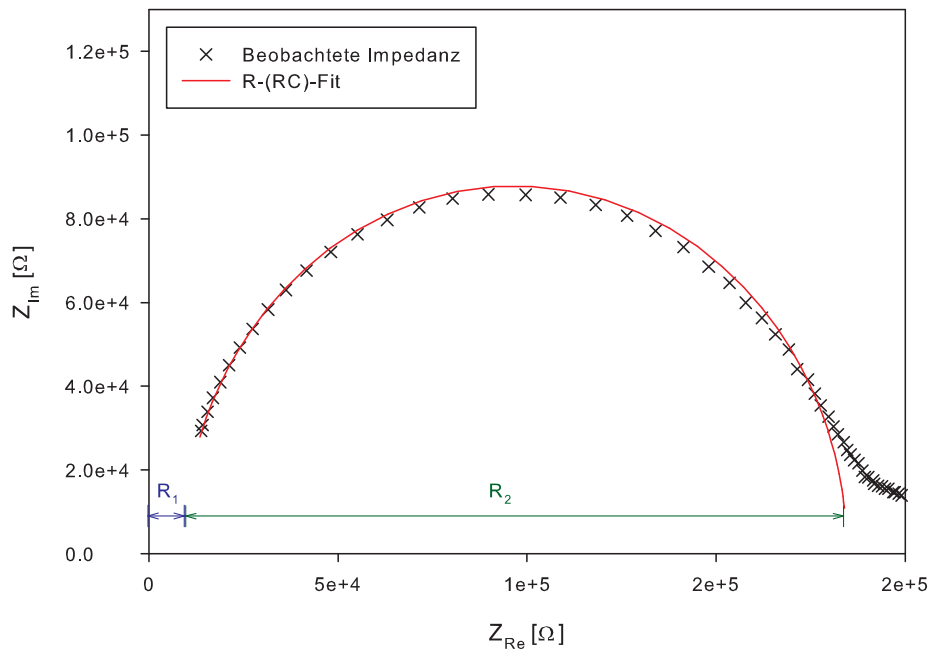


Abbildung 45: Impedanzspektrum der Probe $LaGaO_3$ -YSZ-2 (hergestellt in Stickstoffatmosphäre) bei $359^\circ C$ und der dazu gehörige R-(RC)-Fit.

$\mathbf{R1}$ [Ω]	$\Delta\mathbf{R1}$ [Ω]	$\mathbf{R2}$ [Ω]	$\Delta\mathbf{R2}$ [Ω]	$\mathbf{C1}$ [\mathbf{F}]	$\Delta\mathbf{C1}$ [\mathbf{F}]	$\mathbf{R}_{\text{ges.}-\mathbf{Dc}}$ [Ω]
8885	282.38	174980	773.13	5.56E-12	3.31E-14	173929

Tabelle 15: *Ergebnisse eines R-(RC)-Fits anhand impedanzspektroskopischer Messdaten der Probe LaGaO₃-YSZ-2 (hergestellt in Stickstoffatmosphäre) bei 359° C. Zum Vergleich ist der Gleichstromwiderstand derselben Zelle bei 359° C gegeben.*

Somit wird deutlich, dass sich Gleichung 51 vereinfachen lässt zu:

$$R_{DC} = R(b)_{YSZ} + R(int)_{Pt-YSZ} + R(b)_{LaGaO_xNy} \quad (52)$$

6.2.4.2 Korrektur der Probenwiderstände

Anhand einer Gleichstrom-Messreihe von analog zu Abbildung 44 flächig kontaktiertem YSZ 9.5% Substrat ohne LaGaO_xN_y -Schicht sollte der Anteil des YSZ-Substrates am Gesamtwiderstand bestimmt werden, um die später erhaltenen Gleichstrom-Widerstände zu korrigieren. Dabei wurden die erhaltenen Widerstände mit Literaturdaten [105] verglichen, wobei bei allen Temperaturen Unterschiede von ungefähr einer Größenordnung bestimmt wurden. Parallel zu diesem Experiment wurde derselbe Aufbau Impedanz-spektroskopisch vermessen. Es zeigte sich, dass die so ermittelten Bulk-Widerstände mit den Literaturdaten korrespondierten (siehe Abb. 46).

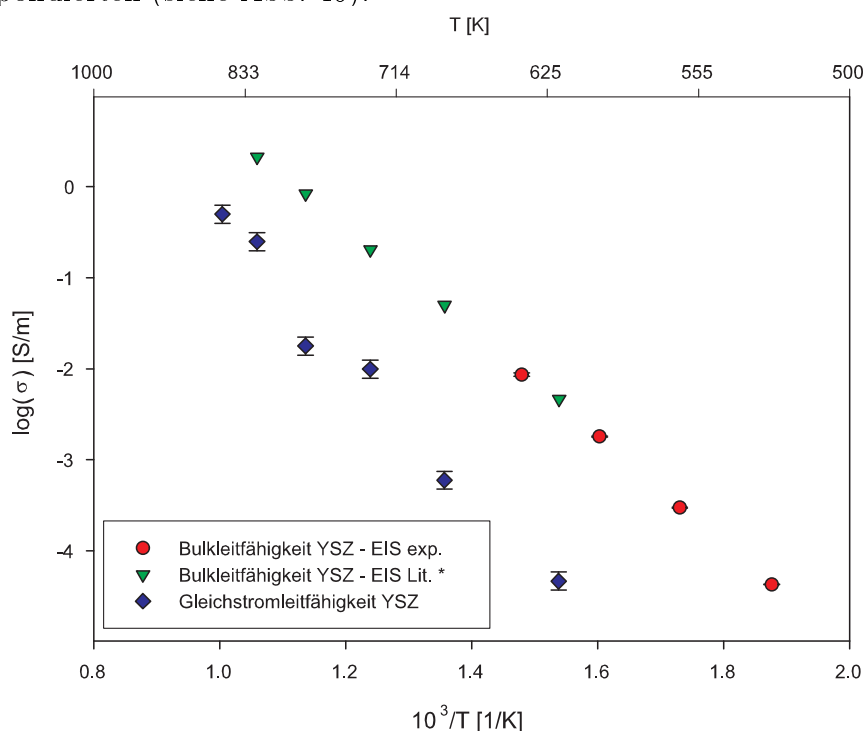


Abbildung 46: Vergleich der mittels EIS bestimmten Leitfähigkeiten an einem YSZ 9.5% Substrat (rot) mit den entsprechenden Literaturdaten [105] (grün) und der Gleichstromleitfähigkeit desselben Aufbaus (blau). Die Literaturwerte lassen sich im Wechselfeld gut reproduzieren. Daher kann angenommen werden, dass die gesamte Elektrodenoberfläche wirksam ist und der Unterschied zu den Gleichstrom-Leitfähigkeiten auf Phasenübergangsbeiträge zurückzuführen ist.

Dies deutet darauf hin, dass der Gleichstromwiderstand des Pt-YSZ-Pt Aufbaus, welcher ca. eine Größenordnung über der des EIS-Experimentes liegt, zu über 90 % durch den Übergangswiderstand an den Phasengrenzflächen von Elektrode (Pt) zu Probe (YSZ) hervorgerufen wird. Aus diesem Grund wurde für die Bestimmung der Leitfähigkeiten von LaGaO_xN_y -Schichten von jedem ermittel-

ten Probenwiderstand der zugehörige Gleichstromanteil des Pt-YSZ-Pt-Aufbaus abgezogen, auch wenn dieser im Vergleich zum LaGaO_xN_y -Bulkwiderstand als vernachlässigbar klein angesehen werden kann (vgl. Seite 116). Wie in Kapitel 6.2.4.1 erläutert wird angenommen, dass die Beträge von weiteren Phasenübergangswiderständen vernachlässigt werden können.

6.2.4.3 Abscheidungsbedingungen

Es wurden LaGaO_xN_y -Schichten unter verschiedenen Bedingungen auf einkristallinen YSZ-9.5 % Substraten mit dem PLD-Verfahren abgeschieden. In Tabelle 16 sind diese zusammengefasst:

Probenbezeichnung	Substrattemperatur *	Atmosphäre	N ₂ -Atomquelle
LaGaO ₃ -YSZ-2	RT	N ₂	–
LaGaO ₃ -YSZ-3	RT	O ₂	–
LaGaO ₃ -YSZ-4	RT	N ₂	–
LaGaO ₃ -YSZ-5	RT	N ₂	✓

Tabelle 16: Abscheidungsbedingungen für die im PLD-Verfahren hergestellten Dünnschichten auf einkristallinen YSZ 9.5%-Substraten. Die Zusammensetzung der Atmosphäre bezieht sich auf einen Gesamtdruck von 70 mbar, wobei Verunreinigungen vernachlässigt wurden. *-RT: Raumtemperatur

Sowohl die Farbigekeit, als auch die Kristallinität der anfallenden Proben wurden offenbar nicht durch das Substrat beeinflusst. Für die weiteren Parameter wurden analoge Beobachtungen zu Kapitel 6.2.1 gemacht.

6.2.4.4 Teilpolarisierte Messungen

Aufgrund des im Vergleich zu den Impedanzmessungen aus Kapitel 6.2 geometriebedingt erheblich geringeren Gesamtwiderstandes der Messzelle konnten die Hebb-Wagner Messungen schon bei Temperaturen zwischen 300 und 700°C durchgeführt werden. Einflüsse von Kristallisation oder Stöchiometrieänderungen auf den ermittelten Widerstand können daher weitgehend ausgeschlossen werden.

Bei der Aufnahme der U/I Kennlinien der Zelle wurde für jeden Messpunkt solange gewartet, bis sich keine merkliche Änderung in den Spannungswerten ergab. Die erhaltenen Messdaten sind daher als Gleichgewichtswerte zu betrachten. Es zeigte sich, dass diese Werte reproduzierbar sind, was am Beispiel einer Probe, die mehrmals kontaktiert und vermessen wurde, demonstriert werden soll (siehe Abbildung 47).

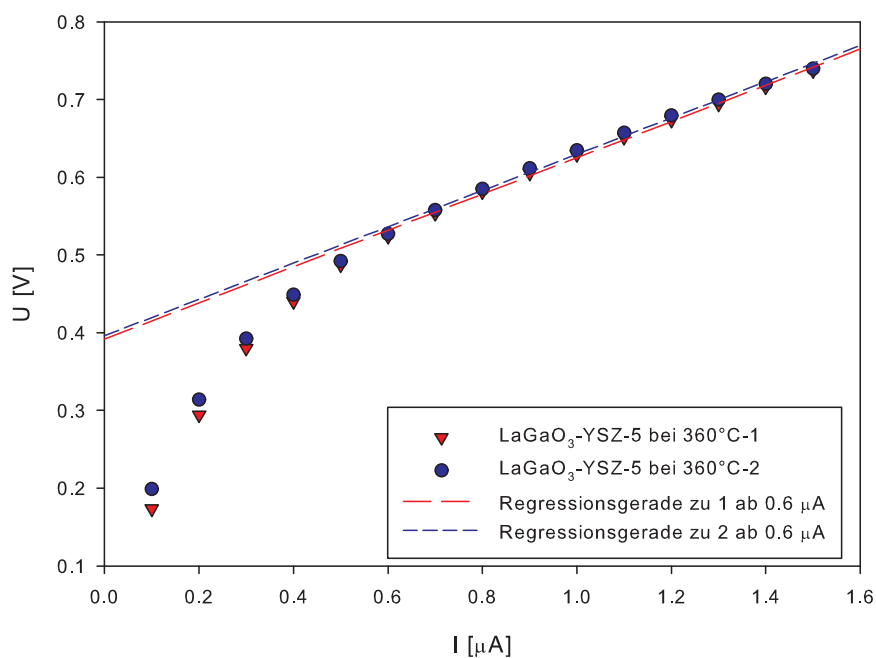


Abbildung 47: U/I-Kennlinie der Probe 300709 bei 360°C. Nach der ersten Messung (rot) wurde die Probe vollständig neu kontaktiert und erneut vermessen (blau). Die Regressionsgeraden durch den linearen Teil beider Kennlinien sind nahezu identisch.

Diese Reproduzierbarkeit konnte auch bei höheren Temperaturen bestätigt werden.

Die Aufnahme aller U/I-Kennlinien wurde an Raumluft durchgeführt. In einer ersten Messreihe konnten die Widerstandsbeiträge des YSZ-Substrates bestimmt

werden. Diese wurden in den darauf folgenden Messreihen von den Gesamtwiderständen abgezogen, um den Anteil der LaGaO_xN_y -Schichten am Gesamtwiderstand gemäß Gleichung 52 zu bestimmen.

Die so erhaltenen Daten wurden mit der elektronischen Teilleitfähigkeit von YSZ nach Park et al. [106] verglichen. Es zeigte sich, dass die erhaltenen Widerstände unter den verwendeten Bedingungen viele Größenordnungen unter den elektronischen Widerständen von YSZ liegen (siehe Abbildung 48).

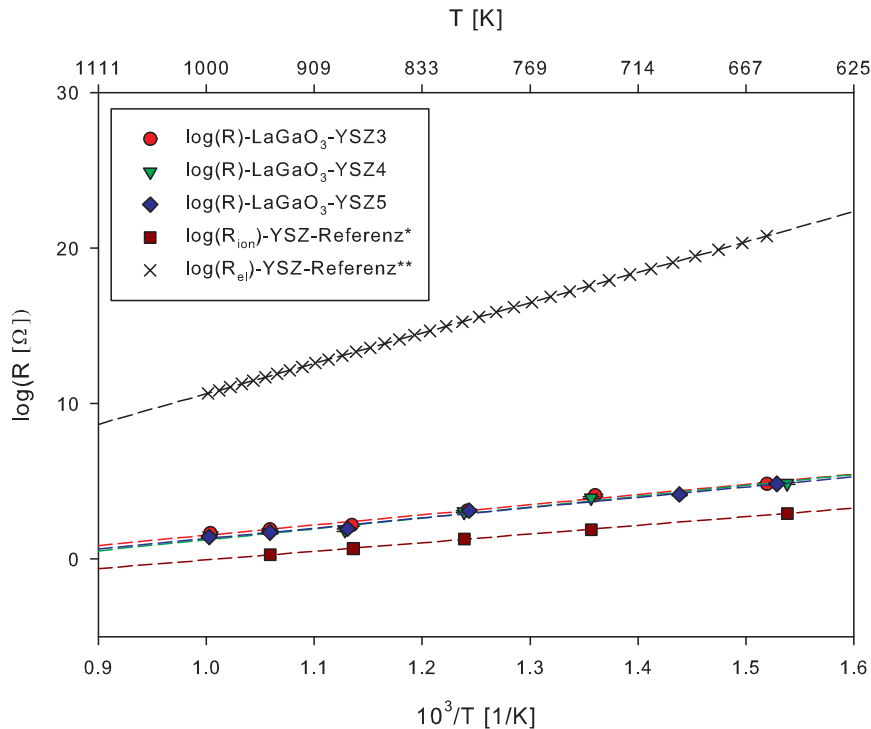


Abbildung 48: Ermittelte Widerstände der Proben LaGaO_3 -YSZ-3 bis 5 (rot, grün und blau) nach Abzug des Substratanteils im Vergleich mit dem ionischen Widerstand von YSZ (*) gemäß [105] (dunkelrot) und dem elektronischen Widerstand von YSZ (**) gemäß [106] (schwarz), jeweils unter Berücksichtigung der Probengeometrie. Alle Daten sind auf einen Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2)=0.2$ bar bezogen.

Aus Abbildung 48 wird ersichtlich, dass die ermittelten Widerstände der LaGaO_xN_y -Schichten in der Hebb-Wagner Messanordnung 7-15 Größenordnungen unter den elektronischen Widerständen von YSZ liegen. Daher können die ermittelten Werte einer ionischen Teilleitfähigkeit zugeordnet werden. Diese Probenwiderstände liegen um einen Faktor von ungefähr ein bis zwei Größenordnungen deutlich oberhalb des ionischen Widerstands von YSZ, wie von Park et al. [106] bestimmt. Damit sind die Ergebnisse physikalisch interpretierbar.

Die drei vermessenen Proben ergeben Profile in Abhängigkeit der Temperatur die

nahezu identisch sind, sowohl im Verlauf der Leitfähigkeiten als auch für die korrespondierenden Aktivierungsenergien, die zu folgenden Werten bestimmt wurden:

Probenbezeichnung	Ea [kJ/mol]	Δ [kJ/mol]
LaGaO ₃ -YSZ-3	126	6.7
LaGaO ₃ -YSZ-4	134	7.6
LaGaO ₃ -YSZ-5	126	6.6

Tabelle 17: Anhand Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten bestimmte Aktivierungsenergien der vermessenen LaGaO_xN_y-Schichten

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie in Kapitel 6.2.2 wird auch hier nur ein geringer Einfluss der Syntheseparameter auf die erhaltenen Leitfähigkeiten und deren Temperaturabhängigkeit bemerkt. Da in dieser Versuchsreihe bei erheblich geringeren Temperaturen gearbeitet wurde, können Kristallisations- wie auch Stöchiometrieänderungen der verwendeten Schichten während der Datenaufnahme weitgehend ausgeschlossen werden. Da die ionische Leitfähigkeit prinzipiell linear von der Konzentration der Ladungsträger abhängig ist, muss ein Zusammenhang mit dem in Kapitel 6.2.3 bestimmten Anionendefizit bestehen. Betrachtet man die gemäß Abbildung 48 ermittelten Leitfähigkeitswerte in einem vergrößerten Bereich (siehe Abbildung 49), zeigt sich, dass die niedrigsten Leitfähigkeiten für die in Sauerstoff abgeschiedenen Proben erhalten wurden. Die Leitfähigkeiten der in Stickstoff abgeschiedenen Proben sind kaum voneinander zu unterscheiden. Ein deutlicher Einfluss des Einsatzes der Stickstoff-Atomquelle bei der Abscheidung auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten ist nicht zu bemerken. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen der Elementaranalyse.

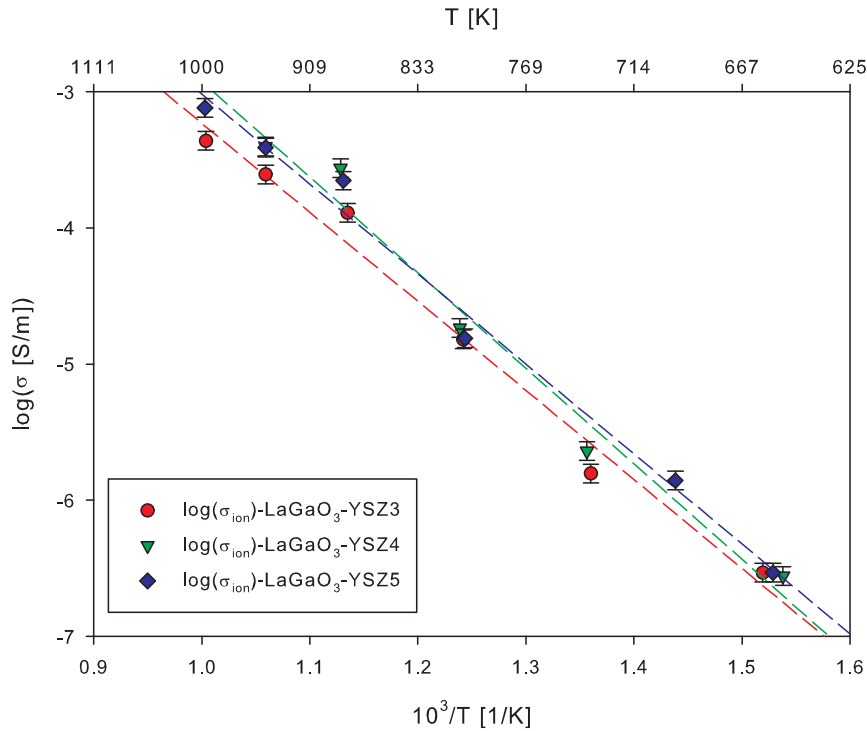


Abbildung 49: *Ermittelte ionische Teilleitfähigkeiten der Proben LaGaO₃-YSZ-3 bis 5 (rot, grün und blau). Die in Sauerstoffatmosphäre hergestellte Probe LaGaO₃-YSZ3 (rot) zeigt schlechtere Gleichstromleitfähigkeiten als die Stickstoff-haltigen Proben.*

Der Vergleich der erhaltenen Gleichstrom-Leitfähigkeiten mit den Wechselstrom-daten zeigt, dass die ionischen Teilleitfähigkeiten der LaGaO_xN_y-Schichten stets ungefähr eine Größenordnung unterhalb der in Kapitel 6.2.2 bestimmten Bulk-Leitfähigkeiten liegen (siehe Abbildung 50).

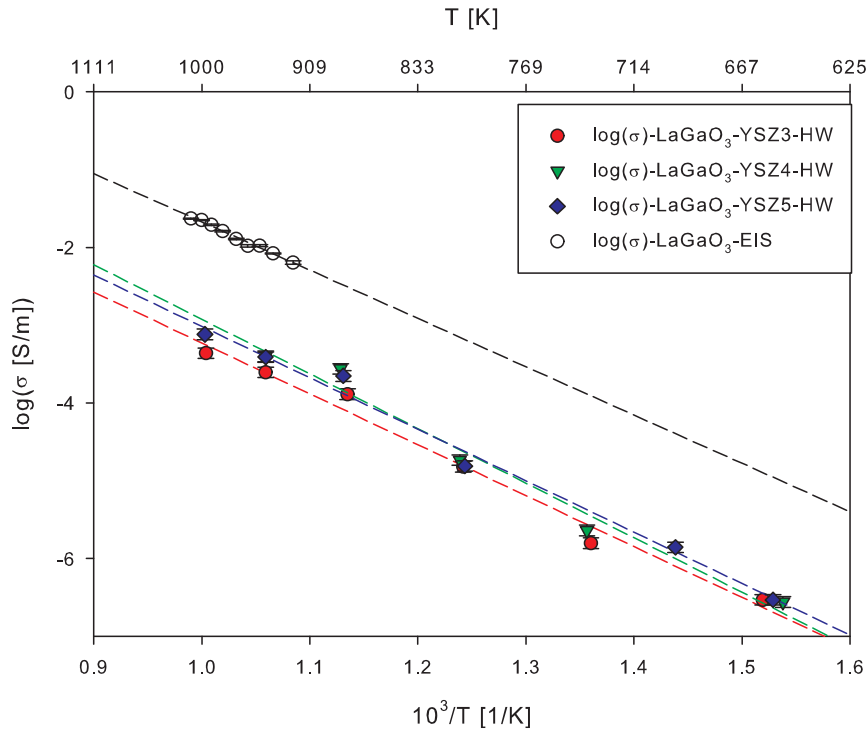


Abbildung 50: *Ermittelte ionische Teilleitfähigkeiten der Proben $\text{LaGaO}_3\text{-YSZ-3}$ bis 5 (rot, grün und blau) im Vergleich mit den Wechselstromdaten von Probe 210908 in Luft (siehe Kapitel 6.2.2, Abbildung 48).*

Die in Abbildung 50 gezeigten Daten deuten darauf hin, dass neben der großen ionischen Teilleitfähigkeit auch ein bedeutender elektronischer Anteil vorliegt. Dies würde mit den Beobachtungen aus den EPMA-Messungen in Kapitel 6.2.3 einhergehen, wonach ein gewisser Anteil von Ga(I), bzw. Ga(0) in der amorphen Schicht vermutet wird. Durch die Existenz dieser Spezies würde die Bandstruktur des Materials deutlich beeinflusst werden und eine Erhöhung der elektronischen Teilleitfähigkeit im Vergleich zum stöchiometrischen, kristallinen System erscheint als wahrscheinlich. Die leicht veränderte Aktivierungsenergie des AC-Leitfähigkeitsverlaufes kann als Indiz dafür angesehen werden, wobei die starke Streuung dieser Größen berücksichtigt werden muss (vgl. Tabelle 12, Kapitel 6.2.2). Für diesen Fall besitzen die amorphen LaGaO_xN_y -Schichten einen mischleitenden Charakter. Um den elektronischen Teilleitfähigkeitsbetrag zur ermittelten Gesamtleitfähigkeit zu quantifizieren, wird ein analoges Hebb-Wagner-Experiment mit ionisch blockierender Elektrode vorgeschlagen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Galliumoxinitrid-Pulver

Die Ammonolyse von polykristallinem β -Ga₂O₃ zu α -GaN wurde mittels *ex situ* Röntgenbeugungs-, Neutronenbeugungs- und *in situ* Röntgenabsorptions- Experimenten beobachtet. Dabei lag das Hauptaugenmerk der Analyse auf dem Nachweis kristalliner oder amorpher Galliumoxinitrid Übergangszuständen.

Anhand der ermittelten Daten konnte gezeigt werden, dass während der Ammonolyse zu keinem Zeitpunkt kristalline oder amorphe Galliumoxinitridphasen nachweisbar waren. Die Verfeinerung von Röntgen- wie auch Neutronenbeugungsdaten nach der Rietveld-Methode lieferte weder direkte noch indirekte Hinweise auf die Präsenz von Stickstoff im Galliumoxid-Wirtsgitter. Somit muss angenommen werden, dass unter den gewählten Bedingungen im Rahmen der Nachweisgrenzen dieser Methoden, mit Ausnahme der bereits gut dokumentierten stickstoffhaltigen α -GaN-Phase, keine Galliumoxinitride im System Ga₂O₃-GaN existieren. Eine Erklärung für diesen Befund kann in der außergewöhnlichen thermodynamischen Stabilität der β -Ga₂O₃-Phase gefunden werden. Es wird angenommen, dass die sehr geringe Löslichkeit von Stickstoff im Oxid zu einer schnellen lokalen Übersättigung mit anschließender GaN-Keimbildung führt. Diese Nuklei sind stark dispers über das Probenvolumen verteilt und ein Keimwachstum wird unter diesen Bedingungen stark gehemmt.

Das während der Ammonolyse entstandene Galliumnitrid zeigt in den Beugungsbildern starke Mikrostruktureffekte, was einen Hinweis auf den Nukleationsmechanismus liefert.

Um metastabile Galliumoxinitride, ausgehend von β -Ga₂O₃ zu erzeugen, muss auf Methoden außerhalb des chemischen Gleichgewichtszustandes zurückgegriffen werden. Hierfür sind zum Beispiel die Ionenimplantation oder verschiedene Abscheidungsverfahren (wie z.B. PLD, MBE, CVD, etc.) zu nennen. Da das System eine starke Triebkraft zu der binären Ausgangsphase zurückzukehren besitzt, werden elektrochemische Messungen und Strukturaufklärung nur eingeschränkt möglich sein.

7.2 LaGaO_xN_y-Dünnschichten

Unter Einsatz eines LaGaO₃-Targets wurden Dünnschichten mit dem PLD-Laser Ablationsverfahren auf Al₂O₃-Substraten abgeschieden. In die Ablationsatmosphäre wurde auf verschiedenen Wegen Stickstoffspezies eingebracht. Zum Vergleich wurden Schichten in analoger Weise unter Sauerstoff-Atmosphäre abgeschieden. Ziel dieses Abschnittes der Arbeit war es stickstoffhaltige Schichten zu erzeugen und im Hinblick auf die elementare Zusammensetzung und die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen, um Aussagen zur Defektchemie des Systems treffen zu können.

Die entstandenen Dünnschichten zeigen in EPMA-Messungen signifikante Stickstoffgehalte von 5-10 mol %, wobei ein Lanthanüberschuss und ein Anionen-, bzw. Ladungsdefizit bemerkt werden. Dieses Phänomen wird auf die stark reduzierenden Bedingungen während der Abscheidung zurückgeführt. Die Schichten fallen Röntgen-amorph an und nach Temperaturbehandlung bei 700°C in Luft kristallisiert nach ca. 60 Stunden die thermodynamisch stabile, orthorhombische Lanthangallat-Phase aus.

In Impedanz-spektroskopischen Untersuchungen konnte die LaGaO_xN_y-Schichten in Form eines RQ-Gliedes identifiziert werden. Anhand der ermittelten Probenwiderstände konnte die Gesamtleitfähigkeit des Systems errechnet werden. Es zeigte sich, dass die erhaltenen Gesamtleitfähigkeiten 1-2 Größenordnungen über der polykristallinen, stöchiometrischen LaGaO₃-Referenz lagen und eine leicht negative Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufweisen. Dies kann auf einen signifikanten elektronischen Teilbeitrag zur Leitfähigkeit hindeuten.

Durch Messungen unter Einsatz einer elektronisch blockierenden Elektrode nach einem modifizierten Hebb-Wagner-Aufbau konnte festgestellt werden, dass die LaGaO_xN_y-Schichten eine starke ionische Teilleitfähigkeit besitzen, die etwa eine Größenordnung geringer ist als die durch EIS ermittelten Gesamtleitfähigkeiten. Dieser Unterschied kann durch Polarisations-, bzw. Übergangswiderstände an der Grenzfläche von Substrat zur Probe oder durch das Blockieren der elektronischen Teilleitfähigkeit begründet sein. Es wird vorgeschlagen, die elektronische Teilleitfähigkeit separat in einem analogen Hebb-Wagner-Experiment zu bestimmen.

Es wird eine leichte Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Schicht mit dem Stickstoffgehalt, bzw. dem Anionendefizit bemerkt. Allerdings weisen bereits die in Sauerstoffatmosphäre abgeschiedenen Filme stark erhöhte Leitfähigkeitswerte auf. Anhand der erhaltenen Ergebnisse kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass während der Ablation unter den gewählten Bedingungen Filme mit einem Sauerstoffdefizit und Elektronenüberschuss entstehen. Dies wird durch die Beobachtungen aus den elektrochemischen Messungen bestätigt.

Literatur

- [1] M. Zinkevich and F. Aldinger. Thermodynamic assessment of the Gallium-Oxygen system. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 87(4): 683–691, 2002.
- [2] J. Åhman, G. Svensson, and J. Albertsson. A reinvestigation of β -Gallium Oxide. *Acta Crystallographica Section C*, Volume 52, Part 6:1336–1338, 1996.
- [3] M. Orita, H. Hiramatsu, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono. Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β -Ga₂O₃ thin film at low deposition temperatures. *Thin Solid Films*, Volume 411:134139, 2002.
- [4] T. Harwig, G.J. Wubs, and G.J. Dirksen. Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals. *Solid State Communications*, Volume 18(9-10):1223–1225, 1976.
- [5] M.R. Lorenz, J.F. Woods, and R.J. Gambino. Some electrical properties of the semiconductor β -Ga₂O₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 28(3):403–404, 1967.
- [6] M. Fleischer and H. Meixner. Electron mobility in single- and polycrystalline β -Ga₂O₃. *Journal of applied Physics*, Volume 74(1):300–305, 1993.
- [7] M. Fleischer, L. Hollbauer, E. Born, and H. Meixner. Evidence for a phase transition of β -Gallium Oxide at very low oxygen pressures. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 80(8):2212–2215, 1997.
- [8] K.C. Mills. The heat capacities of Ga₂O₃, Tl₂O₃, ZnO and CdO. *High Temperature High Pressure*, Volume 4(4):371–377, 1972.
- [9] T.A. Jones, J.G. Firth, and B. Mann. *Sensors & Actuators*, Volume 8:281, 1985.
- [10] M. Fleischer and H. Meixner. Sensing reducing gases at high temperatures using long-term stable Ga₂O₃ thin films. *Sensors & Actuators B*, Volume 6:277–281, 1992.
- [11] M. Fleischer and H. Meixner. Oxygen sensing with long-term stable Ga₂O₃ thin films. *Sensors & Actuators B*, Volume 5:115–119, 1992.
- [12] K.A. Klinedinst and D.A. Stevenson. Determination of standard gibbs energy of formation of β -Gallium Sesquioxide from emf measurements using an yttria-doped thoria electrolyte. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Volume 4(4):565–573, 1972.

- [13] J.V. Smith and D.Chatterji. Emf investigation of Ga – Ga₂O₃ equilibrium. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 56(5):288, 1973.
- [14] R. Juza and H. Hahn. Ueber die Kristallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Volume 239: 282.287, 1938.
- [15] A.V. Davydov and T.J. Anderson. Thermodynamic Analysis of the Ga-N System. *III-V Nitride Materials and Processes III, Ed.: T.D. Moustakas, S.E. Mohny, and S.J., ECS (Boston, MA), PV 98-18*, pages 38–49, 1998.
- [16] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D.J. Smith, W.J. Choyke, and H. Morcoc. An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular-beam epitaxy Properties of cubic GaN grown on GaAs. *Journal of Vacuum Science Technology B*, Volume 9: 1924–1928, 1991.
- [17] H.-C. Lin, J. Ou, W.-K. Chen, W.-H. Chen, and M.-C. Lee. Crystalline Structure Changes in GaN Films Grown at Different Temperatures. *Japanese Journal of applied Physics*, Volume 36:L598–L600, 1997.
- [18] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki. P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 28:2112–2114, 1989.
- [19] J.I. Pankove. GaN for LED Applications. *NASA-CR-132263 PRRL-73-CR-32*, 1973.
- [20] I. Akasaki and H. Amano. Crystal Growth and Conductivity Control of Group III Nitride Semiconductors and Their Application to Short Wavelength Light Emitters. *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 36: 5393–5408, 1997.
- [21] R. K. Crouch, W. J. Debnam, and A. L. Fripp. Properties of GaN grown on sapphire substrates. *Journal of Materials Science*, Volume 13(11):2358–2364, 1978.
- [22] S. Ohira, N. Suzuki, H. Minami, K. Takahashi, T. Araki, and Y. Nanishi. Growth of hexagonal GaN films on the nitrated β -Ga₂O₃ substrates using RF-MBE. *Physica status solidi (c)*, Volume 4(7):2306–2309, 2007.
- [23] J.I. Pankove, H.L. Wang(ed.), K.J. Bachmann(ed.), and C. Schwab(ed.). *Non-Stoichiometry in Semiconductors, P.143*. Elsevier Science, 1992.
- [24] K.T. Jacob, S. Singh, and Y. Waseda. Refinement of thermodynamic data on GaN. *Journal of Materials Research*, Volume 22(12):3475–3483, 2007.

- [25] J. Neugebauer and C.G. van de Walle. Role of defects and impurities in doping of GaN. *arXiv:mtrl-th/9609006v1*.
- [26] C.G. van de Walle. Effects of impurities on the lattice parameters of GaN. *Physical Review B*, Volume 68(165209), 2003.
- [27] K.S. Kim, H.S. Shim, and S.H. Kim. Effect of nitrogen species and energy on the crystallinity and luminescent properties of GaN films grown by the reactive neutral beam-assisted evaporation process. *Journal of Crystal Growth*, Volume 212:74–82, 2000.
- [28] B.C. Chung and M. Gershenson. The influence of oxygen on the electrical and optical properties of GaN crystals grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Journal of applied Physics*, Volume 72(2):651–659, 1992.
- [29] W.M. Chen, I.A. Buyanova, Mt. Wagner, B. Monemar, J.L. Lindström, H. Amano, and I. Akasaki. Role of the substitutional oxygen donor in the residual n-type conductivity in GaN. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G5.4, 1999.
- [30] G.A. Slack, L.J. Schowalter, D. Morelli, and J.A. Freitas Jr. Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN. *Journal of Crystal Growth*, Volume 246:287–298, 2002.
- [31] I. Kinski and R. Riedel. Advances in Gallium Oxonitride ceramics: A new class of materials in the system Ga-O-N. *Advanced Engineering Materials*, Volume 7(10):921–927, 2005.
- [32] T. Tsuruoka, M. Kawasaki, S. Ushioda, R. Franchy, Y. Naoi, T. Sugahara, S. Sakai, and Y. Shintani. Combined HREELS/LEED study on the oxidation of GaN surfaces. *Surface Science*, Volume 427-428:257–261, 1999.
- [33] M.C. Marco de Lucas, F. Fabreguette, M. Linsavanh, L. Imhoff, O. Heintz, C. Josse-Courty, M.T. Mesnier, V. Potin, S. Bourgeois, and M. Sacilotti. Structure and properties of GaN_xO_y films grown by nitridation of GaAs (100) substrates. *Journal of Crystal Growth*, Volume 261:324–329, 2004.
- [34] M. Kerlau, O. Merdrignac-Conanec, P. Reichel, N. Bârsan, and U. Weimar. Preparation and characterization of gallium (oxy)nitride powders: Preliminary investigation as new gas sensor materials. *Sensors and Actuators B*, Volume 115(1).
- [35] X. Cailleaux, M. del Carmen, M. de Lucas, O. Merdrignac-Conanec, F. Tessier, K. Nagasaka, and S. Kikkawa. Structural study of gallium oxynitrides prepared by ammonolysis of different oxide precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 42(045408), 2009.

- [36] S. Kikkawa and Y. Miyamoto. Preparation and lithium doping of gallium oxynitride by ammonia nitridation via a citrate precursor route. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 180:1984–1989, 2007.
- [37] P. Verdier and R. Marchand. Action de l'ammoniac sur les oxydes doubles contenant du gallium. *Revue de Chimie minerale*, Volume 13:145, 1976.
- [38] M. Puchinger and T. Wagner. Microstructural evolution of precursor derived gallium nitride thin films. *Journal of crystal growth*, Volume 245: 219–227, 2002.
- [39] G. Kamler and S. Podsiadlo. Formation and thermal decomposition of gallium oxynitride compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 61:873–877, 2000.
- [40] S.D. Wolter, J.M. DeLuca, S.E. Mohny, R.S. Kern, and C.P. Kuo. An investigation into the early stages of oxide growth on gallium nitride. *Thin Solid Films*, Volume 371:153–160, 2000.
- [41] S. Yamamoto, S. Kikkawa, Y. Masubuchi, T. Takeda, H. Wolff, R. Dronsowski, and A. Yoshiasa. Chemical synthesis, structural elucidation and quantum-chemical modeling of a Cr^{3+} doped gallium oxynitride prepared by precursor nitridation. *Solid State Communications*, Volume 147:41–45, 2008.
- [42] P. Tabary and C. Servant. Crystalline and microstructure study of the AlN - Al_2O_3 section in the Al-N-O system. i. polytypes and γ -AlON spinel phase. *Journal of Applied Crystallography*, Volume 32:241–251, 1999.
- [43] D. Goeriot-Launay, P. Goeriot, and F. Thevenot. Structural evolution of alumina- γ -aluminium oxynitride composites during high-temperature compression creep. *Journal of Materials Science*, Volume 27:358–364, 1992.
- [44] H.X. Willems, P.F. Van Hal, R.Metselaar, and G. de With. AC-Conductivity Measurements on γ -Aluminium Oxynitride. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 15:1157–1161, 1995.
- [45] R.A. Beyer and H. Kerwien. Evaluation of AlON for cannon window application. *Proc. SPIE, Conf. Window & Dome Tech & Mat'ls VI*, Volume 3705:113, 1999.
- [46] J.E. Lowther, I. Kinski, and R. Riedel. Potential gallium oxynitrides with a derived spinell structure. *Journal of alloys and compounds*, Volume 376: 1–4, 2004.

- [47] P.Kroll. Spinel-type gallium oxynitrides attainable at high pressure and high temperature. *Physical Review*, Volume 72(144407).
- [48] P. Kroll, R. Dronskowski, and M.Martin. Formation of spinel-type gallium oxynitrides: a density-functional study of binary and ternary phases in the system Ga-O-N. *Journal of Materials Chemistry*, Volume 15:3296–3302, 2005.
- [49] E. Soignard, D. Machon, P.F. McMillan, J. Dong, B. Xu, and K. Leinenweber. Spinel-structured gallium oxynitride ga_3o_3n synthesis and characterization: An experimental and theoretical study. *Chemistry of Materials*, Volume 17:5465–5472, 2005.
- [50] I.Kinski, R.Riedel, and H. Huppertz. High-pressure synthesis of a gallium oxonitride with a spinel-type structure. *Zeitschrift für Naturforschung*, Volume 60b:831–836, 2005.
- [51] C. Balkas and R. Davis. Synthesis routes and characterization of high-purity, single-phase gallium nitride powders. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 79(9):2309–2312, 1996.
- [52] W.S. Jung. Reaction intermediate(s) in the conversion of β -gallium oxide to gallium nitride under a flow of ammonia. *Materials Letters*, Volume 57: 110–114, 2002.
- [53] W.S. Jung. Synthesis and characterization of Gallium Nitride Powders from a Gallium(III) Sulfate Salt in flowing Ammonia. *Journal of the Korean Ceramic Society*, Volume 40(11):1058–1061, 2003.
- [54] W.S. Jung. Reaction mechanism of the nitridation of α -gallium oxide to gallium nitride under a flow of ammonia. *Materials Letters*, Volume 60: 2954–2957, 2006.
- [55] J. Brendt, D. Samuelis, T.E. Weirich, and M. Martin. An in situ XAS investigation of the kinetics of the ammonolysis of Ga_2O_3 and the oxidation of GaN. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Volume 11:3127–3137, 2009.
- [56] L. Nagarajan, R. A. De Souza, D. Samuelis, I. Valov, A. Boerger, J. Janek, K.-D. Becker, P. C. Schmidt, and M. Martin. A chemically driven insulator-metal transition in non-stoichiometric and amorphous gallium oxide. *Nature Materials*, Volume 7:391–398, 2008.
- [57] T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita. Doped $LaGaO_3$ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. *Journal of the American Chemical Society*, Volume 116:3801–3803, 1994.

- [58] K. Ogisu, A. Ishikawa, Y. Shimodaira, T. Takata, H. Kobayashi, and K. Domen. Electronic band structures and photochemical properties of La-Ga-based oxysulfides. *Journal of Physical Chemistry C*, Volume 112:11978–11984, 2008.
- [59] A. N. Morozov, O. Yu. Morozova, N. M. Ponomarev, and S. G. Kirsch. Real structure of single crystals of LaGaO₃ grown by the czochralski method. i: X-ray diffraction and x-ray topographic methods. *Crystallography reports*, Volume 93(38):368–373, 1993.
- [60] T. Ishihara, H. Matsuda, M.A. bin Bustam, and Y. Takita. Oxide ion conductivity in doped Ga based perovskite type oxide. *Solid State Ionics*, Volume 86-88:197–201, 1996.
- [61] M. Mizuno, T. Yamada, and T. Ohtake. Phase diagram of the system Ga₂O₃-La₂O₃ at high temperatures. *Yogyo-Kyokai-Shi*, Volume 93(6):668–691, 1985.
- [62] M. Zinkevich, S. Geupel, F. Aldinger, A. Durygin, S.K. Saxena, M. Yang, and Z.-K. Liu. Phase diagram and thermodynamics of the La₂O₃-Ga₂O₃ system revisited. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 67(8):1901–1907, 2006.
- [63] D. Roehrens. Synthese und Charakterisierung von Galliumoxinitriden. Diplomarbeit, RWTH-Aachen, 2005.
- [64] Y.J. Park, C.S. Oh, T. H Yeom, and Y.M. Yu. Ammonolysis of Ga₂O₃ and its application to the sublimation source for the growth of GaN film. *Journal of Crystal Growth*, Volume 264(1-3):1–6, 2004.
- [65] R. Seshadri S. Keller S. P. Den Baars B. Schwenzer, J. Hu and U. K . Mishra. Gallium Nitride Powders from Ammonolysis: Influence of Reaction Parameters on Structure and Properties. *Chemistry of Materials*, Volume 16(24):5088–5095, 2004.
- [66] B. Chrisey and Graham K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. John Wiley and Sons, 1994.
- [67] W. Borchardt-Ott. *Kristallographie: eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer, Berlin, 1997.
- [68] H. Krischner and B. Koppelhuber-Bitschnau. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode - Eine Einführung*. Vieweg, Wiesbaden, 1994.
- [69] B.E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications Inc., New York, 1990.
- [70] R. Allmann. *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Springer, Berlin, 2003.

- [71] W. Bronger. *Röntgenographische Untersuchungen nach der Pulvermethode - Eine Einführung*. Bronger, Aachen, 1999.
- [72] V.K. Pecharsky and P.Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003.
- [73] R. Paselk. Public domain image. *Wikipedia Creative Commons*, [http : //www.humboldt.edu/ rap1/C431.F08/C431Notes/C431nLec12_slide.htm](http://www.humboldt.edu/rap1/C431.F08/C431Notes/C431nLec12_slide.htm), 2008.
- [74] J.W. Visser. A fully automatic program for finding the unit cell from powder data. *Journal of applied crystallography*, Volume 2:89–95, 1969.
- [75] P.E. Wernder. TREOR, A semi-exhaustive Trial-and-Error powder indexing program for all symmetries. *Journal of applied crystallography*, Volume 18: 367–370, 1985.
- [76] A. Boutif and D. Louer. Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *Journal of applied crystallography*, Volume 24:987–993, 1991.
- [77] R.A. Young (ed.). *The Rietveld Method*. Oxford University Press, New York, 1996.
- [78] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, Volume 32:36–50, 1999.
- [79] H.M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, Volume 22:151–152, 1967.
- [80] H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, Volume 2:65–71, 1969.
- [81] G. Caglioti, A. Paoletti, and F.P. Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instrumental Methods*, Volume 35:223–228, 1958.
- [82] P. Thompson, D.E. Cox, and J.M. Hastings. Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 . *Journal of Applied Crystallography*, Volume 20:79–83, 1987.
- [83] E. Barsoukov and J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment and Applications*. Wiley, New York, 2005.

- [84] D. Ende, D.E. Cox, and K.M. Mangold. Impedanzspektroskopie. *Chemie in unserer Zeit*, Volume 27(3):134–140, 1993.
- [85] D. Samuelis and G. Schimanke. Impedanzspektroskopie an Yttrium stabilisiertem Zirkondioxid. Skript zum Fortgeschrittenenpraktikum Physikalische Chemie, RWTH-Aachen University, 2007.
- [86] M.H. Hebb. Electrical conductivity of silver sulfide. *Journal of Chemical Physics*, Volume 20:185–189, 1952.
- [87] C. Wagner. *Zeitschrift für Elektrochemie*, Volume 60:4–9, 1956.
- [88] V. Thangadurai and W. Weppner. Determination of the Sodium Ion Transference Number of the Dion-Jacobson-Type Layered Perovskite $\text{NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ Using Ac Impedance and Dc Methods. *Chemistry of Materials*, Volume 14:1136–1143, 2002.
- [89] X. Guo and J. Maier. On the Hebb-Wagner polarisation of SrTiO_3 doped with redox-active ions. *Solid State Ionics*, Volume 130:267–280, 2000.
- [90] J. Maier. Conductivity in an activity gradient. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 46(2):197–200, 1985.
- [91] L.-X. He, D.-K. Lee, H.-I. Yoo, and M. Martin. Ionic conductivity of undoped $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ with electron transfer suppressed. *Solid State Ionics*, Volume 176:929–935, 2005.
- [92] V. Thangadurai and W. Weppner. $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$: characterization of electronic charge carriers and application in limiting current oxygen sensors. *Electrochimica Acta*, Volume 49:1577–1585, 2004.
- [93] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [94] J. Rodriguez-Carvajal. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B*, Volume 192:55–69, 1993.
- [95] J. Brendt. Studying the kinetics of the ammonolysis of Galliumoxide and reoxidation by X-Ray absorption spectroscopy. Diplomarbeit, RWTH-Aachen, 2006.
- [96] C. Balkas, C. Basceri, and R. Davis. Synthesis and characterization of high purity, single phase GaN powder. *Powder Diffraction*, Volume 10(4): 266–270, 1995.
- [97] various Authors. A compendium of neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, Volume 3(3):29–37, 1992.

- [98] Y. Li, E. Maxey, J. Richardson, B. Ma, T. Lee, and S. Song. Oxygen Non-Stoichiometry and Thermal-Chemical Expansion of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9-d}$ Electrolytes by Neutron Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 90(4):1208–1214, 2007.
- [99] J. F. Berar and P. Lelann. ESDs and estimated probable-error obtained in rietveld refinements with local correlations. *Journal of Applied Crystallography*, Volume 24:1–5, 1991.
- [100] M. Lerch TU Berlin. persönliche Kommunikation, 2008.
- [101] D. Roehrens, J. Brendt, D. Samuelis, and M. Martin. On the ammonolysis of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: An examination of the oxygen rich part of the binary system $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{GaN}$. *Journal of Solid State Chemistry*, submitted, 2009.
- [102] S. Yu and J.W. Lynn. X-Ray Diffraction Studies of Ni-Cr-Based Amorphous Alloys. *Japanese Journal of applied Physics*, Volume 29(5):902–904, 1990.
- [103] R.F. Kruh. Diffraction Studies of the Structure of Liquids. *Chemical Reviews*, Volume 62:319–342, 1962.
- [104] W. Alexander and J. Shackelford. *CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition*. CRC-Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2000.
- [105] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, and J.L. Carpentier. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the composite effect. *Solid State Ionics*, Volume 80:27–35, 1995.
- [106] J. H. Park and R. N. Blumethal. Electronic Transport in 8 Mole Percent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 136(10):2867–2876, 1989.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Röhrens

Vorname: Daniel

Geburtstag: 12. April 1977

Geburtsort: Aachen

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Qualifikationen:

1996 Abitur am Goethe-Gymnasium, Stolberg

1998-2005 Studium der Chemie mit Abschluss Diplom an der RWTH Aachen University

2005 Beginn der Promotion am Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen University, Datum der mündlichen Prüfung: 18.02.2010