

# Orthorhombisches $\text{In}_2\text{O}_3$ – ein metastabiles Indiumsesequioxid-Polymorph\*\*

Maged F. Bekheet, Marcus R. Schwarz, Stefan Lauterbach, Hans-Joachim Kleebe, Peter Kroll, Ralf Riedel und Aleksander Gurlo\*

Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) – ein transparenter n-Halbleiter – kommt als Funktionswerkstoff in verschiedensten Anwendungen wie Touchscreens und Solarzellen,<sup>[1]</sup> Thermoelektrika<sup>[2]</sup> oder Gassensoren<sup>[3]</sup> zum Einsatz. Die Synthese größerer Mengen an Indiumoxid-Polymorphen sowie deren Einkristallzucht ist sowohl von technologischer als auch von grundlagenwissenschaftlicher Bedeutung: Die damit mögliche physikalisch-chemische Charakterisierung der Polymorphe wird das Verständnis über den Zusammenhang von Struktur und Materialeigenschaften maßgeblich voranbringen.<sup>[4]</sup> Bei der Synthese von transparenten und elektrisch leitenden Oxiden mit verbesserten optischen und elektronischen Eigenschaften ist es beispielsweise nötig, die elektronische Struktur der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Polymorphe gezielt beeinflussen zu können.<sup>[5]</sup> Bisher wurden vier Indiumoxid-Polymorphe synthetisiert: 1) kubisches c- $\text{In}_2\text{O}_3$  mit Bixbyit-Struktur (C-Typ-Struktur der Seltenerdmetalloxide,  $Ia\bar{3}$ , Nr. 206), 2) rhomboedrisches rh- $\text{In}_2\text{O}_3$  mit Korund-Struktur (Raumgruppe  $R\bar{3}c$ , No. 167), 3) orthorhombisches o'- $\text{In}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -Struktur ( $Pbcn$ , Nr. 60) und 4) orthorhombisches o''- $\text{In}_2\text{O}_3$  mit  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ -Struktur ( $Pnma$ , Nr. 62). Kubisches und rhomboedrisches  $\text{In}_2\text{O}_3$  sind über lösungsbasierte und solvothermale Syntheserouten herstellbar;<sup>[6]</sup> o'- $\text{In}_2\text{O}_3$  mit  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ -Struktur entsteht bei Drücken oberhalb 19.9 GPa und wandelt sich bei Dekompression

in rhomboedrisches Indiumoxid um.<sup>[7]</sup> Die Synthese und Stabilität des ersten orthorhombischen Polymorphs (o'- $\text{In}_2\text{O}_3$ ) wird zurzeit kontrovers diskutiert: Nach Lit. [8] ist o'- $\text{In}_2\text{O}_3$  im Druckbereich von 8.1 bis 19.9 GPa stabil, wandelt sich aber bei Entlastung irreversibel zu rh- $\text{In}_2\text{O}_3$  um. Dagegen konnten wir in einer lasergeheizten Diamantstempelzelle nach Entlastung von 30 GPa auf Umgebungsdruck und -temperatur die o'- $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase stabilisieren.<sup>[9]</sup> Allerdings konnte die Kristallstruktur unter Umgebungsbedingungen nicht eindeutig ermittelt werden, da nur eine sehr begrenzte Menge an Probenmaterial zur Verfügung stand (wenige Kristalle,  $< 10^{-4} \text{ mm}^3$ ). Nachdem unsere Ergebnisse einige Diskussionen angestoßen hatten,<sup>[10]</sup> untersuchten wir eine alternative Hochdruckroute zur Herstellung größerer Mengen an o'- $\text{In}_2\text{O}_3$ . Die Zielsetzung dieser Arbeit ist: 1) die Synthese makroskopischer Mengen der o'- $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase, 2) die Stabilisierung dieser Phase unter Umgebungsdruck und 3) die Bestimmung der Kristallstruktur von o'- $\text{In}_2\text{O}_3$  unter Umgebungsbedingungen. Erwähnenswert ist, dass andere Sesquioxide mit Korund-Struktur, wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,<sup>[11]</sup>  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[12]</sup> und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>[13]</sup> unter hohem Druck in die  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -Struktur umwandeln und diese Phase bisher bei keiner dieser Verbindungen unter Umgebungsbedingungen stabilisiert werden konnte. Die Verfügbarkeit von o'- $\text{In}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -Struktur unter Umgebungsbedingungen könnte deshalb auch zu einem besseren Verständnis der Strukturchemie und Eigenschaften anderer binärer Oxide beitragen.

Unsere Arbeit unterscheidet sich von vorhergehenden Untersuchungen<sup>[7,9,14]</sup> hauptsächlich in drei Gesichtspunkten: Erstens beruhen unsere Experimente auf theoretischen Rechnungen, die es nahelegen rh- $\text{In}_2\text{O}_3$  (zu Details der Proben siehe Lit. [6,15]) als Ausgangsmaterial für die Hochdrucksynthese von orthorhombischem o'- $\text{In}_2\text{O}_3$  zu verwenden. Für Drücke oberhalb 6.4 GPa (Pfeil 1 in Abbildung 1) ergeben die Rechnungen für o'- $\text{In}_2\text{O}_3$  eine geringere Enthalpie als für rh- $\text{In}_2\text{O}_3$ . Der rh-zu-o'- $\text{In}_2\text{O}_3$ -Übergang (6.4 GPa) findet also verglichen mit dem c-zu-o'- $\text{In}_2\text{O}_3$ -Übergang (13.5 GPa, Pfeil 2 in Abbildung 1)<sup>[6]</sup> bei geringerem Druck statt. Beide Strukturen, rh- $\text{In}_2\text{O}_3$  und o'- $\text{In}_2\text{O}_3$ , sind über einen diffusionslosen Umwandlungspfad über eine gemeinsame monokline  $P2_1/c$ -Untergruppe verbunden (analog zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).<sup>[10a]</sup> Die Aktivierungsenergie für den kooperativen Übergang rh- $\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$  liegt nach unseren Rechnungen bei 0.08 eV pro Atom, was bei dem Übergangsdruck (6.4 GPa) einer Temperatur von ca. 650 °C entspricht (Abbildung 1b). Unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen ist somit eine schnelle Phasenumwandlung rh- $\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$  zu erwarten.

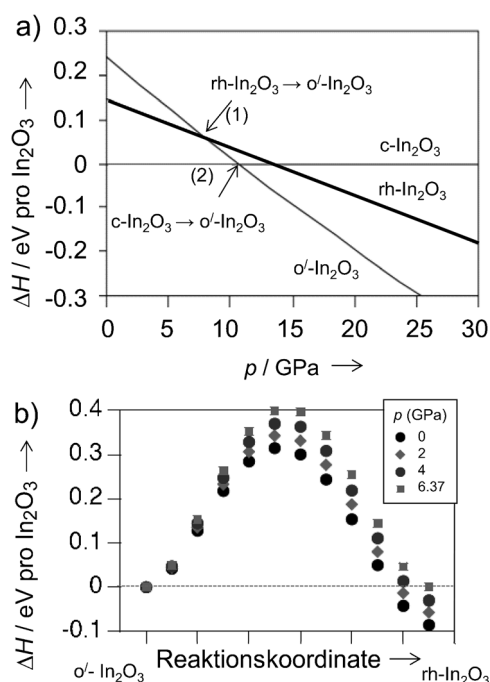
[\*] M. F. Bekheet, Dr. S. Lauterbach, Prof. Dr. H.-J. Kleebe, Prof. Dr. R. Riedel, Priv.-Doz. Dr. A. Gurlo  
Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt (Deutschland)  
E-Mail: gurlo@materials.tu-darmstadt.de

Dr. M. R. Schwarz  
Technische Universität Bergakademie Freiberg  
Freiberger Hochdruck-Forschungszentrum (FHP)  
Institut für Anorganische Chemie  
09599 Freiberg (Deutschland)

Prof. Dr. P. Kroll  
Department of Chemistry and Biochemistry  
The University of Texas at Arlington  
Arlington, TX 760019-0065 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP1236 und vom DESY finanziell unterstützt. Die Autoren danken Christian Lathe für technische Unterstützung und dem Helmholtz-Zentrum Potsdam, Deutsches GeoForschungszentrum, für die Gelegenheit, Experimente an der MAX200X-Pressen auszuführen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201300644> zu finden. Details zu den Kristallstrukturbestimmungen sind vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: [crysdata@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdata@fiz-karlsruhe.de)) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-425865 erhältlich.

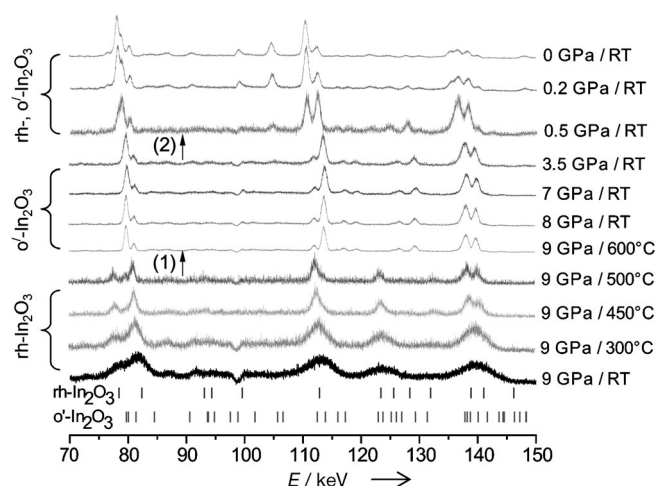


**Abbildung 1.** a) Ausschnitt des Enthalpie( $\Delta H$ )-Druck( $p$ )-Diagramms für Indiumoxid-Polymorphe mit  $\text{c-In}_2\text{O}_3$  als Referenzstruktur. Die Pfeile markieren Phasenumwandlungen (1)  $\text{rh-In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{o'-In}_2\text{O}_3$  und (2)  $\text{c-In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{o'-In}_2\text{O}_3$ . b) Die relative Enthalpie (pro Formeleinheit  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) zwischen den Polymorphen  $\text{o'-In}_2\text{O}_3$  und  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  bei Drücken von 0, 2, 4 und 6.4 GPa.

Da unsere Experimente auf eine Synthese mit hoher Ausbeute abzielen, verwenden wir zweitens Mehrstempel- und Toroidzellen, mit denen größere  $\text{o'-In}_2\text{O}_3$ -Mengen (ca.  $10\text{--}100\text{ mm}^3$ ) synthetisiert sowie makroskopische Einkristalle gezüchtet<sup>[16]</sup> werden können. Die Synthese in Mehrstempelzellen kann als Schritt in die Richtung einer Synthese im industriellen Maßstab angesehen werden. Zum Beispiel ist in „Belt“-Apparaturen unter den gegebenen Bedingungen die Herstellung eines Materialvolumens von ca.  $7\text{ cm}^3$  möglich. Unter diesen Bedingungen erfolgt auch die industrielle Synthese von Diamant und kubischem Bornitrid.<sup>[17]</sup>

Um drittens die Phasenübergänge in situ zu verfolgen, führen wir an den Mehrstempelzellen zeitaufgelöste Synchrotron-Untersuchungen unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen durch. Die Untersuchung der Phasenentwicklung im  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  erfolgt mithilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung an einem 6-8-MAX200X-Mehrstempel-Hochdruckdiffraktometer am GFZ Potsdam (beamline W2, HASYLAB/DESY Hamburg). Dabei kommen Hochdruck-Hochtemperatur-Mehrstempelzellenanordnungen zum Einsatz, welche am Freiburger Hochdruck-Forschungszentrum neu entwickelt wurden.<sup>[18]</sup> Diese haben eine geringere Röntgenabsorption und zeigen keine zusätzlichen Reflexe der Probenumgebung (siehe die Hintergrundinformationen).<sup>[19]</sup>

Abbildung 2 zeigt die in situ aufgenommenen energiedispersiven Diffraktogramme der mit bis zu 9.0 GPa komprimierten und auf  $600^\circ\text{C}$  geheizten  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ -Probe. In den Diffraktogrammen die bei Raumtemperatur und Drücken zwischen Umgebungsdruck und 9.0 GPa gemessen werden,



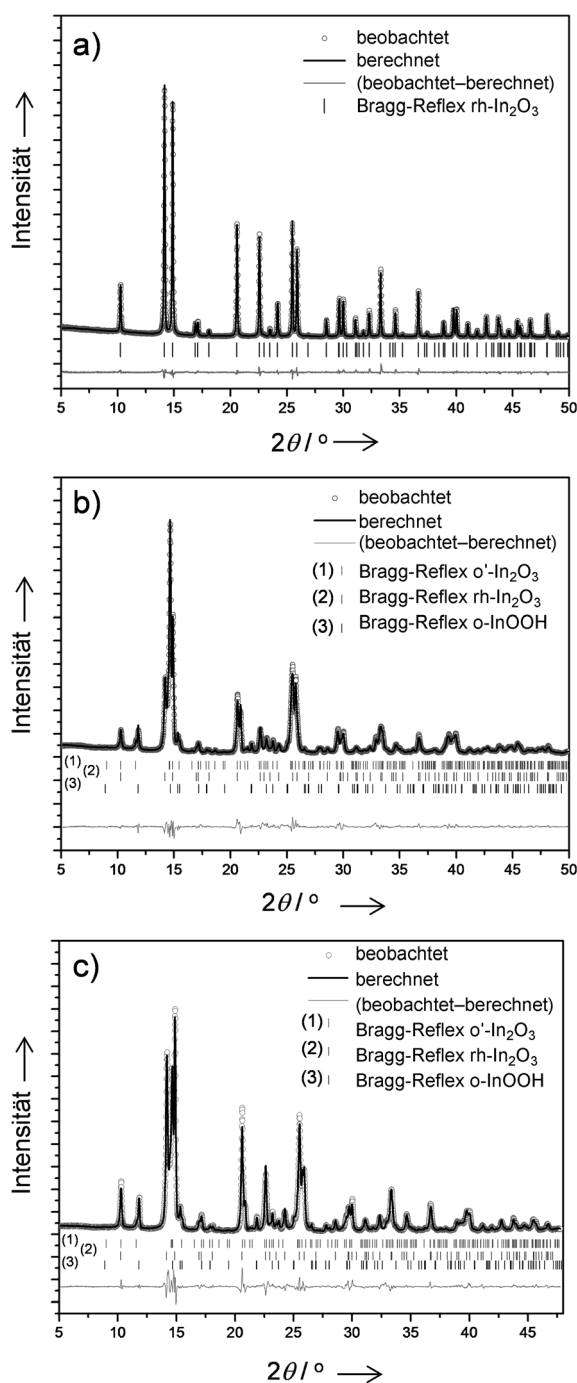
**Abbildung 2.** In situ aufgenommene energiedisperse Röntgenbeugungsdiffraktogramme in Mehrstempelanordnungen.  $\text{Rh-In}_2\text{O}_3$ -Proben bei 9.0 GPa komprimiert und auf  $600^\circ\text{C}$  geheizt. Die Strichmarkierungen stellen die berechneten Bragg-Positionen von  $\text{o'-In}_2\text{O}_3$  (unten) und  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  (oben) dar. Die Pfeile markieren den abgeschlossenen Phasenübergang  $\text{rh-In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{o'-In}_2\text{O}_3$  (1) und die partielle Transformation von  $\text{o'-In}_2\text{O}_3$  zu  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  (2).

**Tabelle 1:** Phasenzusammensetzung des Ausgangsmaterials und des stabilisierten Materials.<sup>[a]</sup>

Probe	$\text{rh-In}_2\text{O}_3$ ( $R\bar{3}c$ , $Z=6$ )	$\text{o'-In}_2\text{O}_3$ ( $Pbcn$ , $Z=4$ )	$\text{o-InOOH}$ ( $P2_1nm$ , $Z=2$ )
Ausgangsmaterial (Abbildung 3 a)	100%, $a = 5.4814(5)$ $c = 14.4998(3)$	–	–
Stabilisiert von 9 GPa/ $600^\circ\text{C}$ (Abbildung 3 b)	15.9% $a = 5.4795(4)$ $c = 14.4224$	80% $a = 7.9295(1)$ $b = 5.4821(2)$ $c = 5.5898(6)$	4.1% $a = 5.2587(9)$ $b = 4.5660(5)$ $c = 3.2669(6)$
Stabilisiert von 8 GPa/ca. $1100^\circ\text{C}$ (Abbildung 3 c)	31.5% $a = 5.4803(5)$ $c = 14.4484(1)$	63.8% $a = 7.9208(1)$ $b = 5.4881(6)$ $c = 5.5977(1)$	4.7% $a = 5.2611(8)$ $b = 4.5673(3)$ $c = 3.2709(4)$

[a] Phasenanteile [Gew.-%] und Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  [Å].

liegen ausschließlich die Reflexe der  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ -Phase vor (siehe auch Abbildung 3a und Tabelle 1). Während der Kompression bei Raumtemperatur erfolgt durch deviatorischen Stress eine erhebliche Verbreiterung der Reflexe und die Reflexpositionen verschieben sich übereinstimmend mit vorhergehenden Untersuchungen<sup>[8,9]</sup> bei höheren Drücken zu geringeren d-Abständen. Bei Erhöhung der Probenentemperatur unter konstantem Druck von 9.0 GPa werden die Reflexe infolge des Abbaus innerer Spannungen wieder schmaler. Bei  $600^\circ\text{C}$  verringert sich die Intensität der  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ -Reflexe erheblich und eine Serie neuer Reflexe wird sichtbar. Diese Reflexe zeigen das charakteristische Beugungsmuster der orthorhombischen  $\text{o'-In}_2\text{O}_3$ -Phase. Die Phasenumwandlung von  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  zu  $\text{o'-In}_2\text{O}_3$  ist bei  $600^\circ\text{C}$  und 9 GPa (Pfeil 1 in Abbildung 2) in weniger als 20 Sekunden abgeschlossen: wie es für eine diffusionslose Umwandlung zu erwarten ist hat die



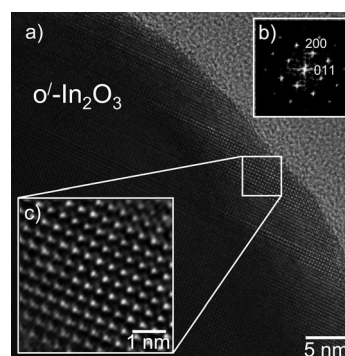
**Abbildung 3.** Strukturverfeinerung des Ausgangsmaterials  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  (a) und der Proben aus den Mehrstempel- (b) und Toroidzellen (c). Zu sehen sind die gemessenen und berechneten Intensitäten sowie deren Differenz. Die Strichmarkierungen stellen die Bragg-Reflexe von  $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  und  $\text{o-InOOH}$  (unten) dar. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Strukturverfeinerung zusammengefasst.

Phasenumwandlung eine schnelle Kinetik. Die Diffraktogramme der bei 9 GPa von 600 °C auf Raumtemperatur abgeschreckten Probe zeigen ausschließlich  $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ -Reflexe. Während der Dekompression bei Raumtemperatur wandelt das  $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$  bei Drücken unterhalb 1 GPa teilweise in  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  um (Pfeil 2 in Abbildung 2).

Die Strukturverfeinerung der bei Umgebungsbedingungen stabilisierten Proben bestätigt die Koexistenz von  $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$  (Anteil: 80.0 Gew.-%),  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  (15.9 Gew.-%) und  $\text{o-InOOH}$  (4.1 Gew.-%) als Nebenphase (Abbildung 3b, Tabelle 1).

Im nächsten Schritt untersuchten wir, ob die beschriebene  $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ -Synthese in einer Toroidzellen-Hochdruckanordnung ex situ reproduzierbar ist. Bei der Synthese in einer derartigen Anordnung ist eine schnelle Kompression/Dekompression möglich, der experimentelle Zeitaufwand ist geringer als bei Mehrstempelzellen-Anordnungen, und es können noch größere Mengen an Material hergestellt werden.<sup>[20]</sup> Typischerweise wird  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  bei einem Druck von 8 GPa komprimiert und für 10 Minuten auf ca. 1000–1100 °C erhitzt. Abbildung 3 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm und den Rietveld-Differenz-Plot der erhaltenen Probe. Die Strukturverfeinerung (Abbildung 3c, Tabelle 1) bestätigt unser Resultat aus den In-situ-Mehrstempelzellen-Experimenten und zeigt die Koexistenz von  $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$  (Anteil: 63.8 Gew.-%),  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  (31.5 Gew.-%) und  $\text{o-InOOH}$  (4.7 Gew.-%) als Nebenphase.  $\text{o-InOOH}$ , das üblicherweise unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert wird,<sup>[21]</sup> entsteht in unseren Experimenten vermutlich ebenfalls aus der Reaktion zwischen  $\text{In}_2\text{O}_3$  und Wasser unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen. Mögliche Wasserquellen sind entweder der Druckstandard oder die Probe selbst. Interessanterweise entstand  $\text{o-InOOH}$  auch in vor kurzem durchgeführten Synthesen von  $\text{InMnO}_3$  und  $\text{In-Mn-Fe-O-Perowskiten}$  (bei 6 GPa/1100–1500 °C) sowie Korund-artigen  $\text{In}_{2-2x}\text{Zn}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$ -Oxiden (bei 7 GPa/1000 °C).<sup>[22]</sup>

In Abbildung 4a ist eine hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines ca. 300 nm<sup>2</sup> kleinen Bereichs eines einzelnen  $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ -Kristalls zu sehen. Abbildung 4b zeigt das per FFT erhaltene Beugungsmuster des markierten Bereichs mit 200- und 011-Reflexen der orthorhombischen Struktur. Die Fourier-gefilterte Aufnahme des markierten Bereichs ist in Abbildung 4c dargestellt. Die den 200- und 011-Reflexen zugehörigen  $d$ -Abstände (3.96 bzw. 3.92 Å) sind in der Fou-



**Abbildung 4.** a) Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines kleinen Probenbereichs (ca. 300 nm<sup>2</sup>) eines einzelnen  $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ -Kristalls. b) mit FFT erhaltene Beugungsmuster des markierten Bereichs mit 200- und 011-Reflexen der orthorhombischen Struktur. c) Fourier-gefilterte Aufnahme des markierten Bereichs. Die den 200- und 011-Reflexen zugehörigen  $d$ -Abstände (3.96 Å bzw. 3.92 Å) sind in der Fourier-gefilterten Aufnahme deutlich erkennbar.

rier-gefilterten Aufnahme gut erkennbar und bestätigen eindeutig die  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ -Struktur ( $Pbcn$ , Nr. 60,  $a = 7.9295(1)$ ,  $b = 5.4821(2)$ ,  $c = 5.5898(6)$  Å).

Die perfekte Übereinstimmung der von uns unter Umgebungsdruck (0 GPa) bestimmten Kristallstrukturdaten des  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  mit den Daten aus theoretischen Rechnungen<sup>[9,23]</sup> (Tabelle 2) beweist zweifelsfrei, dass orthorhombisches  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -Strukturtyp unter Umgebungsbedingungen stabilisiert werden kann. Wir konnten erstmalig unter Umgebungsbedingungen die Kristallstruktur von  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  experimentell bestimmen.

**Tabelle 2:** Kristallstrukturdaten für  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $Pbcn$ , Nr. 60,  $Z = 4$ ) bei 0 GPa.

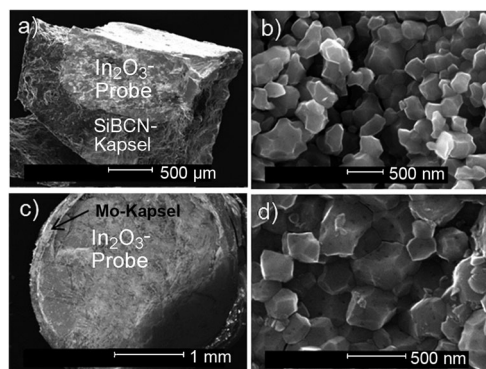
Parameter	Theorie			Experiment	
	DFT-GGA <sup>[a]</sup>	IPP <sup>[b]</sup>	LH-DAC <sup>[c]</sup>	Mehrstempelzelle <sup>[d]</sup>	Toroidzelle <sup>[d]</sup>
$a$ [Å]	8.072	7.96	7.96(3)	7.9295(1)	7.9208(1)
$b$ [Å]	5.588	5.48	5.62(3)	5.4821(2)	5.4881(6)
$c$ [Å]	5.678	5.59	5.52(3)	5.5898(6)	5.5977(1)
In(8d)	$x$ 0.1145	–	–	0.11483	0.11534
	$y$ 0.7521	–	–	0.74607	0.73407
	$z$ 0.0281	–	–	0.02627	0.02359
O1(8d)	$x$ 0.8943	–	–	0.85114	0.78409
	$y$ 0.6098	–	–	0.61188	0.62484
	$z$ 0.1043	–	–	0.09552	0.02174
O2(4c)	$x$ 0	–	–	0	0
	$y$ 0.0418	–	–	0.03792	0.05453
	$z$ 0.25	–	–	0.25	0.25

[a] Dichtefunktionaltheorie – verallgemeinerte Gradientennäherung.<sup>[9]</sup>

[b] Atompaarpotential.<sup>[23]</sup> [c] Lasergeheizte Diamantstempelzelle.<sup>[9]</sup>

[d] Diese Arbeit.

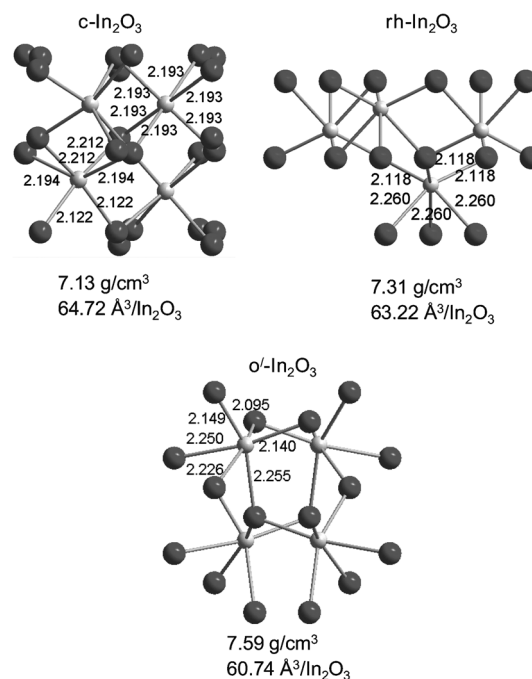
Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 5) veranschaulichen die Menge an synthetisiertem Probenmaterial aus Experimenten mit Mehrstempel- und Toroidzellen. Abbildung 5a zeigt die Hälfte eines amorphen  $\text{SiBCN}$ -Tiegels mit der stabilisierten  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Probe. In Abbildung 5b ist die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Probe in der Molybdänkapsel des To-



**Abbildung 5.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben erhalten aus In-situ-Experimenten in Mehrstempelzellen (a,b) und Toroidzellen (c,d). b,d) Stark vergrößerte Bilder der  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalle.

roidzellen-Experiments zu sehen. Die Morphologie der  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalle ist in den Abbildung 5b und c dargestellt. Die in Abbildung 5c sichtbare Porosität könnte auf eine Wasserverdampfung aus der Zelle hinweisen, was wiederum mit dem bereits erwähnten Auftreten von  $\alpha$ - $\text{InOOH}$  als Nebenphase einhergeht.

In allen drei unter Umgebungsbedingungen verfügbaren  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Polymorphen ist das Indium oktaedrisch und der Sauerstoff tetraedrisch koordiniert (Abbildung 6). Der struktu-



**Abbildung 6.** Koordination, Dichte und Atomabstände (in Å) der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Polymorphe unter Umgebungsdruck. In- und O-Atome sind mit kleinen bzw. großen Kugeln dargestellt.

relle Unterschied zwischen den verschiedenen Polymorphen liegt in der Stapelung dieser  $\{\text{InO}_6\}$ -Oktaeder. In kubischem  $\text{c-In}_2\text{O}_3$  teilen die  $\{\text{InO}_6\}$ -Oktaeder Ecken und Kanten, in den zwei anderen Polymorphen werden Kanten und Flächen geteilt. Die  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ -Struktur ist eine orthorhombische Verzerrung der  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ -Struktur, in der jeder  $\{\text{InO}_6\}$ -Oktaeder nur noch zwei Kanten mit den anderen Oktaedern teilt und nicht mehr, wie bei  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ , drei Kanten. Die Atomabstände sind in allen Strukturtypen gleich, d. h. der mittlere In-O-Abstand liegt bei 2.182–2.189 Å. Orthorhombisches  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  ist das Polymorph mit der höchsten Dichte, die Volumenabnahme von  $\text{c-In}_2\text{O}_3$  und  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  gegenüber  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  beträgt 3 % bzw. 6 %.

Beide Strukturen,  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  und  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ , sind durch einen diffusionslosen Umwandlungspfad über eine gemeinsame monokline  $P2_1/c$ -Untergruppe verbunden (analog zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Analog zum Phasenübergang Korund  $\rightarrow$   $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$  bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[10a]</sup> bleibt ein Großteil der In-O-Bindungen während des  $\text{rh-In}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ -Übergangs erhalten. Nur eine von 12 In-O-Bindungen pro Formeleinheit bricht und bildet sich anschließend neu. Die benötigte Energie für diesen Um-



wandlungspfad kann auf Grundlage der typischen In-O-Bindungsenergie in gasförmigem  $\text{InO}^{[24]}$  auf 0.275 eV pro Formeleinheit abgeschätzt werden. Unsere Rechnungen ergeben 0.315 bis 0.399 eV pro Formeleinheit als Aktivierungsenergie dieser Phasenumwandlung, was gut mit der benötigten Energie übereinstimmt.

Zusammenfassend lässt sich Folgendes festhalten: Wir konnten unter moderaten Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen (8–9 GPa, 600–1100 °C) in Mehrstempelzellen- und Toroidzellen-Anordnungen erfolgreich orthorhombisches  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  aus rhomboedrischem  $\text{rh-In}_2\text{O}_3$  synthetisieren. Die  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase konnte bei Umgebungsdruck und -temperatur stabilisiert werden, und es war uns möglich, die Kristallstruktur per Röntgen- und Elektronenbeugung als  $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -Typ zu bestätigen. Unser experimenteller Aufbau macht das orthorhombische  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ -Polymorph in größeren Mengen für weitere physikalisch-chemische Charakterisierungen verfügbar und bietet außerdem die Möglichkeit,  $\alpha'$ - $\text{In}_2\text{O}_3$ -Einkristalle herzustellen.

Eingegangen am 24. Januar 2013

Online veröffentlicht am 6. Mai 2013

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Festkörpersynthesen · Hochdruckchemie · Oxide · Phasenübergänge

- [1] K. Ellmer, *Nat. Photonics* **2012**, 6, 809–817.
- [2] a) J. He, Y. F. Liu, R. Funahashi, *J. Mater. Res.* **2011**, 26, 1762–1772; b) J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8768–8792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8616–8639.
- [3] A. Gurlo, *Nanoscale* **2011**, 3, 154–165.
- [4] a) V. Scherer, C. Janowitz, A. Krapf, H. Dwelk, D. Braun, R. Manzke, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 212108; b) D. R. Hagleitner, M. Menhart, P. Jacobson, S. Blomberg, K. Schulte, E. Lundgren, M. Kubicek, J. Fleig, F. Kubel, C. Puls, A. Limbeck, H. Hutter, L. A. Boatner, M. Schmid, U. Diebold, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 115441; c) Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, D. Schulz, D. Klimm, M. Albrecht, M. Pietsch, S. Ganschow, A. Kwasniewski, R. Fornari, *J. Cryst. Growth* **2013**, 362, 349–352.
- [5] a) P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, C. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, C. F. McConville, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 205211; b) S. Lany, A. Zakutayev, T. O. Mason, J. F. Wager, K. R. Poeppelmeier, J. D. Perkins, J. J. Berry, D. S. Ginley, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 016802.
- [6] A. Gurlo, P. Kroll, R. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3306–3310.
- [7] H. Yusa, T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, N. Sata, Y. Ohishi, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 092107.
- [8] H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata, Y. Ohishi, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 064107.
- [9] A. Gurlo, D. Dzivenko, P. Kroll, R. Riedel, *Phys. Status Solidi RRL* **2008**, 2, 269–271.
- [10] a) B. Xu, H. Stokes, J. J. Dong, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, 22, 315403; b) A. Möller, P. Schmidt, M. Wilkening, *Nachr. Chem.* **2009**, 57, 239–251; c) F. J. Manjón, D. Errandonea, *Phys. Status Solidi B* **2009**, 246, 9–31.
- [11] C. Wessel, R. Dronskowski, *J. Solid State Chem.* **2013**, 199, 149–153.
- [12] G. K. Rozenberg, L. S. Dubrovinsky, M. P. Pasternak, O. Naaman, T. Le Bihan, R. Ahuja, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 064112.
- [13] J. F. Lin, O. Degtyareva, C. T. Prewitt, P. Dera, N. Sata, E. Gregoryanz, H. K. Mao, R. J. Hemley, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 389–393.
- [14] a) D. Liu, W. W. Lei, B. Zou, S. D. Yu, J. Hao, K. Wang, B. B. Liu, Q. L. Cui, G. T. Zou, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 083506; b) J. Qi, J. F. Liu, Y. He, W. Chen, C. Wang, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 063520.
- [15] a) M. Epifani, P. Siciliano, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4078–4079; b) A. Gurlo, S. Lauterbach, G. Miehe, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 9209–9213.
- [16] T. Irifune, *Min. Mag.* **2002**, 66, 769–790.
- [17] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr, P. F. McMillan, G. Auffermann, Y. Prots, W. Bronger, R. Kniep, P. Kroll, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 987–1014.
- [18] M. Schwarz, T. Barsukova, C. Schimpf, D. Šimek, C. Lathe, D. Rafaja, E. Kroke in *HASYLAB Users' Meeting*, Hamburg, Deutschland, **2010**.
- [19] M. F. Bekheet, M. Schwarz, M. Mueller, S. Lauterbach, H. J. Kleebe, R. Riedel, A. Gurlo, *RSC Adv.* **2013**, 3, 5357–5360.
- [20] L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, V. V. Brazhkin, *High Pressure Res.* **2004**, 24, 371–383.
- [21] A. N. Christensen, N. C. Broch, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1046–1056.
- [22] a) D. A. Rusakov, A. A. Belik, S. Kamba, M. Savinov, D. Nuzhnyy, T. Kolodiaznyi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, F. Borodavka, J. Kroupa, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3559–3566; b) A. A. Belik, T. Furubayashi, H. Yusa, E. Takayama-Muromachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9405–9412; c) C. A. Hoel, J. M. G. Amores, E. Moran, M. A. Alario-Franco, J. F. Gaillard, K. R. Poeppelmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16479–16487.
- [23] A. Walsh, C. R. A. Catlow, A. A. Sokol, S. M. Woodley, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4962–4969.
- [24] [http://www.webelements.com/indium/bond\\_enthalpies.html](http://www.webelements.com/indium/bond_enthalpies.html).