

Orthorhombisches In_2O_3 – ein metastabiles Indiumsesquioxid-Polymorph**

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

Indiumoxid (In_2O_3) – ein transparenter n-Halbleiter – kommt als Funktionswerkstoff in verschiedensten Anwendungen wie Touchscreens und Solarzellen,^[1] Thermoelektrika^[2] oder Gassensoren^[3] 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.^[4] Bei der Synthese von transparenten und elektrisch leitenden Oxiden mit verbesserten optischen und elektronischen Eigenschaften ist es beispielsweise nötig, die elektronische Struktur der In_2O_3 -Polymorphe gezielt beeinflussen zu können.^[5] Bisher wurden vier Indiumoxid-Polymorphe synthetisiert: 1) kubisches c- In_2O_3 mit Bixbyit-Struktur (C-Typ-Struktur der Seltenerdmetalloxide, $Ia\bar{3}$, Nr. 206), 2) rhomboedrisches rh- In_2O_3 mit Korund-Struktur (Raumgruppe $R\bar{3}c$, No. 167), 3) orthorhombisches o'- In_2O_3 mit $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -Struktur ($Pbcn$, Nr. 60) und 4) orthorhombisches o''- In_2O_3 mit $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ -Struktur ($Pnma$, Nr. 62). Kubisches und rhomboedrisches In_2O_3 sind über lösungsbasierte und solvothermale Syntheserouten herstellbar;^[6] o''- In_2O_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.^[7] Die Synthese und Stabilität des ersten orthorhombischen Polymorphen (o'- In_2O_3) wird zurzeit kontrovers diskutiert: Nach Lit. [8] ist o'- In_2O_3 im Druckbereich von 8.1 bis 19.9 GPa stabil, wandelt sich aber bei Entlastung irreversibel zu rh- In_2O_3 um. Dagegen konnten wir in einer lasergeheizten Diamantstempelzelle nach Entlastung von 30 GPa auf Umgebungsdruck und -temperatur die o'- In_2O_3 -Phase stabilisieren.^[9] 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,^[10] untersuchten wir eine alternative Hochdruckroute zur Herstellung größerer Mengen an o'- In_2O_3 . Die Zielsetzung dieser Arbeit ist: 1) die Synthese makroskopischer Mengen der o'- In_2O_3 -Phase, 2) die Stabilisierung dieser Phase unter Umgebungsdruck und 3) die Bestimmung der Kristallstruktur von o'- In_2O_3 unter Umgebungsbedingungen. Erwähnenswert ist, dass andere Sesquioxide mit Korund-Struktur, wie Cr_2O_3 ,^[11] Fe_2O_3 ,^[12] und Al_2O_3 ,^[13] 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'- In_2O_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^[7,9,14] hauptsächlich in drei Gesichtspunkten: Erstens beruhen unsere Experimente auf theoretischen Rechnungen, die es nahelegen rh- In_2O_3 (zu Details der Proben siehe Lit. [6,15]) als Ausgangsmaterial für die Hochdrucksynthese von orthorhombischem o'- In_2O_3 zu verwenden. Für Drücke oberhalb 6.4 GPa (Pfeil 1 in Abbildung 1) ergeben die Rechnungen für o'- In_2O_3 eine geringere Enthalpie als für rh- In_2O_3 . Der rh-zu-o'- In_2O_3 -Übergang (6.4 GPa) findet also verglichen mit dem c-zu-o'- In_2O_3 -Übergang (13.5 GPa, Pfeil 2 in Abbildung 1)^[6] bei geringerem Druck statt. Beide Strukturen, rh- In_2O_3 und o'- In_2O_3 , sind über einen diffusionslosen Umwandlungspfad über eine gemeinsame monokline $P2/c$ -Untergruppe verbunden (analog zu Al_2O_3).^[10a] Die Aktivierungsenergie für den kooperativen Übergang rh- $\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow$ o'- In_2O_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- $\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow$ o'- In_2O_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-Presse 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) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-425865 erhältlich.

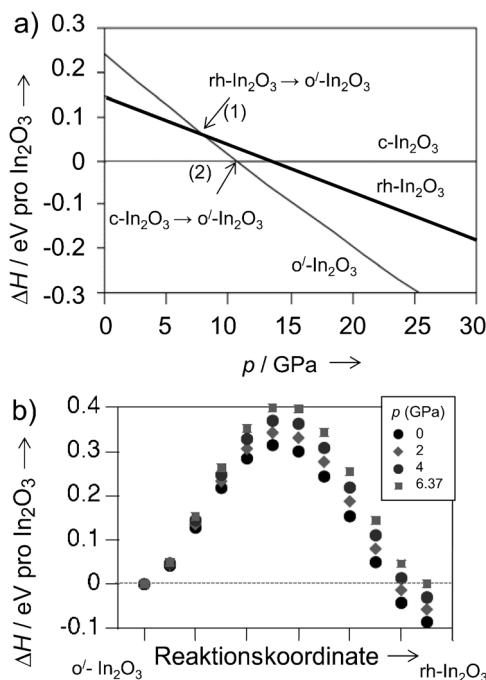


Abbildung 1. a) Ausschnitt des Enthalpie(ΔH)-Druck(p)-Diagramms für Indiumoxid-Polymerne mit c- In_2O_3 als Referenzstruktur. Die Pfeile markieren Phasenumwandlungen (1) $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{o}'\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$ und (2) $\text{c-}\text{In}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{o}'\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$. b) Die relative Enthalpie (pro Formeleinheit In_2O_3) zwischen den Polymeren $\text{o}'\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$ und $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ 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 $\text{o}'\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$ -Mengen (ca. 10–100 mm^3) synthetisiert sowie makroskopische Einkristalle gezüchtet^[16] 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 cm^3 möglich. Unter diesen Bedingungen erfolgt auch die industrielle Synthese von Diamant und kubischem Bornitrid.^[17]

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 $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ 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 Freiberger Hochdruck-Forschungszentrum neu entwickelt wurden.^[18] Diese haben eine geringere Röntgenabsorption und zeigen keine zusätzlichen Reflexe der Probenumgebung (siehe die Hintergrundinformationen).^[19]

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

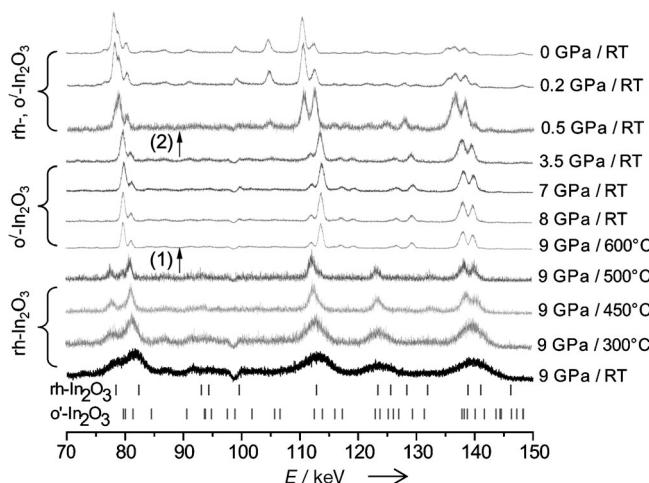


Abbildung 2. In situ aufgenommene energiedispersive Röntgenbeugungsdiffraktogramme in Mehrstempelanordnungen. $\text{Rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ -Proben bei 9.0 GPa komprimiert und auf 600°C geheizt. Die Strichmarkierungen stellen die berechneten Bragg-Positionen von $\text{o}'\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$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

Tabelle 1: Phasenzusammensetzung des Ausgangsmaterials und des stabilisierten Materials.^[a]

| Probe | $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ ($\text{R}\bar{3}\text{c}$, $Z=6$) | $\text{o}'\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$ (Pbcn , $Z=4$) | $\text{o-}\text{InOOH}$ ($\text{P}2_1\text{nm}$, $Z=2$) |
|---|--|---|---|
| Ausgangsmaterial (Abbildung 3 a) | 100%, $a=5.4814(5)$ $c=14.4998(3)$ | – | – |
| Stabilisiert von 9 GPa/600°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°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 [\AA].

liegen ausschließlich die Reflexe der $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ -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^[8,9] bei höheren Drücken zu geringeren d -Abständen. Bei Erhöhung der Probentemperatur unter konstantem Druck von 9.0 GPa werden die Reflexe infolge des Abbaus innerer Spannungen wieder schmäler. Bei 600°C verringert sich die Intensität der $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ -Reflexe erheblich und eine Serie neuer Reflexe wird sichtbar. Diese Reflexe zeigen das charakteristische Beugungsmuster der orthorhombischen $\text{o}'\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$ -Phase. Die Phasenumwandlung von $\text{rh-}\text{In}_2\text{O}_3$ zu $\text{o}'\text{-}\text{In}_2\text{O}_3$ ist bei 600°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

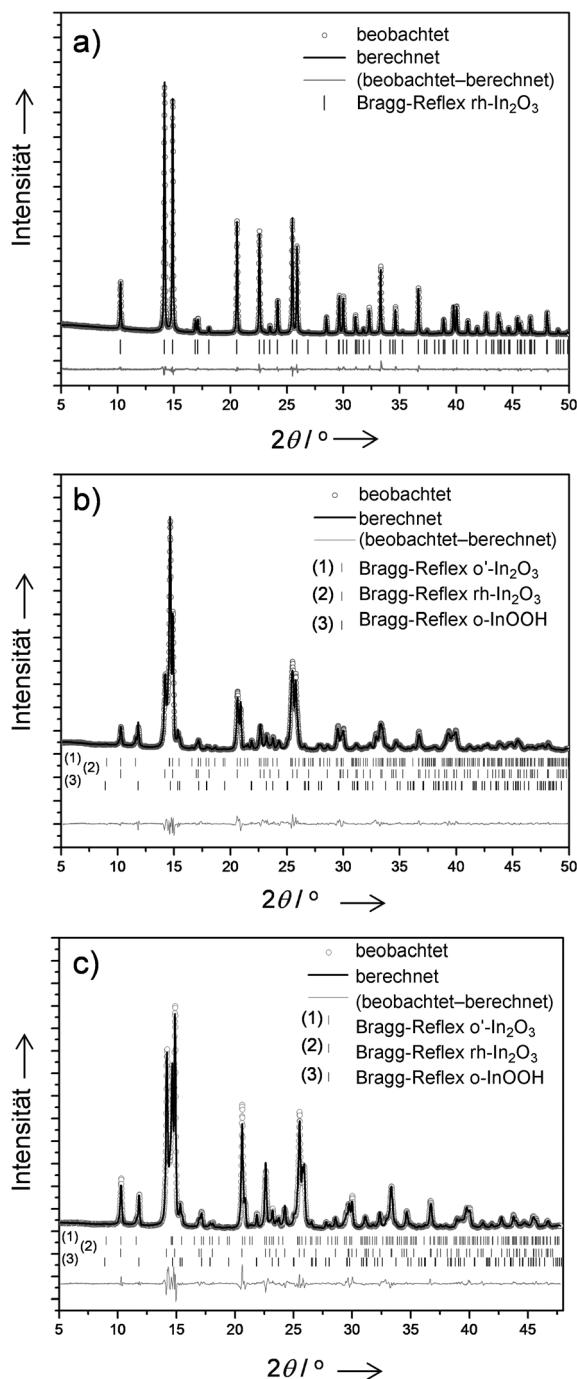


Abbildung 3. Strukturverfeinerung des Ausgangsmaterials rh-In₂O₃ (a) und der Proben aus den Mehrstempel- (b) und Toroidzellen (c). Zu sehen sind die gemessenen und berechneten Intensitäten sowie deren Differenz. Die Strickmarkierungen stellen die Bragg-Reflexe von o'-In₂O₃, rh-In₂O₃ und o-InOOH (unten) 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 o'-In₂O₃-Reflexe. Während der Dekompression bei Raumtemperatur wandelt das o'-In₂O₃ bei Drücken unterhalb 1 GPa teilweise in rh-In₂O₃ um (Pfeil 2 in Abbildung 2).

Die Strukturverfeinerung der bei Umgebungsbedingungen stabilisierten Proben bestätigt die Koexistenz von o'-In₂O₃ (Anteil: 80.0 Gew.-%), rh-In₂O₃ (15.9 Gew.-%) und o-InOOH (4.1 Gew.-%) als Nebenphase (Abbildung 3b, Tabelle 1).

Im nächsten Schritt untersuchten wir, ob die beschriebene o'-In₂O₃-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.^[20] Typischerweise wird rh-In₂O₃ 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 o'-In₂O₃ (Anteil: 63.8 Gew.-%), rh-In₂O₃ (31.5 Gew.-%) und o-InOOH (4.7 Gew.-%) als Nebenphase. o-InOOH, das üblicherweise unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert wird,^[21] entsteht in unseren Experimenten vermutlich ebenfalls aus der Reaktion zwischen In₂O₃ und Wasser unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen. Mögliche Wasserquellen sind entweder der Druckstandard oder die Probe selbst. Interessanterweise entstand o-InOOH auch in vor kurzem durchgeföhrten Synthesen von InMnO₃ und In-Mn-Fe-O-Perowskiten (bei 6 GPa/1100–1500 °C) sowie Korund-artigen In_{2-2x}Zn_xSn_xO₃-Oxiden (bei 7 GPa/1000 °C).^[22]

In Abbildung 4a ist eine hochauflöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines ca. 300 nm² kleinen Bereichs eines einzelnen o'-In₂O₃-Kristalls zu sehen. Abbildung 4b zeigt das per FFT („Fourier filtered transform“) 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-

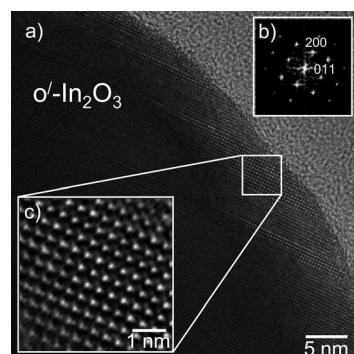


Abbildung 4. a) Hochauflöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines kleinen Probenbereichs (ca. 300 nm²) eines einzelnen o'-In₂O₃-Kristalls. b) mit FFT erhaltene Beugungsmuster des markierten Bereichs mit 200- und 011-Reflexen der orthorhombischen Struktur. c) Fourier-gefilterte Aufnahme 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 $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ -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 $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ mit den Daten aus theoretischen Rechnungen^[9,23] (Tabelle 2) beweist zweifelsfrei, dass orthorhombisches $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ mit $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ -Strukturtyp unter Umgebungsbedingungen stabilisiert werden kann. Wir konnten erstmalig unter Umgebungsbedingungen die Kristallstruktur von $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ experimentell bestimmen.

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

| Parameter | Theorie | | | Experiment | |
|-----------------|------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------------------|----------------------------|
| | DFT-GGA ^[a] | IPP ^[b] | LH-DAC ^[c] | Mehrstempelzelle ^[d] | Toroidzelle ^[d] |
| 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) |
| $\text{In}(8d)$ | x 0.1145 | – | – | 0.11483 | 0.11534 |
| | y 0.7521 | | | 0.74607 | 0.73407 |
| | z 0.0281 | | | 0.02627 | 0.02359 |
| $\text{O}1(8d)$ | x 0.8943 | – | – | 0.85114 | 0.78409 |
| | y 0.6098 | | | 0.61188 | 0.62484 |
| | z 0.1043 | | | 0.09552 | 0.02174 |
| $\text{O}2(4c)$ | x 0 | – | – | 0 | 0 |
| | y 0.0418 | | | 0.03792 | 0.05453 |
| | z 0.25 | | | 0.25 | 0.25 |

[a] Dichtefunktionaltheorie – verallgemeinerte Gradientennäherung.^[9]

[b] Atompaarpotential.^[23] [c] Lasergeheizte Diamantstempelzelle.^[9]

[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 SiBCN-Tiegels mit der stabilisierten In_2O_3 -Probe. In Abbildung 5b ist die In_2O_3 -Probe in der Molybdänkapsel des To-

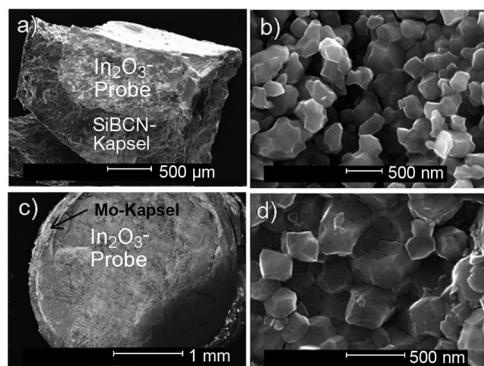


Abbildung 5. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben erhalten aus In-situ-Experimenten in Mehrstempelzellen (a,b) und Toroidzellen (c,d). Stark vergrößerte Bilder der $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ -Kristalle.

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

In allen drei unter Umgebungsbedingungen verfügbaren In_2O_3 -Polymorphen ist das Indium oktaedrisch und der Sauerstoff tetraedrisch koordiniert (Abbildung 6). Der struktu-

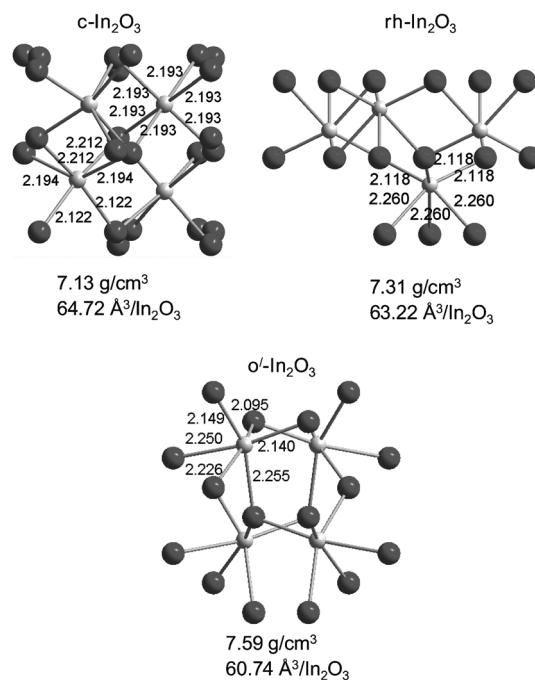


Abbildung 6. Koordination, Dichte und Atomabstände (in Å) der In_2O_3 -Polymerne unter Umgebungsdruck. In- und O-Atome sind mit kleinen bzw. großen Kugeln dargestellt.

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

Beide Strukturen, $\text{rh}\text{-In}_2\text{O}_3$ und $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$, sind durch einen diffusionslosen Umwandlungspfad über eine gemeinsame monokline $P2/c$ -Untergruppe verbunden (analog zu Al_2O_3). Analog zum Phasenübergang Korund → $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ bei Al_2O_3 ^[10a] bleibt ein Großteil der In-O-Bindungen während des $\text{rh}\text{-In}_2\text{O}_3$ → $\text{o}'\text{-In}_2\text{O}_3$ -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 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 orthorhombrisches o'-In₂O₃ aus rhomboedrischem rh-In₂O₃ synthetisieren. Die o'-In₂O₃-Phase konnte bei Umgebungsdruck und -temperatur stabilisiert werden, und es war uns möglich, die Kristallstruktur per Röntgen- und Elektronenbeugung als Rh₂O₃(II)-Typ zu bestätigen. Unser experimenteller Aufbau macht das orthorhomatische o'-In₂O₃-Polymorph in größeren Mengen für weitere physikalisch-chemische Charakterisierungen verfügbar und bietet außerdem die Möglichkeit, o'-In₂O₃-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. Eggle, 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. Irfune, *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. Nuzhny, T. Kolodiaznyi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, F. Borodavka, J. Kroupa, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3559–3566; b) A. A. Belik, T. Furabayashi, 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.