

Strukturelle Stabilität von Hochdruckpolymorphen in In_2O_3 -Nanokristallen: Beweis für eine spannungsinduzierte Umwandlung?**

Aleksander Gurlo*

Hochdruckchemie · Indiumoxid · Kolloide · Nanomaterialien · Phasenumwandlungen

Nanoskalige Phasenumwandlungen haben hauptsächlich wegen der Größenabhängigkeit von Materialeigenschaften und wegen ihres Einflusses auf die Funktionalität von nanoskaligen Bauteilen besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[1] Einige Materialfunktionalitäten wie Superplastizität oder Ferromagnetismus ändern sich als Funktion der Kristallgröße, in bestimmten Fällen werden sie sogar komplett unterdrückt, wenn die Kristallgröße kleiner ist als ein kritischer Wert. In manchen Fällen führt die Verminderung der Kristallgröße außerdem zu Kristallstrukturen und -morphologien, die sich von denen makroskopischer Kristalle unterscheiden.^[2] Bekannte Beispiele dafür sind die Stabilisierung von kubischem BaTiO_3 ,^[2b] Anatas (TiO_2),^[2c] tetragonalem ZrO_2 ^[2g] und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[2d] in Nanomaterialien. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen haben auch unterschiedliche Materialeigenschaften zur Folge; so ist tetragonales makroskopisches BaTiO_3 piezoelektrisch, kubisches nanokristallines BaTiO_3 dagegen nicht.

Wie theoretisch^[2c,e] vorhergesagt und durch Mikrokalorimetrie^[2a,f] bestätigt, können Phasenumwandlungen unterhalb einer kritischen Partikelgröße unterdrückt sein, sofern die Oberflächenenergie größer als die Volumenenergie ist. Dementsprechend könnte die Stabilität von Volumenpolymorphen in Nanosystemen umgekehrt werden, und ein niedrigerenergetisches Polymorph, das in der Volumenphase metastabil ist, wird stabil, wenn die Partikelgröße abnimmt. Oberflächenspannungen spielen auf der Nanoskala ebenfalls eine bedeutende Rolle. Mit abnehmender Partikelgröße erzeugen sie eine effektive Spannung, die einer extern an das Material angelegten Druckspannung gleicht. In Nanopartikeln, die klein genug sind, um Oberflächenspannungen zu erzeugen, die über dem für die Phasenumwandlung nötigen

Druck liegen, konnte ein Hochdruckpolymorph stabilisiert werden (Abbildung 1). Allerdings ist eine systematische Aussage darüber, ob Hochdruckpolymorphe in oxidischen

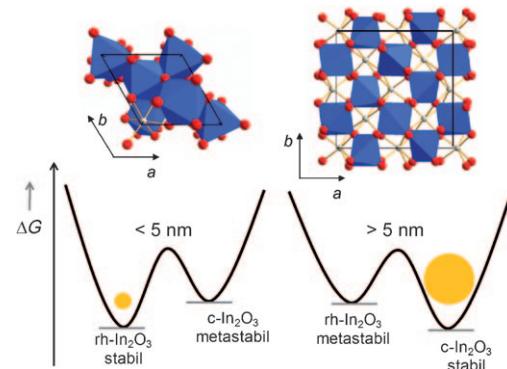


Abbildung 1. Strukturen der beiden In_2O_3 -Polymorphe (In: kleine graue Kreise, O: große rote Kreise) $\text{rh}\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$ (links) und $\text{c}\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$ (rechts) sowie schematische Darstellung der Potentialenergiendiagramme für kleine und für große Partikel. Das Hochdruckpolymorph $\text{rh}\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$, das in der Volumenphase nur metastabil ist, wird bei kleinerer Partikelgröße stabil (siehe Abbildung 3).

Nanopartikeln unter Umgebungsdruckbedingungen stabilisiert werden können, wegen des Mangels an experimentellen Sonden nicht möglich. Weder Al_2O_3 noch TiO_2 , ZrO_2 oder BaTiO_3 kristallisieren als Nanopartikel in Hochdruckstrukturen.^[3]

Die aktuelle Arbeit von Farvid et al. zur phasenkontrollierten Synthese von kolloidalen Indiumoxid(In_2O_3)-Nanokristallen könnte ein aufschlussreiches Beispiel für eine solche spannungsinduzierte Stabilisierung von metastabilen Hochdruckpolymorphen in oxidischen Nanopartikeln sein, die unter Umgebungsdruck synthetisiert wurden (Abbildung 2).^[4]

In_2O_3 ist ein transparenter n-Typ-Halbleiter mit diversen Anwendungen:^[5] 1) Sn-dotiertes In_2O_3 – bekannt als ITO (Indium-Zinn-Oxid) – ist das technologische Schlüsselmaterial für die Nutzung der Solarenergie;^[5a] 2) Cr^{3+} -, Mn^{3+} - oder Fe^{3+} -dotierte In_2O_3 -Materialien sind bei Raumtemperatur Ferromagnete;^[5b] 3) In_2O_3 -basierte Gassensoren zeigen schon bei niedrigen Temperaturen hohe Empfindlichkeiten gegen-

[*] Dr. A. Gurlo

Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 23, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-166-346
E-Mail: gurlo@materials.tu-darmstadt.de
Homepage: <http://www.mawi.tu-darmstadt.de>

[**] Diese Arbeit wurde durch die DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 1236 „Oxide, Carbide und Nitride bei extrem hohen Drücken und Temperaturen“ (SPP 1236) unterstützt.

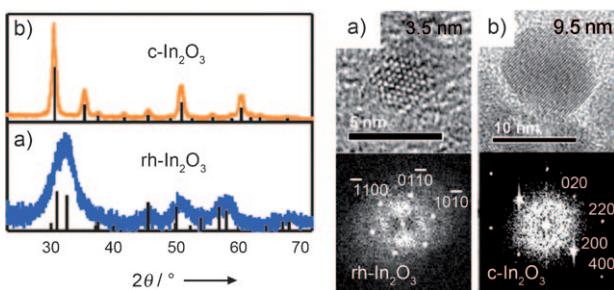


Abbildung 2. Links: XRD-Diffraktogramme, rechts: hochauflöste TEM- (oben) und zugehörige Fourier-transformierte Bilder (unten) von 3.5 nm großen rh-In₂O₃- (a) und 9.5 nm großen c-In₂O₃-Kristallen (b) (aus Lit. [4a]).

über giftigen und explosiven Gasen, was sie als Gasdetektoren in flexiblen elektronischen Bauteilen geeignet macht.^[5c,d]

Wegen der Relevanz von größenabhängigen Phänomenen in der Entwicklung von Materialien mit erweiterten funktionalen Eigenschaften ist die Synthese von wohldefiniertem nanokristallinem reinem und dotiertem In₂O₃ von beachtlichem Interesse sowohl für die Grundlagenforschung als auch für technische Anwendungen. Die Einführung einer Hochtemperatursynthese unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln bei Temperaturen der Lösung oberhalb von 250 °C war ein wichtiger Schritt hin zur Fertigung von monodispersen In₂O₃-Nanokristallen. Wie in den klassischen Untersuchungen von LaMer und Dinegar demonstriert, benötigt die Synthese von monodispersen Kolloiden mittels homogener Keimbildung eine zeitliche Trennung der Keimbildung und der Wachstumsstadien.^[6] Experimentell kann die Trennung von Keimbildung und Wachstum durch eine schnelle Injektion der Reagentien in das heiße Lösungsmittel erreicht werden, wodurch die Konzentration der Vorstufe im Reaktionskolben über den für die Keimbildung nötigen Grenzwert erhöht wird (Heißenjektionstechnik; für Details siehe beispielsweise Lit. [7]). Alternativ kann die für die homogene Keimbildung benötigte Übersättigung durch die In-situ-Bildung der reaktiven Spezies durch Bereitstellen von Wärmeenergie erreicht werden (Aufheizmethode).

Beide Methoden wurden für die Synthese von ITO,^[8] In₂O₃^[4,9] und TMI-In₂O₃^[4b] sowie für die Bildung von In₂O₃-Superkristallen^[9a] verwendet, wobei heiße Lösungen von Indiumcarboxylaten oder Indiumacetylacetonat^[10] zusammen mit freien Carbonsäuren und primären Aminen eingesetzt wurden. Eine Kombination von nucleophilem Angriff eines elektronenarmen Carbonyl-Kohlenstoffatoms und Kondensations-Hydrolyse-Kaskadenreaktionen lieferte hoch kristalline und monodisperse oxidische Nanopartikel, allerdings scheint deren Kristallstruktur von der Reaktionszeit und den verwendeten Dotierelementen abhängig zu sein. Das Studium des zeitlichen Verlaufs des Wachstums der kolloidalen In₂O₃-Kristalle ermöglichte es Farvid et al., diese Diskrepanz zu klären (Abbildung 1). Ihre überraschenden Erkenntnisse sind.^[4]

- Die Kristallisation des metastabilen Hochdruckpolymorphs rh-In₂O₃ läuft zu Beginn der kolloidalen Synthese von c-In₂O₃ in In₂O₃-Partikeln < 5 nm ab.

- Bei einem Anstieg der Nanokristallgröße auf ungefähr 5 nm ändert sich die In₂O₃-Struktur von rhomboedrisch zu kubisch.
- Dotier-Ionen wie Mn³⁺ (Mn:In = 0.05) unterdrücken das Kristallwachstum und stabilisieren so die metastabile rh-In₂O₃-Phase.

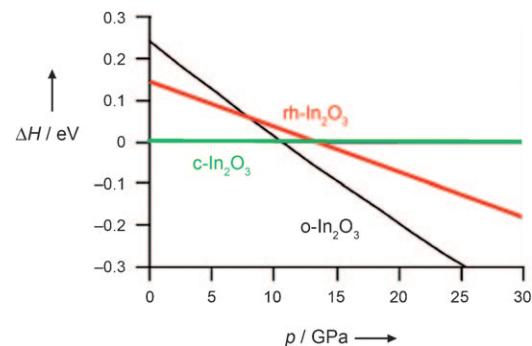


Abbildung 3. Enthalpie-Druck-Diagramm für die bisher synthetisierten Indiumoxid-Polymorphen mit kubischem c-In₂O₃ (Bixbyit) als Referenzstruktur.^[12] c-In₂O₃ (C-Typ-Struktur der Selteneroxide, Raumgruppe $Ia\bar{3}$, Nr. 206, $Z=16$) ist unter Umgebungsdruck thermodynamisch stabil. Der Korundtyp rh-In₂O₃ (Raumgruppe $R\bar{3}c$, Nr. 167, $a=5.491$ Å, $c=14.526$ Å, $Z=6$) ist ein metastabiles Hochdruckpolymer. Orthorhombisches o-In₂O₃ (Rh₂O₃-II-Strukturtyp, Raumgruppe $Pbna$, Nr. 60, $Z=4$) wurde unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen in lasergeheizten Diamantstempelzellen hergestellt.^[11,14]

Wodurch wird die Kristallisation der Hochdruckphase rh-In₂O₃ in Nanopartikeln < 5 nm bewirkt? In beiden In₂O₃-Polymeren finden sich Indium-Sauerstoff-Polyeder desselben Typs (Oktaeder) und mit ähnlicher Größe; Sauerstoff ist in allen Strukturen annähernd tetraedrisch koordiniert.^[11] Diese Ähnlichkeit der Strukturen spiegelt sich sowohl in nur kleinen Unterschieden in der Dichte als auch in nur kleinen Energieunterschieden wider: rh-In₂O₃ ist ungefähr um 2.5 % dichter als c-In₂O₃, und die Enthalpiedifferenz beträgt bei Umgebungsdruck ungefähr 15 kJ mol⁻¹ (Abbildung 3).^[12] Bei einem Druck zwischen 3.8 und 13.5 GPa (abhängig von der DFT-Methode, die für die Berechnung verwendet wurde^[12,13]) werden die Enthalpien beider Phasen gleich, was auf eine Phasenumwandlung von c-In₂O₃ in das dichtere rh-In₂O₃ hindeutet. Die Abnahme des Volumens eines Partikels ist äquivalent zum angelegten Überschussdruck, der Gitterverzerrungen erzeugt, was sich in leicht erhöhten 2θ-Werten im Röntgendiffraktogramm widerspiegelt, wie von Farvid et al. beobachtet wurde.^[4] Die Gitterverzerrung, die zunimmt, wenn die Nanokristalle kleiner werden, begünstigt rh-In₂O₃ mit seiner höheren Dichte und seinem kleineren Abstand zwischen den Atomen. Entsprechend wird rh-In₂O₃, das in der Volumenphase metastabil ist, bei der Kristallisation in Partikeln, die kleiner als 5 nm sind, energetisch begünstigt.

Die hier referierten Ergebnisse zu kolloidalen Synthesen von In₂O₃-basierten Nanokristallen sind von enormer methodischer, grundlegender und technischer Bedeutung. So sollte das Verständnis der Wachstumsmechanismen und der Strukturumwandlungen eine rationale und gezielte Synthese von kolloidalen In₂O₃-Partikeln ermöglichen, bei der die

Partikelgrößen- und -strukturen einfach durch Anpassen von Temperatur, Vorstufen, Lösungsmittel, koordinierenden Liganden und Reaktionszeit eingestellt werden können. Die bisher entwickelte Synthesemethodik erlaubt die Herstellung von hochkristallinen, desagglomerierten und monodispersen oxidischen Partikeln. Solche Partikel sind – wegen ihrer leichten Verarbeitbarkeit zu dünnen Filmen mit hoher Flexibilität bezüglich der Substratstruktur und -geometrie – von großem Interesse für viele Anwendungen, z. B. für das Tintenstrahldrucken von flexiblen elektronischen Bauteilen. Die Synthese von kolloidalem Indiumoxid in Lösungsmitteln mit hohem Siedepunkt durch Aufheizen oder Heißinjektion dagegen befindet sich, verglichen mit den etablierten Synthesen von II-VI-Quantenpunkten (CdSe, CdS, CdTe etc),^[7] immer noch in ihrem Anfangsstadium. Nichtsdestoweniger kann für beide Materialklassen eine Entwicklung hin zu einer Vereinfachung der Syntheseabläufe mit dem Ziel einer besseren Reproduzierbarkeit und der Übertragung der Reaktion vom Labormaßstab auf Großanlagen beobachtet werden. Die Eintopfsynthese von II-VI-Quantenpunkten im Subkilogrammbereich wurde bereits demonstriert,^[15] die von In_2O_3 -basierten Nanokristallen steht vor der Realisation. Darüber hinaus ist die In_2O_3 -Fallstudie wohl auch ein anschauliches Beispiel dafür, wie man mehr über die energetischen Pfade von Phasenumwandlungen auf der Nanoskala erfahren kann.

Eingegangen am 27. Januar 2010,
veränderte Fassung am 15. April 2010
Online veröffentlicht am 2. Juli 2010

-
- [1] a) D. Vollath, *Nanomaterials. An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) A. Saxena, G. Aeppli, *MRS Bull.* **2009**, *34*, 804–813.
 - [2] a) J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* **1997**, *277*, 788–791; b) S. Schlag, H. F. Eicke, *Solid State Commun.* **1994**, *91*, 883–887; c) H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073–2076; d) I. Levin, D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1995–2012; e) A. S. Barnard, P. Zapol, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18435–18440; f) A. Navrotsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 12096–12101; g) D. Vollath, F. D. Fischer, M. Hagelstein, D. V. Szabo, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 1003–1016.
 - [3] Die Hochdruckpolymorphe von CdS und CdSe mit Steinsalzstruktur wurden in Nanopartikeln < 2 nm für CdS und < 11 nm für CdSe gefunden (siehe G. Hodes, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 639–655, zit. Lit.).
 - [4] a) S. S. Farvid, N. Dave, P. V. Radovanovic, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 9–11; b) S. S. Farvid, N. Dave, T. Wang, P. V. Radovanovic, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15928–15933.
 - [5] a) C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1529–1598; b) J. Philip, A. Punnoose, B. I. Kim, K. M. Reddy, S. Layne, J. O. Holmes, B. Satpati, P. R. Leclair, T. S. Santos, J. S. Moodera, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 298–304; c) M. Graf, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, A. Hierlemann, *J. Nanopart. Res.* **2006**, *8*, 823–839; d) T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, *Part. Sci. Technol.* **2006**, *24*, 441–452.
 - [6] Die Arbeiten sind in J. P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: from Solutions to Solid State*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000** referiert.
 - [7] *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications* (Hrsg.: A. Rogach), Springer, Wien, **2008**.
 - [8] a) R. A. Gilstrap, Jr., C. J. Summers, *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 1136–1139; b) R. A. Gilstrap, Jr., C. J. Capozzi, C. G. Carson, R. A. Gerhardt, C. J. Summers, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4163–4166; c) C. J. Capozzi, I. N. Ivanov, S. Joshi, R. A. Gerhardt, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 145701; d) S. I. Choi, K. M. Nam, B. K. Park, W. S. Seo, J. T. Park, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2609–2611.
 - [9] a) W. G. Lu, Q. S. Liu, Z. Y. Sun, J. B. He, C. D. Ezeolu, J. Y. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6983–6991; b) Q. S. Liu, W. G. Lu, A. H. Ma, J. K. Tang, J. Lin, J. Y. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5276–5277.
 - [10] Bei der Herstellung von dotiertem In_2O_3 (z. B. ITO) wurden Metallcarboxylate oder -acetylacetone in der Synthese eingesetzt.
 - [11] A. Gurlo, D. Dzivenko, P. Kroll, R. Riedel, *Phys. Status Solidi RRL* **2008**, *2*, 269–271.
 - [12] A. Gurlo, P. Kroll, R. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3306–3310.
 - [13] a) S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T. G. Finstad, H. Fjellvag, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 075129; b) A. Walsh, C. R. A. Catlow, A. A. Sokol, S. M. Woodley, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4962–4969.
 - [14] H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata, Y. Ohishi, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 064107.
 - [15] a) S. Bhattacharyya, Y. Estrin, O. Moshe, D. H. Rich, L. A. Sloboyov, A. Gedanken, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1864–1876; b) J. Il Kim, J. K. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2077–2082.