

Elektronenmikroskopische Untersuchung von reaktiven Nanomaterialien

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Bauingenieur-,
Geo- und Umweltwissenschaften des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

DISSERTATION

von

Olivia Wenzel, M.Sc.

aus Solihull (UK)

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 2020

Referent: Prof. Dr. Frank Schilling

Korreferentin: Prof. Dr. Dagmar Gerthsen,

Korreferent: Prof. Dr. Claus Feldmann

Karlsruhe 2020

Karlsruher Institut für Technologie
Laboratorium für Elektronenmikroskopie
76128 Karlsruhe

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Arbeit selbstständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer unverändert oder mit Änderungen entnommen wurde.

Teile der Arbeit wurden bereits als Zeitschriftenartikel veröffentlicht. Die dort verwendeten Abbildungen und Tabellen wurden übersetzt und mit Genehmigung wiederholt publiziert:

Copyright: Microscopy Society of America 2020

Wenzel, O., Rein, V., Popescu, R., Feldmann, C., Gerthsen, D. (2020). Structural Properties and ELNES of Polycrystalline and Nanoporous Mg_3N_2 . Microscopy and Microanalysis, 26(1), 102-111. doi:10.1017/S1431927619015307

Die entsprechenden Passagen, Bilder und Tabellen sind an den relevanten Stellen markiert.

Karlsruhe, 20. April 2020

.....
(Olivia Wenzel)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Grundlagen	11
2.1. Transmissionselektronenmikroskopie	11
2.1.1. Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops	11
2.1.2. Wechselwirkungen von Elektronen mit Materie	14
2.1.3. Kontrastentstehung bei der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie und Rastertransmissionselektronenmikroskopie	22
2.1.4. Kontrastentstehung bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie	25
2.2. Elektronenspektroskopie	28
2.2.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie	28
2.2.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie	29
2.3. Nitridchemie	34
2.4. Nanomaterialien	35
3. Methoden	41
3.1. Probenpräparation und Schutzmaßnahmen	41
3.2. Elektronenmikroskopie	42
3.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie	42
3.2.2. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie	43
3.2.3. Rastertransmissionselektronenmikroskopie	43
3.3. Elektronenspektroskopie	44
3.3.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie	44
3.3.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie	44
3.4. Analyse der Gefüge- und Materialstruktur	45
3.4.1. Aggregat- und Kristallitdurchmesser	45
3.4.2. Kristallitabstände	46
3.5. Bildsimulation	46
3.5.1. Blochwellen Verfahren	46
3.5.2. Multislice Methode	47
3.6. Untersuchungen mit weiteren Methoden	48
3.6.1. UV-Vis- und Photolumineszenz- Spektroskopie	48
3.6.2. Gassorption	49
4. Nanoporöse Magnesiumnitrid Aggregate	51
4.1. Stand der Literatur	51
4.2. Synthese	53

4.3.	Experimentelle Ergebnisse	54
4.3.1.	Gefüge	54
4.3.2.	Kristallstruktur	56
4.3.3.	Chemische Zusammensetzung	58
4.3.4.	UV-Vis und Photolumineszenz Spektroskopie	64
4.3.5.	Gassorption	66
4.4.	Diskussion	67
4.5.	Schlussfolgerungen	68
5.	Nanoporöse Tantalnitrid und Lithiumtantalnitrid Aggregate	69
5.1.	Stand der Literatur	69
5.1.1.	Tantalnitrid	69
5.1.2.	Lithiumtantalnitrid	70
5.2.	Synthese	71
5.3.	Experimentelle Ergebnisse von Nanoporösen Tantalnitrid Aggregaten . .	71
5.3.1.	Gefüge	71
5.3.2.	Kristallstruktur	74
5.3.3.	Chemische Zusammensetzung - EDXS	75
5.3.4.	Gassorption	76
5.4.	Experimentelle Ergebnisse von Nanoporösen Lithiumtantalnitrid Aggregaten	77
5.4.1.	Gefüge	77
5.4.2.	Kristallstruktur	79
5.4.3.	Chemische Zusammensetzung - EDXS	80
5.5.	Diskussion	81
5.6.	Schlussfolgerungen	82
6.	Nanoporöse Chromnitrid Aggregate	83
6.1.	Stand der Literatur	83
6.2.	Synthese	85
6.3.	Experimentelle Ergebnisse	85
6.3.1.	Gefüge	85
6.3.2.	Kristallstruktur	87
6.3.3.	Chemische Zusammensetzung	89
6.3.4.	Kontamination	92
6.3.5.	Gassorption	92
6.4.	Diskussion	93
6.5.	Schlussfolgerung	93
7.	Nanoporöse Molybdännitrid Aggregate	95
7.1.	Stand der Literatur	95
7.2.	Synthese	97
7.3.	Experimentelle Ergebnisse	97
7.3.1.	Gefüge	97
7.3.2.	Kristallstruktur	100
7.3.3.	Chemische Zusammensetzung - EDXS	101

7.3.4.	Gassorption	103
7.4.	Diskussion	104
7.5.	Schlussfolgerungen	104
8.	Nanoporöse Wolframnitrid Aggregate und Nanoschichten aus Wolframnitrid	105
8.1.	Stand der Literatur	105
8.2.	Synthese	106
8.3.	Experimentelle Ergebnisse von nanoporösen Wolframnitrid Aggregaten .	107
8.3.1.	Gefüge	108
8.3.2.	Kristallstruktur	110
8.3.3.	Chemische Zusammensetzung - EDXS	111
8.3.4.	Gassorption	112
8.4.	Experimentelle Ergebnisse von Wolframnitrid Nanoschichten	113
8.4.1.	Gefüge	113
8.4.2.	Kristallstruktur	114
8.4.3.	Moiré Strukturen	119
8.4.4.	Defekte	121
8.4.5.	Chemische Zusammensetzung - EDXS	123
8.5.	Diskussion	124
8.5.1.	Stapelung der WN Dünnschichten	125
8.6.	Schlussfolgerungen	126
9.	Titannitrid Nanopartikel	129
9.1.	Stand der Literatur	129
9.2.	Synthese	130
9.3.	Experimentelle Ergebnisse	131
9.3.1.	Gefüge	131
9.3.2.	Kristallstruktur	133
9.3.3.	Chemische Zusammensetzung - EELS	136
9.3.4.	Bildsimulationen	139
9.4.	Diskussion	143
9.5.	Schlussfolgerungen	144
10.	Samarium Nanopartikel	145
10.1.	Stand der Literatur	145
10.2.	Synthese	146
10.3.	Experimentelle Ergebnisse	147
10.3.1.	Gefüge	147
10.3.2.	Kristallstruktur	149
10.3.3.	Chemische Zusammensetzung	151
10.3.4.	Diskussion	156
10.4.	Schlussfolgerungen	157
11.	Materialübergreifende Diskussionen	159
11.1.	Oxidation, Kontamination und Strahlschädigung	159

11.2. Charakterisierung der Porenstruktur	163
12. Zusammenfassung und Ausblick	167
Literatur	175
A. Publikationsliste	213
B. Anhang	215
B.1. Methoden	215
B.1.1. Analyse der Kristallstruktur	215
B.1.2. EELS Kollektionswinkeltabelle	216
B.2. Nanoporöse Magnesiumnitrid Aggregate	217
B.2.1. Kristallstrukturanalyse	217
B.2.2. Chemische Zusammensetzung	218
B.2.3. Gassorption	221
B.3. Nanoporöse Tantalnitrid und Lithiumtantalnitrid Aggregate	222
B.3.1. HRTEM Gefüge	222
B.3.2. Chemische Zusammensetzung - EDXS	223
B.3.3. Gassorption	225
B.4. Nanoporöse Chromnitrid Aggregate	226
B.4.1. Chemische Zusammensetzung - EDXS	226
B.4.2. Gassorption	227
B.5. Nanoporöse Molybdänitrid Aggregate	227
B.5.1. Kristallstrukturanalyse	227
B.5.2. Chemische Zusammensetzung - EDXS	228
B.5.3. Gassorption	229
B.5.4. Bildsimulation	230
B.6. Nanoporöse Wolframnitrid Aggregate	231
B.6.1. Chemische Zusammensetzung - EDXS	231
B.6.2. Gassorption	232
B.7. Wolframnitrid Nanoschichten	233
B.7.1. Stapelung der Wolframnitrid Nanoschichten	233
B.7.2. Kristallstrukturanalyse	234
B.7.3. Chemische Zusammensetzung - EDXS	237
B.7.4. Bildsimulation	239
B.8. Titannitrid	242
B.8.1. Chemische Zusammensetzung - EELS	242
B.8.2. Bildsimulation	243
B.9. Samarium Nanopartikel	243
B.9.1. Chemische Zusammensetzung - EDXS	243

Akronyme

1/2/3D	ein/zwei/dreidimensional
ADF	Ringförmiger Dunkelfeld (-Detektor) <i>annular dark-field</i>
at%	Atom-Prozent als Einheit
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Hellfeld <i>bright-field</i>
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BSE	Rückstreuelektron <i>backscattered electron</i>
1./2./3. CL	1./2./3. Kondensorlinse <i>1./2. condenser lens</i>
CBED	Konvergente Elektronenbeugung <i>convergent beam electron diffraction</i>
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil <i>charge-coupled device</i>
CHN	Elementaranalyse auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff
COD	<i>crystallography open database</i>
DF	Dunkelfeld <i>dark field</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie <i>density functional theory</i>
DOS	Zustandsdichte <i>density of states</i>
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie <i>electron energy loss spectroscopy</i>
ELNES	Kantennahe Feinstruktur <i>energy loss near edge fine structure</i>
EXELFS	Kantenferne Feinstruktur

	<i>extended energy loss near edge fine structure</i>
FEG	Feldemissionskathode <i>field-emission gun</i>
FT	Fourier-Transformation
FFT	Schnelle Fourier-Transformation <i>Fast Fourier transform</i>
GIF	<i>Gatan imaging filter</i> (Herstellerbezeichnung)
HAADF	Ringförmiger Dunkelfeld (-Detektor) <i>high-angle annular dark-field</i>
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie <i>high-resolution transmission electron microscopy</i>
ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i>
JEMS	<i>Java electron microscopy simulation</i> (Software)
KL	Kameralänge
OL	Objektivlinse
PL	Projektionslinse
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAED	Feinbereichsbeugung <i>selected area electron diffraction</i>
SE	Sekundärelektronen
SDD	Siliziumdrift-detektor
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie <i>scanning transmission electron microscopy</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
UV-Vis	Ultraviolett - sichtbar <i>ultraviolet – visible</i>
XANES	Kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstruktur <i>X-ray absorption near edge structure</i>
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie <i>X-ray absorption spectroscopy</i>
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	Röntgenbeugung <i>X-ray diffraction</i>

Variablen

$10Dq$	Energiedifferenz der Aufspaltung der d -Orbitale
a, b, c	Gitterparameter
a_0	Bohrradius
a	Konstante für Röntgenemission, $a \approx 10^6$
$A(\vec{u})$	Einflussfaktoren der Blende
B	magnetisches Feld
$B(u)$	Abberationsfunktion
b^j	Blochwelle
b_s	1. Subschalenkonstante für Ionisationsquerschnitt
β	Kollektionshalbwinkel
C	Konzentration
C_s	Öffnungsfehler
C_g^j	Blochkomponente
c_s	2. Subschalenkonstante für Ionisationsquerschnitt
d	Netzebenenabstand
e	elektrische Elementarladung, $e = 1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E	Energie
ΔE	Halbwertsbreite der Elektronenenergie, sowie Energieverlust bei EELS
E_0	Energie der Primärelektronen
E_c	kritische Ionisationsenergie
$E(\vec{u})$	Enveloppenfunktion
ϵ_0	Vakuum Permittivität, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
e^j	Blochwellen Extinktionskoeffizient
$f_i(\theta)$	atomarer Formfaktor
Δf	Defokus
F	Kraft
\vec{g}	reziproker Gittervektor
$H(\vec{u})$	Kontrasttransferfunktion
h	Plancksches Wirkungsquantum, $h = 6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
I	Intensität
\vec{k}	Wellenvektor gestreute Welle
\vec{k}_0	Wellenvektor primäre Welle
\vec{k}^j	Wellenvektor der Blochwelle
Δk	Versatz zweier Dispersionskugelflächen
k_{AB}	Cliff-Lorimer Empfindlichkeitsfaktor
K	Atomschale
λ	Wellenlänge

λ_R	relativistisch korrigierte Wellenlänge
L_1, L_2	Atomschalen
m_0	Elektronen-Ruhemasse, $m_0 = 9,1093829 \cdot 10^{-31}$ kg
m	relativistische Elektronenmasse
$\mu^j(r)$	Blochfunktion
$M(E)$	Eigenschaften des Atoms
M_4, M_5	Atomschalen
n	Beugungsordnung
n	Anzahl an Röntgenquanten
n_s	Anzahl an Elektronen in einer Schale
N	Anzahl an Atomen
$N(E)$	Dichte der unbesetzten Zustände
ω	Fluoreszenzausbeute
$d\Omega$	infinitesimaler Raumwinkelbereich
π^*	antibindendes Molekülorbital
$p(\vec{r})$	Fresnel-Propagator
$\Delta\varphi$	Phasenverschiebung
Ψ_0	primäre Wellenfunktion
Ψ_0	gestreute Wellenfunktion
Ψ^j	Wellenfunktion einer Blochwelle
Ψ^{tot}	totale Wellenfunktion
Ψ_{diff}	Beugungsbild
Ψ_{obj}	Objekt
$q(\vec{r})$	Phasenapproximationsfunktion
R	Radius oder Abstand
R	Gas Konstante, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
\vec{r}	Position von Atom
s	Anregungsfehler
σ	Ionisationsquerschnitt
$\sigma(\theta)$	Streuquerschnitt
σ^*	antibindendes Molekülorbital
θ	Streuwinkel, auch Braggwinkel
θ_0	Abschirmparameter im Streuquerschnitt
\vec{u}	Raumfrequenz
U	innere Energie
U_g	Fourierkomponente für Kristallpotential
$V(\vec{r})$	Potentialfeld, auch Kristallpotential
$V_{x,y,z}$	Kristallpotential
V_p	projiziertes Potential
V_g	Fourierkomponente des Potentialfelds
Z	Kernladungszahl eines Atoms

1. Einleitung

Metallnitride zeichnen sich durch interessante und nützliche Eigenschaften aus und werden deshalb in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt. Sie zeigen hervorragende chemische, physikalische und mechanische Eigenschaften wie zum Beispiel einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe Härte und eine hohe Verschleißbeständigkeit sowie im Falle von Übergangsmetallnitriden gute elektrische Leitfähigkeit [1]. Deshalb werden sie häufig für Beschichtungen von Werkzeugen und in Hochtemperaturkeramiken [2–6], in lichtemittierenden Dioden und Halbleiterlasern [7, 8], sowie als Diffusionsbarrieren und Passivierungsschichten in der Mikroelektronik eingesetzt [9]. Diese technologisch relevante Materialklasse verdankt ihre nützlichen Materialeigenschaften der zu Grunde liegenden Nitridchemie.

Metallnitride sind Verbindungen von isolierten Nitridionen N^{3-} , Dinitridionen N_2^{2-} oder Azidionen N_3^- mit Metallen [10]. Die Vielzahl von Metallnitriden kann über das Metall und die primär vorliegenden Bindungstypen klassifiziert werden [11]. Bekannte kovalente Metallnitride sind die Halbleiter wie AlN, GaN und InN, welche wegen ihrer optoelektronischen Eigenschaften bei lichtemittierenden Dioden zum Einsatz kommen [12]. Demgegenüber bilden die Erdalkalimetalle Be bis Ba ionische oder gemischt ionisch-kovalente Verbindungen mit kleinen Anteilen metallischer Bindungen [13–15]. Dabei degradieren diese Nitride rasch in Kontakt mit jeglicher Luftfeuchtigkeit über Hydrolysereaktionen [16]. Eine Besonderheit sind Übergangsmetallnitride die bevorzugt Einlagerungsverbindungen, ähnlich wie die Hydride und Carbide, in denen Nitridionen in den Oktaederlücken der meist kubisch flächenzentrierten Metallatome sitzen, bilden [17]. Dies führt zu einer großen Bandbreite an nicht-stöchiometrischen Verbindungen bis zu einer Grenzzusammensetzung von 1 : 1 bei gleicher Kristallstruktur. Der Bindungscharakter zwischen Übergangsmetall und Nitrid ist dabei meist kovalent. Die Materialeigenschaften der Übergangsmetallnitride ähneln oft den Eigenschaften der Metalle [18, 19]. Sie haben meist eine hohe elektrische Leitfähigkeit und viele zeichnen sich durch ihre hohe Härte aus. Diese höhere Härte wird durch Stickstoffbesetzung zwischen den Metallschichten verursacht, da dadurch das Gleiten der Metallschichten aneinander durch Stickstoff verhindert wird [20].

Trotz dieser interessanten und nützlichen Materialeigenschaften ist die Materialgruppe der Nitride weit weniger untersucht als Metalloxide. Wesentliche Gründe hierfür sind thermodynamisch. Nitride sind meist weniger stabil als Metalloxide, und direkte Reaktionen sind energetisch ungünstiger als eine Oxidation von Metallen bedingt durch die höhere Bindungsenergie von N_2 von 945 kJ/mol gegenüber 493 kJ/mol für O_2 [11, 21].

Deshalb sind auch im Bereich der Geologie Nitride kaum untersucht und stellen äußerst rare Funde dar. Meist wird Stickstoff sogar ignoriert und nicht gemessen, da nach vorherrschendem Denken keine nennenswerten Konzentrationen in Mineralen vorliegen [22]. Die wenigen geläufigen stickstoffhaltigen Minerale beschränken sich meist auf die

Gruppe der Nitate wie zum Beispiel Nitratin (NaNO_3) und Gerhardit ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3(\text{OH})_3)$), welche unter ariden Bedingungen gebildet werden [23–25]. Zudem kann NH^{4+} in Silikatmineralen fixiert werden [26]. Nitridminerale können nur in ganz spezifischen Milieus entstehen. So wurden Osbornit (TiN), Carlsbergit (CrN) und Nierit (Si_3N_4) in Meteoriten nachgewiesen. Die Bedingungen für eine Bildung von Nitriden in Meteoriten ist aufgrund der geringen Funde jedoch kaum erforscht [27]. Auch Nitride geogenen Ursprungs sind bekannt [28–32]. Beispiele hierfür sind Titannitrid und Bornitrid als Einschlüsse in Chromitit Proben des tibetischen Luobusa Ophiolits, die mit elektronenmikroskopischen und elektronenspektroskopischen Techniken nachgewiesen wurden [33, 34]. Diese Nitride sind mit weiteren Ultrahochdruck- und stark reduzierten Phasen wie TiO_2 II und elementarem Fe vergesellschaftet. Hierbei befinden sich die Nitrideinschlüsse in Coesit, der Stishovit in einer retrograden Pseudomorphose ersetzt hat. Dies impliziert eine Tiefe von mindestens 300 km basierend auf der Druckstabilität der gefunden Phasen. Die Existenz von Nitriden deutet darüber hinaus auf ein stark reduziertes Milieu im Mantel mit einer niedrigen Sauerstoffugazität an. Der tibetische Ophiolith ist hierbei nicht einzigartig, denn in einem Ophiolith im polar uralischen Gebirge sind ebenfalls Indikationen für sehr niedrige Sauerstoffugazitäten gefunden worden [35]. Somit geben diese Nitridfunde einen raren Einblick in die komplexe Geochemie des Erdmantels und erweitern das Verständnis des tiefen N-Kreislaufs der Erde [28, 29]. Des Weiteren erscheint unter solchen stark reduzierenden Bedingungen bei hohen Drücken im Erdmantel und im Erdkern die Bildung von weiteren Nitridphasen denkbar [32, 36].

Neben diesen neueren Untersuchungen geogener Nitride betreffen aktuelle Entwicklungen die Anwendungsmöglichkeiten von Nitrid-Nanomaterialien für die Wasserstoffspeicherung [37–40], als Elektrodenmaterial in Hochleistungsbatterien [41, 42], Elektrokatalysatoren insbesondere für Wasserspaltung und Sauerstoffreduktionskatalyse [43–45], Nitride als Permanentmagnete [46] oder als Katalysator in Brennstoffzellen [47]. Hierbei umfasst der Sammelbegriff “Nanomaterialien” eine Vielfalt von Stoffen mit unterschiedlichen Geometrien, chemischen Zusammensetzungen, Herstellungs- und Anwendungsarten. Die Teilchen oder Korngrößen unterschreiten dabei in mindestens einer Dimension 100 nm [48]. Nanoskalige Phasen können nur in einer Raumrichtung Nanometer-dünn sein und werden in diesem Fall als Nanoschichten bezeichnet. Nanosäulen liegen vor, wenn Nanoskaligkeit in zwei Raumrichtungen gegeben ist. Dementsprechend spricht man von einem Nanopartikel wenn alle drei Raumrichtungen im Nanometerbereich liegen. Die Motivation hinter der Synthese und der potentiellen Anwendung von Nanomaterialien basiert auf dem Effekt, das nicht nur die chemische Zusammensetzung und die Kristallstruktur, sondern auch Größe und Anordnung der Teilchen die chemischen und physikalischen Eigenschaften beeinflusst. So ist ein verändertes Verhalten hinsichtlich der Oberflächenchemie und des Schmelzpunkts, der elektrischen und optischen Eigenschaften und des Magnetismus von kristallinem makro-mesoskopischen Festkörper¹ zum Nanoteilchen zu beobachten. Manche dieser geänderten physikalischen Eigenschaften sind direkt über den großen Oberflächenanteil zu verstehen. So zum Beispiel ist eine höhere katalytische

¹Im fortlaufenden Text wird der Begriff Festkörper oder Volumenmaterial verwendet, welcher der englischen Bezeichnung “bulk” gleich zusetzen ist

Aktivität zu kleineren Partikeldurchmesser bedingt durch die größere Oberfläche, die für oberflächenaktive Stoffe zur Verfügung steht. Optische und elektrische Eigenschaften von Nanoteilchen werden zudem durch eine Änderung der Zustandsdichte mit der Teilchengröße begründet. Bei einer Größenreduktion eines metallischen Festkörpers mit freibeweglichen, delokalisierten Ladungsträgern zum Nanoteilchen sinkt die Anzahl der Energieniveaus und der Grad der Delokalisierung der Ladungsträger nimmt ebenfalls mit sinkendem Partikeldurchmesser ab. Dies führt zu einer niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit gegenüber dem Festkörper. So gesehen, befinden sich Nanoteilchen hinsichtlich ihrer elektronischen Zustände zwischen Festkörper und Molekülen.

Die veränderten Materialeigenschaften motivieren die Synthese und Analyse von nanoskaligen Nitriden aus Magnesiumnitrid (Mg_3N_2), Tantalnitrid (Ta_3N_5), Molybdännitrid (MoN) und Titanitrid (TiN). So könnte Mg_3N_2 als potentieller Kandidat in der Wasserstoffspeicherung zum Einsatz kommen. Hierbei würde man reversible Hydrierungsreaktionen zwischen Nitrid, Imid (MgNH), Amid ($\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$) und Hydrid (MgH_2) ausnutzen können [49, 50]. Nach [49] findet die Dehydrierungsreaktion zwischen 360 bis 450 °C statt.

Ebenfalls im Bereich potentiell bedeutender Zukunftsinnovationen kann die Verwendung eines MoN Nanomaterials in Wasserstoff-Brennstoffzellen angesehen werden [51, 52]. In diesem Zusammenhang würde ein nanoporöses MoN als kostengünstiger Elektrokatalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion das teure Platin ersetzen können [53]. Dies ist ebenfalls die Motivation hinter der Synthese von nanoskaligem TiN als katalytische Schicht der Gegenelektrode in elektrochemischen Farbstoffsolarzellen, sogenannten Grätzel-Zellen [54]. Diese drei Nanomaterialien nutzen den bereits beschriebenen Effekt einer großen Oberfläche auf die katalytische Aktivität aus. Im Falle von nanoskaligem TaN ist die Motivation eine Veränderung der Bandstruktur zu kleinerer Kristallitgröße, um den Einsatz in der photokatalytischen Wasserspaltung zu verbessern [55, 56].

Limitiert werden die Eigenschaften und Anwendungen Nitrid Nanomaterialien häufig durch unzureichende Synthese und Analyse, wobei besonders Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verunreinigungen problematisch sind. Nanoskalige Nitride wurden in der Vergangenheit selten erfolgreich synthetisiert [57]. Dies ist hauptsächlich auf die für konventionelle Synthesen erforderlichen hohen Temperaturen und die sehr hohen Reaktivitäten dieser Materialklasse gegenüber Hydrolyse und Oxidation zurückzuführen. Die gilt insbesondere, wenn ein nanoskaliges Material mit entsprechend großen Oberflächen angestrebt wird [16, 58, 59]. Standardmethoden zur Synthese von Nitriden sind einerseits die direkte Ammonolyse von Metallverbindungen und andererseits die Nitridierung von Metallen [60–62].

Vergangene Arbeiten demonstrieren eine erfolgreiche Synthese hochwertiger, hochreaktiver Nanomaterialien mithilfe einer Ammoniak-in-Öl Mikroemulsion [63–65]. Hierbei ist eine Mikroemulsion ein System aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, einem Tensid und gegebenenfalls einem Kosensid [66]. Bei ausreichender Tensidkonzentration bilden sich Mizellen, die einen nanoskaligen Reaktionsraum abkapseln können [67]. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration von Tensiden kommt es zu einer Ordnung der Mizellen und einer Ausbildung einer Mesophase bei der die Tenside netzartig ein Aggregat bilden [68, 69]. Solche Tensidaggregate können als Templat oder Reaktorraum zur Synthese komplexer und vielfältiger Nanostrukturen wie beispielsweise nanoporöse Phasen oder

Nanoschichten ausgenutzt werden [70–73].

Die hierbei erzeugten komplexen physikalischen und chemischen Eigenschaften können dabei nur mithilfe aufwendiger Techniken im Transmissionselektronenmikroskop umfassend untersucht werden. Der wesentliche Grund hierfür ist die Kombination von Probenabbildung im Realraum, Beugung im reziproken Raum und chemischer Analyse bei gleichzeitiger hoher Ortsauflösung.

Hierbei ermöglicht die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) eine detaillierte Untersuchung der Gefügeeigenschaften, was insbesondere für katalytische Nanomaterialien kritisch ist. Vor allem die Größe der Partikel oder Kristallite und die Porenstruktur sind entscheidend für die Güte des Materials. Zur Untersuchung der Kristallinität der Nanomaterialien können Feinbereichsbeugungsbilder (SAED: selected area electron diffraction) und hochauflösende TEM (HRTEM) Aufnahmen ausgewertet werden. Des Weiteren kann die chemische Zusammensetzung orts aufgelöst mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) im STEM-Modus analysiert werden. Hierbei werden Elementverteilungsbilder generiert, die eine Bestimmung der Konzentrationen innerhalb des Nanomaterials, sowie die Unterscheidung von Fremdphase oder Kontaminationen des Untergrundes ermöglichen. Methodisch bedingt ist die Analyse jedoch weniger geeignet für leichte Elemente wie Stickstoff und Sauerstoff. Hier kann die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) sehr hilfreich sein, da Ionisationskanten leichter Elemente mit hoher Energieauflösung aufgenommen werden können. Darüber hinaus können identifizierbare Kantenfeinstrukturen durch Vergleiche mit Referenzspektren und publizierten Spektren Auskunft über die chemische Bindung, Oxidationsstufe, Koordination und Nahordnung des Materials geben.

Hierbei stellt die hohe Reaktivität mit Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit und somit Vulnerabilität gegenüber materialschädigenden Reaktionen dieser Nanomaterialien eine besondere Schwierigkeit und Herausforderung bei der Analyse dar. Voraussetzung für eine Minimierung der Materialdegradation ist ein Transfer in das Elektronenmikroskop unter Ausschluss der äußeren Luft. Hierfür werden die synthetisierten Nanomaterialien in einem Ar gefüllten Schlenk-Kolben verschlossen und in eine Glovebox eingeschleust. Innerhalb der Glovebox kann die Probe in einen Transfer-Probenhalter eingebaut werden, der sicher in das Mikroskop eingeschleust werden kann. Nur mit diesen aufwendigen Schutzgasmaßnahmen können die komplexen physikalischen Eigenschaften der reaktiven Nanomaterialien mit den beschriebenen elektronenmikroskopischen Techniken detailliert charakterisiert werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Phasen, welche im Institut für Anorganischen Chemie der Arbeitsgruppe von Prof. Claus Feldmann synthetisiert wurden. Hierbei wurden verschiedene nanoskalige Nitride und reaktive Nanopartikel von Dr. Viktor Rein, Dr. Alexander Egeberg und Daniel Bartenbach hergestellt. Ziel dieser Arbeit ist die elektronenmikroskopische und elektronenspektroskopische Charakterisierung dieser hochreaktiven Phasen, um ihre komplexen physikalischen und chemischen Eigenschaften detailliert zu verstehen. Hierbei stellt die hohe Reaktivität und somit Vulnerabilität gegenüber materialschädigenden Reaktionen dieser Nanomaterialien eine besondere technische Hürde dar. Hierin leistet diese Arbeit zudem einen Beitrag zum besseren Verständnis im Umgang mit Proben, die empfindlich gegenüber Hydrolyse und Oxidation sind.

Diese Arbeit ist in zwölf Kapitel unterteilt. Die ersten Kapitel befassen sich dabei mit den

elektronenmikroskopischen und elektronenspektroskopischen Grundlagen, allgemeinen Grundlagen der Nitridchemie und der Nanomaterialien, sowie Beschreibungen der verwendeten Methoden. Die darauf folgenden Kapitel behandeln Magnesiumnitrid auf Seite 51, Tantal- und Lithiumtantalnitridd auf Seite 69, Chromnitrid auf Seite 83, Molybdännitrid auf Seite 95, Wolframnitrid auf Seite 105, Titannitrid auf Seite 129 und Samarium auf Seite 145 gewidmet. Diese einzelnen Materialkapitel enthalten Unterkapitel zum materialspezifischen Stand der Forschung, einer Beschreibung der Synthese und einer Analyse der Ergebnisse. Materialübergreifende Aspekte werden in Kapitel 11 auf Seite 159 ausgewertet und diskutiert.

Nicht in dieser Arbeit enthalten sind Analysen der reaktiven Eisennanopartikel. Ergebnisse hierzu können in [74] gesehen werden.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden im ersten Teil die Grundlagen der in dieser Arbeit angewandten Methoden vorgestellt. Hierbei befasst sich Kapitel 2.1 mit den bildgebenden Aspekten der Transmissionselektronenmikroskopie sowie Wechselwirkungen von Elektronen und Materie, während Kapitel 2.2 sich den Grundlagen der Elektronenspektroskopie widmet. In den Kapiteln 2.3 und 2.4 werden wesentliche Eigenschaften von Nitriden und Nanomaterialien erläutert.

2.1. Transmissionselektronenmikroskopie

De Broglie's Theorem (1925) besagt, dass Elektronen Welleneigenschaften besitzen, wobei ihre Wellenlänge sehr viel kleiner als die des sichtbaren Lichts ist. Diese Erkenntnis legte den Grundstein für die Entwicklung von Transmissionselektronenmikroskopen. Mit ihnen sollte die begrenzte Auflösung von Lichtmikroskopen, bedingt durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, überwunden werden. Ein Transmissionselektronenmikroskop wurde zum ersten Mal erfolgreich von Knoll und Ruska (1933) aufgebaut, für das Ruska 1986 den Nobelpreis verliehen wurde. Deutlich nach der Entwicklung des ersten Prototyps durch Knoll und Ruska wurden weitere Vorteile des Nutzens von Elektronenwellen gegenüber Lichtwellen evident [75]. Hierbei vorrangig zu erwähnen ist die große Anzahl an detektierbaren Signalen aufgrund von elastischen und inelastischen Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial. Unter anderem wird eine Analyse der chemischen Zusammensetzung, der Kristallstruktur und der Gefügemerkmale bei gleichzeitiger hoher Ortsauflösung ermöglicht.

2.1.1. Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

Im Folgenden werden die Aufbauten der beiden für die vorliegende Arbeit am häufigsten verwendeten Transmissionselektronenmikroskope vorgestellt. In Abbildung 2.1 sind die Komponenten des Transmissionselektronenmikroskops Titan³ 80-300 (ehemals FEI, heute Thermo Scientific) schematisch gezeigt. Die Hauptkomponenten sind Feldemissionskathode, Kondensorsystem, Objektivsystem mit Objektivblende in der hinteren Brennebene, Feinbereichsblende, Zwischenlinse, Projektionssystem und die Bildebene. In Abbildung 2.1 sind Linsen als Ellipsen und Blenden als Balken gezeichnet. Die Probe ist als größerer, grüner Balken zu sehen. Mikroskopbestandteile in Abbildung 2.1 in grauer Farbe sind nur im Titan³ 80-300 jedoch nicht im Osiris Chemi-(S)TEM (ehemals FEI, heute Thermo Scientific) vorhanden. Es fehlt Monochromator, dritte Kondensorlinse (3. CL), Öffnungsfehler (C_s)-Korrektor und Mini-Kondensorlinse (Mini CL). Als Feldemissionskathode (FEG) werden grundsätzlich sowohl beim Titan als auch beim Osiris eine Schottky FEG verwendet.

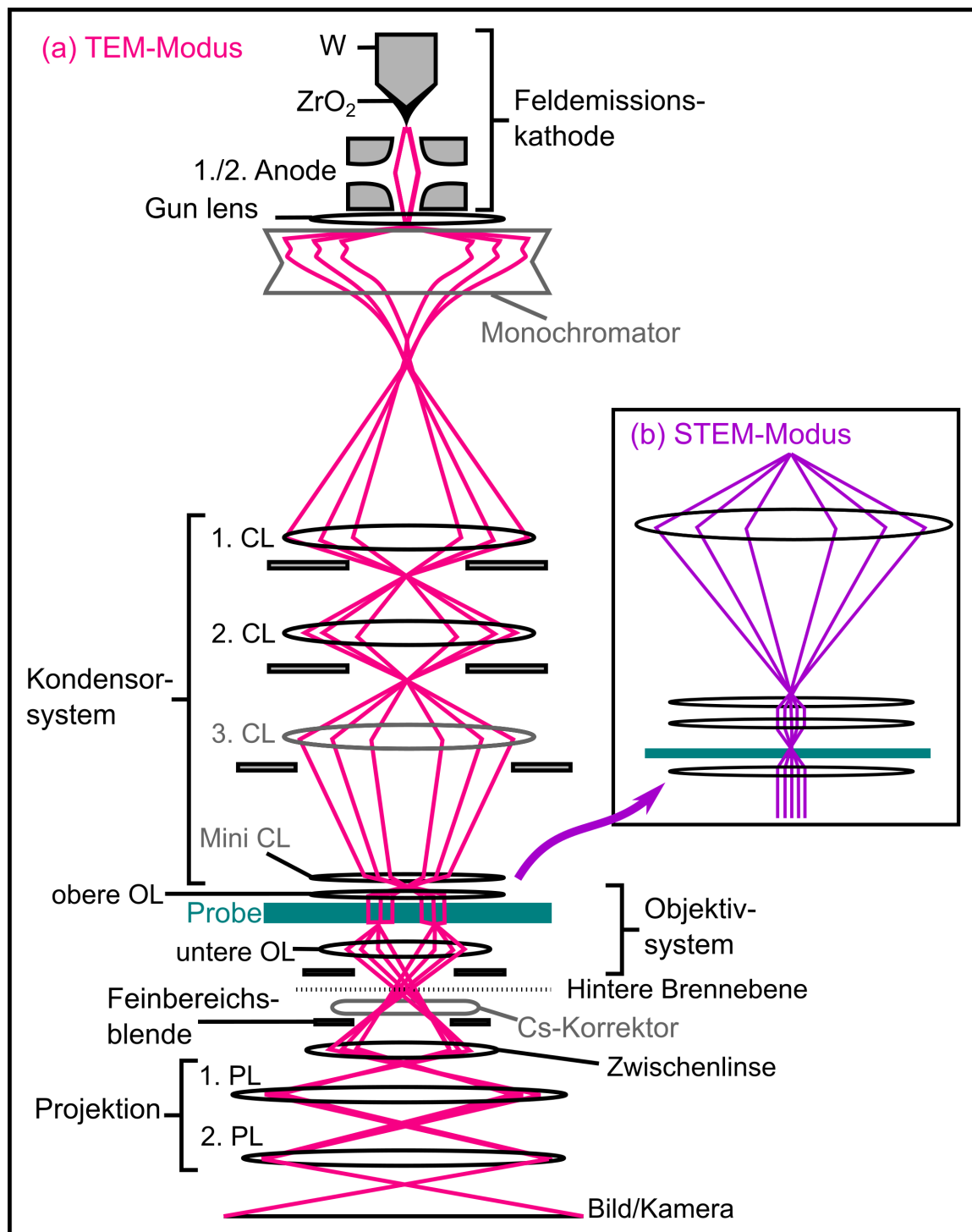


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops Titan³ 80-300. (a) Strahlengang in paralleler Beleuchtung im Abbildungsmodus und (b) im STEM-Modus dargestellt.

Im Falle des Osiris kommt eine sogenannte X-FEG zum Einsatz, welche vom Aufbau wie eine konventionelle Schottky FEG ist, jedoch eine höhere Strahlstromdichte besitzt.

Wie in Abbildung 2.1 gezeigt ist, besteht diese aus einer Wolframspitze die mit ZnO_2 beschichtet ist und zwei Anoden. Mithilfe der ersten Anode tunneln Elektronen aus der Spitze. Diese Extraktion erfolgt durch Anlegen eines starken elektrischen Felds zwischen Spitze und erster Anode. Mit der zweiten Anode werden die Elektronen auf ihre Zielenergie beschleunigt. Unmittelbar nach der Quelle befindet sich eine elektrostatische Linse, die "Gun lens", durch welche Stromstärke und Sondendurchmesser variiert werden können. Danach passieren die Elektronen den Monochromator. Bei Anregung kann dieser die geringe Energieverschmierung von in der Regel $\Delta E = 0,6 \text{ eV}$ bis zu $< 0,2 \text{ eV}$ minimieren bevor der Strahl durch das Kondensorsystem geformt und zur Probe transferiert wird. Mit dem Kondensorsystem wird die Strahlkonvergenz, Strahlkohärenz und Strahlintensität eingestellt. Dabei ist das Kondensorsystem bei konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) so eingestellt, dass ein nahezu paralleler Strahl mit ebener Wellenfront, die Probe trifft. Demgegenüber erzielt das Kondensorsystem bei Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) einen Strahl mit sehr kleinem Durchmesser, der über die Probe gerastert wird. Mit der ersten Kondensorlinse (1. CL) variiert man die Größe der Quelle also die sogenannte "Spot Size". Dabei bezeichnet eine größere "Spot Size" Zahl einen Strahl mit kleineren Durchmesser. Mit der zweiten und dritten Kondensorlinse (2./3. CL) können Strahlkonvergenzwinkel und Strahldurchmesser justiert werden. Im TEM Betrieb bildet die 3. CL die Quelle in der vorderen Brennebene der oberen Objektivlinse ab, während sie bei STEM den Strahl so formt, dass er nahezu parallel die obere Objektivlinse durchläuft. Der unterste Teil des Kondensorsystems ist die Mini-Kondensorlinse (Mini CL). Sie verbessert die Beleuchtung im TEM-Modus durch eine Kompensation der oberen Objektivlinse, sodass größere Flächen beleuchtet werden können. Im STEM-Modus führt sie zu einer Reduktion des Konvergenzwinkels und einer Vergrößerung des Sondendurchmessers. Mithilfe dieses Kondensorsystems wird der Strahl so geformt, dass er die Probe parallel im TEM-Modus oder fokussiert in STEM beleuchtet. Die Objektivlinse (OL) befindet sich oberhalb und unterhalb der Probe. Sie dispergiert die aus der Probe emittierte Elektronenwelle als Beugungsbild in der hinteren Brennebene und bildet durch Rekombination eine Vergrößerung des Objekts.

In der hinteren Brennebene ermöglicht die Objektivblende eine Beeinflussung des Kontrasts. Eine konventionelle TEM Abbildung entsteht durch Verwendung einer kleinen Objektivblende, die nur den Nullstrahl (Hellfeldabbildung) oder einen ausgewählten Bragg-Reflex (Dunkelfeldabbildung) zur Abbildung selektiert. Mithilfe einer großen Objektivblende können mehrere Bragg-Reflexe für die Abbildung selektiert werden, die in der Bildebene kohärent interferieren. In diesem Fall entsteht eine hochauflösende TEM Abbildung. Eine Bereichsauswahl zur Erzeugung des Beugungsbildes ermöglicht die Feinbereichsblende (engl. "selected area electron diffraction" (SAED)). Durch Positionierung der Blende in der Zwischenbildebene können einzelne Bereiche ausgewählt und hiervon ein Beugungsbild erzeugt werden. Hierbei wechselt die Zwischenlinse zwischen Abbildung und Beugung. Das Beugungsbild oder die Abbildung der Probe wird mit den Projektionslinsen weiter vergrößert und auf den Schirm beziehungsweise der "Charged-coupled Device" (CCD) Kamera projiziert. Das Titan besitzt einen Öffnungsfehler (C_s) Korrektur welcher sich im Strahlengang unterhalb des Objektivsystems befindet. Nach dem Astigmatismus, der korri-

giert werden kann, ist der C_s der entscheidende Faktor, der die Auflösung des Mikroskops beeinflusst. Hierfür kompensiert der C_s -Korrektor Abbildungsfehler durch Ansteuerung magnetischer Multipolelemente. Durch diese Korrektur kann eine Erhöhung der HRTEM Auflösung erzielt werden.

Nicht im Strahlengang gezeigt sind die analytischen Messapparaturen für energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), sowie die ringförmigen Detektoren welche bei der Abbildung im STEM Betrieb verwendet werden. Der innerste und kleinste Detektor erfasst Elektronen der STEM-Sonde die nicht oder nur zu sehr geringen Winkel relativ zur optischen Achse gestreut werden. Er wird Hellfelddetektor genannt und seine Bildgebung ähnelt der konventionellen Hellfeldabbildung im TEM-Modus. Elektronen, die zu höheren Winkeln gestreut werden, treffen auf segmentierte Dunkelfelddetektoren. Der äußerste und flächengrößte Detektor heißt "high-angle annular dark field" (HAADF) Detektor und ist zur Abbildung von Elektronen, welche in Winkel gestreut werden, die größer als die von Bragg-gestreuten Elektronen sind. Der EDXS-Detektor im Osiris Chemi (S)TEM befindet sich über der Probe unterhalb des Polschuhs. Es handelt sich hierbei nicht um einen einzelnen Detektor, sondern um einen Silizium Drift (SD) Flächendetektor mit vier Quadranten (Quantax Super-X) mit einer Gesamtfläche von 120 cm^2 der Firma Bruker. Unterhalb der Bildebene befindet sich im Titan ein Post-column (frei übersetzt: nach dem Strahlengang) Energiefilter Gatan Tridium 846 zur spektralen Dispersion der transmittierten Elektronen für EELS.

2.1.2. Wechselwirkungen von Elektronen mit Materie

2.1.2.1. Elastische Streuung

Elastische Streuung ist jene Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und des untersuchten Materials, bei dem keine oder nur sehr wenig Energie transferiert wird. Coulomb Streuung der Primärelektronen an dem positiv geladenen Atomkern (Ordnungszahl Z) ist im besonderen Maße für TEM relevant [76, 77]. Diese Wechselwirkung der Primärelektronen mit einem Atom wird mit dem differentiellen Rutherford Streuquerschnitt unter Berücksichtigung der relativistisch korrigierten Wellenlänge λ_R , des Bohrradius a_0 und der abschirmenden Wirkung der Elektronenhülle θ_0 in Gleichung 2.1 beschrieben [75, 78].

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{\lambda_R^4 Z^2}{64\pi^4 (a_0)^2 \left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + \left(\frac{\theta_0}{2} \right)^2 \right)^2} \quad (2.1)$$

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_0 e^2} \quad \theta_0 = \frac{0,117 Z^{1/3}}{E_0^{1/2}} \quad (2.2)$$

Der Rutherfordstreuquerschnitt in 2.1 beschreibt die Wechselwirkung mit einem einzelnen Atom. Kollektive Streuung an einer Gruppe von Atomen kann als Überlagerung und Interferenz von sekundären Kugelwellen beschrieben werden [79, 80]. Im einfachsten Fall trifft eine einfallende ebene Elektronenwelle mit Wellenvektor \vec{k}_0 auf zwei Atome die einen

Abstand \vec{r} zueinander haben. Hierbei entstehen sekundäre Wellen mit Wellenvektor \vec{k} mit einer Phasenschiebung $\Delta\varphi$ die vom Abstand der Atome \vec{r} über Gleichung 2.3 abhängen.

$$\Delta\varphi = 2\pi\vec{r}(\vec{k} - \vec{k}_0) \quad (2.3)$$

Für eine beliebige Anzahl M an Atomen in einer beliebigen Anordnung ist die gestreute Wellenfunktion Ψ_s in Abstand R durch Gleichung 2.4 abhängig von der Streuamplitude gegeben.

$$\Psi_s = \Psi_0 \frac{\exp(2\pi i \vec{k} R)}{R} \underbrace{\sum_{i=1}^M f_{i(\theta)} \exp(2\pi i [\vec{k} - \vec{k}_0] \vec{r}_i)}_{\text{Stereumplitude}} \quad (2.4)$$

Hierbei ist in Gleichung 2.4 $f_{i(\theta)}$ der atomare Formfaktor, der von der Ladungsverteilung des Atoms abhängt.

Findet die Streuung nicht wie in Gleichung 2.4 in einer beliebigen Atomanordnung wie es für ein Glas der Fall wäre, sondern in einem Kristall statt, kann die Streuamplitude mit dem reziproken Gittervektor \vec{g} mit $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}$ vereinfacht werden. Sofern \vec{g} eine ganze Zahl ist, erfolgt konstruktive Interferenz, was zu Intensitätsmaxima in kristallspezifischen Winkeln führt. Somit ergeben die Abstände und die Symmetrien einer Kristallstruktur bestimmte Reflexmuster im Beugungsbild. Welche reziproken Gittervektoren \vec{g} zur konstruktiven Interferenz führen und somit die Bragg-Bedingung erfüllen, kann mit einer Ewald-Kugel in Abbildung 2.2 veranschaulicht werden [81].

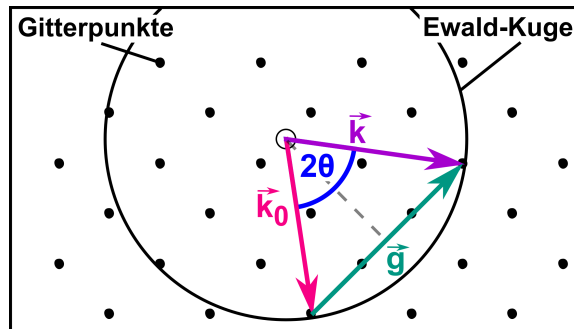


Abbildung 2.2.: Die Ewald-Kugel mit einem Radius von \vec{k}_0 gezeigt als Querschnitt im reziproken Kristallgitter.

Die periodisch angeordneten Punkte in Abbildung 2.2 sind die reziproken Gitterpunkte eines Kristalls. Der Radius des Kreises ist mit $|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$ abhängig von der Wellenlänge λ der einfallenden Elektronenwelle. Des Weiteren kann man mit der Ewald-Kugel in Abbildung 2.2 und den darin gezeigten Wellenvektoren der Primärelektronenwelle \vec{k}_0 und der gebeugten Welle \vec{k} die geläufige Bragg-Bedingung folgendermaßen herleiten. \vec{k}_0 und \vec{k} spannen ein gleichschenkeliges Dreieck auf, dessen Verbindungsvektor \vec{g} ist. Der

Winkel zwischen \vec{k}_0 und \vec{k} ist 2θ . Daraus kann Gleichung 2.5 gebildet werden.

$$\sin(\theta) = \frac{\vec{g}}{2\vec{k}} \quad (2.5)$$

Dabei ist $|\vec{k}| = 1/\lambda$ und $|\vec{g}| = 1/d$ und die Bragg-Bedingung kann mit Gleichung 2.5 und 2.6 hergeleitet werden.

$$\sin(\theta) = \frac{\lambda}{2d} \quad \Leftrightarrow \quad 2d\sin(\theta) = \lambda \quad \Leftrightarrow \quad 2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.6)$$

In der Bragg-Bedingung ist n die Beugungsordnung, welche immer eine ganze Zahl ist. Demzufolge ist für die reziproken Gitterpunkte, die den Kreis schneiden, die Bragg-Bedingung erfüllt. Die Intensität der Reflexe im Beugungsbild entspricht dabei dem Betragsquadrat der Streuamplitude nach der kinematischen Beugungstheorie, sofern die Bedingungen für kinematische Beugung erfüllt sind [82].

Elektronenbeugung im Kristall kann aber auch dynamisch beschrieben werden. Im Gegensatz zu der kinematischen Betrachtung, bei der angenommen wird, dass ein Elektron nur einmal gestreut wird, berücksichtigt die dynamische Beschreibung Mehrfachstreuungsprozesse [83]. Da mit zunehmender Kristalldicke die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuungsprozesse zunimmt, ist die Verwendung der kinematischen Betrachtung nur bei sehr dünnen Kristallen mit schwachen Kristallpotentialen erlaubt [84]. Dies gilt insbesondere für Zonenachsenorientierungen, bei denen mehrere Reflexe stark angeregt sind [85]. Da die Zonenachsenorientierung kritisch für HRTEM ist, ist die dynamische Beschreibung besonders hier und in den damit verbundenen Simulationen relevant.

Allgemein beschreibt die stationäre Schrödinger-Gleichung 2.7 die Zustände von Elektronen mit der Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$ und Energie eU im Festkörper mit einem Potential $V(\vec{r})$ [75, 86, 87].

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) - eV(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = eU\Psi(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Gleichung 2.7 kann zu Gleichung 2.8 umgeformt werden.

$$\nabla^2\Psi(\vec{r}) + \frac{8\pi^2me}{\hbar^2}(eU + V(\vec{r}))\Psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.8)$$

Gleichung 2.8 kann gelöst werden, wenn $V(\vec{r})$ periodisch ist ¹. Dies ist zwingend zutreffend für einen idealen Kristall. Somit kann $V(\vec{r})$ als Fourierreihe über eine Summe von reziproken Gittervektoren \vec{g} in Gleichung 2.9 formuliert werden.

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} V_{\vec{g}} \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) \quad (2.9)$$

¹Auch für nicht periodische Potentiale ist eine Lösung möglich. Jedoch ist hierfür ein beträchtlicher Rechenaufwand erforderlich.

Nun wird die Fourierkomponente V_g durch U_g mit Gleichung 2.10 ersetzt.

$$V_g = \frac{h^2}{2me} U_g \quad (2.10)$$

Dieser U_g Wert ist der Fourierkoeffizient des Kristallpotentials. Im Vakuum ist $U_g = 0$, im Kristall ist $U_g \neq 0$. Für einen Kristall kann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung 2.7 mit der Blochwellentheorie nach Bethe gelöst werden [88, 89]. Hierbei wird angenommen, dass die Elektronenwelle im Kristall aus einer Summe von Blochwellen gebildet wird. Dabei sind die einzelnen Blochwellen Lösungen der Schrödinger-Gleichung [78]. Jede Blochwelle j mit Wellenfunktion $\Psi^j(r)$ hat einen Wellenvektor k^j und wird mit Gleichung 2.11 definiert.

$$\Psi^j(r) = b(k^j, r) = \mu^j(r) \exp(2\pi i k^j \vec{r}) \quad (2.11)$$

Dabei ist in Gleichung 2.11 $\mu^j(r)$ die Blochfunktion, die im Falle eines Kristalls periodisch ist und somit wiederum über eine Fourierreihe in Gleichung 2.12 mit Blochkomponente C_g^j vereinfacht werden kann.

$$\mu^j(r) = \sum_{\vec{g}} C_g^j(k^j) \exp(2\pi i \vec{g} \vec{r}) \quad (2.12)$$

Mit Gleichungen 2.11 und 2.12 ergibt sich die Blochwelle $b^j(\vec{r})$ in Gleichung 2.13.

$$b^j(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_g^j \exp(2\pi i (k^j + \vec{g}) \vec{r}) \quad (2.13)$$

In Gleichung 2.13 lässt sich erkennen, dass eine Blochwelle immer eine Summe über alle reziproken Gittervektoren \vec{g} ist und somit von allen \vec{g} abhängt. Wie groß die Beiträge der einzelnen Blochwellen zur totalen Wellenfunktion Ψ^{tot} sind, hängt von verschiedenen Messbedingungen wie zum Beispiel der Orientierung der Probe ab und wird mit Blochwellen Anregungskoeffizienten ϵ^j ausgedrückt. Somit ist die gesamte Wellenfunktion in Gleichung 2.14 eine Summe der einzelnen Blochwellen gewichtet mit dem Anregungskoeffizienten ϵ^j .

$$\Psi^{\text{tot}} = \sum_j \epsilon^j b^j(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Die Schrödinger-Gleichung 2.7 wird nun umformuliert, um die Eigenschaften der Blochwellen aus Gleichungen 2.11-2.13 zu beinhalten.

Für den Zweistrahlfall ist die Wellenfunktion nach Gleichung 2.14:

$$\Psi(r) = \epsilon^1 b^1(r) + \epsilon^2 b^2(r) \text{ mit } \epsilon^1 = \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \text{ und } \epsilon^2 = \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) \quad (2.15)$$

Die Anregungskoeffizienten ϵ^1 und ϵ^2 der ersten und zweiten Blochwelle geben die Intensität beziehungsweise Interaktionsstärke der Blochwellen mit den Atomsäulen der Probe an. Dies ist in Abbildung 2.3(a) und (b) nach [75, 86] dargestellt. In (a) ist das Maximum von ϵ^1 von Blochwelle 1 an der Stelle der Atomsäulen, während Blochwelle 2 ihr Maximum zwischen den Atomsäulen nach (b) hat.

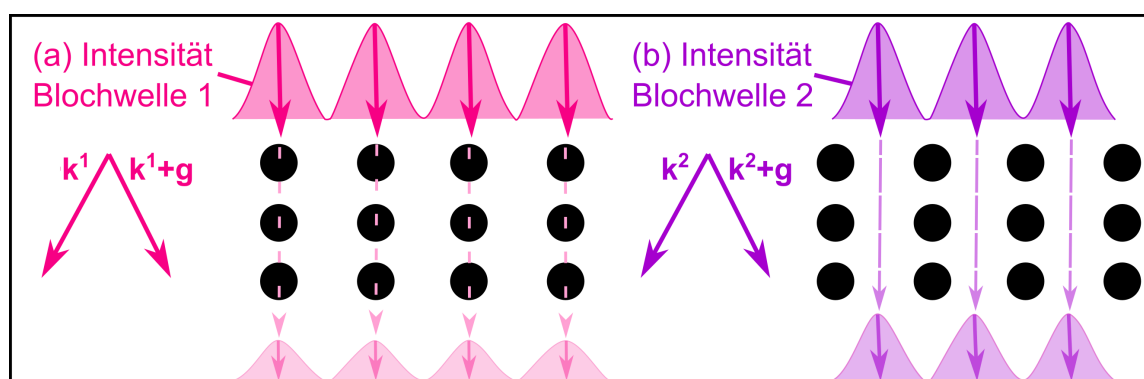


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung nach [75] der Intensitätslokalisierung von ϵ^1 und ϵ^2 relativ zu der Position der Atomsäulen von Blochwelle 1 (Rosa) und 2 (Violett) eines Reflexes.

Somit interagiert Blochwelle 1 sehr viel stärker mit den Atomsäulen als Blochwelle 2 und wird stärker “absorbiert”. Demgegenüber wird Blochwelle 2 zwischen den Atomsäulen durchgeleitet. Demzufolge gibt es für jeden Bragg-Reflex eine Blochwelle, die über den Atomsäulen lokalisiert ist und eine Blochwelle, die sich zwischen den Atomsäulen befindet [83]. Diese unterschiedlichen Lokalisierungen der Blochwellen haben experimentell zur Folge, dass durch Interferenz der Blochwellen Dickenkonturen entstehen [75]. Diese Dickenkonturen sind auch bei einer Hellfeld-Abbildung, bei denen ausschließlich der Nullstrahl verwendet wird, sichtbar, zu dem zwei Blochwellen beitragen.

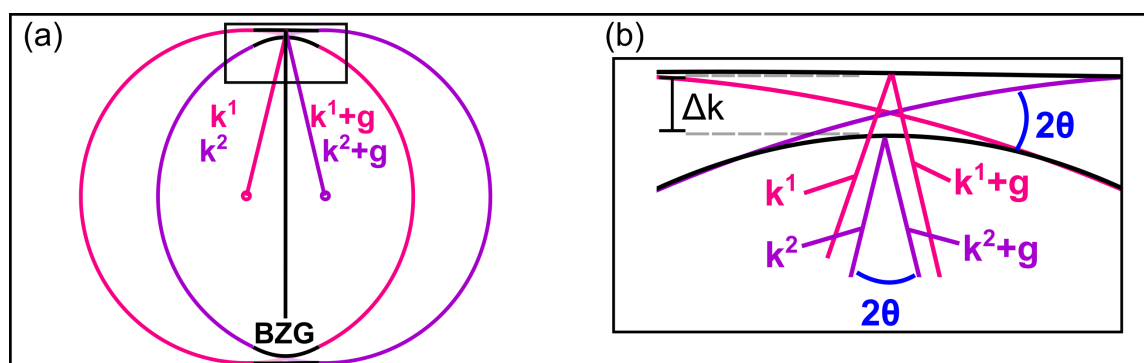


Abbildung 2.4.: Dispersionsrelation im Kristall somit $U_g \neq 0$ mit zwei Kugeln vereinfacht dargestellt. Die Kugeln schneiden sich nicht.

Für diesen exemplarischen Zweistrahlfall mit nur einem angeregten Bragg-Reflex ist die Konstruktion der zwei Blochwellen simpel. In der Regel liegen jedoch viele angeregte Reflexe vor und somit müssen alle erlaubten Wellenvektoren \vec{k}^j eines Kristalls in Abhängigkeit der Kristallorientierung bestimmt werden. Dies kann mithilfe der Dispersionsrelation erfolgen, welche die Energie als Funktion von \vec{k}^j graphisch als Kugeln darstellt [75, 83]. Hierbei besteht zu jedem \vec{k}^j Vektor eine Kugel mit einem Mittelpunkt der Kugeln mit Abstand \vec{g} . Eine vereinfachte Darstellung der beschriebenen Dispersionsrelation ist in

Abbildung 2.4 für den Zweistrahlfall gezeigt. Die erlaubten \vec{k}^j Vektoren liegen dabei auf den Dispersionskugelflächen. Im Kristall mit $U_g \neq 0$ schneiden sich die Kugeln nicht, da \vec{k}^j unterschiedlich groß sind. Dies führt zu einem Versatz Δk entsprechend dem Kehrwert der Extinktionslänge.

2.1.2.2. Inelastische Streuung und Probenschädigungen

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, findet neben elastischer Streuung auch inelastische Wechselwirkung mit den Atomen des untersuchten Materials statt. Hierbei entstehen neben auswertbaren Signalen wie Röntgenstrahlung, Auger-Elektronen, Kathodolumineszenz, Plasmonen und Phononenanregungen auch Probenschädigungen durch Elektronenanregungsschäden und Atomverlagerungsschäden. Häufig werden bei der inelastischen Streuung entweder Elektronen im Atom angeregt oder das Atom ionisiert. Dabei sind die Signale durch Ionisation in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung, da sie zur chemischen Analyse verwendet werden können.

Ionisation Schematisch ist die inelastische Streuung, bei der es zu einer Ionisation des Atoms kommt, in Abbildung 2.5 gezeigt. Mit Linien und Kugeln sind Energieniveaus und Elektronen der K- und $L_{1,2,3}$ -Schalen sowie das Leitungs- und Valenzband eines Atoms in einem Festkörper dargestellt. Das hochenergetische Elektron des Primärstrahls mit Energie E_0 , violett in Abbildung 2.5, durchdringt die äußeren Schalen und trifft auf ein Elektron der inneren K-Schale. Sofern der Energietransfer des einkommenden Elektrons auf das Elektron der K-Schale die Bindungsenergie E_c übersteigt, wird das Elektron der K-

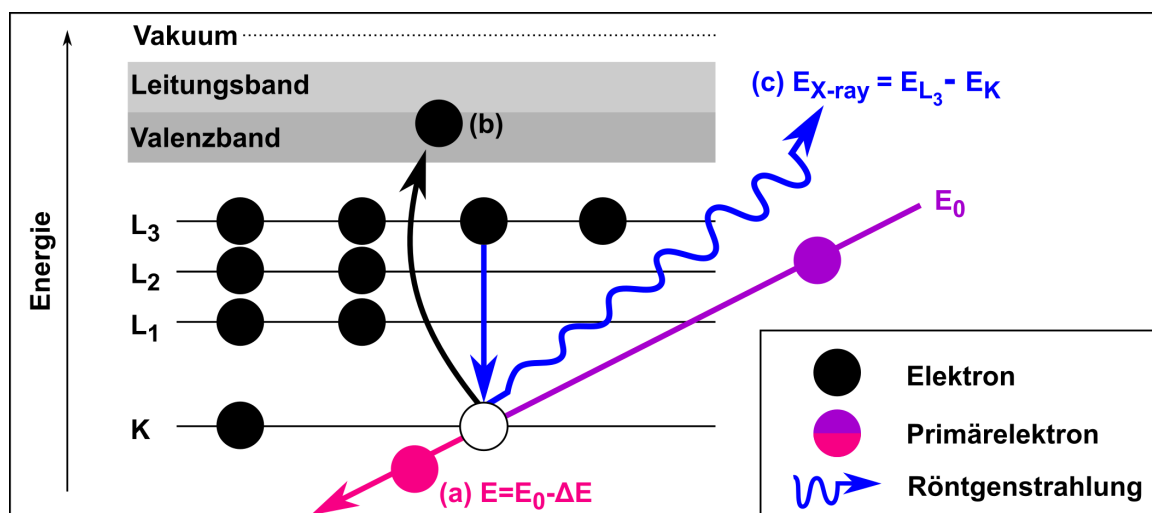


Abbildung 2.5.: Schaubild einer Ionisation durch Energietransfer des Primärelektrons in (a) mit der Anregung eines K-Schalen Elektrons in höhere unbesetzte Energiezustände in (b). Relaxation durch einen Übergang eines L_3 Elektrons in die K-Schale und Emission von Röntgenstrahlung E_{X-ray} in (c).

Schale herausgeschlagen und hinterlässt ein Loch. Das Atom ist jetzt in einem angeregten Zustand und ist ionisiert. Das Elektron des Primärelektronenstrahls hat nach diesem Energietransfer eine um die Ionisationsenergie ΔE reduzierte Energie was in Abbildung 2.5 in Rosa gezeigt ist. Dabei sinkt E_c von den inneren zu den äußeren Schalen und steigt mit zunehmender Ordnungszahl des Atoms [78]. Die totale Wahrscheinlichkeit einer Ionisation kann für K -Elektronen über den Ionisationsquerschnitt σ in Gleichung 2.16, welches von dem Verhältnis von E_0 zur Ionisationsenergie der betreffenden Schale E_c , der sogenannten Überspannung, der Anzahl an Elektronen in der ionisierten Subschale n_s und von zwei Subschalen-Konstanten b_s und c_s abhängt, berechnet werden [78].

$$\sigma = \left(\frac{\pi e^4 b_s n_s}{E_0 E_c} \right) \log \left(\frac{c_s E_0}{E_c} \right) \quad (2.16)$$

Das ionisierte Atom relaxiert von diesem angeregten Zustand zum Grundzustand, in dem ein Elektron einer äußeren Schale das Loch der inneren Schale füllt. Bei diesem Übergang wird ein Röntgenquant emittiert. Dabei ist die Energie der Röntgenemission die Differenz der Bindungsenergien der zwei Schalen des Übergangs und somit charakteristisch für ein Element. Dieser Relaxationsprozess führt nicht jedes Mal zur Erzeugung von Röntgenstrahlung, sondern kann zu einer Emission eines Auger-Meitner Elektrons² führen [90]. Hierbei wird die Energiedifferenz einem weiteren Elektron der äußeren Schalen übertragen. Sofern die Energie ausreichend groß ist, verlässt das Elektron das Atom und wird emittiert. Diese Auger-Meitner Elektronen besitzen niedrige Energien von mehreren 100 eV bis zu wenigen kV. Daher findet ihre Emission hauptsächlich aus oberflächlichen Bereichen der Probe statt [91]. Demgegenüber können Röntgenquanten aus tiefer liegenden Regionen emittiert werden [92]. Die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Röntgenquants gegenüber eines Auger-Meitner Elektrons wird mit der Fluoreszenzausbeute ω als Funktion der Ordnungszahl Z und einer Konstante $a \approx 10^6$ in Gleichung 2.17 ausgedrückt [78].

$$\omega = \frac{Z^4}{a + Z^4} \quad (2.17)$$

Mit Gleichung 2.17 lässt sich erkennen, dass die Fluoreszenzausbeute mit der Ordnungszahl zunimmt, wobei die Steigung immer weiter abnimmt. Daher ist die Detektion von leichten Elementen über Röntgenstrahlung ineffektiver verglichen mit schweren Elementen, weshalb die Auger-Meitner-Elektronenspektroskopie vor allem bei leichten Elementen angewendet wird [93]. Auger-Meitner Elektronen können mit Spektrometern in speziellen Rasterelektronenmikroskopen detektiert werden [94]. Jedoch ist die Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung sehr viel geläufiger und wurde in dieser Arbeit mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) untersucht. Hierbei analysiert man die Energie der emittierten Röntgenquanten, da die Energie der Photonen charakteristisch für einen Schalenübergang eines Elements ist. Der Zusammenhang zwischen Energie der Röntgenstrahlung kann mit dem Mosleyschen Gesetz in Gleichung 2.18 ausgedrückt werden.

$$E_{K\alpha_1} = \frac{3}{4} hR (Z - 1)^2 \quad (2.18)$$

²Häufig wird der Begriff Auger-Elektron verwendet, da fälschlicherweise die Entdeckung Pierre Auger 1925 und nicht Lise Meitner, die vier Jahre zuvor diesen Effekt entdeckt und publiziert hat, zugewiesen wird.

Dabei ist in Gleichung 2.18 neben der Rydberg und Planck Konstante R und h , $E_{K\alpha_1}$ die Energie einer ionisierten K -Schale, welche durch einen Übergang aus der α_1 -Subschale der L -Schale gefüllt wird. Man sieht in Gleichung 2.18, dass die Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung mit der Ordnungszahl Z , bedingt durch die Zunahme der Coulombkraft ansteigt. Die Anzahl der Röntgenquanten n , beziehungsweise die Intensität der Röntgenstrahlung, wird durch den Primärelektronenstrom i und auch wesentlich von der Fluoreszenzausbeute ω aus Gleichung 2.17 und dem Ionisationsquerschnitt σ aus Gleichung 2.16 beeinflusst.

$$n = \sigma \omega N i \quad (2.19)$$

Wobei N die Anzahl an Atomen eines Elements ist.

Bremsstrahlung Röntgenstrahlung entsteht nicht nur bei einer Ionisation eines bestrahlten Atoms, sondern auch durch Umlenkung und Abbremsung von Primärelektronen im elektrischen Feld der Atome [95, 96]. Hierbei wird Röntgenstrahlung über ein breites Energiespektrum emittiert. Die Intensität der Bremsstrahlung hängt wegen der Coulombkraft im Wesentlichen von der mittleren Ordnungszahl der Probe ab.

Plasmonenanregungen Plasmonen sind Quasiteilchen, welche die kollektive Ladungsschwingung freier Elektronen beschreiben. Solche Plasmonen werden im Transmissionselektronenmikroskop durch die Interaktion des eintreffenden Primärelektrons mit dem Elektronen-“Gas“ der Probe hervorgerufen. Dieser Effekt kommt aufgrund der mittleren freien Weglänge von ungefähr 100 nm sehr häufig vor und ist vor allem dominant bei Metallen [97, 98]. Die Intensität der Plasmonenanregung hängt von der Dicke der Probe ab. Je dicker die Probe, desto höher die Intensität. Innerhalb der Plasmonen kann zwischen Oberflächen- und Volumenplasmonen unterschieden werden [99].

Schädigungs- und Kontaminationsprozesse Die zuvor beschriebenen inelastischen Prozesse können nützliche Signale in der TEM erzeugen. Ungünstigerweise entstehen jedoch bei der Bestrahlung von Proben auch Schädigungen, welche in zwei Kategorien nach dem wesentlichen Mechanismus unterteilt werden können. Hierbei unterscheidet man zwischen Elektronenanregungsschäden, auch Radiolyse genannt, bei der chemische Bindungen gebrochen werden, und Atomverlagerungsschäden, wo Atome durch Elektronen des Primärstrahls aus ihren Gitterplätzen verlagert werden [100, 101].

Radiolyse tritt vor allem bei elektrisch schlecht leitenden Materialien auf [102]. Hierfür entstehen durch den Elektronenstrahl induzierte Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband, welche Elektron-Loch Paare bilden. Dieser metastabile Zustand führt zu einer Dissoziation der Verbindung und zu einer Bildung von Radikalen, die zu einer Änderung der Atomanordnung führt. Bei leitenden Proben, wie zum Beispiel Metallen, wird eine Radiolyse größtenteils abgefangen. Eine besondere Art von Radiolyse, der sogenannte Knotek-Feibelman Mechanismus, kann bei Übergangsmetallverbindungen beobachtet werden [103]. Beispielsweise ionisiert ein Primärelektron ein Übergangsmetallatom eines Übergangsmetalloxides [104]. Dabei relaxiert das ionisierte Übergangsmetallatom durch einen Auger-Meitner Zerfall des benachbarten Sauerstoffs [105]. Dabei entsteht ein positiv geladenes O-Atom welches vom Übergangsmetall abgestoßen wird und ins

Vakuum übergeht. Dieser Sputterprozess, welcher durch eine interatomare Relaxation entsteht, basiert auf einer Ladungsänderung und Abstoßung eines Verbindungspartners wie zum Beispiel Sauerstoff oder Stickstoff. Generell nimmt dieser Schädigungsprozess bei steigender Energie des Primärelektronenstrahls ab. Demgegenüber steigt das Risiko von Atomverlagerungsschäden zu höheren Energien des Elektronenstrahls. Hierbei wird ein Atom herausgeschlagen, was zu Frenkeldefekten führen kann. Hier können Schädigungskaskaden entstehen, wenn das herausgeschlagene Atom eine hohe kinetische Energie hat. Des Weiteren ist Elektronenstrahlsputtern ein weiterer Typ von Atomverlagerungsschädigung [102]. Hierbei wird Material auf der Oberfläche abgetragen bis hin zur Formation von Kratern und Löchern. Dabei hängt die benötigte Sputterenergie von der Primärelektronenenergie ab.

Ein weiterer ungünstiger Effekt, der während einer Bestrahlung der Probe auftritt, ist die Bildung von Kontamination. Hierbei wird das Probenmaterial selbst kaum verändert, jedoch wächst mit zunehmender Bestrahlungsdauer eine amorphe Schicht auf der bestrahlten Fläche auf. Die Zusammensetzung der Kontaminationsschicht ist dabei ein kohlenstoffreicher Komplex, welcher abhängig von den Kontaminationsquellen sein kann, zum Beispiel Lösungsmittelrückstände und auf der Probe adsorbierte Gruppen oder Verschmutzungen im Mikroskop. Dabei ist die treibende "Kraft" hinter dem Kontaminationsprozess die Energie der Sekundärelektronen (SE), welche durch Radiolyse Kohlenstoffverbindungen dissoziieren und weitere Verbindungen bilden kann sowie die Oberflächendiffusion [106, 107]. Daher ist Kontamination vor allem in STEM und weniger im TEM Betrieb, bedingt durch die höhere Ausbeute von SE, vorhanden.

Die SE sind weniger geläufig in TEM verglichen mit Rasterelektronenmikroskopie, wo sie als Signal genutzt werden. SE sind jene Elektronen welche durch eine inelastische Wechselwirkung mit den Primärelektronen aus der Probe emittiert werden [108]. Dabei können sie aus dem Valenz- oder Leitungsband durch einen geringen Energietransfer emittiert werden, wodurch ihre Energie $< 50 \text{ eV}$ beträgt. Des Weiteren werden Auger-Meitner Elektronen ebenfalls zu den SE hinzugezählt. Höherenergetische SE stammen aus inneren Schalen der Atome und werden durch eine Ionisation wie bereits in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben, emittiert. Ihre Energie kann bis zu $1/2 E_0$ sein, weshalb sie nicht nur einen wesentlichen Einfluss auf Kontamination haben, sondern auch die bereits beschriebenen Schädigungsprozesse hervorrufen können.

2.1.3. Kontrastentstehung bei der konventionellen Transmissions-elektronenmikroskopie und Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Beim Durchstrahlen einer elektronentransparenten Probe entstehen Kontraste im TEM-Bild durch die unterschiedlichen Intensitäten der transmittierten Elektronen bedingt durch lokal verschieden starke Elektronenstreuung. Hierbei kann hinsichtlich der Bildentstehungstechnik zwischen TEM und STEM unterteilt werden. In STEM wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Dabei ermöglichen die ringförmigen

Detektoren eine Erfassung der verschiedenen Kontraste in Abhängigkeit des Streuwinkels. Bei der TEM wird die Probe stationär mit einem aufgeweiteten Elektronenstrahl beleuchtet. Eine Veränderung des Kontrasts wird mithilfe der Objektivblende im TEM-Modus erzeugt. Die Kontrastentstehung wird durch unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen zwischen Elektronenstrahl und Probe beeinflusst. Hierbei kann zwischen Amplitudenkontrast (zum Beispiel Massendickenkontrast und Beugungskontrast) und Phasenkontrast der HRTEM-Aufnahmen sowie der Moiré-Muster unterschieden werden. Viele Mechanismen führen zu einer Änderung der Amplitude der Elektronenwelle, weshalb die Kontrastinterpretation meist komplex ist. Maßgeblich hängt dieser Kontrast von den Materialeigenschaften ab, während der Phasenkontrast auch stark von Aufnahme- und Mikroskopparametern beeinflusst wird. In diesem Kapitel werden die für die untersuchten Proben relevanten Kontrastmechanismen besprochen, wobei die Bildentstehung mit HRTEM bedingt durch die Komplexität separat in Kapitel 2.1.4 behandelt wird.

2.1.3.1. Massendickenkontrast

Der Massendickenkontrast kann in amorphen Strukturen sowie kristallinen Bereichen ohne starke Bragg-Beugung beobachtet werden [78, 109]. Dieser Kontrast wird durch inkohärente elastische Rutherford Streuung der Elektronen verursacht und ist von der Ordnungszahl Z (siehe Gleichung 2.1), der Probendichte und der Probendicke abhängig. Hierbei entstehen Kontrastunterschiede durch die stärkere Streuung an Atomen mit hohen Z und durch die steigende Streuung mit zunehmender Probendicke.

2.1.3.2. Beugungskontrast

Wie bereits in Kapitel 2.1.2.1 beschrieben, kann der einfallende Elektronenstrahl an den Netzebenen eines Kristalls Bragg-gebeugt werden. Diese kohärente elastische Rutherford Streuung führt zu einem Amplitudenkontrast in Abhängigkeit des Braggwinkels. In einem polykristallinen Material sieht man, dass je nach Orientierung, beziehungsweise je nach Zonenachse, kristalline Domänen heller oder dunkler im TEM-Bild erscheinen. Systematisch kann diese Kontrastentstehung nur bei einzelnen großen Kristallen durch eine Kippung der Probe in eine Zweistrahlbedingung ausgenutzt werden. In dieser Bedingung wird ein Reflex zur Bildentstehung in TEM ausgewählt. Die Selektion des Nullstrahls mit einer kleinen Objektivblende wird als Hellfeldabbildung, die Selektion eines Bragg-Reflexes wird als Dunkelfeldabbildung bezeichnet. In STEM kann ein Braggkontrast ebenfalls mithilfe der radialen Detektoren beobachtet werden. Hierbei detektiert der innere Hellfeld (BF) Detektor den direkten einfallenden Strahl, während der "annular dark-field" (ADF) Detektor die Bragg-gebeugten Strahlen aufnimmt. Dabei ist diese Kontrastentstehung vom Strahlkonvergenzwinkel $2\alpha_s$ und vom Kollektionswinkel $2\beta_s$ abhängig [75]. Bedingt durch den radialen Aufbau des ADF Detektors tragen meist mehrere Bragg-Reflexe zur Bildentstehung bei, weshalb der Beugungskontrast in TEM schärfer ist [75].

2.1.3.3. HAADF-STEM Kontrast

Der zuvor beschriebene Bragg-Kontrast wird auf dem ADF Detektor, welcher sich radial um den BF Detektor befindet, detektiert. Elektronen die zu großen Halbwinkeln > 50 mrad

gestreut werden, können mit dem äußersten radialen Detektor, dem “high-angle annular dark-field” (HAADF) Detektor, erfasst werden. Dieser HAADF-STEM-Kontrast entsteht, ähnlich wie der Massendickenkontrast in TEM, durch eine inkohärente elastische Streuung, welche maßgeblich nach Gleichung 2.1 von der Ordnungszahl wie auch Dichte und Dicke des durchstrahlten Materials abhängt [83, 110, 111]. Hierbei ist, wie auch beim Bragg-Kontrast, die Detektorgeometrie ein entscheidender Faktor, da durch Änderung der Kameralänge die Erfassung von Bragg-gestreuten Elektronen auf dem HAADF-Detektor verhindert werden kann. Daher hat die HAADF-Abbildung im STEM gegenüber dem TEM Massendickenkontrast den Vorteil, dass durch die Wahl zwischen ADF- und HAADF-Detektor zwischen kohärent und inkohärent gestreuten Elektronen selektiert werden kann. Hingegen ist die Kontrastentstehung in TEM meist eine Mischung aus Massendicken- und Bragg-Kontrast.

2.1.3.4. Moiré-Muster

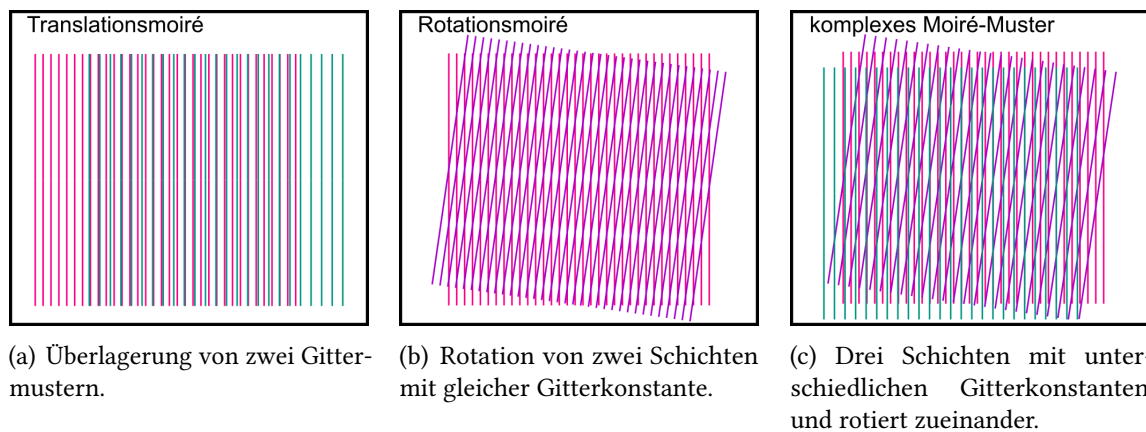


Abbildung 2.6.: Linienmuster mit größerer Periode entsteht durch Translation (a) oder Rotation (b) zweier Schichten. Mehrere Schichten und Kombinationen aus Translation und Rotation können komplexe Moiré-Muster generieren (c).

Moiré-Muster sind sichtbar, wenn mehrere periodische Muster übereinander liegen [112]. Ein Moiré-Muster im TEM-Betrieb entsteht durch Phasenkontrast bedingt durch die Interferenz zweier Reflexen mit reziproken Gittervektoren g_1 und g_2 [75]. Diese zwei Strahlen können durch zwei übereinander liegende Kristalle entstehen, wobei g_1 dem oberen und g_2 dem unteren Kristall zugeordnet wird. Dabei ist jeder Reflex des oberen g_1 Strahls ein einfallender Strahl im unteren Kristall, wodurch es zu einer Doppelbeugung kommt. Man unterscheidet zwischen Translations-Moiré, Rotations-Moiré und komplexen Moiré-Mustern, welche in Abbildung 2.6 vereinfacht dargestellt sind. Bei dem Translations-Moiré Muster in Abbildung 2.6(a) führt eine Überlagerung von zwei Gittermustern mit unterschiedlichen Abständen zur “Überstruktur“ mit Periodizität $|\Delta g|^{-1} = \frac{1}{|g_1| - |g_2|}$. In (b) haben beide Schichten gleiche Gitterebenenabstände, jedoch ist die obere Schicht rotiert, sodass ein Linien-Moiré-Muster mit Periode $|\Delta g|^{-1}$ sichtbar ist [113–115]. Hierbei

entspricht \vec{g} nicht dem Gittervektor. Eine Kombination von Translation und Rotation der oberen Schicht ist in (c) dargestellt.

2.1.4. Kontrastentstehung bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie

Im vorigen Kapitel wurden neben den Amplitudenkontrasten in TEM und STEM auch Kontraste erläutert, welche durch eine Änderung der Phase der Elektronenwelle hervorgerufen werden. Hierbei wurde spezifisch der Phasenkontrast beschrieben, der durch Mehrfachbeugung zu Moiré-Muster führt. Darauf aufbauend widmet sich dieses Kapitel speziell der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), da das Verständnis der Kontrasterzeugung in der HRTEM einer anderen Herangehensweise bedarf. Hierbei wird die Optik des Mikroskops als Informationstransfer von der Probe zum Bild als Ansatz genommen.

2.1.4.1. Bildentstehung

Bei HRTEM wird ein kristallines Objekt mit einer nahezu ebenen, (teil)kohärenten und monochromatischen Elektronenwelle beleuchtet. Diese Elektronenwelle wird an den elektrostatischen Potentialen, beziehungsweise dem inneren Potential eines Kristalls, gestreut und tritt aus dem Objekt heraus. Unter der Annahme, dass elastische Streuprozesse dominieren, kann dieser Abbildungsprozess bei HRTEM über eine Fourier-Transformation (FT) der Austrittswellenfunktion in der Brennebene und einer inversen Fourier-Transformation von Brennebene zu Bildebene beschrieben werden [83]. In der ersten FT, der sogenannten Fourier-Zerlegung, nach Gleichung 2.20 und 2.21 erhält man ein Beugungsbild $\Psi_{\text{diff}}(\vec{u})$ des Objekts $\Psi_{\text{obj}}(\vec{r})$ unter Berücksichtigung des Übertragungsverhaltens des Mikroskops mit der Kontrasttransferfunktion $H(\vec{u})$ [78]. Hierbei ist \vec{r} der Gittervektor im Realraum, während \vec{u} die Raumfrequenz im reziproken Raum von \vec{r} ist.

$$\Psi_{\text{diff}}(\vec{u}) = FT(\Psi_{\text{obj}}(\vec{r})) \quad (2.20)$$

$$\Psi'_{\text{diff}}(\vec{u}) = \Psi_{\text{diff}}(\vec{u})H(\vec{u}) \quad (2.21)$$

Bei der inversen FT in Gleichung 2.22, auch Fourier-Synthese genannt, wird aus dem Beugungsbild $\Psi_{\text{diff}}(\vec{u})$ das Bild $\Psi_{\text{Bild}}(\vec{r})$.

$$\Psi_{\text{Bild}}(\vec{r}) = FT^{-1}(\Psi'_{\text{diff}}(\vec{u})) \quad (2.22)$$

Die Kontrasttransferfunktion $H(\vec{u})$ beschreibt die abbildenden Eigenschaften des Mikroskops und beinhaltet nach Gleichung 2.23 den Einfluss der Blenden $A(\vec{u})$, der Abschwächung der Elektronenwelle $E(\vec{u})$ und der Linsenfehler $B(\vec{u})$ [78].

$$H(\vec{u}) = A(\vec{u})E(\vec{u})B(\vec{u}) \quad (2.23)$$

Diese Einflussfaktoren führen zu einer Verschlechterung des resultierende Bilds. In einem idealen Mikroskop wäre die Objektwellenfunktion Ψ_{obj} gleich der Bildwellenfunktion Ψ_{Bild} .

Die Aperturfunktion $A(\vec{u})$ beschreibt, wie Raumfrequenzen \vec{u} durch die Objektivblende abgeschnitten und nicht transferiert werden. Sie ist daher vom Radius der gewählten Blende abhängig. Die Envelope-Funktion $E(\vec{u})$ beschreibt die Dämpfung des Transfers von großen Raumfrequenzen durch partielle räumliche und zeitliche Kohärenz bedingt durch eine nur näherungsweise ebene einfallende Elektronenwelle sowie Schwankungen der Linsenströme, der Hochspannung und der Elektronenenergie der aus der Kathode austretenden Elektronen [78].

Der letzte und kritischste Einflussfaktor ist die Wellentransferfunktion $B(\vec{u})$ in Gleichung 2.24, die eine Phasenschiebung um $\chi(u)$ in Abhängigkeit des Winkels θ , des Öffnungsfehlers C_s , des Defokus Δf verursacht. Da der Astigmatismus näherungsweise vollständig korrigiert werden kann, wird er in Gleichung 2.24 nicht berücksichtigt.

$$B(\vec{u}) = \exp(i\chi(\vec{u})) \quad \Rightarrow \quad \chi(u) = \pi\Delta f\lambda\theta^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3\theta^4 \quad (2.24)$$

Nach Gleichung 2.24 ist der Einfluss des Öffnungsfehlers sehr groß. Durch die Entwicklung von C_s -Korrektoren wurde das Auflösungsvermögen daher sprunghaft verbessert.

2.1.4.2. Bildsimulation

Zwar sieht der Gitterkontrast in HRTEM unter vielen Aufnahmebedingungen aus wie eine Abbildung der Kristallstruktur, allerdings handelt es sich dabei um ein Interferenzmuster aus denen Gitterabstände, jedoch nicht direkt die jeweiligen Atompositionen bestimmt werden können. Nur mithilfe einer Bildsimulation, bei der die Austrittswellenfunktion Ψ_{exit} unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuprozessen berechnet wird, ist eine weitere Interpretation der HRTEM Aufnahme hinsichtlich der Position verschiedener Atome beziehungsweise Atomsäulen möglich [116]. Hierfür gibt es mehrere Verfahren, unter denen primär das Blochwellen Verfahren für einfache Kristallite und die Multislice Methode für komplexe Kristalle und Defektstrukturen verwendet werden [75]. Beide Verfahren setzen ein Wissen über die Eigenschaften des Elektronenstrahls und der Probe, der Streuprozesse und des Kontrasttransfers des Mikroskops voraus.

Das Blochwellen Verfahren beschreibt elastische dynamische Beugung in einem idealen Kristall und ist in Kapitel 2.1.2.1 beschrieben. Für komplexe, heterogene und große Strukturen ermöglicht die von Cowley und Moody [117] entwickelte Multislice Methode eine Simulation von Ψ_{exit} . Dabei basiert die Multislice Methode auf einer mathematischen Zerlegung des dreidimensionalen Kristalls in viele dünne Schichten senkrecht zum Elektronenstrahl [75, 118]. Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Kristallpotential wird in einzelne Streuprozesse für die jeweiligen dünnen Schichten mit Dicke Δz berechnet [119]. Diese Herangehensweise ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt.

In einem ersten Schritt zerlegt man einen 3D Kristall mit Dicke H und 3D Kristallpotential $V_p(x,y,z)$ in n dünne Schichten mit einem 2D projizierten Potential $V_p(x,y)$. Diese Schichten sind so dünn, dass sie als Phasenobjekt approximiert werden können. Diese Approximation besagt, dass Potentiale $V_p(x,y)$ nur die Phase und nicht die Amplitude

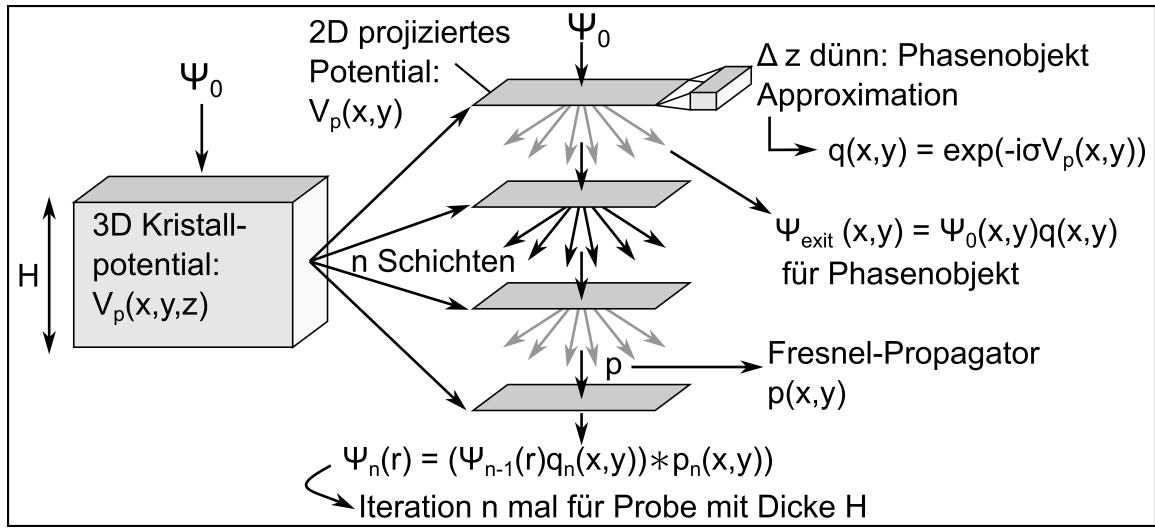


Abbildung 2.7.: Schaubild der Multislice Methode.

der einfallenden Elektronenwelle modifizieren. Dieses Transmissionsverhalten wird mit der Phasengitterfunktion (s. Gleichung 2.25) $q(x,y)$ mit Wechselwirkungskonstante σ beschrieben und die Austrittswellenfunktion Ψ_{exit} aus einer Schicht ist gegeben durch Gleichung 2.26.

$$q(x,y) = \exp(-i\sigma V_p(x,y)) \quad (2.25)$$

$$\Psi_{\text{exit}}(x,y) = \Psi_0(r)q(x,y) \quad (2.26)$$

Für eine beliebige Schicht kann Gleichung 2.26 zu 2.27 geformt werden.

$$\Psi'_n(x,y) = \Psi'_{n-1}(x,y)q(x,y) \quad (2.27)$$

Nach dem Huygenschen Prinzip ist jeder Punkt der Wellenfront ein Ausgangspunkt für eine sekundäre Kugelwelle [78]. Mithilfe des Fresnel-Propagators $p(x,y)$ (s. Gleichung 2.28) wird die Wellenfunktion Ψ_n über n Schichten über die Ausbreitung des Wellenfelds in (x,y) entlang der Schichtdicke Δz mit Gleichung 2.29 berechnet. Der Fresnel-Propagator beruht auf dem Huygens-Fresnelschen Prinzip, welches durch eine Vereinfachung des Kirchhoff-Beugungsintegrals nach Kirkland [120] zu Gleichung 2.28 definiert wird [121]. Hierbei betrachtet man Emissionen von Kugelwellen an allen Punkten der Ebene in Tiefe z , welche in den Punkten der Ebene in Tiefen $z + \Delta z$ miteinander interferieren.

$$p(x,y,\Delta z) = \frac{1}{i\lambda\Delta z} \exp\left[\frac{i\pi}{\lambda\Delta z}(x^2 + y^2)\right] \quad (2.28)$$

$$\Psi_n(x,y,z + \Delta z) = \underbrace{\{\Psi_{n-1}(x,y,z)q(x,y,z)\}}_{\text{Transmission}} \otimes \underbrace{p(x,y,\Delta z)}_{\text{Propagation}} \quad (2.29)$$

Die aus der Probe emittierte letzte Wellenfunktion wird iterativ durch eine n -fache Durchführung von Gleichung 2.29 bestimmt, welche die Streuung und Fresnelpropagation über

die Tiefe Δz berechnet. Mit diesem Formalismus können auch nicht-periodische Atomanordnungen angenommen werden. Dies ermöglicht die Berechnung des Streuverhaltens von Defekten. Die Berechnung kann auf Basis des Faltentheorems beschleunigt werden [121–123]. Dies ermöglicht Berechnungen der Austrittswellenfunktion großer Modelle, welche nicht nur wenige Einheitszellen, sondern auch heterogene Strukturen wie zum Beispiel Defekte umfassen. Im zweiten Schritt wird die Bildwellenfunktion entsprechend Gleichung 2.20 bis Gleichung 2.23 berechnet.

2.2. Elektronenspektroskopie

Die Entwicklung der Transmissionselektronenmikroskope war am Anfang motiviert durch das Bestreben höhere Ortsauflösungen zu erzielen, um Objekte abbilden zu können, die zu klein für Lichtmikroskope sind. Darüber hinaus können neben der Abbildung und Beugung viele weitere Signale durch die inelastische Interaktion zwischen Elektronen und Probe wichtige Aufschlüsse über die Zusammensetzung und die elektronischen Eigenschaften der Probe geben. Dies wird durch das Ionisationsvermögen des Primärelektronenstrahls ermöglicht, welcher Elektronen aus inneren Schalen des beprobten Elements heraus schlagen kann. Dieser Ionisationsprozess kann über mehrere Signale gemessen und quantifiziert werden und lässt Einblicke in die chemische Zusammensetzung zu. Solche chemischen Untersuchungen sind eine Voraussetzung für die Analyse der vorliegenden Materialphase und sind auch bei Proben mit bereits bekannten Kristallstrukturen relevant, da Isostrukturen meist nicht mit HRTEM und SAED Analysen ausgeschlossen werden können. In dieser Arbeit wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) verwendet. Mit diesen Methoden werden sowohl der primäre Ionisationsprozess mit EELS als auch der sekundäre Relaxationsprozess, die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung, mit EDXS untersucht. Die zugrunde liegende Wechselwirkung zwischen einfallendem Elektron und untersuchtem Atom ist in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben. Im Folgenden werden die Grundlagen der Analyse dieser Prozesse für EDXS und EELS erläutert.

2.2.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bedingt durch eine Ionisation der Atome bei einer Bestrahlung mit hochenergetischen Primärelektronen kann es zu einer Emission charakteristischer Röntgenstrahlung kommen. Dieser inelastische Wechselwirkungsprozess ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Energie und Intensität der Röntgenstrahlung wird mit Gleichung 2.18 und 2.19 ausgedrückt. Aufgrund der Ordnungszahlabhängigkeit von Gleichung 2.18 kann die chemische Zusammensetzung der Probe untersucht werden. Des Weiteren ermöglicht Gleichung 2.19 mithilfe der Anzahl der Atome eines Elements N eine quantitative Auswertung hinsichtlich der detektierten Atomkonzentrationen. Jedoch sind solche quantitativen Auswertungen bedingt durch Artefakte bei ungünstigen Messbedingungen oder bei bestimmten chemischen Zusammensetzungen des Probenmaterials, unter Vorbehalt zu behandeln [124, 125].

2.2.1.1. Detektion

Für EDXS wird eine Probenstelle im STEM-Modus abgescannt und die dabei generierte Röntgenstrahlung mit einem Halbleiterdetektor detektiert. Dieser besteht aus einem n/p-Übergang in einem Silizium Kristall, bei dem die eintreffende Röntgenstrahlung Elektronen im Valenzband so anregt, dass sie ins Leitungsband übergehen. Dieser Übergang verursacht ein Elektron-Loch Paar der zu einem messbaren Ladungspuls führt. Die Anzahl an generierten Elektron-Loch Paaren ist direkt proportional zur Energie der Röntgenstrahlung [126]. Dabei ist die Energieauflösung der Röntgenstrahlung im detektierten Spektrum limitiert durch den Detektionsmechanismus und dem elektronischen Rauschen des Detektors. Hierbei haben sensitive "Silicon Drift" Detektoren (SDD) eine sehr viel höhere Zählrate als konventionelle Si(Li) Detektoren [127]. Diese SDD ermöglichen die Aufnahme eines Spektrums an jedem gescannten Pixel, wodurch Elementverteilungskarten generiert werden können [128, 129].

2.2.1.2. Quantitative Auswertung

Quantitative Auswertungen der EDXS Daten können mit der Cliff-Lorimer Gleichung 2.30 als Konzentrationen C verschiedener Elemente A und B relativ zu einander ausgewertet werden [130]. Hierfür setzt man voraus, dass das detektierte Intensitätsverhältnis der zwei Elemente A und B proportional zu deren Konzentrationsverhältnis C_A/C_B unter Berücksichtigung eines Empfindlichkeitsfaktors k_{AB} ist [131].

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (2.30)$$

Der k_{AB} Faktor berücksichtigt elementspezifische Faktoren sowie die Detektoreffizienz. Dabei sind der Ionisationsquerschnitt nach Gleichung 2.16 und die Fluoreszenzausbeute nach Gleichung 2.17 die wichtigsten Einflussfaktoren für die Erzeugung von Röntgenquanten. Nach Gleichung 2.30 ist das Verhältnis der Konzentration von Element A zu Element B proportional zum Verhältnis der jeweiligen Intensitäten. Dies ist näherungsweise richtig, vernachlässigt jedoch Absorptionseffekte von Röntgenstrahlung auf dem Weg zwischen Emissionszentrum und dem Detektor, welche die gemessene Intensität reduzieren [95, 96]. Hierbei kann eine höhere Absorption bei dickeren Probenstellen erwartet werden. Zudem steigt die Vulnerabilität einer Absorption mit abnehmender Röntgenquantenenergie [75, 132].

2.2.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie

In der EDXS wird die chemische Zusammensetzung eines Probenbereichs über den sekundären Relaxationsprozess, der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung, untersucht. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) kann den primären Ionisationsprozess analysieren [133]. Dies hat den Vorteil, dass die Fluoreszenzausbeute nach Gleichung 2.17 vernachlässigt werden kann, was eine Untersuchung auch leichter Elemente ermöglicht. Mit EELS werden transmittierte Elektronen detektiert und energiedispersiv entlang ihres Energieverlusts $\Delta E = E_0 - E_{\text{inel}}$ dargestellt. Das resultierende Spektrum enthält dabei nicht

nur die Energieverluste von Ionisationen, sondern aller inelastischen Streuprozesse mit Energie E_{inel} , die in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben sind.

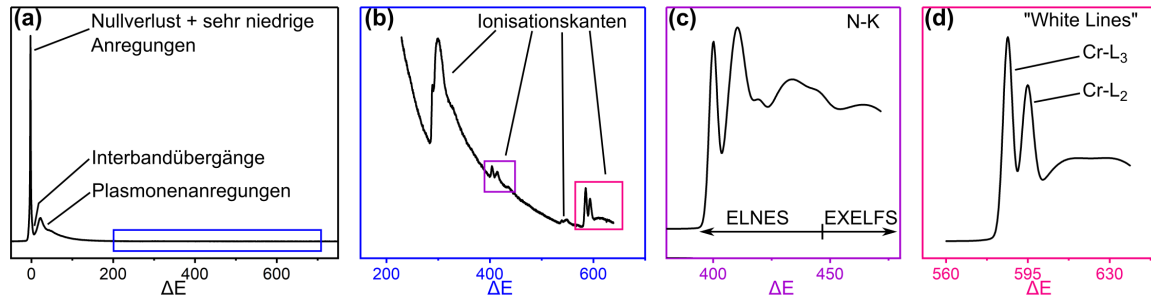


Abbildung 2.8.: Vollständiges EELS Spektrum in (a). Im blauen Kasten in (a) und dargestellt in (b) ist der ΔE in dem Ionisationskanten, welche für die N–K in (c) und für Cr–L_{2,3} (d) vergrößert dargestellt sind, gezeigt. Dabei sieht man in (c) eine kantennahe Struktur (< 50 eV) - die ELNES, welche in (d) zwei Maxima, die sogenannten "white lines" zeigt.

In Abbildung 2.8 ist ein EELS Spektrum mit den verschiedenen Energiebereichen beispielhaft dargestellt, welche unterschiedliche inelastische Beiträge enthalten. Es enthält mehrere Peaks und Kanten auf einem exponentiell abfallenden Untergrund. Der Untergrund besteht aus unspezifischen mehrfach inelastisch gestreuten Elektronen. Das Spektrum beginnt bei $\Delta E = 0$ eV mit dem sogenannten Nullverlustpeak. Dieser enthält Elektronen, welche näherungsweise keinen Energieverlust erlitten. Dieser Peak hat bei genügend dünnen Proben mit großem Abstand die höchste Intensität, da die meisten Elektronen bei der Passage durch die Probe nicht oder nur schwach wechselwirken. Die Breite dieses Peaks gibt die Breite der Energieverteilung der Quelle und die Energieauflösung des Spektrometers wieder. Bis etwa 50 eV erstreckt sich der Bereich der Niedrigenergieverluste, welcher vor allem Plasmonenanregungen und Interbandübergänge enthält [75, 95, 133]. Hierbei leisten Anregungen der Volumenplasmonen und im geringeren Maße Oberflächenplasmonen, die größten Beiträge in diesem Bereich des Spektrums. Dagegen sind die weiteren Prozesse kaum sichtbar. Zu höheren Energieverlusten von mehr als 50 eV sind Energieverluste durch Ionisation, also Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und den innerschaligen Elektronen, zu sehen.

2.2.2.1. Analyse der Ionisationskanten

In Abbildung 2.8(c) ist eine Ionisationskante der N – K Schale gezeigt. Man erkennt einen sprunghaften Anstieg der Kante bei $E_c = 400$ eV, welche sich über dem exponentiell abfallenden Untergrund erhebt. Die Kante kann dabei in der Nähe des Kantenbeginns bis etwa $E_c + 25$ eV eine Struktur, die sogenannte "electron energy loss near edge structure" (ELNES), vorweisen [134]. Details in noch größerer Entfernung zum Kantenbeginn, etwa > 50 eV, gehören zum Bereich der kantenfernen Feinstruktur, der sogenannten "extended electron energy loss fine structure" (EXELFS), welcher im Gegensatz zur ELNES im Spektrum in der Regel kaum zu erkennen ist. Signale zwischen der ELNES und der EXELFS

geben die intermediäre Ordnungsstruktur wieder. Zwischen etwa 25 – 50 eV oberhalb des Kantenbeginns lassen sich Einflüsse von Bindungsabständen und auch Beiträge durch Koordination erkennen.

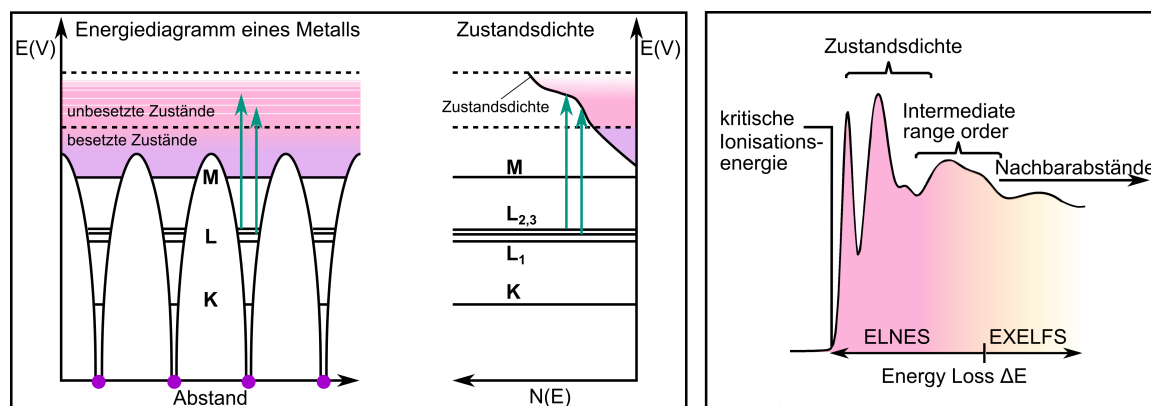


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des Einflusses der Zustandsdichte auf die Feinstruktur der Ionisationskante - adaptiert von [75].

Die Struktur im kantennahen Bereich wird als ELNES bezeichnet. Sie liefert unter anderem Informationen über chemische Bindungen, Oxidationszustände und Koordination des ionisierten Atoms. Diese Struktur ist in der Ionisationskante zu erkennen, da der Energietransfer ein Elektron aus einer inneren Schale entfernt und dieses auf ein höheres Energieniveau anregt [75]. Dabei begibt sich das angeregte Elektron in einen unbesetzten Zustand, was in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt ist. Solche Übergänge in die verschiedenen unbesetzten Zustände besitzen unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten. Somit wird die ELNES neben den Eigenschaften des Atoms mit Übergangsmatrixelement $M(E)$ auch von der Dichte der unbesetzten Zustände $N(E)$ bestimmt, welche wiederum stark von der chemischen Bindung und Oxidationsstufe des Atoms abhängt [135, 136]. Dies kann mit dem differentiellen inelastischen Streuquerschnitt in Abhängigkeit der Energie E und des Raumwinkels Ω mit Gleichung 2.31 beschrieben werden [78].

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto |M(E)^2 N(E)| \quad (2.31)$$

Eine besondere Form der ELNES sind sogenannte “white lines“ der L_2 und L_3 Kanten von Übergangsmetallen, welche für Cr in Abbildung 2.8(d) gezeigt sind [134]. Diese scharfen Maxima werden durch Anregung der p Elektronen der $L_{2,3}$ Schalen in unbesetzte $3d$ Zustände, geringfügig auch s Zustände, erzeugt. Dadurch sind scharfe Peaks zu erkennen, welche besonders sensitiv gegenüber Änderungen in der Oxidationsstufe sind [78]. Vergleicht man zum Beispiel ein Metall mit einer oxidierten Form des Metalls, so sieht man eine sägezahnartige Kante beim Metall, da alle $3d$ Zustände gefüllt sind [137]. In der oxidierten Form fehlen $3d$ Elektronen, wodurch Übergänge in diesen unbesetzten Zustand erlaubt sind. Je höher die Oxidationsstufe, desto höher sind die $L_{2,3}$ Peaks. Des Weiteren ändert sich E_c mit der Oxidationsstufe um bis zu mehrere eV, bedingt durch eine Änderung der Bindungsenergie.

Die ELNES wird weiterhin von der Bindungslänge sowie der Koordination beeinflusst. Dies ist in der ELNES erkennbar, wenn die Zustandsdichte (DOS) von den Wechselwirkungen mit den Nachbaratomen dominiert wird [138]. Details der Feinstruktur, die durch Änderungen von Nachbarabständen und Koordination bestimmt sind, sind in der ELNES in einem Energiebereich $> 20 - 30$ eV der E_c erkennbar [139]. Daher wird dieser höhere Energieverlustbereich der Ionisationskante, etwa $25 - 50$ eV, "intermediate range order" (IRO) genannt [140–143]. Änderungen von Bindungslängen r in beispielsweise Oxiden können zu Details in der Feinstruktur mit Energieverlusten proportional zu $1/r^2$ führen, da dieser Energiebereich bei vielen Verbindungen aus Übergängen aus σ^* Orbitalen stammt [140]. Die σ^* Orbitale befinden sich direkt entlang der Atomkernachse. Ist eine Bindungslänge kürzer, sind Elektronen in σ Orbitalen stärker gebunden als bei größeren Bindungslängen, was zu einer Verschiebung zu höheren Energieverlusten führt [144].

Ähnlich kann der Einfluss der Koordination auf die ELNES verstanden werden. Die Umgebung des ionisierten Atoms beeinflusst ihre DOS und damit die ELNES. Dies wurde bereits für Aluminiumoxide gezeigt, welche tetraedrisch und oktaedrisch mit O koordiniert sein können. In diesem Beispiel wird durch eine Änderung der Koordination von tetraedrisch zu oktaedrisch die Anzahl und Orientierung (Winkel) der Nachbaratome beeinflusst [140, 145, 146]. Somit ändern sich die möglichen Hybridisierungen der Orbitale des ionisierten Atoms mit den Nachbaratomen, was direkt in unterschiedlichen DOS resultiert. Zeitgleich führt eine Änderung der Koordination meist auch zu einer Änderung der Bindungslängen. Der Einfluss der Koordination ist ebenfalls bei sehr kleinen Nanopartikeln sichtbar, da dort höhere Anteile an anisotroper Koordination vorherrschen [147–149]. Unter anisotroper Koordination wird dabei eine fehlerhafte oder unvollständige Koordination verstanden, wie sie auf Oberflächen zu finden ist. Demgegenüber ist eine Koordination innerhalb in der Mitte eines Kristalls oder Kristallits in der Regel isotrop. Für Kristalle in denen die große überwiegende Mehrheit von "koordinierten Einheiten"³ nicht die Oberfläche berühren, dominiert eine isotrope Koordination. Ist ein Kristallit so klein, dass die meisten Koordinationseinheiten sich auf der Oberfläche befinden, so ist mit Beiträgen der anisotropen Koordination auf die ELNES zu rechnen.

Direkte Interpretationen der gemessenen ELNES ist ohne Messungen von Referenzsubstanzen meist nur mithilfe aufwendiger Modellierung der DOS auf Basis der Dichtefunktionaltheorie möglich [150, 151]. Eine vereinfachte Herangehensweise ermöglicht die Kristallfeldtheorie, welche eine Koordination in einem elektrostatischen Modell mit Anionen und Kationen beschreibt. Sie wurde ursprünglich für Übergangsmetallverbindungen und -komplexe entwickelt und beschreibt wie das äußere, negativ geladene Anionenfeld der Koordinationshülle auf das "Kristallfeld" der Elektronen der d -Orbitale des positiv geladenen Koordinationszentrums (analog zu Kation) wirkt [152–154]. In einem kugelsymmetrischen Anionenfeld haben alle d -Orbitale die gleiche Energie und sind entartet. Ein nicht-kugelsymmetrisches Anionenfeld, wie zum Beispiel ein Oktaeder, führt zu einer Aufspaltung der d -Orbitale in energetisch höhere und niedrigere Niveaus in Abhängigkeit

³Damit sind nicht Einheitszellen im klassischen Sinne gemeint, da diese je nach Kristallstruktur viele Koordinationen enthalten, sondern die erste koordinierte "Schicht" wie zum Beispiel SiO_4 Tetraeder oder AlO_6 Oktaeder.

der Geometrie. Beispielsweise führt ein oktaedrisches Anionenfeld zu energetisch höheren d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ und niedrigeren d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} Orbitalen [155]. Ist die Aufspaltung gering, so werden alle Orbitale nach der Hundschen Regel zuerst einfach besetzt [156]. Dadurch ergibt sich ein hoher Netto-Spin weshalb ein solches Kristallfeld "High-Spin" genannt wird. Ist die Aufspaltung größer als die Spinpaarungsenergie erfolgt die Besetzung nach dem Aufbauprinzip, bei dem zuerst die niedrigen Orbitale vollständig mit Spin-up und Spin-down Elektronen besetzt werden. Somit ist der Gesamtspin niedrig und man bezeichnet solche Kristallfelder demnach als "Low-Spin". Solche Low-Spin Komplexe treten vor allem bei starken Anionenfeldern (Lewis Säuren) und Zentralatomen der 5. und 6. Periode wie zum Beispiel Mo, Ta, W und Sm auf [155]. Experimentell kann dieser geometriebedingte Energieabstand in einer Aufspaltung der "White Lines" gesehen werden, welche durch Anregungen der p -Elektronen in $3d$ -Zustände entstehen [133, 157]. Diese Kristallfeldspaltungsenergie wird als $10Dq$ bezeichnet.

2.2.2.2. Detektion

Im Zuge der Elektronenenergieverlustspektroskopie müssen minimale Energiedifferenzen im eV-Bereich der austretenden vorwärts gestreuten Elektronen mit einem magnetischen Prisma entlang ihrer Energie fraktioniert werden. Hierfür wird ein magnetisches Feld B angelegt, welches eine Kraft F auf ein mit einer Geschwindigkeit v bewegenden Elektrons ausübt [78]. Dadurch ergibt sich eine kreisförmige Bewegung der Elektronen mit dem Radius R ,

$$F = evB = \frac{mv^2}{R} \Rightarrow R = \frac{mv}{eB} \text{ wenn } v \perp B \quad (2.32)$$

wobei R von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Je niedriger die Energie, desto kleiner ist R und desto höher ist die Ablenkung. Dies führt zu einer Dispersion des Elektronenstrahls abhängig von der jeweiligen Energie. Die Intensität des resultierenden Spektrums wird mit einem Szintillator und einer "Charged-Coupled-Device" (CCD)-Kamera aufgenommen.

Das Spektrometer befindet sich unterhalb des Kamerasystems. Hinter der letzten Projektionslinse werden Elektronen durch eine variable Eingangsblende selektiert. Danach, also hinter dieser Blende, gelangen sie über die "Drift Tube", in der sich Justagespulen befinden, in das Spektrometer, wo sie durch das magnetische Feld um etwa 90° abgelenkt werden. Der genaue Grad dieser Ablenkung ist dabei von der Energie der Elektronen abhängig. Diese Eigenschaft macht man sich zu Nutze und dispergiert die Elektronen entlang ihrer Energie, die als Energieverlust $\Delta E = E_0 - E_{\text{inel}}$ angegeben wird. Man kann dabei das Spektrum seriell oder parallel aufnehmen, wobei nur die parallele Akquisition in dieser Arbeit verwendet wurde. Bei der parallelen Aufnahme wird das vollständige Energieverlustspektrum auf einmal aufgenommen. Durch die Wahl der Dispersion kann der Energieverlustausschnitt und die Auflösung des Spektrums gesteuert werden. Hierfür befinden sich hinter dem Spektrometer weitere Linsen, die sich aus mehreren Quadropolen und Sextupolen zusammensetzen. Nach dieser Dispergierung wird das Spektrum auf einer CCD-Kamera aufgenommen. Entscheidend für die Detektion der Energieverlustspektren sind die Akquisitionsparameter bei der Messung, da sie eine Auswirkung auf die Form der Ionisationskanten haben. Hierbei sind der Konvergenzwinkel und vor allem der Kol-

lektionswinkel entscheidend, da die Intensität der Ionisationskante vom Streuwinkel der Elektronen abhängt [158]. Der Kollektionswinkel β , der standardmäßig als Halbwinkel angegeben wird, kann durch die Wahl der Kameralänge (in STEM) und die Größe der Spektrometereingangsblende (kurz GIF-Blende) variiert werden. Er wird mit dem Durchmesser der Eingangsblende d und dem Abstand von Probe zu Blende h , der von der Kameralänge abhängt, mit Gleichung 2.33 bestimmt.

$$\beta \approx \frac{d}{2h} \quad (2.33)$$

Zu größeren Kollektionswinkeln β steigt die Intensität in EELS Spektren. Ist der Kollektionswinkel groß genug, detektiert man alle gestreuten Elektronen. Dies ist aber nicht optimal, da auch unerwünschte Beiträge wie zum Beispiel das Kontinuum an Energien der inkohärenten inelastischen Streuung aufgenommen werden [133]. Das erhöht den Untergrund der Ionisationskanten und das Signal/Rausch-Verhältnis verschlechtert sich.

2.3. Nitridchemie

Metallnitride sind Verbindungen von isolierten Nitridionen N^{3-} , Dinitridionen N_2^{2-} oder Azidionen N_3^- mit Metallen [10]. Die Vielzahl von Metallnitriden kann über das Metall und den primär vorliegenden Bindungstyp klassifiziert werden [11]. Bekannte kovalente Metallnitride sind Halbleiter wie AlN, GaN und InN, welche wegen ihrer optoelektronischen Eigenschaften bei Leuchtdioden zum Einsatz kommen [12, 159]. Erdalkalimetallnitride können ionische und metallische Verbindungen sein [13, 14]. Dabei sind vor allem metallreiche Nitride, sogenannte Subnitride, metallisch [15]. Demgegenüber bilden die Erdalkalimetalle Be bis Ba ionische oder gemischt ionisch-kovalente Verbindungen mit kleinen Anteilen metallischer Bindungen bei steigender Periode [160]. Diese ionischen Metallnitride zeichnen sich durch eine ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit aus. Metallnitride der Übergangsmetalle bilden bevorzugt Einlagerungsverbindungen, ähnlich wie die Hydride und Karbide, in denen Nitridionen in den Oktaederlücken der meist kubisch flächenzentrierten Metallatome sitzen [17, 20]. Dies führt zu einer großen Bandbreite an nicht-stöchiometrischen Verbindungen bis zu einer Grenzzusammensetzung von 1 : 1 bei gleicher Kristallstruktur [19]. Sind die Oktaederlücken nur zur Hälfte und in regelmäßigen Abständen mit N^{3-} besetzt, liegt eine Ordnung der Stickstoffvakanten vor. Somit entsteht eine N-Überstruktur. Solche Verbindungen, wie zum Beispiel Mo_2N , können mithilfe der defekten NaCl Kristallstruktur beschrieben werden [18].

Der Bindungscharakter zwischen Übergangsmetall und Nitrid wird je nach Autor unterschiedlich aufgefasst. Häufig werden Wechselwirkungen zwischen dem Übergangsmetall mit Stickstoff als ein Metallkäfig mit Bindungen zwischen den Metallen veranschaulicht [161]. Stickstoff, beziehungsweise Kohlenstoff oder Wasserstoff, liegt isoliert in den Lücken mit vernachlässigbarer Metall-Nichtmetall Bindung vor [19]. Demgegenüber gibt es viele theoretische Arbeiten, die eine kovalente Bindung des Übergangsmetalls mit dem Nitrid nachweisen konnten [162]. Hierbei hybridisieren Metall d mit den Stickstoff $2p$ Elektronen [10]. In experimentellen Arbeiten (vornehmlich XPS) wurde ein fließender Übergang von ionischem zu kovalentem Bindungscharakter von ZrN zu MoN sowie von HfN zu WN

gemessen, welche durch die Füllung der d -Orbitale begründet werden kann [16, 163]. Diese ionischen Beiträge, beziehungsweise die Mischung zwischen kovalenter und ionischer Bindung, sind bei Übergangsmetallnitriden stärker ausgeprägt als bei Übergangsmetallkarbiden, da Stickstoff eine höhere Elektronegativität als Kohlenstoff besitzt [164]. In einer anderen Betrachtungsweise werden Wechselwirkungen mithilfe der Kristallfeldtheorie beschrieben, nach der das Übergangsmetallatom vom elektrostatischen Feld von N^{3-} über die Spaltung, der d -Orbitale beeinflusst wird [165].

Die häufigste Beschreibung des Bindungstyps ist als Einlagerungsmischkristall. Dabei ähneln die Materialeigenschaften dieser Nitride oft den Eigenschaften der Metalle. Sie besitzen meist eine hohe elektrische Leitfähigkeit und viele zeichnen sich durch ihre hohe Härte aus. Diese höhere Härte wird durch Stickstoffbesetzungen zwischen den Metallschichten verursacht, da dadurch das Gleiten der Metallschichten aneinander durch Stickstoff verhindert wird. Basierend auf dieser hervorgehobenen Eigenschaft sind Übergangsmetallnitride, wie zum Beispiel TiN, in vielen technischen Applikationsfeldern anzutreffen.

Metallnitride sind weniger stabil als Metalloxide und direkte Reaktionen sind energetisch ungünstiger als eine Oxidation von Metallen bedingt durch die höhere Bindungsenergie in N_2 von 945 kJ/mol gegenüber 493 kJ/mol in O_2 [11, 21]. Aus diesem Grund finden Nitrid Synthesen über eine direkte Nitridierung sowie Nitridierung in Schmelzen bei hohen Temperaturen unter Ausschluss von Sauerstoff statt [163]. Neben den direkten Nitridierungen mit N_2 gibt es Synthesen über Reaktionen mit gasförmigem Ammoniak NH_3 , die ebenfalls bei hohen Temperaturen stattfinden können [60–62]. Des Weiteren können Nitride über Festkörper-Metathesereaktionen von Halogenid-Vorläuferverbindungen (sogenannte “Präkursoren”) hergestellt werden [166–168].

2.4. Nanomaterialien

Der Sammelbegriff “Nanomaterialien” umfasst eine Vielfalt von Stoffen unterschiedlicher Geometrien, chemischer Zusammensetzungen, Herstellungs- und Anwendungsarten dessen Teilchen mindestens in einer räumlichen Dimension eine Länge von 100 nm unterschreiten [48]. Solche nanoskaligen Phasen können nur in einer Raumrichtung Nanometerdünn sein, dann wären es Dünnschichten oder 2D-Phasen⁴. Sind zwei Richtungen nanoskalig, ist der Habitus stängelig oder faserig, was beispielsweise als “Nanowires” oder “Nanorods” in der Literatur bezeichnet wird [169–171]. Dementsprechend spricht man von einem Nanopartikel, wenn die Größe in allen drei Raumrichtungen im Nanometerbereich liegt. Cluster und Quantenpunkte sind eine Unterkategorie von Nanopartikeln, welche im Falle von Clustern aus einer kontrollierten und sehr geringen Anzahl von Atomen bestehen⁵, während Quantenpunkte sich über besondere optoelektronische Eigenschaften definieren [172–175]. Die Motivation hinter der Synthese von Nanomaterialien ist der Ef-

⁴Der Begriff 2D-Phasen wird in der Literatur beliebig verwendet, wobei solche Phasen meistens nur aus einer Atomlage bis maximal einer Schicht der Dicke einer Elementarzelle bestehen. Im Fachgebiet der Physik verwendet man häufig Begriffe wie 0/1/2 D, wenn ihre elektrischen Eigenschaften diese geringere Dimensionalität widerspiegeln.

⁵Umgangssprachlich, vor allem in Fachgebieten außerhalb der Chemie, wird der Begriff Cluster für alle sehr kleinen Nanopartikel verwendet.

fekt, das nicht nur die chemische Zusammensetzung und die Kristallstruktur, sondern auch Größe und Anordnung der Teilchen die chemischen und physikalischen Eigenschaften verändert. So lässt sich ein verändertes Verhalten hinsichtlich der Oberflächenchemie und des Schmelzpunkts, der elektrischen und optischen Eigenschaften und des Magnetismus von kristallinen makro-mesoskopischen Festkörpern ⁶ zum Nanoteilchen erkennen. Ein maßgeblicher Grund hinter der Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Teilchengröße beruht auf einer Veränderung des Anteils von Oberflächenatomen zu Volumenatomen bei einer Veränderung des Partikeldurchmessers, was in Abbildung 2.10(a) gezeigt ist.

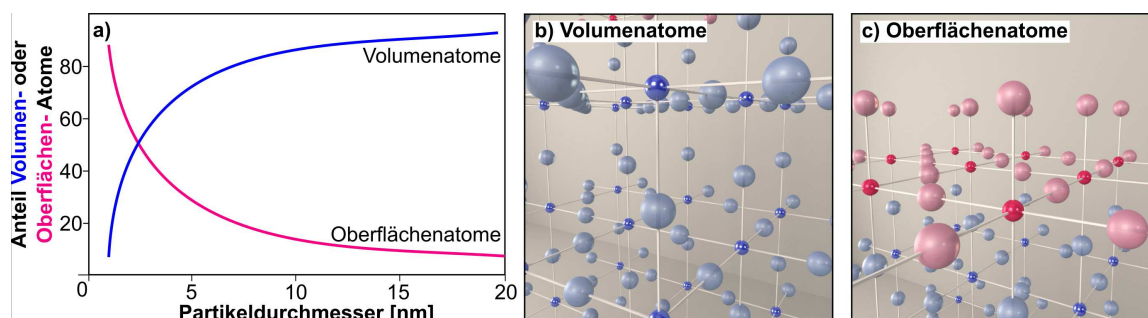


Abbildung 2.10.: In a) ist ein Diagramm nach [176] des Anteils von Volumen- zu Oberflächenatomen in jeweils blauer und rosa Farbe als Funktion des Partikeldurchmessers dargestellt. Die Koordination der Atome im Volumen sowie auf der Oberfläche ist schematisch in b) und c) gezeigt.

Dargestellt ist der prozentuale Anteil von Volumenatomen und Oberflächenatomen als blaue beziehungsweise rosa Kurve entlang des Partikeldurchmessers in Nanometern. Das hierfür verwendete Partikelmateriale besteht aus MgO [176]. Oberflächenatome unterscheiden sich von Volumenatomen in ihrer unvollständigen Koordination und der damit einhergehenden schwächeren Bindung gegenüber vollständig koordinierten Volumenatomen gezeigt in Abbildung 2.10(b) und (c). Man erkennt in Abbildung 2.10(a), dass mit steigendem Durchmesser der Anteil an Volumenatomen logarithmisch zunimmt. Vergrößerungen im kleinsten Durchmesserbereich zwischen 0 – 5 nm wirken sich dabei sehr viel stärker auf den Verlauf der Kurve aus als bei größeren Durchmessern bei 10 – 20 nm, wo die Steigung geringer ist. Der Anteil an Oberflächenatomen verhält sich dazu invers. Bei 2,5 nm ist ein Schnittpunkt der Kurven mit gleichen Anteilen von 50 %. Zu kleineren Durchmessern befinden sich mehr Atome auf der Oberfläche als im Volumen. Je höher der Anteil an Oberflächenatomen ist, desto größer ist die Reduzierung des Schmelzpunkts, der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Kopplung [10, 177]. Des Weiteren können eine größere Bandlücke und eine Erhöhung der katalytischen Aktivität mit einem prozentualen Anstieg der Oberflächenatome beobachtet werden [178]. Manche dieser geänderten physikalischen Eigenschaften sind direkt über den großen Oberflächenanteil zu verstehen. So ist zum Beispiel eine höhere katalytische Aktivität zu kleineren Partikeldurchmessern bedingt durch die größere Oberfläche, die für oberflächenaktive Stoffe zur Verfügung steht. Eine Schmelzpunktniedrigung zu kleineren Partikelgrößen

⁶Im fortlaufenden Text ist der Begriff Festkörper oder Volumenmaterial der englischen Bezeichnung “bulk” gleichzusetzen.

ist bei der Betrachtung des Schmelzprozesses ebenfalls nachvollziehbar. Beim Schmelzen schwingen die Atome im Feststoff zunehmend und es kommt zu einer sukzessiven Deplatierung von schwächer gebundenen Oberflächenatomen gefolgt von Volumenatomen, die zur Oberfläche wandern [179, 180]. Je größer der Anteil der Oberflächenatome ist, desto schneller vollzieht sich dieser Prozess.

Optische und elektrische Eigenschaften von Nanoteilchen werden nicht nur durch den Einfluss der bereits beschriebenen veränderten Koordinationsumgebung (siehe Abbildung 2.10(b) und (c)), sondern auch durch eine Änderung der Zustandsdichte mit der Teilchengröße und somit der Bandstruktur begründet [56, 181, 182]. Feststoffe mit metallischer Leitfähigkeit zeichnen sich durch teilbesetzte Leitungsbänder, freibewegliche und delokalisierte Ladungsträger und eine hohe Dichte von Energiezuständen am Fermi-Niveau aus. Ihre elektronische Struktur wird mithilfe des Bändermodells beschrieben und berechnet. Hierbei stellt jedes Energieband ein Kontinuum an möglichen Energiezuständen von Elektronen in einem Festkörper dar. Bei einer Größenreduktion von Festkörper zu Nanoteilchen sinkt die Anzahl der Energieniveaus und der Grad der Delokalisierung der Ladungsträger nimmt ebenfalls mit sinkendem Partikeldurchmesser ab. Dies führt zu einer niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit gegenüber dem Festkörper. So gesehen befinden sich Nanoteilchen hinsichtlich ihrer elektronischen Zustände zwischen Festkörper und Molekül, welches über seine einzelnen Orbitale betrachtet wird. Findet diese Veränderung der Zustandsdichte bei Halbleitern mit Bandlücken statt, sind auch die optischen Eigenschaften durch eine Nanoskalierung betroffen. Dies geschieht durch eine Vergrößerung der Bandlücke mit sinkendem Partikeldurchmesser, was zu einer Farbänderung bei der Emission von Licht führt [183, 184]. Die magnetischen Eigenschaften von Feststoffen werden bei Unterschreitung einer materialspezifischen kritischen Größe ebenfalls gravierend beeinflusst. Dies geschieht, wenn ein Nanopartikel so klein ist, dass es nur noch aus einer magnetischen Domäne besteht [74, 185]. Solche Eindomänenteilchen haben ein paramagnetisches Verhalten mit einem großen magnetischen Moment und zeigen keine magnetische Hysterese. Sie werden Superparamagnete genannt. Die Magnetisierung ist dabei abhängig von der Temperatur.

Bei der Synthese von Nanomaterialien unterscheidet man zwischen einer “Top-down“ und “Bottom-up“ Herangehensweise, was wörtlich in deutscher Sprache übersetzt “von oben herab“ beziehungsweise “von unten nach oben“ bedeutet [186]. Bei Top-down Synthesen startet man mit einem Feststoff wie einem Kristall im gewöhnlichen Millimeter bis Mikrometer Größenbereich, der durch unterschiedliche Prozesse wie zum Beispiel mechanische Beanspruchung und Exfoliation in nanoskalige Bruchstücke zerkleinert wird [187, 188]. So wird zum Beispiel eine Vielzahl an 2D-Materialien über Exfoliation hergestellt [189, 190]. Hierfür wird ein Festkörper mit einem intrinsischen Schichtaufbau benötigt. Das heißt, dass die Kristallstruktur aus gestapelten Atomlagen wie bei Graphit oder Schichten wie bei Tonmineralen besteht. Solche Strukturen zeigen variierende Bindungstypen und Bindungsstärken in Abhängigkeit der kristallographischen Richtung und Position innerhalb des Schichtstapels. Innerhalb einer einzelnen Atomlage oder Schicht sind die Bindungen meist kovalent oder ionisch. Demgegenüber ist die Bindung, welche die Atomlagen oder Schichten zu Stapeln zusammenhält, meist sehr viel schwächer wie zum Beispiel eine van-der Waals Wechselwirkung. Für Graphit zum Beispiel beträgt die C – C Bindungs-

energie innerhalb einer Atomlage 4,3 eV während die Bindungsenergie zwischen zwei Atomlagen bei 0,07 eV liegt [191]. Diese schwachen Bindungen zwischen den Atomlagen können durch verschiedene Techniken überwunden werden, wodurch eine Delamination und Exfoliation der Atomlagen erzielt wird. Für viele 2D-Materialien wird eine Exfoliation durch eine Interkalation erreicht [192, 193]. Hierbei werden Ionen oder Moleküle in den Zwischenschichttraum eingebracht, was zu einer Vergrößerung der Abstände zwischen den Atomlagen und Schichten führt. In einem solchen aufgeweiteten Stapel ist eine Exfoliation einzelner Atomlagen und Schichten begünstigt und eine selbständige Delamination einzelner Schichten kann in Lösung stattfinden. In manchen Strukturen sind bereits so schwache Schichtbindungen vorhanden, dass ein rein mechanischer “Lift-off”/Abhebmethode ausreicht, einzelne Dünnschichten zu isolieren. Dies ist bei der Herstellung von Graphen der Fall. Mit gewöhnlichem Klebeband können hier einzelne Graphenschichten aus Graphit abtrennt werden [194]. Zwar werden diese Top-Down Herstellungen von 2D-Materialien bereits divers angewendet, jedoch sind sie für eine Massenherstellung im industriellen Maßstab nur begrenzt skalierbar. Lithographie wird hingegen bei der Herstellung von Computerchips angewendet und ist damit vermutlich die häufigste verwendete Top-down Methode [48, 195].

Bei Bottom-up Methoden werden Nanopartikel meist nasschemisch synthetisiert, aber können auch aus einer Gasphase kondensiert werden (“Chemical Vapor Deposition“). Bei den nasschemischen Methoden startet man mit Atomen und/oder Molekülen und bildet kontrollierte Nanostrukturen durch Steuerung der Selbstassemblierungsparameter [196, 197]. Gängige Herangehensweisen sind Synthesen mit Mikroemulsion, Template, Wachstum mithilfe von Impfkristallen sowie evaporationsinduzierte Selbstassemblagen [198]. Des Weiteren können Bildungsbedingungen, maßgeblich Redoxbedingungen, Fällung und Kristallwachstum, gezielt eingestellt werden, sodass nur Nanopartikel ausfallen aber nicht weiter zu Kristallen heranwachsen. Beispielsweise können Metallnanopartikel über eine Reduktion gefällt werden [199–201]. Eine weitere Methode sind Mikroemulsions-Synthesen. Dabei nutzt man ein “flüssiges Templat“, was durch Selbstassemblierung einen Reaktorraum bildet [202]. Hierbei handelt es sich bei dem Templat um Tenside und Kotoside, also oberflächenaktive Stoffe die nur die Form vorgeben, aber nicht bei der Synthese beteiligt sind [203–205]. Innerhalb solcher “Zellen“ wachsen Nanopartikel “quasi-isoliert“. Eine Subform der Templatsynthese sind Synthesen, in denen das Templat mit den Vorprodukten zum Nanopartikel oder zu einem Zwischenprodukt des Nanopartikels reagiert [70].

Bei den verschiedenen Synthesen von Nanomaterialien ist es wichtig, einheitliche Größen zu erzielen, da die Materialeigenschaften eng mit der Teilchengröße verbunden sind. Bei nicht-einheitlichen Größen, also breiter gestreuten Partikelgrößenverteilungen, kommt es zu Änderungen oder Degradation der Eigenschaften. Ein weiteres Problem stellen ungewollte Agglomerationen von Nanopartikeln dar, die durch hohe Gitterenergien begünstigt werden [206]. Hierbei bieten oberflächenaktive Substanzen einen Weg ein Verklumpen zu verhindern [207].

Mit Bottom-up Synthesen wachsen Nanostrukturen in unterschiedlichen äußeren Geometrien bedingt durch intrinsische Materialgegebenheiten oder durch die spezifische Synthese [208]. Ein intrinsischer Grund für das Wachstum von Phasen mit eindimensiona-

ler oder zweidimensionaler Struktur, also mit nadeligem oder tafeligem Habitus, kann in der Kristallographie der wachsenden Phase gefunden werden. Solch ein kristallographisch bedingter Habitus entsteht durch eine räumliche Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit des Partikels. In manchen Richtungen wächst der Kristall schneller als in andere Richtungen. Die Richtung, die am langsamsten wächst, bildet dabei die größte dazugehörige (also senkrechte) Schicht beziehungsweise Kante aus. Entgegengesetzt tendiert die am schnellsten wachsende Kristallrichtung dazu, die kleinste Kristallfläche auszubilden⁷. Hierbei sind die Gitterabstände entscheidend. In der Regel beobachtet man schnelles Wachstum in der kristallographischen Richtung mit geringeren Gitterabständen als in Richtungen mit größeren Abständen. Demgegenüber ist der Habitus isometrisch, wenn die Gitterachsenabstände gleich oder ähnlich groß sind, wie es im kubischen Kristallsystem immer gegeben ist. Beispiele für einen nicht-isometrischen Habitus sind für eindimensionale Formen Rutil und für zweidimensionale Formen die Glimmerminerale beispielsweise Muskovit oder Graphit. Der oft als Nadeln im Quarz vorkommende Rutil (TiO_2) hat eine tetragonale Kristallstruktur mit Raumgruppe $P4_2/mnm$ und Gitterabstände $a = b = 0,46 \text{ nm}$ und $c = 0,3 \text{ nm}$ (COD 1532819) [209]. Der Gitterabstand der c -Achse ist kürzer als der der a - und b -Achse. Das führt zu einem dominanten Wachstum entlang c mit einem daraus resultierendem nadeligem Habitus. Demgegenüber besitzt Muskovit-3T eine trigonale Kristallstruktur (hexagonale Aufstellung) mit Raumgruppe $P3_112$ und Gitterabstände $a_{1,2} = 0,52 \text{ nm}$ und $c = 2,98 \text{ nm}$ (COD 9005201) [210]. In diesem Glimmer sind die zwei hexagonalen Gitterachsen a_1 und a_2 wesentlich kleiner als c , weswegen Muskovit unter idealen Bedingungen einen blättrigen Habitus besitzt. Die zur c -Achse zugehörige Netzebene, die (001) Schicht, ist die Basalfläche. Daher lässt sich auf Basis der Kristallstruktur der präferentielle Habitus eines Kristalls oder eines Nanomaterials abschätzen. Hier noch zu erwähnen ist die Wulff-Konstruktion mit der, ebenfalls aufbauend auf der Kristallstruktur, die Kristallform mithilfe der Minimierung der Oberflächenenergie berechnet werden kann [211]. Ein wesentlicher Vorbehalt stellt für beide Methoden die Wachstumsbedingungen dar. Die beschriebenen Phasen wachsen nur in einem näherungsweise thermodynamischen Gleichgewicht, also unter optimalen Bedingungen, so. Die Bedingungen der Synthese können hierbei ebenfalls die Geometrie beeinflussen [212]. Solche geometriekontrollierten Synthesen können durch Passivierung einzelner Kristallflächen erzielt werden. Hierbei beeinflussen oberflächenaktive Substanzen das Wachstum des Kristalls, indem sie an unterschiedlichen Netzebenen unterschiedlich stark Wechselwirkung. Dabei hängt der Grad der Wechselwirkung von der Polarität der Fläche ab. Zhang et al. [213] stellten so verschiedene Lanthanoidoxid Nanoschichten her, welche dann durch Selbstassemblierung zu Stapelpaketen von Dünnschichten sich ordnen.

⁷Die Kristallflächen (hkl) sind senkrecht zur jeweiligen Wachstums-beziehungsweise Kristallrichtung $\langle hkl \rangle$ (für orthogonale Achsen).

3. Methoden

3.1. Probenpräparation und Schutzmaßnahmen

Alle Proben werden mithilfe der Schlenktechnik unter Argon-Schutzgas synthetisiert, da jeder Kontakt mit Luft (insbesondere Luftfeuchtigkeit) zu Alterationsreaktionen führt, die das Material zerstören. Bei der Schlenktechnik werden Glassapparaturen wie zum Beispiel Schlenkrohre und -kolben, sowie Kühlfallen und Pumpen über mehrere Schläuche verbunden und mit einem Schutzgas durchströmt. Hähne an Röhren, Kolben und Verbindungsstücken ermöglichen ein Abkoppeln des Systems ohne eine Kontamination des Schlenkaufbaus. Bedingt durch die Luftsensitivität werden mehrere Transfermaßnahmen vom Syntheselabor zum Transmissionselektronenmikroskop benötigt. In Abbildung 3.1 sind von links nach rechts die drei Transferschritte dargestellt.

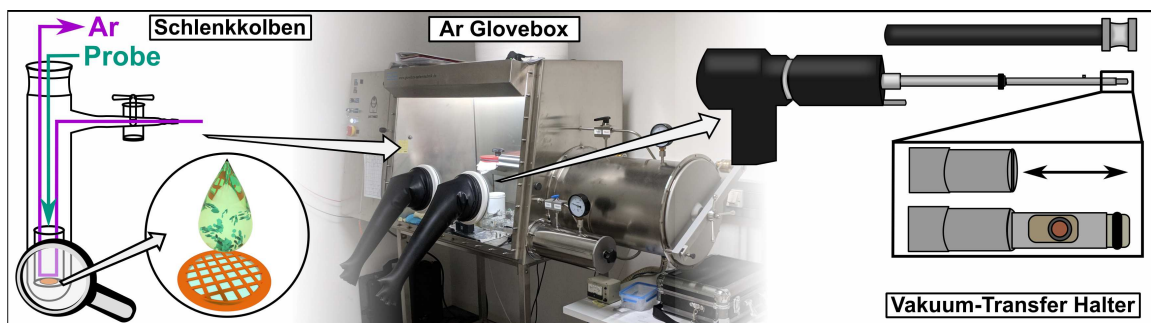


Abbildung 3.1.: Transfer der TEM-Proben von der Synthese zum Mikroskop unter Ar-Schutzgas mithilfe von Schlenktechniken (links), einer Ar Glovebox (Mitte) und dem Vakuum-Transfer Halter (rechts).

Nach der Synthese der Phasen wird eine TEM-Probe in einem Schlenkkolben (siehe Abbildung 3.1 links) präpariert. Innerhalb eines Schlenkkolbens wird ein TEM-Trägernetzchen (Ultrathin C Film on Holey Carbon Support Film, 400 mesh, Cu Plano) in ein Schnappdeckelgläschen, welches einen Alufolienbehälter enthält, gelegt und bei 100–150°C ausgeheizt. Mit diesem Ausheizschritt soll adsorbiertes Wasser auf der Oberfläche des Netzchens entfernt werden. Danach wird der Schlenkkolben an den Schlenkaufbau angeschlossen und mit Ar durchströmt. Der Überdruck von Ar ermöglicht es, in den geöffneten Kolben eine Suspension des Probenmaterials in einem Lösungsmittel (in dieser Arbeit primär Chloroform oder Acetonitril) im Ar-Gegenstrom auf das TEM-Netzchen zu pipetieren, ohne Kontakt mit der äußeren Luft zu riskieren. Der verschlossene Schlenkkolben kann nun zur Ar Glovebox, welche in Abbildung 3.1 in der Mitte gezeigt ist, transportiert und dort eingeschleust werden. Innerhalb der Glovebox wird die TEM-Probe in den

Vakuum-Transfer Halter eingebaut. Wie man in Abbildung 3.1 rechts erkennen kann, unterscheidet sich dieser TEM-Halter von konventionellen TEM-Haltern durch die Spitze, in der das TEM-Netzchen fixiert wird. Die vordere Lanzenspitze kann durch Betätigen eines Rads am Handstück des Halters in die Lanze eingezogen werden. An der vordersten Spitze befindet sich ein Gummiring, der beim Reinschrauben die Lanze abdichtet. In der eingeschraubten Lanzenposition kann der Vakuum-Transfer Halter sicher aus der Glovebox aus- und in das Transmissionselektronenmikroskop eingeschleust werden. Zum weiteren mechanischen Schutz des Halters wird eine Hülle beim Transfer aus der Glovebox aufgesetzt. Abgedichtet durch den vorderen Gummiring befindet sich die Probe beim Ausschleusen aus der Glovebox in einer Ar-Atmosphäre. Für das Einschleusen in das Transmissionselektronenmikroskop wird die Pumpzeit des Mikroskops auf 10 min erhöht. Nach der Pumpzeit wird der Halter mit der eingefahrenen Spitze eingeschleust. Innen wird die Lanze langsam herausgefahren. Dies führt in der Regel zu einer kurzzeitigen Verschlechterung der Vakuum-Werte, da das Ar nun aus der Lanze vollständig austritt. Für das Ausschleusen des Halters wird die Lanzenspitze wieder eingefahren und der Halter zurück in die Glovebox gebracht. Hierbei ist anzumerken, dass die Abdichtung des Halters beim Weg von der Glovebox zum Mikroskop besser wirkt als umgekehrt, da beim Ausschleusen aus dem Mikroskop der Gummiring ein Vakuum im Gegensatz zu Argon gegen die Umluft abdichten muss. Daher kann durch wiederholte Probentransfers ein minimaler Kontakt mit der äußeren Luft nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund werden kritische Messungen, wie beispielsweise EELS Untersuchungen, nach dem ersten Einschleusen ins Mikroskop durchgeführt.

3.2. Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopische und -spektroskopische Untersuchungen wurden mit einem FEI Titan³ 80-300 (FEI heute Thermo Fisher Scientific) mit einem Öffnungsfehlerkorrektor im abbildenden Linsensystem durchgeführt. Weitere verwendete Transmissionselektronenmikroskope waren ein FEI Tecnai Osiris Chemi-(S)TEM (FEI heute Thermo Fisher Scientific) und ein Philips CM200 (Philips heute Thermo Fisher Scientific).

3.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie

TEM Untersuchungen wurden mit Elektronenenergien von 300 keV für das Titan³ 80-300 und 200 keV für das Osiris und CM200 durchgeführt. TEM Abbildungen der Aggregate und Partikel wurden zur Charakterisierung des Gefüges, sowie der Analyse der Kristallstruktur aufgenommen. Für Gefügeuntersuchungen wurden Hellfeldaufnahmen von Aggregaten und Agglomerationen zur Bestimmung der äußeren Aggregat-/Agglomeratform, der Aggregatdurchmesser und der strukturellen Homogenität aufgenommen. Hierbei umfasst die Charakterisierung der strukturellen Homogenität des Gefüges die Verteilung der identifizierbaren Packungsdichte der Aggregate und Agglomerate, die Größenverteilung der Partikel, sowie die Verteilung der Partikel im Aggregat oder Agglomerat. Bei höheren Vergrößerungen wurde die Gefügestruktur des Aggregat/Agglomerat-Randbereichs hinsichtlich der Abstände der Partikel zueinander untersucht.

Die Feinbereichsbeugung (SAED) ermöglicht zudem eine Analyse der Kristallstruktur im untersuchten Probenbereich. SAED Abbildungen wurden am CM200 und am Osiris Chemi-(S)TEM mit Kameralängen von 220 – 440 mm aufgenommen. Hierfür wird die SAED Blende in die Mitte eines Aggregats, welches ein für die Probe repräsentatives Gefüge zeigt, positioniert und im Beugungsmodus SAED Abbildungen mit dem Beamstopper auf den Nullstrahl aufgenommen. Die in dieser Arbeit aufgenommenen SAED Abbildungen besitzen unterschiedlich ausgeprägte Debye-Ringe, welche mit Radialprofilen der Beugungsbilder analysiert werden können. Hierfür wird die Intensität des SAED Bilds azimuthal integriert und entlang des reziproken Abstands dargestellt. Hierdurch wird ein Intensitätsprofil mit einem stetig abnehmenden Untergrund generiert, in dem Debye-Ringe als Bragg-Reflexe auswertbar sind. Für diese Auswertung wurde das Programm ImageJ mit dem Plugin Radial Profile von P. Baggethun (2009) verwendet. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode zu Auswertung ist im Anhang im Kapitel B.1.1.1 enthalten.

3.2.2. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Neben SAED wird hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) zur Analyse der Kristallstruktur einzelner Kristallite verwendet. HRTEM Untersuchungen wurden am Titan³ 80-300 bei 300 keV durchgeführt. Hierfür wurde nach der konventionellen TEM Justage die Öffnungsfehlerkonstante C_s Wert bei 360 – 800 k-facher Vergrößerung bis zu einem Winkel von 22 – 25 mrad korrigiert. Aufgrund von kontinuierlichen Schwankungen des C_s Werts, wurde für manche HRTEM Untersuchungen C_s unmittelbar neben der Messstelle wiederholt bis $\pm 200\text{nm}$ korrigiert. Mit dem nun verringerten C_s wurden dünne Stellen, meist am Rand der Aggregate oder Agglomerate untersucht. Hierfür wurde die Probenstelle in den Fokus mithilfe der Live Fourier Transformation (FT) des Live Bildmodus in Digital Micrograph gebracht. Danach wurden Kristallite, welche in geeigneten niederindizierten Zonenachsen orientiert sind, ausgewählt und minimal unter- oder überfokussiert um eine bestmögliche Punktauflösung (Scherzer Defokus) zu erreichen. Zudem wurden Aufnahmen mit verschiedenen Defoki aufgenommen, um die Veränderung des HRTEM Kontrasts in Abhängigkeit des Defokus nachvollziehen zu können. HRTEM Aufnahmen wurden mit ImageJ Fourier transformiert, um die resultierenden FT Bilder mit JEMS und Kristallstrukturdateien aus den Datenbanken *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) und *Crystallography Open Database* (COD) zu indizieren. Detaillierte Erläuterungen zur Generierung von FT-Bildern, sowie zur Indizierung mit JEMS ist im Anhang im Kapitel B.1.1.2 enthalten.

3.2.3. Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) wurde mit dem Titan³ 80-300 und dem Osiris Chemi-(S)TEM durchgeführt. Hierbei wurden HAADF-STEM Abbildungen zur Analyse der Verteilung der Materialdichte, der Kristallitgrößen und Kristallitabstände, sowie Unterschiede bezüglich der mittleren Ordnungszahl des Materials verwendet. HAADF-STEM Abbildungen wurden mit Kameralängen (KL) von 91 – 115 mm und Spotsizes 6 – 8 aufgenommen.

3.3. Elektronenspektroskopie

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Proben wurde EDXS am Osiris Chemi-(S)TEM bei 200 keV sowie EELS am Titan³ 80-300 bei 300 keV durchgeführt. Mit diesen Methoden werden inelastische Wechselwirkungen zwischen den einfallenden Elektronen und der Probe auf zweierlei Arten untersucht. Bei EDXS wird der Relaxationsprozess eines zuvor ionisierten Atoms über die emittierten Röntgenquanten detektiert. Im Gegensatz dazu können mit EELS der primäre Ionisationsprozess sowie weitere inelastische Wechselwirkungen über den Energieverlust des Primärelektronenstrahls untersucht werden.

3.3.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

EDXS wurde im Osiris Chemi-(S)TEM, welches mit einem Quantax Super-X Detektor der Firma Bruker ausgestattet ist, durchgeführt. Hierbei handelt es sich um fensterfreie Silizium Drift Detektoren mit einer Gesamtfläche von $200 \mu\text{m}^2$, welche zwischen Polschuh und Probe angeordnet sind. Die Akquisition und Quantifizierung wurde mit Brukers Esprit - Version 1.9 Programm durchgeführt. Hiermit wurden Elementverteilungsbilder, sogenannte "Q-Maps" in der Größe von 1024×1024 px bei unterschiedlichen Vergrößerungen von Probenstellen aufgenommen. Bei solchen Q-Maps wird in jedem Pixel ein EDX Spektrum aufgenommen, welches eine Pixel für Pixel Quantifizierung des Elementverteilungsbildes ermöglicht. Die in dieser Arbeit gezeigten Quantifizierungen basieren auf Spektren von integrierten Bereichen. Hierfür wurde ein geeigneter Bereich ausgewählt und mit dem Cliff-Lorimer Verfahren, welches Fluoreszenz- und Absorptionseffekte vernachlässigt, quantifiziert.

3.3.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Mit EELS wurden mehrere Proben untersucht, um über die EDXS Untersuchungen hinaus Informationen über chemische Bindungen und Oxidationsstufen zu erhalten. Hierfür wurden EELS Spektren mit dem Titan³ 80 – 300 aufgenommen, das mit einem Tridiem 865 HR post-column Energiefilter (Gatan) ausgestattet ist. Die Messung und Analyse der Spektren erfolgte mit dem Programm Digital Mikrograph (Gatan). Vor Messungen wurde eine standardisierte Spektrometer-Justage mit Tune Gif mit dem Ziel durchgeführt, eine möglichst niedrige Energiebreite des Nullstrahls zu erzielen. Von den untersuchten Bereichen wurde zuerst ein Spektrum mit hoher Dispersion aufgenommen, sodass zusätzlich zu der zu untersuchenden Ionisationskante auch die C – K-Kante mit dem charakteristischen π^* Peak des amorphen Kohlenstoffträgerfilms zu sehen ist. Anhand dieses C – π^* Peaks wurde die Verschiebung des Nullstrahls korrigiert. Dies konnte nicht immer durchgeführt werden, da Ionisationskanten einiger Elemente zu weit von der C – K-Kante entfernt liegen. In diesen Fällen wurde der Nullverlustpeak immer unmittelbar vor der Messung auf $\Delta E = 0$ eV gesetzt. Nach der Messung der relevanten Ionisationskante kann durch wiederholte Aufnahme des Nullverlustpeaks eine mögliche Spektrumsdrift kontrolliert werden. Kumulative Spektren mit kleiner Dispersion wurden danach von den relevanten Elementen aufgenommen. Hierbei wurden die Akquisitionsparameter, vor allem Kameralänge und Eingangsaperturdurchmesser, für zu vergleichende Spektren konstant gehalten,

da der daraus resultierende Kollektionswinkel die Form der Kante wesentlich beeinflusst. Dies ist besonders bei der Bestimmung der Oxidationsstufen kritisch. In Tabelle 3.1 ist der Kollektionswinkel für verschiedene Kameralängen und Aperturen für das Titan³ 80 – 300 TEM gezeigt.

Tabelle 3.1.: EELS Kollektionswinkel bei gängigen STEM Messeinstellungen für das GIF Tridiem 865 Quantum (Angabe als Halbwinkel)

Kameralänge mm	GIF-Blende		
	1 µm mrad	2,5 µm mrad	5 µm mrad
73	3,3	8,3	16,7
91	2,7	6,7	13,4
115	2,1	5,3	10,6
145	1,7	4,2	8,4

Eine vollständige Tabelle über eine größere Bandbreite von Kameralängen ist im Anhang in Tabelle B.1 zu finden. Die aufgenommenen Spektren wurden hinsichtlich der Gestalt der Ionisationskanten analysiert und mit Literatur- sowie Datenbankspektren verglichen. Hierbei wurde der Bereich von Beginn der Kante (“edge onset”) bis zu einem etwa 50 eV höheren Energieverlust untersucht. Die Kantenfeinstruktur wird maßgeblich durch die Dichte der unbesetzten Zustände, Koordination, chemische Bindungstypen und dem Grad der Nahordnung beeinflusst.

Zur Analyse der Oxidationsstufen werden Spektren der $L_{2,3}$ oder der $M_{4,5}$ Kanten des zu untersuchenden Materials sowie von Referenzmaterialien in bekannten Oxidationsstufen aufgenommen. In einem ersten Schritt wurde die Form der Kanten qualitativ miteinander und die Intensitätsverhältnisse L_3/L_2 beziehungsweise M_5/M_4 zur weiteren Analyse der Oxidationsstufe untereinander verglichen. Für das Intensitätsverhältnis wird der Untergrund vor der Kante mit Digital Micrograph (Gatan) durch Anpassung einer exponential abfallenden Funktion $a \cdot \exp(-b)$ entfernt und die Flächen der $L_{2,3}$ oder $M_{4,5}$ Peaks integriert (>EELS>Extract>Integrated signal). Des Weiteren beeinflussen die Oxidationsstufen die Bindungsenergie, was sich in einer Verschiebung des Beginns der Ionisationskante genannt “chemical shift” widerspiegelt.

Einige Spektren wurden mit der Fourier-Transformations-Filtermethode (FT-Filter) in OriginPro 2019 geglättet. Mit dem FT-Filter wurde ein Tiefpassfilter zum Blockieren von Hochfrequenzkomponenten verwendet. Die Verwendung der Filterung wird im Folgenden für die entsprechenden Spektren angegeben.

3.4. Analyse der Gefüge- und Materialstruktur

3.4.1. Aggregat- und Kristallitdurchmesser

TEM, HRTEM und HAADF-STEM Aufnahmen von Aggregaten und Kristalliten wurden zur statistischen Analyse der Aggregat- beziehungsweise Kristallitdurchmesser gemessen

und ausgewertet. Da die meisten Aggregate und Kristallite keine spezifische Geometrie besitzen, wurden sie als isometrisch angenommen. Daher wurde ihre Fläche ausgemessen und über eine Kreisfläche als Kreisdurchmesser berechnet und ausgewertet. Hierfür wurde in der Aufnahme die Fläche A des Aggregats oder Kristallits mit ImageJ ausgemessen und der Durchmesser d mit $d = 2\sqrt{A/\pi}$ berechnet. Die statistische Verteilung der ermittelten Aggregat- und Kristallitdurchmesser ist als Box-Plot Grafik oder Histogramm dargestellt. Die in dieser Arbeit gezeigten Box-Plot Grafiken bestehen aus einer Box mit dem unteren und oberen Quartil und dem Median. Hierbei sind 25 % der Datenwerte kleiner oder gleich dem unteren Quartil, während 75 % kleiner oder gleich dem oberen Quartil sind. "Whisker" oder Antennen stellen den Minimal- und Maximalwert dar.

3.4.2. Kristallitabstände

Der dominierende Anwendungsbereich und die Hauptmotivation für die Synthese der untersuchten Materialien ist die Katalyseforschung. Hierfür sind die Oberfläche und die effektive Porosität des Katalysators kritisch. Daher wurde eine quantitative Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen hinsichtlich der porösen Substruktur durchgeführt. Hierfür wurden die Abstände zwischen den Kristalliten in HAADF-STEM Aufnahmen im Bereich des Rands der Aggregate ausgemessen. Der Kristallitabstand zweier Kristallite ist dabei der senkrechte und kürzeste Abstand, der in Abbildung 3.2 mit einem grünen Pfeil dargestellt ist. Dieser Wert entspricht der effektiven Porenöffnungsweite, welche standardmäßig für durchströmte Medien verwendet wird. Die Häufigkeiten der Kristallitabstände ist in Histogrammen dargestellt.

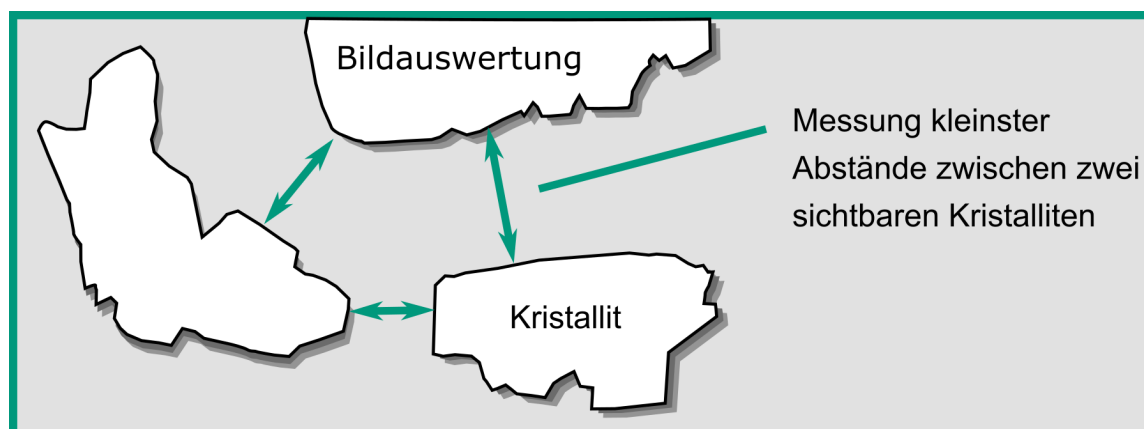


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Ermittlung von Kristallitabständen im Zuge von Bildanalysen.

3.5. Bildsimulation

3.5.1. Blochwellen Verfahren

Da im HRTEM Bild Interferenzmuster der am Kristallpotential gestreuten Elektronenwelle entstehen, benötigen Zuordnungen der Interferenzmuster zu den Atompositionen

des Kristalls eine Berechnung der Austrittswellenfunktion unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuungsprozesse. Hierfür kann das Blochwellen Verfahren verwendet werden.

Blochwellensimulationen können mit dem Programm JEMS durchgeführt werden. Die Kristallstruktur sowie die Zonenachse des Kristallits, welche anhand von Blochwellensimulationen untersucht werden sollen, müssen bekannt sein. Für eine Simulation wird zusätzlich zu dem HRTEM Bildausschnitt, welcher simuliert werden soll, die experimentell erfasste Kontrasttransferfunktion des Bildes benötigt. Diese kann mit ImageJ über ein FT-Bild eines amorphen Bereichs desselben HRTEM Bilds ermittelt werden. Eine detaillierte Beschreibung zur Generierung von FT-Bildern ist im Anhang in Kapitel B.1.1.2 enthalten. Es werden die Raumfrequenzen an den Minima und Maxima der Intensitätsverteilung (Thon Ringe) vermessen und mit der simulierten Kontrasttransferfunktion in JEMS verglichen. Bei einer korrekten Simulation stimmt die simulierte Funktion mit der experimentellen Funktion überein. In JEMS unter Imaging > Blochwave > Illumination ist diese PCTF als schwarze Linie gezeigt. In einem ersten Schritt wählt man das verwendete Mikroskop mit den vorgegebenen Mikroskopeinstellungen als Startwert unter dem Mikroskopsymbol aus und setzt das Beleuchtungsmodell auf Envelope. Nun werden die Mikroskop- und Messparameter innerhalb eines für das Experiment realistischen Bereichs variiert bis eine Übereinstimmung zwischen der PCTF in JEMS und der experimentellen Kontrasttransferfunktion erreicht wird. Hierbei sind wesentlich beeinflussende Faktoren der Defokus (Defocus), der Öffnungsfehler (C_s), die Defokusbreite (Defocus spread) und die Vibration (TM noise). Mit diesen experimentellen Parametern werden Bilder mit verschiedenen Defoki und Dicken simuliert und als Tableau (sogenannte HREM map) dargestellt. Unter Imaging > Defocus parameters + Imaging parameters können Anzahl und Intervall, in denen der Defokus variiert werden soll, gesetzt werden. Unter Iteration > Iteration parameters wird das Dickenintervall vorgegeben. Nach der Berechnungszeit öffnet sich das Tableau mit aufsteigenden Dicken entlang der y-Achse und steigenden Defokuswerten auf der x-Achse. Iteration > Atomic columns ✓ ermöglicht beim Fahren mit der Maus über die einzelnen Bilder des Tableaus, die Positionen der Atomsäulen zu erkennen. Durch einen Vergleich des Interferenzmusters der experimentellen HRTEM-Aufnahme mit den simulierten Bildern, können die Atompositionen des simulierten Bilds mit der besten Übereinstimmung auf den Kristallit im experimentelle HRTEM-Bild übertragen werden. Bei einer unzureichenden Übereinstimmung müssen Tableaus mit anderen Messbedingungen unter Berücksichtigung der PCTF wiederholt berechnet werden.

3.5.2. Multislice Methode

Die Multislice Methode mit JEMS wurde zur Simulation von Defekten eingesetzt. Die methodischen Grundlagen sind in Kapitel 2.1.4.2 beschrieben. Dieses Verfahren ermöglicht insbesondere die Simulation von komplexen Strukturen mithilfe von Superzellen. Vorher muss jedoch das Material hinsichtlich seiner Kristallstruktur in einem defektfreien Bereich mit einer geeigneten Strukturdatei (.cif) bekannt sein. Mit dieser .cif Datei wird die Input Datei erstellt, die die gewünschte Heterogenität enthält. Im folgenden Abschnitt ist die detaillierte Herangehensweise beschrieben. Zusätzlich zu JEMS wurden die opensource Programme VESTA und BLENDER zur Erstellung der Überstrukturdatei verwendet. Des Weiteren wurde ein Texteditorprogramm verwendet.

Zunächst wurde die .cif Datei in VESTA importiert (File > Open) und die Einheitszelle in x,y,z vergrößert (Objects > Boundary > Range of fractional coordinates). Diese vergrößerte Kristallstruktur oder “supercell” wurde als .xyz Datei exportiert. Im Gegensatz zu .cif Dateien bei denen die Atomkoordinaten als Bruchteil der Gitterparameter angegeben werden, enthält eine .xyz Datei absolute Atomkoordinaten. Öffnet man diese exportierte .xyz Datei in einem Texteditor, sind in der Kopfzeile die Gesamtzahl der Atome und darunter die stöchiometrische Formel der Atomstruktur aufgeführt. In der ersten Spalte steht das Atom gefolgt von der x,y und z Koordinate in Å in der zweiten bis vierten Spalte. In Blender muss in einem ersten Schritt die Einheit zu mm^1 (Scene > Units > Units Presets) umgestellt werden. Kugeln, welche im Programm “Icospheres” genannt werden (Shift+A > Mesh > Ico Sphere + Add Ico Sphere > Size), können mit einem geeigneten Radius, zum Beispiel dem Ionenradius, für alle in der Überstruktur enthaltenen Elemente hinzugefügt werden. Diese Kugeln werden auf die Koordinaten aus der .xyz versetzt (Object > Transform > Location). Hierbei ist es ratsam, die Objektnamen der Icospheres in der .xyz Datei zu notieren. Durch Verschieben beliebiger einzelner Atome oder ganzer Bereiche wird das gewünschte Defektmodell gebildet. Die neuen Koordinaten der verschobenen Atome können aus Blender ausgelesen und in der .xyz Datei verändert werden. Diese neue .xyz Datei kann wieder in VESTA importiert und als .cif exportiert werden. Mit dieser .cif Datei können Multislice Simulationen mit den Messparametern mit JEMS durchgeführt werden.

3.6. Untersuchungen mit weiteren Methoden

Die Materialien dieser Arbeit wurden zusätzlich zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungen mit mehreren anderen Methoden wie zum Beispiel Röntgenbeugung, Gas-sorption, sowie verschiedenen spektroskopischen Verfahren im Institut für Anorganische Chemie untersucht. Im Falle der Nitride wurden solche Analysen durch Viktor Rein durchgeführt und sind in seiner Dissertation [70] publiziert. Hierbei wurden die Messdaten, die an den beiden zusammenarbeitenden Instituten erzeugt wurden, verglichen. Neben direkten Vergleichen zwischen den Methoden wurden im Falle von Mg_3N_2 EELS Daten mit Ultraviolett-visible (UV-Vis) und Photolumineszenz (PL) Spektroskopie verglichen, da sowohl UV-Vis und PL als auch EELS sensitiv gegenüber Defektdichten sind. Die durchgeführten Analysen und Korrelationen zwischen Gassorption und HAADF-STEM Gefüge Untersuchungen sowie EELS und UV-Vis und PL Spektroskopie sind in Kapitel 4.3.4 und Kapitel 11.2. Im Folgenden werden diese Methoden kurz erläutert.

3.6.1. UV-Vis- und Photolumineszenz- Spektroskopie

UV-Vis Spektroskopie untersucht die Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten bis sichtbaren Bereich mit einer Probe. Durch eine solche Bestrahlung in diesem Energieintervall finden Elektronenanregungen im Bereich des Valenzbands statt. Diese Anregungen und die damit einhergehende Absorption sind charakteristisch für die Bandstruktur des untersuchten Materials. Ein idealer Halbleiter mit

¹nm ist zu klein für das Programm.

einer Bandlücke von 2,8 eV entsprechend einer Wellenlänge von 442,8 nm im blauen Spektralbereich wird Wellenlängen mit diesen Energien absorbieren. Gibt es keinen abrupten Anstieg der Absorption, sondern eine graduelle Zunahme, kann dies eine Indikation für Defekte zwischen dem Valenz- und Leitungsband sein, was im Spektrum "Urbach tail" genannt wird [214, 215]. Die Photolumineszenz-Spektroskopie ist sehr ähnlich zur UV-Vis Spektroskopie mit dem Unterschied, dass die Emission der Probe nach Bestrahlung mit Licht, zum Beispiel durch einen Laser, analysiert wird. Im Falle eines PL-Spektrums des gleichen idealen Halbleiters wird der Relaxationsprozess in Folge von Anregungen detektiert. Hierbei emittiert ein bestrahlter idealer Halbleiter Licht der Wellenlänge, die seiner Bandlücke entspricht.

UV-Vis-Spektroskopie wurde mit einem Varian Cary Scan 100 im Reflektionsmodus mit einer Ulbricht-Kugel mit einem BaSO₄ Standard gemessen und analysiert. Die optische Bandlücke wurde mit der Kubelka-Munk-Funktion und dem Tauc-Diagramm für direkte Bandlücken $(F(R))^2$ gegen die Photonenenergie bestimmt [216, 217]. Photolumineszenz (PL) -Spektroskopie wurde mit einem Horiba Jobin Yvon Spex Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon, Frankreich) aufgenommen [70, 218], das mit einer 450 W Xe-Lampe und einem Doppelgitter-Anregungs- und Emissionsmonochromator ausgestattet ist. Zunächst wurde die diffuse Reflektion der Probe unter Anregungsbedingungen bestimmt (Anregungswellenlänge der Lichtquelle $\lambda_{exc} = 363$ nm). Danach wurde die Emission bei dieser Anregungswellenlänge gemessen. Alle Messungen sind dabei auf eine leere Küvette bezogen. Es wurden Korrekturen hinsichtlich der spektralen Leistung der Anregungsquelle, des Reflektionsverhaltens der Ulbricht-Kugel und der Empfindlichkeit des Detektors vorgenommen. Hierzu wurde die FluorEssence Software Version 3.5.8.63 der Horiba Jobin GmbH verwendet.

3.6.2. Gassorption

Mithilfe von Gassorptionsmessungen können Feststoffe hinsichtlich ihrer Porenstruktur analysiert werden. Mit dieser Methode wird das adsorbierte Volumen eines Inertgases, hier N₂, gegen den relativen Druck P/P_0 bei der Kondensationstemperatur von N₂ = 77 K gemessen. Mit dieser Messung erhält man eine Adsorptionsisotherme, bei der das Volumen an adsorbiertem Gas, normiert auf das Probengewicht in mL/g, über den relativen Druck aufgetragen wird [219]. Solche Isothermen besitzen meist drei charakteristische Bereiche. Sie beginnen mit einem sprunghaften Anstieg bedingt durch die Adsorption der ersten Monolage des Stickstoffs [220]. Danach folgt ein näherungsweise linearer Anstieg, bei der sich Multilagen bilden bis zum Punkt der Kondensation. Hier steigt der Isothermenverlauf wieder steil an. Aus dem niedrigsten relativen Druckbereich kann die Adsorptionsisotherme Informationen über Mikroporen enthalten. Demgegenüber wird der mittlere Bereich vor allem durch Mesoporen beeinflusst. Hierbei werden Poren mit Durchmessern ≤ 2 nm als Mikroporen und zwischen 2 – 50 nm als Mesoporen bezeichnet. Wird die Desorptionskurve zusätzlich zur Adsorptionskurve gemessen, können Hysteresen im Multilagenbereich erkennbar sein. Diese Hysteresen können durch Netzwerkeffekte der Poren verursacht werden. Isothermen die Hysteresen zeigen werden dem Typ IV oder V nach [221] zugeordnet. Hierbei ist die Typ IV indikativ für mesoporöse Systeme, wo im Falle von Subtyp IV(a) Porenweiten von mehr als 4 nm auftreten.

Diese Isothermen ermöglichen zudem die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung mit weiteren Analysemethoden. Hierbei bestimmt man die Oberfläche mithilfe der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Methode. Des Weiteren kann der Anteil an Mikroporen mit einem t-Plot geschätzt werden [222, 223].

Gassorptionsmessungen sind mit dem Gerät BELSORP Mini der Firma BEL Japan Inc. mit Stickstoff bei der entsprechenden Kondensationstemperatur von 77 K von Viktor Rein (AOC) durchgeführt worden [70].

4. Nanoporöse Magnesiumnitrid Aggregate

Zielsetzung und Fokus dieses Kapitels

- Analyse des Gefüges, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung
- Einfluss der Kristallitgröße auf die N – K und Mg – K ELNES
- Analyse der Mg – K ELNES hinsichtlich des Bindungstyps

4.1. Stand der Literatur

Magnesiumnitrid (Mg_3N_2) ist ein häufig vorkommender Katalysator und wird beispielsweise bei der Synthese von Legierungen, Keramiken und anderen komplexeren Nitriden wie Seltenerdmetallnitriden, sehr hartem Siliziumnitrid und kubischem Bornitrid verwendet [58, 224, 225]. Im Gegensatz zu den häufig verwendeten Übergangsmetallnitriden, Kohlenstoffnitrid und Bornitrid, die eine kovalente und teilweise metallische Bindung aufweisen, wird angenommen, dass die Erdalkalimetallnitride, einschließlich Mg_3N_2 , vorwiegend eine gemischte ionisch-kovalente und partiell metallische Bindung aufweisen [20, 160, 226–228]. Der Grad der Ionenbindung nimmt jedoch mit zunehmender Ordnungszahl trotz abnehmender Elektronegativität ab [57]. Insbesondere für Mg_3N_2 unterstützen Berechnungen der Bandstruktur und der Zustandsdichte, die eine signifikante kovalente Wechselwirkung zwischen Mg_{2+} und N^{3-} belegen, eine solche Mischung aus ionischer und kovalenter Bindung. Des Weiteren ist die Mg-Koordination untersättigt was durch metallische Bindung an benachbarte Mg-Atome kompensiert wird [57, 162, 229, 230]. Mg_3N_2 kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Anti-Bixbyit-Kristallstruktur mit einer Raumgruppe $Ia\bar{3}$ und einem Gitterparameter von $a = 9,9528 \text{ \AA}$ [231, 232]. Die Mg-Kationen sind tetraedrisch an vier N-Anionen koordiniert (MgN_4). Es gibt zwei nicht-äquivalente N-Ionenpositionen (N_1 und N_2), was zu vier unabhängigen Mg – N-Abständen R_1 – R_4 von $2,145 \text{ \AA}$ ($6 \times \text{N}_1$), $2,084 \text{ \AA}$ ($2 \times \text{N}_2$), $2,160 \text{ \AA}$ ($2 \times \text{N}_2$) beziehungsweise $2,179 \text{ \AA}$ ($2 \times \text{N}_2$) führt [231, 233, 234]. In jüngster Zeit hat das Interesse an Mg_3N_2 aufgrund seiner potenziellen Anwendung bei der Gastrennung wie zum Beispiel für Wasserstoffspeicherung und der Beseitigung nuklearer Abfälle erheblich zugenommen [50, 235–237]. Darüber hinaus gibt es auf dem Gebiet der Optoelektronik zunehmend theoretische Untersuchungen zur Bandstruktur von Mg_3N_2 [229, 230, 238]. Viele Anwendungen erfordern jedoch ein hochporöses Material mit einem hohen Reinheitsgrad. Solche hochporösen und reinen Mg_3N_2 Materialien wurden in der Vergangenheit selten erfolgreich synthetisiert [57]. Dies ist hauptsächlich auf die für die konventionelle Synthese erforderliche hohe Temperatur und die sehr hohe Reaktivität des

Materials gegenüber Hydrolyse zurückzuführen, die schwerer zu unterdrücken ist, wenn eine hohe Porosität aus kleinen Kristalliten angestrebt wird [16, 58, 59]. Darüber hinaus wird die Anwendung von Mg_3N_2 durch die bisher weitgehend unerforschten physikalischen Eigenschaften behindert [160, 239, 240]. Erschwerend kommt hinzu, dass sich die angegebenen physikalischen Eigenschaften fast ausschließlich auf bulk Material beziehen, das sich nicht notwendigerweise in ein nanoporöses Material aus kleinen Kristalliten übertragen lässt, wie für zahlreiche Verbindungen bereits nachgewiesen wurde [10, 241, 242]. Ein Hauptgrund für die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Bulk- und nanostrukturierten Verbindungen ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Bei kleinen Kristalliten ist die atomare Umgebung, also die Koordination, im Vergleich zu größeren Kristallen anisotroper, da oberflächennahe Atome weniger Nachbarn haben als Atome im Zentrum des Nanopartikels [243]. Zusätzlich zu den Koordinationseffekten wurden für verschiedene Nanopartikel häufig Bindungslängenänderungen und Gitterverzerrungen durch Beiträge der Oberflächenenergie beobachtet [147–149].

Solche Kristallgrößeneffekte sind in der ELNES von Ionisationskanten in Elektronenenergieverlustspektren sichtbar. Die Empfindlichkeit des ELNES gegenüber Änderungen der lokalen Atomkoordination wurde häufig gezeigt. Prominente Beispiele umfassen die Unterscheidung zwischen oktaedrisch und tetraedrisch koordiniertem Al, was zu Verschiebungen und Unterschieden in den Peaks im Al – $L_{2,3}$ ELNES führt [140, 145] oder die Differenzierung von sp^2 - und sp^3 -koordinierten Kohlenstoffatomen in Graphit und Diamant [141]. In ähnlicher Weise führen Kristallstrukturdefekte, wie beispielsweise untersättigte Koordinationen von einer großen Oberfläche, zu Änderungen der Ladungsträgerdichte. Dies wirkt sich wiederum auf die optoelektronischen Eigenschaften des Materials aus, die mit UV-Vis- und Photolumineszenz- Spektroskopie und mit ELNES korreliert werden können. Darüber hinaus sind Energieverluste von 30 bis 60 eV über der Energie des Kantenbeginns empfindlich gegenüber Struktureffekten im mittleren Bereich innerhalb von 1 bis 2 nm und haben einen signifikanten Einfluss auf die Form der Ionisationskante. Von sehr kleinen Nanopartikeln mit Größen von wenigen Nanometern wird daher erwartet, dass sie in diesem Energiebereich merkbare Veränderungen der Form der Ionisationskante zeigen. Vor diesem Hintergrund ist die Analyse der Kristallstruktur, der Zusammensetzung und der atomaren Umgebung von nanoporösem Mg_3N_2 für eine mögliche Anwendung von großem Interesse, da bei einem nanoporösen Material, das aus Nanometer großen Kristalliten besteht, Kristallgrößeneffekte auftreten können. Insbesondere für Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie ist eine genaue Strukturinformation von nanoskaligem Mg_3N_2 erforderlich. Leider gibt es keine hochqualitativen spektroskopischen Daten (EELS, XPS oder verwandte Techniken) von Mg_3N_2 , um Unterschiede von N – K und Mg – K-ELNES von nanoporösem Mg_3N_2 im Vergleich zu bulk Mg_3N_2 zu beurteilen. In der Literatur existieren zwei Berichte über N – K-Kanten von Magnesiumnitrid-Verbindungen, die mit STEM in Kombination mit EELS aufgenommen wurden [244, 245]. In der Studie von Hu et al. [244] sind drei Peaks in der N – K Kante sichtbar. In einer neueren Veröffentlichung von Nezafat et al. [245] sind EELS-Spektren von N- und O – K Kanten eines N-reichen Mg-Dispersoids gezeigt, bei denen angenommen wird, dass es sich um Mg_3N_2 handelt [245]. Ihre N – K-Kante weist zwei Maxima auf. In Bezug auf andere Nitride im Allgemeinen weist das ELNES von kovalenten Nitriden wie die meisten stickstoffhaltigen Verbindungen zwei Hauptregionen auf. Es gibt einen $1s \pi^*$ Übergang am Beginn der N – K Kante, der

bei Energieverlusten zwischen 398,6 und 405 eV liegt [246, 247]. Bei Energieverlusten $\Delta E > 405$ eV gibt es einen breiten Rücken, der mit $1s \sigma^*$ -Übergängen zugeordnet werden kann [144, 248]. Es wird berichtet, dass das σ^* Bereich der "Fingerprint-Bereich für die N–K Kante ist, welcher stark von Bindungslängen und Koordinationswinkeln abhängt [144, 249]. Daher könnte die erheblich kleinere Kristallgröße einen messbaren Einfluss auf die N – K ELNES in diesem Energieverlustbereich haben. Bezüglich der ELNES der Mg – K-Kante gibt es Röntgenabsorptionsspektren der Kantenstruktur (XANES) zahlreicher Mg-haltiger Mineralien wie Magnesiumoxide, -sulfate, -carbonate sowie Mg-haltiger Silikatmineralien. Die ELNES [250] und XANES [142, 143, 251] zeigen erhebliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Mg-Verbindungen. Die Unterschiede scheinen weitgehend auf die Mg-Koordinationszahl und den Bindungstyp zurückzuführen zu sein [142, 143].

4.2. Synthese

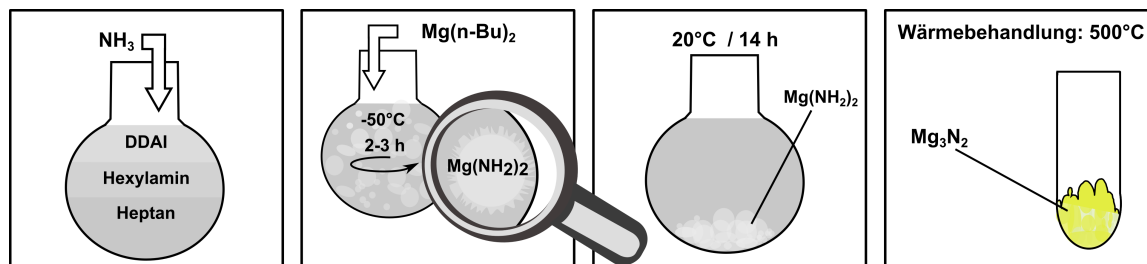


Abbildung 4.1.: Schritte der Synthese nanoporöser Mg_3N_2 Aggregate über die Bildung einer Gelphase durch eine Kondensation von Ammoniak.

Die Synthese wurde von Dr. V. Rein in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Feldmann (Insitut für Anorganische Chemie, KIT) durchgeführt.

Nanoporöse Magnesiumnitrid Mg_3N_2 Aggregate wurden mit einer Ammoniak in Öl Mikroemulsion Synthese hergestellt. Diese Mikroemulsion fungiert hier als Weichtemplat, welches zur Bildung eines nanoporösen Gefüges führt. Für dieses NH_3 Weichtemplat wird 0,6 g Dimethyldioctylammoniumiodid (1,5 mmol) als Tensid, 4,2 mL N-Hexylamin (3,2 mmol) als Kotensid in 16 mL absolutem Heptan gemischt und mit Ammoniak auf -50°C herunter gekühlt. Dabei bildet sich hier in der Nähe des Gefrierpunkts von Ammoniak eine Gelmasse. Sobald dieser Zustand erreicht wird, fügt man das Magnesiumedukt Di-N-Butylmagnesium zusammen mit 1 M Heptan hinzu und rührt bei konstanter Temperatur (-50°C) für drei Stunden. Nach einem 14 stündigen Auftauprozess, wird der entstandene Feststoff von der Lösung abzentrifugiert und in einer N_2 Atmosphäre bei 500 – 600°C für fünf Stunden getempert. Das hierbei hergestellte gelbliche Mg_3N_2 Pulver wird in einem letzten Schritt mit Acetonitril oder Chloroform gewaschen.

4.3. Experimentelle Ergebnisse

4.3.1. Gefüge

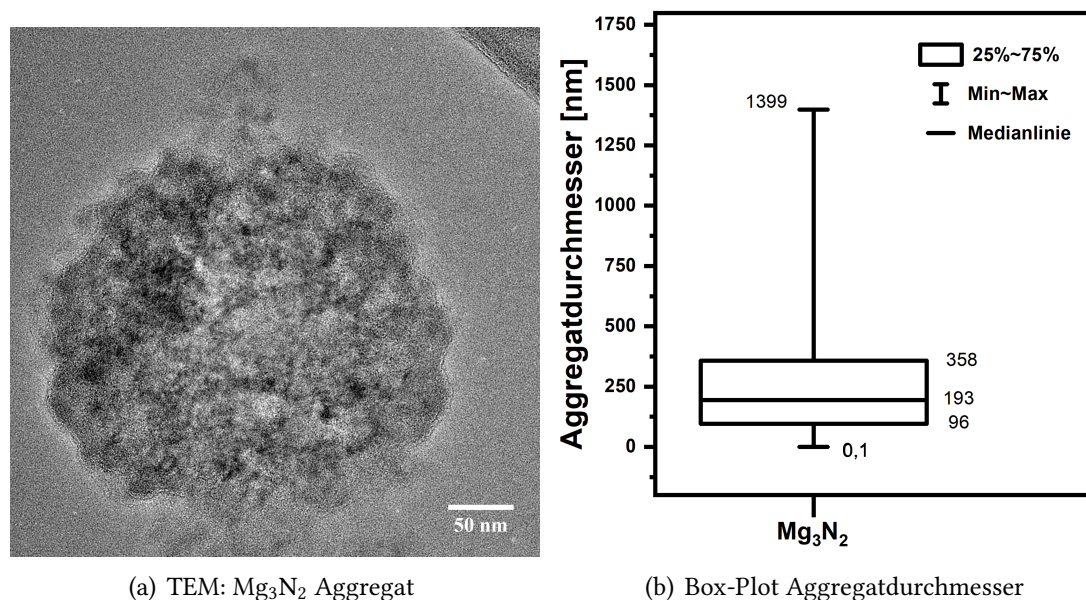


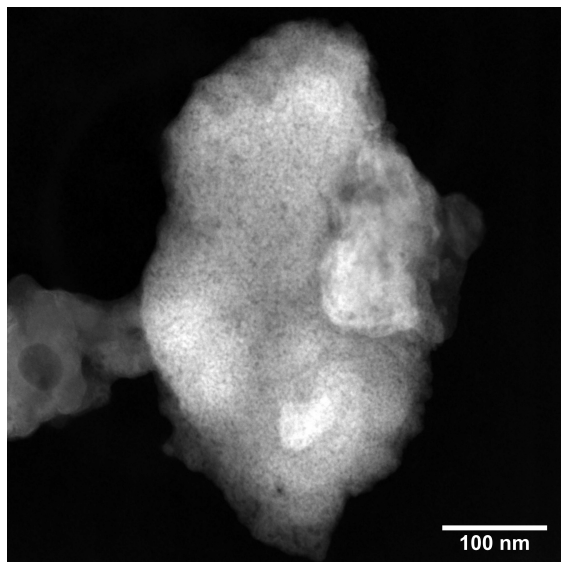
Abbildung 4.2.: (a) TEM Übersichtsabbildung eines Mg_3N_2 Aggregat. (b) Verteilung der Aggregatdurchmesser dargestellt als Box-Plot.

Die meisten Mg_3N_2 Aggregate, wie zum Beispiel in Abbildung 4.2(a) dargestellt, zeichnen sich in TEM-Bildern durch eine meist rundlich-globulare Form mit wellig zerfransten Aggregatgrenzen aus. Jedoch scheinen manche Aggregate außerhalb dieser zerfransten Oberfläche von einer homogenen, 5 – 20 nm dicken Schicht umsäumt zu sein. Über die Fläche der Aggregate wurden Aggregatdurchmesser gemessen und in Abbildung 4.2(b) als Verteilung dargestellt. Die meisten Aggregate haben einen Durchmesser zwischen 96 und 358 nm mit einem Median von 193 nm. Sie haben in TEM Hellfeldabbildungen meist einen schwachen Kontrast verglichen mit dem amorphen Kohlenstoffuntergrund. Dieser Kontrast und im Allgemeinen das Gefüge ist in den meisten Aggregaten homogen verteilt. Das homogene Gefüge wiederum lässt sich ebenfalls in der HAADF-STEM Aufnahme in Abbildung 4.3(a) erkennen. Das dargestellte Aggregat wie die meisten Aggregate in HAADF-STEM Aufnahmen, zeichnet sich durch ein wolkenartiges Gefüge aus, was auf eine niedrige Packungsdichte von Mg_3N_2 Partikeln oder eine niedrigere Aggregatdicke hinweist.

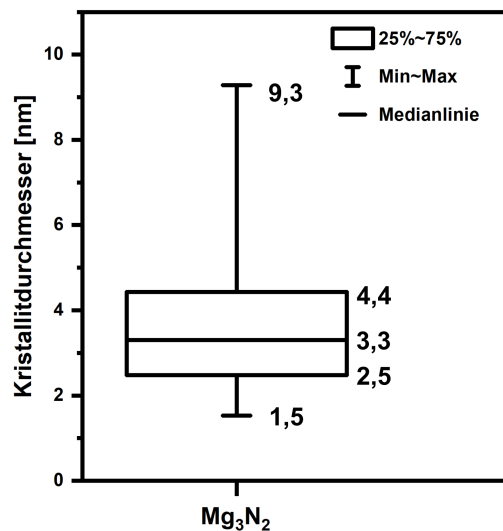
An wenigen Stellen können jedoch auch dichtere Bereiche von etwa 50 – 150 nm neben den porösen Aggregaten in HAADF-STEM Aufnahmen erkannt werden.

Bei genauer Betrachtung mit HRTEM wird deutlich, dass das Gefüge aus kleinen Kristalliten mit Durchmessern zwischen 2,48 nm – 4,43 nm besteht. Dieser Größenbereich befindet sich jeweils in der unteren und oberen Grenze der Quartile in der Verteilungsgrafik in Abbildung 4.3(b). In dem dort gezeigten Box-Plot Diagramm ist zudem mit 1,53 nm und

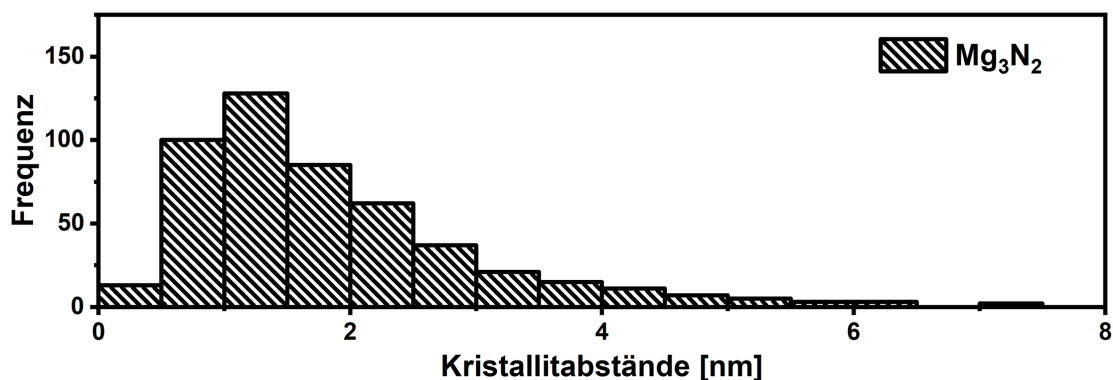
9,28 nm der minimale und maximale Kristallitdurchmesser mit einem Median von 3,30 nm dargestellt.



(a) HAADF-STEM: Mg_3N_2 Aggregat



(b) Box-Plot: Kristallitdurchmesser



(c) Verteilung der Kristallitabstände

Abbildung 4.3.: (a) HAADF-STEM Abbildung eines Mg_3N_2 Aggregats. (b) Verteilung der Kristallitdurchmesser dargestellt als Box-Plot Diagramm. In (c) ist das Histogramm der ermittelten Kristallitabstände gezeigt.

Abbildung 4.3(c) zeigt die Verteilung der 493 ausgemessenen Kristallitabstände als Histogramm. Es ist eine sehr engstufige Verteilung erkennbar. Es wurden Abstände zwischen 1 – 9 nm ermittelt, wobei 79 % zwischen 0,5 – 2,5 nm liegen. Hierbei hat der Balken mit Messwerten von 1 nm – 1,5 nm mit 128 Abständen die höchste Frequenz und macht 26 % der Gesamtanzahl an gemessenen Kristallitabständen aus. Der mittlere Kristallitabstand ist 1,86 nm mit einer Standardabweichung von $\pm 1,22$ nm. Nach IUPAC Klassifizierung [221] fallen 66 % in den Mikroporenbereich und 34 % in den Mesoporenbereich.

4.3.2. Kristallstruktur

4.3.2.1. Feinbereichsbeugung

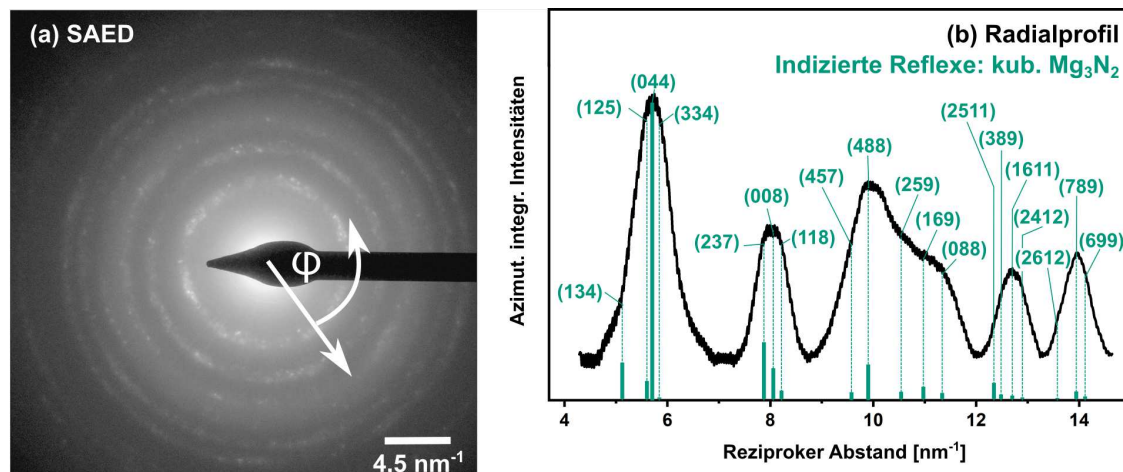


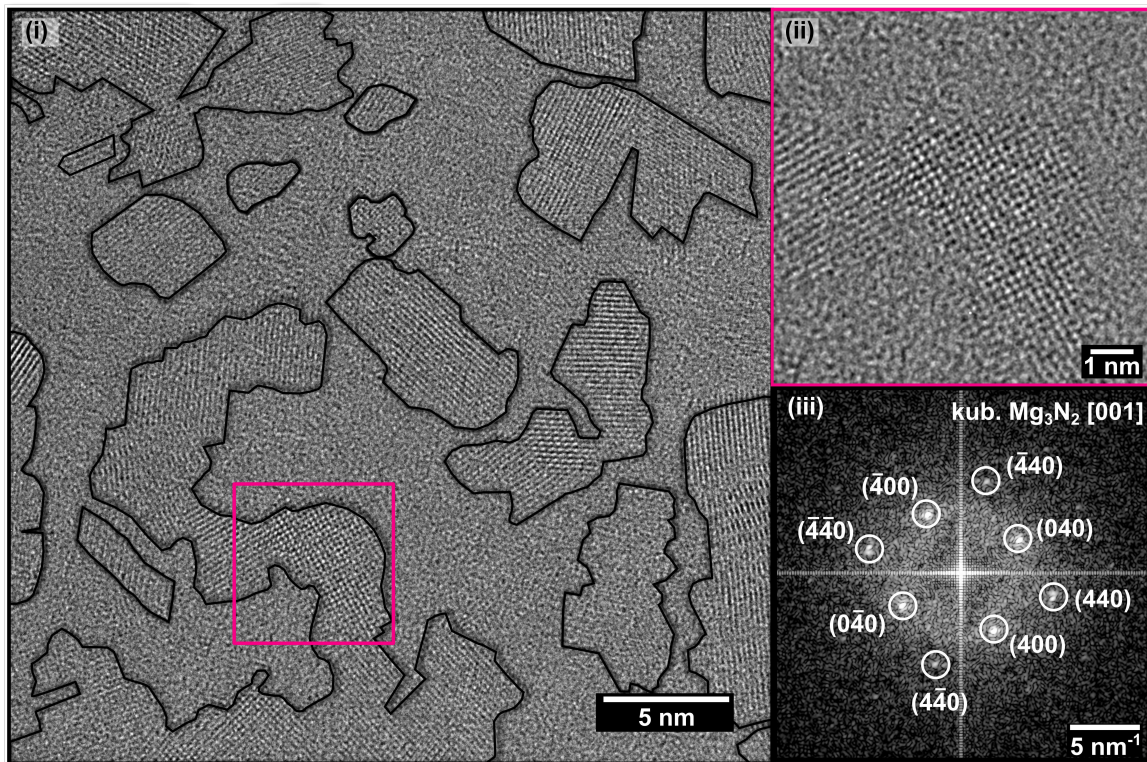
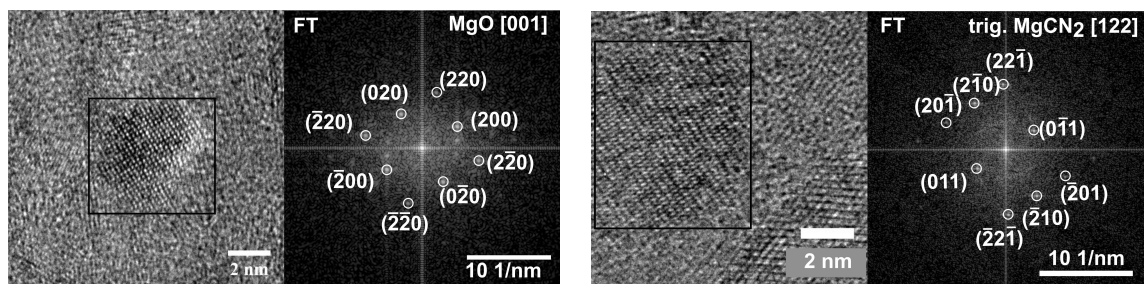
Abbildung 4.4.: Feinbereichsbeugungsbild eines Aggregats (a) mit den azimuthal integrierten Intensitäten dargestellt als Radialprofil (b).¹

Das SAED-Muster des nanoporösen Mg_3N_2 Aggregats in Abbildung 4.4 gibt die Kristallstruktur des Aggregats wieder. Das hintergrundkorrigierte Radialprofil der azimuthal integrierten Intensität im SAED-Muster (Abb. 4.4(b)) zeigt mehrere breite Peaks, die sich aus den diffusen Debye-Ringen in Abbildung 4.4(a) ergeben. Die breite Form einzelner Peaks in Abbildung 4.4(b) beruht jedoch nicht nur auf den kleinen kohärenten Streudomänen, die in der Größenverteilung in Abbildung 4.3(b) gezeigt sind. In Abbildung 4.4(a) ist zu sehen, dass mehrere Bragg-Reflexionen mit ähnlichen reziproken Abständen zu den Debye-Ringen beitragen, die die breite Form der Ringe im Radialprofil verursachen. Zum Beispiel enthält der innerste Debye-Ring Beiträge der (125), (044), und (334) Bragg-Reflexe, die im Radialprofil durch grüne Linien markiert sind. Alle Peaks des Radialprofils und Bragg-Reflexe im SAED-Bild können Reflexen von Mg_3N_2 mit kubischer Anti-Bixbyit Kristallstruktur nach [231] mit Raumgruppe $Ia\bar{3}$ und Gitterkonstante $a = 9,9528 \text{ \AA}$ zugeordnet werden.

4.3.2.2. FT Analyse

Mittels FT Analyse von HRTEM Aufnahmen wurde die Kristallstruktur der Kristallite in den Aggregaten untersucht. Einige Kristallite können eindeutig mit der [001] Zonenachse von Mg_3N_2 indiziert werden. Für diese Indizierung wurde das kubische Strukturmodell von Partin et al [231] mit Raumgruppe $Ia\bar{3}$ und Gitterkonstante $a = 9,9528 \text{ \AA}$ verwendet. Ein Beispiele hierfür ist in Abbildung 4.5(a) dargestellt. Zudem konnten MgO Kristallite mit Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und Gitterkonstante $a = 4,217 \text{ \AA}$ ([253]) mithilfe von FT-Bildern, wie in Abbildung 4.5(b) indiziert mit [001] Zonenachse gezeigt, identifiziert werden.

¹Adaptierte Abbildung aus [252]

(a) Mg_3N_2 Kristallit in [001] Zonenachse(b) MgO Kristallit(c) MgCN_2 (trigonal) Kristallit indiziert mit [122] ZonenachseAbbildung 4.5.: HRTEM Aufnahmen von Kristalliten mit jeweiligen indizierten FT Abbildungen.²

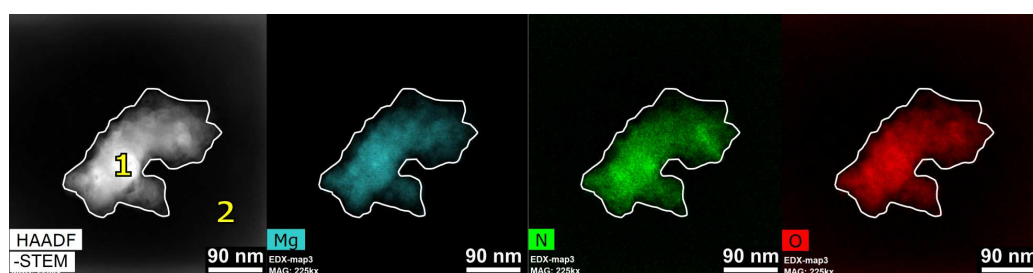
Solche MgO Kristallite wurden besonders bei wiederholten Messungen beziehungsweise Proben die bereits einmal ein- und ausgeschleust wurden, beobachtet. Weiterhin zeigen die FT Analysen von HRTEM Abbildungen Paragenesen mit Magnesiumcyanamid (MgCN_2). Dieses MgCN_2 liegt in zwei Modifikationen vor. Das FT-Bild in Abbildung 4.5(c) können mit der trigonale Modifikation nach Berger und Schnick [254] mit Raumgruppe $R\bar{3}mH$ und Gitterkonstante $a_{1,2} = 3,27 \text{ \AA}$ und $c = 14,13 \text{ \AA}$ indiziert werden. tetragonalen Phase nach Petukhov et al. [255] mit Raumgruppe $I\bar{4}2d$ und Gitterkonstante $a, b = 4,11 \text{ \AA}$ und $c = 7,562 \text{ \AA}$ indiziert werden. Die tetragonalen Phase nach nach Petukhov et al. [255]

²(a) ist eine adaptierte Abbildung aus [252]

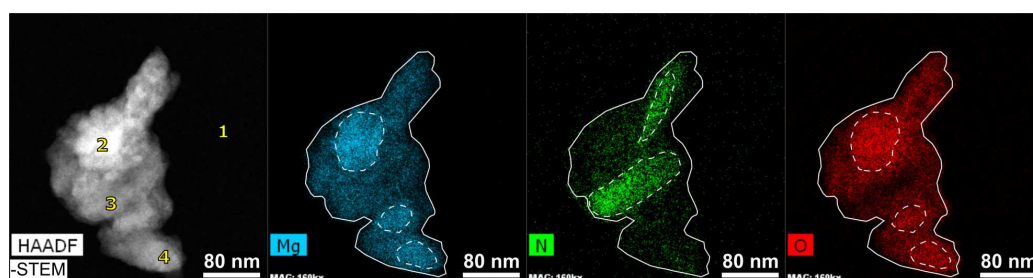
mit Raumgruppe $I\bar{4}2d$ und Gitterkonstante $a, b = 4,11 \text{ \AA}$ und $c = 7,562 \text{ \AA}$ beschreibt FT-Bilder im Anhang in Abbildung B.1(a,b). MgCN_2 Phasen wurden ebenfalls mit XRD und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie in [70] nachgewiesen. Dennoch sind diese Phasen als Spurenkontaminationen anzusehen, da nur etwa vier bis fünf MgCN_2 Kristallite mit HRTEM beobachtet wurden und im SAED-Bild in Abbildung 4.4 keine Reflexe von MgCN_2 und MgO identifizierbar sind.

4.3.3. Chemische Zusammensetzung

4.3.3.1. EDXS



(a) EDXS-Mapping nach einem wiederholten Einschleusen der Probe.



(b) EDXS-Mapping nach mehreren wiederholten Probenentransfers.

Abbildung 4.6.: Verteilung von O in rot, N in grün und Mg in türkis mit entsprechenden HAADF-STEM Abbildung eines repräsentativen Aggregats in (a) und eines Aggregats einer Probe die bereits mehrmals ein- und ausgeschleust wurde. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

In Abbildung 4.6(a) ist eine HAADF-STEM Abbildung eines 236 nm länglichen und 93 nm breiten Aggregats mit den jeweiligen Elementverteilungsbildern von Mg (Türkis), N (Grün) und O (Rot) gezeigt. Das Aggregat weist im HAADF-STEM Bild in der unteren Bildhälfte eine höhere Intensität, die im Messpunkt 1 maximal ist, auf. Die Elementverteilungsbilder von Mg, N und O zeigen eine vergleichbare Kontrastverteilung. Quantitative Analysen des Messpunkts 1 im Aggregat und Messpunkt 2 im Untergrund sind in Tabelle 4.1 enthalten. Demnach enthält das Aggregat ein Mg/N Verhältnis von 2,3 mit einer Nitridstöchiometrie von $\text{Mg}_3\text{N}_{1,2}$, was einen Stickstoffdefizit darstellt. Zudem wurden hohe Konzentrationen von C und O im Aggregat mit jeweils 38 at% und 26 at% und im Untergrund mit 81 at% und 10 at% gemessen. Hieraus kann eine Oxidstöchiometrie für Messpunkt 1 von $\text{MgO}_{1,2}$ gebildet werden. Weitere Verunreinigungen von Al, Cl, I und Si sind ebenfalls im Aggregat

enthalten. Al Gehalte stammen von dem verwendeten Di-*n*-butylmagnesium Edukt, da nach Produktspezifikationen es Triethylaluminium zur Viskositätsreduktion enthält. Auch C, I und Cl sind auf Lösungsmittelrückstände der Synthese zurückzuführen. Hinsichtlich Si kann eine mögliche Quelle die Glasgefäße sein, die bei der Herstellung verwendet werden. Da diese EDXS Messung von einer Probe, welche bereits einmal eingeschleust wurde, stammt, können O Konzentrationen auch von sauerstoffhaltigen Adsorbaten stammen.

Tabelle 4.1.: Quantitative Auswertung der Mg_3N_2 Elementverteilungsbilder (s. Abbildung 4.6). Werte mit 0 liegen tatsächlich unterhalb der relevanten Schwelle von 0,5 und wurden daher vernachlässigt. Werte im Bereich 0,5 – 1 wurden aufgerundet.

EDX-Map	Messstelle	Elemente in at%			
	Messpunkt	C	N	O	Mg
Abbildung 4.6(a)	1	38	9	26	21
	2	81	1	10	0
Abbildung 4.6(b)	1	88	2	9	1
	2	22	3	46	0
	3	42	21	18	0
	4	23	3	45	0

In Abbildung 4.6(b) lässt sich ein schädelförmiges Aggregat erkennen. Die EDXS Messung wurde an einer Probe durchgeführt, die wiederholt ein- und ausgeschleust wurde. Es sind helle Stellen im HAADF-STEM Bild erkennbar, was auf ein heterogenes Gefüge des Aggregats deutet. Besonders im oberen Teil befindet sich ein etwa 100 nm breiter Bereich, der hell erscheint. Weiterhin besitzen die länglichen Teile oben und unten rechts eine höhere Helligkeit im HAADF-STEM Bild. Andere Bereiche zeigen einen homogenen Grauton. Die Sauerstoffverteilung, in Abbildung 4.6(b) das rote Verteilungsbild, ähnelt der Helligkeitsverteilung in der HAADF-STEM Abbildung. Helle Bereiche in HAADF-STEM korrelieren mit intensiver rot gefärbten Bereichen in der Sauerstoffverteilung. Mg (türkis in Abbildung 4.6(b)) ist inhomogen über dem gesamten Partikel zu messen. Eine lokal höhere Intensität wurde in drei Bereichen ähnlich wie im HAADF-STEM Bild und der O-Verteilung gemessen. N hat im Gegensatz zu O und Mg kaum eine Korrelation mit der Helligkeitsverteilung im HAADF-STEM Bild, jedoch gibt es eine homogene Untergrundverteilung und zwei Zonen mit hoher Konzentration von N. Diese Zonen sind ein ovaler Bereich mit ca. 150 nm Länge und 50 – 60 nm Breite in der Mitte des Aggregats und eine längliche Zone von ca. 140 nm Länge oben rechts. Diese N-reichen Segmente korrelieren mit einer geringen O-Menge. Quantifizierungen verschiedener Stellen des Aggregats in Tabelle 4.1 zeigen niedrige N Konzentrationen an Messstellen 2 und 4 von 3 at% die nur geringfügig höher sind als im Untergrund in Messstelle 1 mit 2 at%. Dafür sind O-Konzentrationen mit 46 at% und 45 at% sehr hoch. Für Messpunkt 2 und 4 kann eine Oxidstöchiometrie von $\text{MgO}_{1,8}$ oder eine Hydroxidstöchiometrie von $\text{MgO}_{1,8}\text{H}_x$ gebildet werden, wobei H methodisch bedingt nicht ermittelt werden kann. Demgegenüber ist Messstelle 3 ärmer an

O mit 18 at%, aber stickstoffreicher. Hier wäre eine Nitridstöchiometrie von $\text{Mg}_3\text{N}_{4,5}$, was eine stickstoffüberschüssige Komposition darstellt. Die Quantifizierungen an verschiedenen Stellen des Aggregats sowie im Untergrund deuten auf eine Präsenz von Oxid- oder Hydroxidphasen im Aggregat in Messstellen 2 und 4. Diese (Hydr-)Oxid Verunreinigungen sind heterogen im Aggregat verteilt, da Messstelle 3 sauerstoffärmer und stickstoffreicher ist. Gründe für die O-Verunreinigungen können auf den mehrfachen Transfer der Probe zurückgeführt werden, bedingt durch die hohe Volatilität von Mg_3N_2 gegenüber Hydrolyse. Neben Oxidverunreinigungen wurden Spuren von Al, Cl, F, I, Si und Cu. Hierbei ist Al von dem verwendeten Di-*n*-butylmagnesium Edukt. C, I, Si, F und Cl sind bedingt durch Lösungsmittelrückstände der Synthese und der Probenpräparation.

4.3.3.2. EELS

Ein bulk Referenzmaterial (Mg_3N_2 Pulver mit 99,6% Reinheit von Alfa Aesar (CAS: 12057-71-5)) und nanoporöses Mg_3N_2 wurden mit STEM-EELS untersucht, um nähere Informationen über die chemische Umgebung und Bindungszustände der Materialien zu erhalten. Abbildung 4.7(a) und (b) zeigen die N – K Kante jeweils des bulk und nanoporösen Mg_3N_2 . In Abbildung 4.7(c) und (d) sind die dazugehörigen Mg – K Kanten der zwei Proben. Hierbei sind die EELS Spektren von nanoporösem Mg_3N_2 in Abbildung 4.7(b,d) zur Reduzierung des Rauschens nach Kapitel 3.3.2 gefiltert gezeigt. Gestrichelte Linien markiert mit **a-g**, sind Feinstrukturelemente, deren Energieverluste in Tabelle 4.2 aufgeführt sind. In dieser Tabelle sind ebenfalls Energieverlustunterschiede zwischen Referenzmaterial und nanoporösem Mg_3N_2 als “Peakshift“ gekennzeichnet. Eine Vergleichsmessung mit dem Referenzmaterial wurde durchgeführt, um potentielle Effekte durch die Kristallite mit Größen von wenigen Nanometern im Falle des nanoporösen Materials zu untersuchen. Vorherige Analysen des Referenzmaterials ergaben, dass das Material aus Kristalliten mit Durchmessern zwischen 25 nm bis 275 nm besteht. SAED Analysen ermittelten die selbe kubische Anti-Bixbyit Kristallstruktur von Mg_3N_2 nach [231], welche zur Indizierung von nanoporösem Mg_3N_2 verwendet wurde.

Analyse der ELNES Die N – K Spektren von bulk und nanoporösem Mg_3N_2 haben einen nahezu gleichen Kantenbeginn innerhalb der Energieauflösung von $\pm 0,5$ eV bedingt durch die gleiche Bindungsenergie des 1s Elektrons, da beide die gleiche Kristallstruktur besitzen. Unmittelbar am Kantenbeginn sind zwei scharfe Peaks **a** und **b** zu sehen. Peak **a** befindet sich an der gleichen Stelle in beiden Materialien bei 399,4 eV und 399,9 eV für jeweils bulk und nanoporöses Material. Demgegenüber gibt es eine signifikante Verschiebung von **b** von +1,8 eV, der deutlich über der spektralen Auflösung von $\pm 0,5$ eV liegt. Nach diesen zwei scharfen Peaks folgt in beiden Materialien ein breiter Bereich bestehend aus schwächeren Peaks **c-g**, wobei **d** im nanoporösen Material nicht sichtbar ist. In diesem Bereich unterscheiden sich die exakten Energieverlustpositionen von **c-f** um kleine Werte zwischen +0,6 eV bis –0,3 eV, wohingegen **g** um –0,8 eV bei nanoporösem Mg_3N_2 verschoben ist. Dabei muss man bei Betrachtung von Abbildung 4.7(a) jedoch feststellen, dass **g**

³Adaptierte Abbildung aus [252]

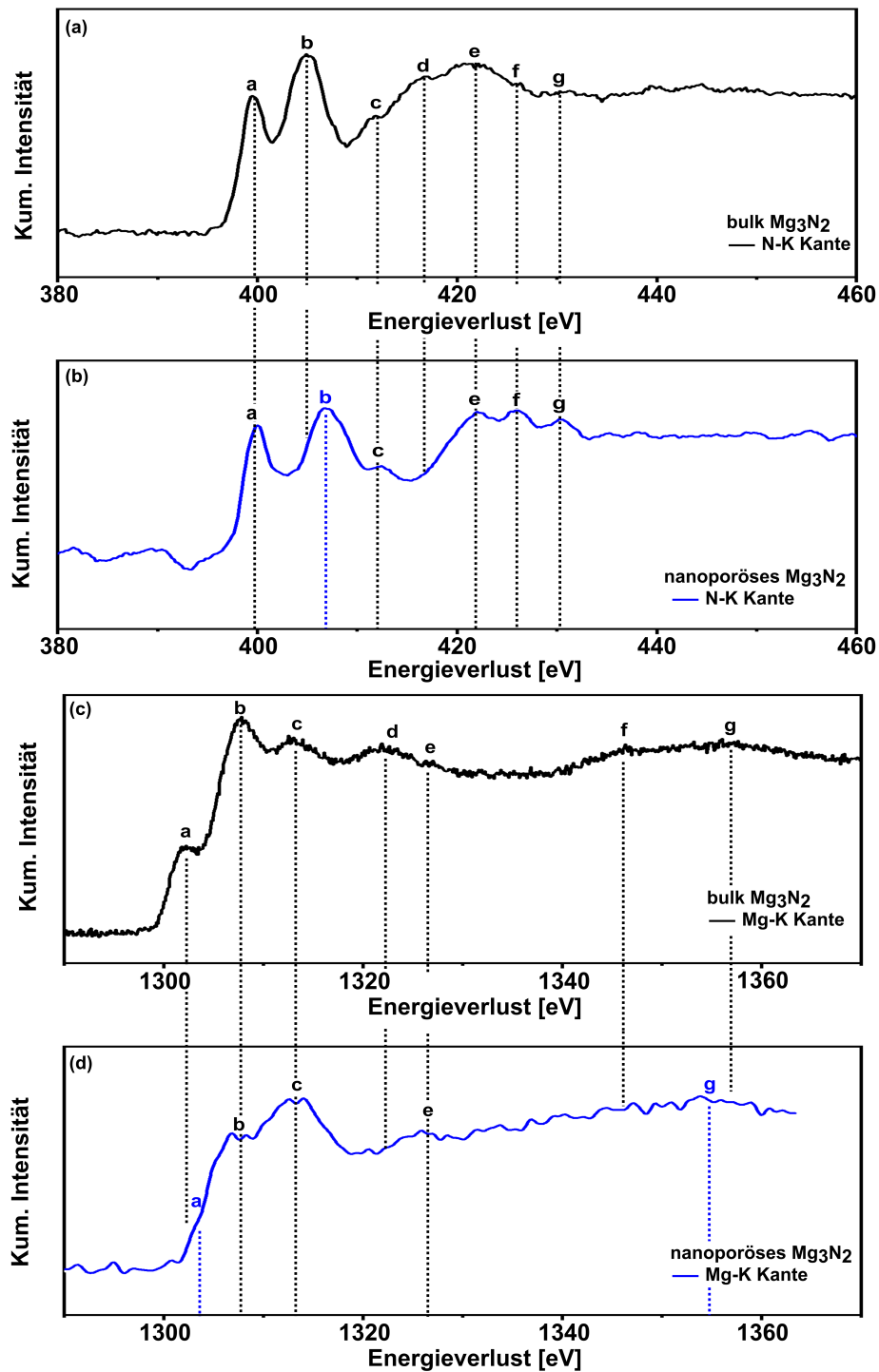


Abbildung 4.7.: EELS N – K und Mg – K-Kante von (b,d) nanoporösem Mg_3N_2 Aggregat und (a,c) bulk Mg_3N_2 eines Referenzmaterials.³

Tabelle 4.2.: Energieverlustpositionen von Feinstrukturen **a-g** der N–K und Mg–K Kanten des bulk Referenzmaterials gegenüber der nanoporösen Probe.

N – K				Mg – K			
	bulk	nanoporös	Peakshift		bulk	nanoporös	Peakshift
onset	398,1 eV	398,4 eV		onset	1299,8 eV	1301,1 eV	
a	399,4 eV	399,9 eV	+0,5 eV	a	1302,2 eV	1303,3 eV	+1,1 eV
b	405,0 eV	406,8 eV	+1,8 eV	b	1307,8 eV	1307,8 eV	0,0 eV
c	411,8 eV	412,4 eV	+0,6 eV	c	1313,0 eV	1313,2 eV	+0,2 eV
d	416,8 eV	-	-	d	1321,9 eV	-	-
e	421,4 eV	422,0 eV	+0,6 eV	e	1327,0 eV	1325,6 eV	–1,4 eV
f	426,4 eV	426,1 eV	–0,3 eV	f	1346,3 eV	-	-
g	431,2 eV	430,4 eV	–0,8 eV	g	1356,7 eV	1354,5 eV	–2,2 eV

im Referenzmaterial sehr schwach ausgebildet ist. Weiterhin sieht man beim Vergleich der zwei N – K Spektren, dass ein erheblicher Unterschied die Position des Minimums im Spektrum ist. Beim Referenzmaterial ist das Minimum nach **b** bei 408,9 eV während es beim nanoporösen Material nach **c** bei 415,2 eV sichtbar ist.

Die N – K Kanten beider Mg_3N_2 Materialien sind in etwa mit den EELS N – K Kanten von [244] und [245] in Übereinstimmung. Die N – K Kante von [245] hat einen vergleichbaren scharfen Peak am Kantenbeginn sowie den breiten Rücken der in dieser Publikation bei 408 eV beginnt. Bedingt durch das ungünstige Signal/Rausch Verhältnis können über diese zwei Eigenschaften hinaus keine weiteren Feinstrukturdetails identifiziert werden. In [244] ist der Kantenbeginn ebenfalls durch einen scharfen Peak markiert. Er weist aber eine deutlich höhere Intensität als in den hier dargestellten Spektren auf. Dies kann jedoch der Abhängigkeit der Intensitäten von den Parametern Kollektionswinkel und Strahlkonvergenzwinkel zugeschrieben werden (siehe Kapitel 2.2.2.2). Des Weiteren sind Übereinstimmungen hinsichtlich zweier Peaks bei 410 eV und 425 eV vorhanden, die zu Peaks **c** und **f** beider Mg_3N_2 Messungen laut den entsprechenden Energieverlustpositionen in Tabelle 4.2 passen.

Die beiden Feinstrukturelemente der N – K Kante welche am deutlichsten hervorstechen und auch konsistent in publizierten Spektren auftreten, sind der scharfe Peak **a** und der breite Rücken der bei etwa 412 eV beginnt. Diese zwei Strukturen sind ebenfalls in ELNES und XANES Publikationen anderer Stickstoffverbindungen sichtbar. Basierend auf diesen Arbeiten kann der erste Peak π^* Übergängen des 1s Elektrons zugeordnet werden. Dieser **a** Peak kommt häufig vor und ist immer unmittelbar nach dem Kantenbeginn zu sehen [58, 233, 234]. Der breite Peakbereich der bei 408 eV (**a**) und 415 eV (**b**) beginnt und etwa bei 450 eV endet, könnte indikativ für σ^* Übergänge sein, was basierend auf den hybridisierten Orbitalzuständen nach [230] plausibel erscheint.

Wie die N – K Kante, ist die Mg – K Kante des nanoporösen Mg_3N_2 Materials der Messung des Referenzmaterials ähnlich. Beide haben eine rechteckige Form mit mehreren Feinstrukturen und einen ähnlichen Energieverlust des Kantenbeginns bei jeweils 1299,8 eV und 1301,1 eV. Im Referenzmaterial in Abbildung 4.7(c) besteht die Mg – K Kante aus sieben

Feinstrukturen **a-g**, während nur vier Strukturen **b, c, a** und **g** im nanoporösen Mg_3N_2 erkannt werden können. Der kleine erste Peak **a** ist in der nanoporösen Probe nur als Schulter von **b** zu identifizieren. Nach Tabelle 4.2 gibt es kleinere Peakshifts bei **b** und **c** sowie größere Verschiebungen bei **a, e** und **g** bis zu $-2,2$ eV. Die rechteckige Form der $\text{Mg} - \text{K}$ Kante ist ebenfalls in der publizierten $\text{Mg} - \text{K}$ Kante in [244] sichtbar, wo eine breite, rechteckige Kante ohne jeglicher Feinstruktur gezeigt ist. In den in Abbildung 4.7(c,d) gezeigten Spektren sind jedoch wie bereits erwähnt zusätzliche Feinstrukturen zu sehen. Wenn man die in der vorherigen Arbeit gezeigten $\text{Mg} - \text{K}$ Kanten mit zuvor publizierten $\text{Mg} - \text{K}$ Kanten aus anderen Magnesiumverbindungen vergleicht, sind teilweise Übereinstimmungen zwischen Mg_3N_2 und Mg Metall sowie teilweise kovalent gebundenem Mg_2Si sichtbar [142, 143, 250, 251, 256]. Sowohl Mg Metall als auch Mg_2Si haben eine rechteckige Form, wobei weiterhin Mg_2Si Feinstrukturelemente in Form von kleineren Peaks überlagert auf die rechteckige Kantenform zeigt. Die rechteckige Form ohne starke Intensitätsoszillationen scheint auf den metallischen oder kovalenten Bindungscharakter hinzuweisen, da ionische Magnesiumverbindungen Kanten mit scharfen Peaks besitzen [142, 250]. Basierend auf den Unterschieds der Elektronegativität zwischen N (Pauling-Elektronegativität 3) und Mg (Pauling-Elektronegativität 1,2) und Zustandsdichte-Berechnungen von [162, 230] sollte Mg_3N_2 eine intermediär kovalent-ionische Bindung besitzen. In Abbildung 4.7(c) und (d) können jedoch keine starken Intensitätsoszillationen der $\text{Mg} - \text{K}$ -Kante erkannt werden, wie sie in anderen Arbeiten für ionische Mg -Verbindungen beobachtet wurden. Da beide Eigenschaften, also die grobe rechteckige Form und kleineren Feinstruktur Peaks, in den $\text{Mg} - \text{K}$ Kanten der zwei Mg_3N_2 Materialien vorhanden sind, kann man darauf schließen, dass Mg_3N_2 gemischt kovalent und ionisch gebunden ist.

Die Unterschiede in $\text{N} - \text{K}$ und $\text{Mg} - \text{K}$ ELNES in Tabelle 4.2 zwischen der Referenzprobe und nanoporösem Mg_3N_2 könnten durch intrinsische Materialfaktoren bedingt sein, welche die N und Mg Umgebung beeinflussen. Ein anderer Grund für feinstrukturelle Differenzen könnte auch die niedrigere spektrale Auflösung bedingt durch ein höheres Rauschen im Falle der Messung des nanoporösen Materials sein. Jedoch würde man dabei keine Verschiebung einzelner Feinstrukturen und Peaks, sondern nur eine Verbreiterung erwarten. Des Weiteren sind die verschobenen ELNES Peaks nicht mit einer Drift des Nullverlustpeaks zu erklären, da ein internes Kalibrieren am scharfen π^* Peak der $\text{C} - \text{K}$ Kante des amorphen Kohlenstoffträgerfilms vorgenommen wurde. Weiterhin würde man bei solch einer Drift konsistente Verschiebungen in die gleiche Richtung erwarten, was nicht in der Tabelle 4.2 zu sehen ist. Für die $\text{Mg} - \text{K}$ Kante war zwar eine Kalibration mit π^* der $\text{C} - \text{K}$ nicht möglich (die Energieverlustbereiche sind zu weit voneinander entfernt), aber unmittelbar vor der Messung wurde der Nullverlustpeak auf 0 eV gesetzt. Daher kann man davon ausgehen, dass Verschiebungen innerhalb der ELNES sowie das Fehlen von Peaks in der $\text{N} - \text{K}$ und $\text{Mg} - \text{K}$ Kante durch unterschiedliche Variationen in der Stickstoff- und Magnesium- Koordinationsumgebung zwischen Referenzmaterial und nanoporösem Mg_3N_2 verursacht sind. Diese Variationen in der Koordination können durch die signifikant größere Oberfläche bei nanoporösem Mg_3N_2 gegenüber dem Referenzmaterial erklärt werden. Eine Oberfläche bedeutet zwangsläufig eine gestörte und untersaturierte Koordination. Bei bulk Material wie der Referenzprobe sind die Kristalle groß genug, dass die Volumenatome gegenüber den Oberflächenatomen weit überwiegen.

Aus der Kristallitgrößenverteilung ist die mittlere Kristallitgröße mit etwa 3,3 nm bei nanoporösem Mg_3N_2 bestimmbar. Nach dem Diagramm in Abbildung 2.10 befindet sich hier der Bereich, in dem bereits mehrere zehn Prozent der Atome sich auf der Oberfläche befinden. Dieser größere Anteil an gestörter Koordinationsumgebung macht sich durch kleine Verschiebungen in der ELNES bemerkbar. Weiterhin können Koordinationsdifferenzen zwischen den verschiedenen Proben durch Vakanzen in der nanoporösen Kristallstruktur vorliegen.

4.3.4. UV-Vis und Photolumineszenz Spektroskopie

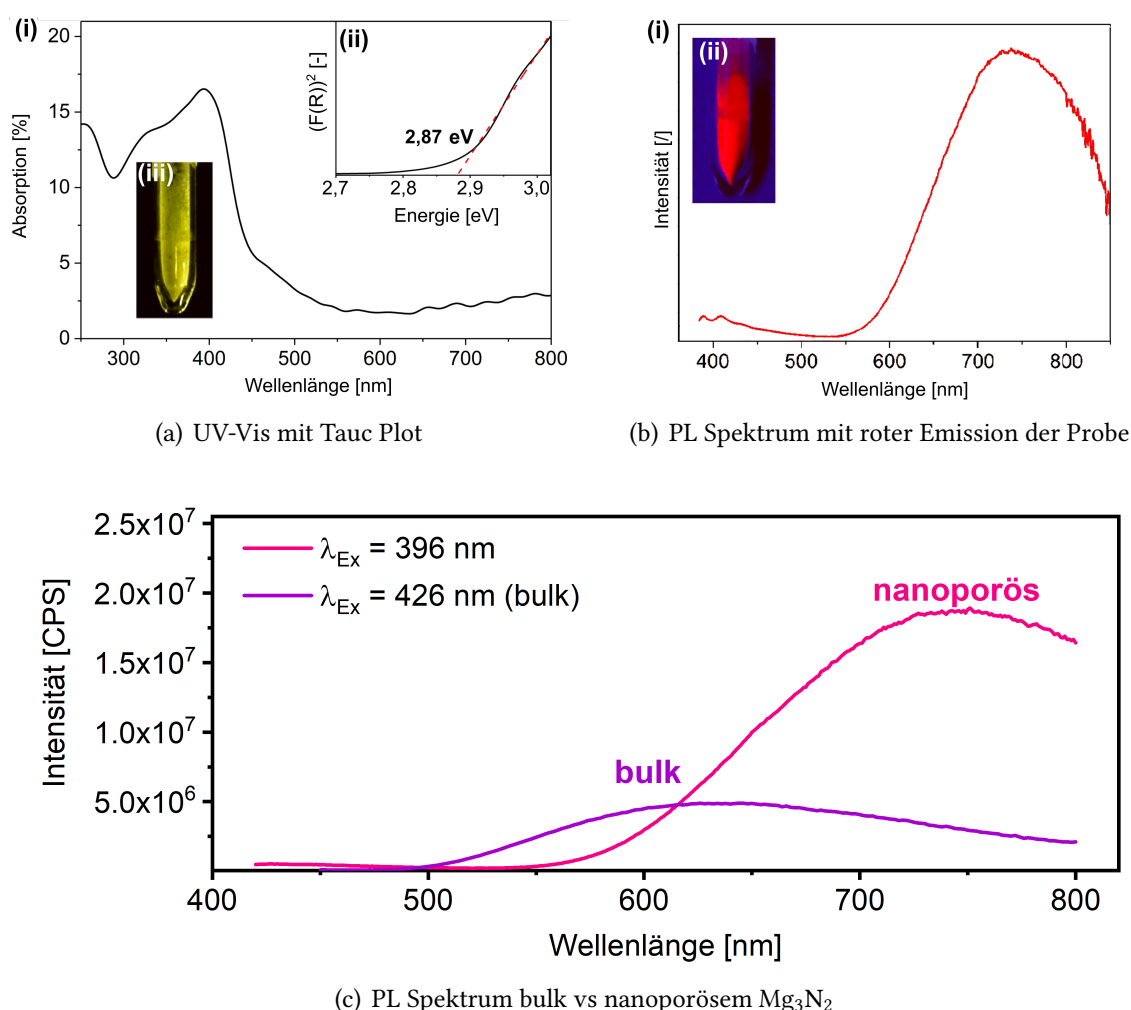


Abbildung 4.8.: (a) UV-Vis Spektrum in (i) mit Tauc Plot zur Bandlückenbestimmung in (ii) von nanoporösem Mg_3N_2 dargestellt in (iii) in Tageslicht. PL Spektrum in (b) der nanoporösen Probe welche rot unter UV-Bestrahlung (366 nm) erscheint. (c) Vergleich der Anregungen zwischen nanoporösem Material und bulk Referenzprobe.⁴

In Abbildung 4.8(a) ist ein UV-Vis Spektrum von nanoporösem Mg_3N_2 , welches in einer Küvette (iii) zu Abbildung 4.8(a) nach Kapitel 3.6.1 gemessen wurde, gezeigt. Das Spektrum ist in Absorption über einen Wellenlängenbereich von 250 bis 800 nm dargestellt. Man erkennt in Abbildung 4.8(a) (i) geringe Absorptionen unter 320 nm im ultravioletten Bereich und eine signifikante Absorption bei 380 bis 450 nm im violettblauen Spektralbereich. Die letztere Absorption verleiht nanoporösem Mg_3N_2 bei Tageslicht eine gelbe Farbe, wie in Abb. 4.8(a) (iii) gezeigt ist. Die starke Absorption ist indikativ für die Bandlücke. In (a) (ii) ist der Tauc-Plot der Kubelka-Munk-Funktion [218] für direkte Halbleiter dargestellt. Der Schnittpunkt der linearen Regression der Funktion mit der x-Achse gibt die Bandlücke wieder, welche für nanoporöses Mg_3N_2 mit 2,87 eV bestimmt wurde. Dieser Wert entspricht zuvor veröffentlichten Messungen [239]. Das Absorptionsspektrum in Abb. 4.8(a) zeigt jedoch nicht eine scharfe Bande im Wellenlängenbereich der Bandlücke 2,87 eV, was 432 nm entspricht. Stattdessen ist der Absorptionspeak asymmetrisch mit geringerer Absorption zu größeren Wellenlängen. Dieses Phänomen wird als Urbach-Tailing bezeichnet. Solche Tailings deuten auf Übergänge in Defektzustände zwischen Valenz- und dem Leitungsband hin. Es wurde gezeigt, dass ein solches Urbach-Tailing mit Strukturstörungen korreliert und mit abnehmender Partikelgröße zunimmt [257, 258]. Solche Defektzustände können auch das nichtlineare Verhalten und damit Abweichungen von der linearen Regression, die mit der gestrichelten roten Linie im Tauc-Diagramm in Abb. 4.8(a) (ii) markiert ist, erklären.

Es ist zu erwarten, dass das PL-Spektrum eines defektfreien Halbleiter-Bulkmaterials ein enges Emissionsband im Energiebereich der Bandlücke zeigt. Für Mg_3N_2 mit einer Bandlücke bei 2,87 eV gemäß Abbildung 4.8(a) wären dies 423 nm im violettblauen Spektrum. In Abb. 4.8(b) ist das PL-Spektrum als Emissionsintensität entlang der Wellenlänge von 380 bis 850 nm gezeigt. Man erkennt ein breites Emissionsband im roten Spektralbereich (650 bis 850 nm). Bei kleineren Wellenlängen unter 450 nm sind schwache Emissionen bei 395, 410 und 435 nm zu sehen. Das intensive rote Emissionsband steht im Gegensatz zu der zu erwartenden blauen Emission, die bei einer Bandlücke von 2,87 eV, was 432 nm entspricht, zu erwarten wäre. Die breite Emissionsbande im roten Spektralbereich kann wieder durch Defektzustände innerhalb der Bandlücke erklärt werden. Elektronen, die von dem Valenzband zum Leitungsband angeregt werden, relaxieren in Defektzustände, von denen aus sie wiederum in das Valenzband relaxieren. Dies führt zu einer Verschiebung zu niedrigeren Energien, was wiederum Emissionen bei höheren Wellenlängen entspricht. Solche Defekte zwischen Valenz- und Leitungsband werden häufig durch Fremdatome, Vakanzen und Koordinationsfehler verursacht.

Hinweise auf erhöhte Defektzustände für nanoporöses Mg_3N_2 sind vor allem sichtbar in Abbildung 4.8(c), wo das PL Spektrum von nanoporösem Mg_3N_2 (Rosa) gegenüber einer Referenzprobe aus Volumenmaterial (Violett) dargestellt ist. Das Spektrum des Volumenmaterials besitzt eine Emissionsbande mit einem Maximum von 630 nm, wohingegen das nanoporöse Material eine rot verschobene Emission mit einem Maximum bei 750 nm aufweist. Des Weiteren ist die Intensität des nanoporösen Spektrums höher als die Intensität des bulk-Proben Spektrums. Einen Vorbehalt stellen die nicht-identischen verwendeten

⁴Adaptierte Abbildung aus [252]

Anregungsenergien von $\lambda_{\text{Ex}} = 396 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Ex}} = 426 \text{ nm}$ für jeweils nanoporöses und bulk Mg_3N_2 dar.

4.3.5. Gassorption

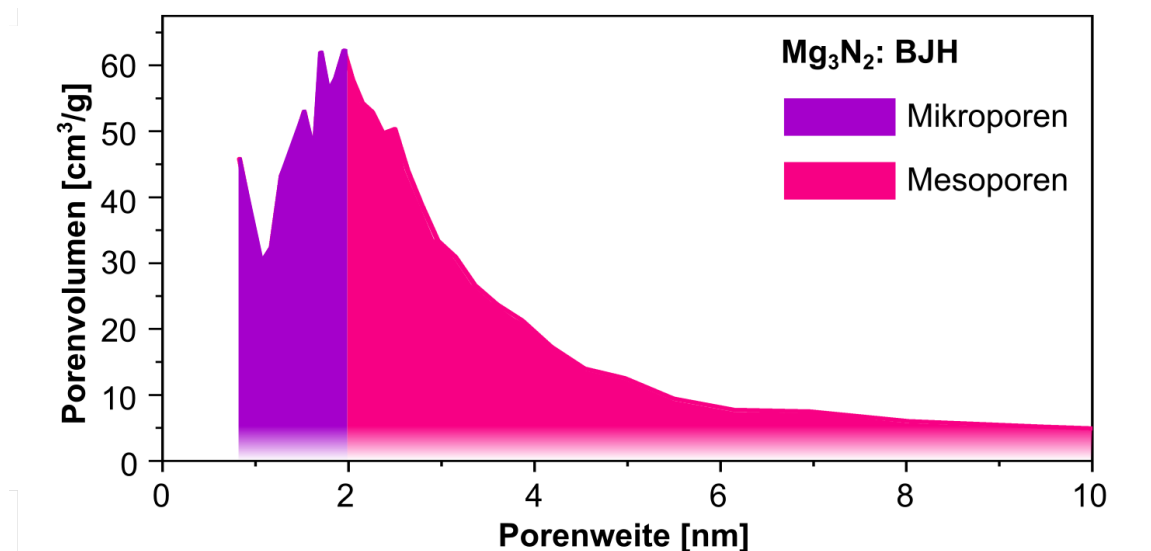


Abbildung 4.9.: Porenweitenverteilung von nanoporösen Mg_3N_2 Aggregaten ermittelt mit der BJH-Methode. Rosa markiert den Mesoporenbereich, während Violett den Mikroporenbereich hervorhebt.

Gassorptionsmessungen wurden im Zuge der Dissertation von Dr. V. Rein [70] durchgeführt. Hierbei wurde, wie in Kapitel 3.6.2 beschrieben, die BET-Oberfläche bestimmt und die BJH-Methode zur Berechnung der Porenweitenverteilung verwendet. In Abbildung 4.9 ist die Verteilung des Porenvolumens über die Porenweite dargestellt. In Rosa ist der Mesoporenbereich und in Violett der Mikroporenbereich markiert. Eine Dominanz von Porenweiten zwischen 1,1 – 3,1 nm, am Übergang von Mikro- zu Mesoporen ist in Abbildung 4.9 erkennbar. Die Kurve beginnt bei 0,83 nm mit einem steilen Abfall bis 1,1 nm. Zu größeren Porenweiten ist ein steiler Anstieg mit einem Maximum bei etwa 1,95 nm zu sehen. Danach nimmt das Porenvolumen exponentiell ab. Auswertungen der Verteilung in [70] zeigen ein Überwiegen von Mesoporen mit $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$ gegenüber Mikroporen mit $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Dieser höhere Anteil an Mesoporen wird zum Teil auch durch eine Analyse des Verlaufs der Isotherme (siehe Anhang Abbildung B.6) bestätigt. Hierbei kann die Isotherme eine Mischung aus Typ IV(a) und Typ II zugeordnet werden [221]. Nach [221] ist Typ IV indikativ für mesoporöse Materialien. Weiter ist eine Zuordnung aufgrund der Hysterese zu Subtyp IV(a) möglich. Demnach wird die Hysterese durch Kapillarkondensation in Poren größer 4 nm verursacht. Da die Isotherme nahe P/P_0 nicht horizontal verläuft, sind ebenfalls Makroporen im Material vorhanden. Die BET-Oberfläche des Materials wurde mit $176 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt.

Die Porenweitenverteilung, die eine Porenstruktur mit Mikro- und Mesoporen nachweist,

ist in Übereinstimmung mit der Kristallitabstandsverteilung in Abbildung 4.3(c) auf Seite 55. Vergleicht man die Verteilungen miteinander zeigt die Kristallitabstandsverteilung höhere Anteile von Mikroporen mit einem Maximum bei 1,0 – 1,5 nm als in der Porenweitenverteilung mit einem Maximum bei 1,95 nm. Dennoch kann diese Differenz der Maxima beider Verteilungen mit 0,45 – 0,95 nm als sehr klein betrachtet werden.

4.4. Diskussion

Angeregt durch interessante Anwendungen wurde nanoporöses kristallines hochreines Mg_3N_2 mithilfe einer neuartigen lyotropen Flüssig-Ammoniak-Phasensynthese synthetisiert. Aufgrund der starken Reaktivität von Mg_3N_2 in Kontakt mit Luft wurden Synthese, Herstellung von TEM und Transport unter Argonatmosphäre durchgeführt, um das Material vor Hydrolyse zu schützen. Nanoporöses Mg_3N_2 wurde mit verschiedenen elektronenmikroskopischer Techniken analysiert. Es besteht aus 1-6 nm kleinen Kristalliten mit einer kubischen Anti-Bixbyit-Kristallstruktur. Der kleine Durchmesserbereich der Kristallite und die Abstände der Kristallite zueinander baut eine mikro-mesoporöse Substruktur auf, welche ebenfalls durch Gassorptionsmessungen nachweisbar ist. EDXS Messungen bestätigen die hohe Vulnerabilität des Materials gegenüber materialschädigenden Reaktionen, da nach wiederholten Proteintransfer Schritten die Präsenz von Oxidphasen in Aggregaten nachgewiesen werden konnte. Detaillierte EELS Analysen des nanoporösen Mg_3N_2 , die mit einem Volumenmaterial als Referenzprobe verglichen wurden, geben weitere Einblicke in die physikalischen Eigenschaften des Materials. Das Volumenmaterial (bulk) von Mg_3N_2 mit dem die EELS Messungen verglichen wurden, kommt in der gleichen Kristallstruktur vor, die Kristallitgrößen sind jedoch zwischen 25 und 200 nm signifikant größer.

Die Analyse von N – K – und Mg – K – Kante Feinstruktur in EELS-Spektren von bulk und nanoporösem Mg_3N_2 zeigt, dass die N – K – und Mg – K – Kanten eine ähnliche Form haben. Eine detaillierte Untersuchung des jeweiligen ELNES zeigt jedoch Verschiebungen und fehlende Peaks in den Spektren von nanoporösem Mg_3N_2 . Diese Unterschiede im ELNES von nanoporösem Mg_3N_2 könnten mit einer stärkeren anisotropen Atomkoordination in nanoporösem Mg_3N_2 zusammenhängen, die durch das signifikant höhere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen in nanoporösem Mg_3N_2 im Gegensatz zu Mg_3N_2 im Volumenmaterial verursacht wird. Auch andere Faktoren wie etwa Leerstellen in nanoporösem Mg_3N_2 könnten zu Abweichungen in der Koordination und damit im ELNES beitragen. Ferner zeigt die allgemeine breite Form mit geringen Intensitätsschwankungen der Mg – K – Kante, die in beiden Materialien zu sehen sind, eine gemischte ionisch-kovalente Bindung, da die Form der Mg – K – Kante Ähnlichkeiten mit gemischt gebundenen Mg-Verbindungen aufweist. Diese Interpretationen der EELS Daten sind im Einklang mit der hohen Defektdichte die mit UV-Vis und PL Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.

4.5. Schlussfolgerungen

Einige hervorstechende Schlussfolgerungen und Highlights der Analyse

- Hydrolyse des Materials konnte trotz der hohen Reaktivität und Nanoporesität meist vermieden werden.
- Wiederholte Messung von Proben führt zu materialschädigenden Reaktionen und zur Bildung von Oxiden, welche mit EDXS nachgewiesen werden konnten.
- Analysen der N – K und Mg – K ELNES deuten auf einen größeren Grad an anisotroper Koordination im nanoporösen Material bedingt durch die kleine Kristallitgröße hin.
- Mithilfe der Mg – K ELNES kann eine gemischt ionisch-kovalente Bindung nachgewiesen werden.

5. Nanoporöse Tantalnitrid und Lithiumtantalnitrid Aggregate

Zielsetzung und Fokus der Analyse der nanoporösen Tantalnitride

- Analyse des Gefüges, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung.
- Fokus auf die Phasenzusammensetzung, da die Ta_3N_5 Phase als potentieller Photokatalysator favorisiert wird.
- Analyse der Kristallitgröße hinsichtlich potentiell ausnutzbarer Quantisierungseffekte.
- Analyse der Mg – K ELNES hinsichtlich des Bindungstyps.

Zielsetzung und Fokus der Analyse der nanoporösen Lithiumtantalnitride

- Analyse des Gefüges, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung.

5.1. Stand der Literatur

5.1.1. Tantalnitrid

Tantalnitrid ist ein Übergangsmetallnitrid, welches in der Computerchipherstellung als Sperr- und Haftschicht, sowie als Dünnschichtwiderstand zum Einsatz kommt [259–261]. Weiterhin nutzt man TaN_x als Diffusionsbarriere in Solarzellen [262, 263]. Seit einigen Jahren ist ein Anstieg im Interesse an Tantalnitriden aufgrund der geeigneten Halbleiter- und Redox-Eigenschaften als Photokatalysator sowie in anderen “Solar Energy Harvesting” Anwendungen zu erkennen [55]. Dabei hat der Stickstoff im Nitrid ein höheres Oxidationspotential als Sauerstoff in Tantaloxid Ta_2O_5 bei gleicher H^+ Reduktion. Aufgrund dieser Eigenschaften wird Ta_3N_5 als potentieller Kandidat für Photoelektroden untersucht [55, 264]. Hierbei besteht die Möglichkeit, das photochemische Redoxpotential durch eine Nanoskalierung von Ta_3N_5 zu verschieben, was bereits in anderen Halbleiter-Nanopartikeln beobachtet wurde [55, 56, 181]. Diese Änderung kann erzielt werden, wenn ein Nanopartikel kleiner als der Radius eines Exzitons ist. Hierbei kommt es zu einer Lokalisierung der Ladungsträger, was die Bandlücke erhöht [56, 181, 182]. Trotz dieser interessanten Anwendungsmöglichkeit von Tantalnitrid Nanopartikeln dominieren in der Literatur vor allem Untersuchungen zu Synthesen von Dünnschichten. Ein wesentlicher Grund für diesen Mangel sind die hohen Anforderungen an die Synthese im Hinblick

auf die erforderlichen hohen Temperaturen sowie jeglicher Ausschluss von Sauerstoff und Wasserstoff während der Herstellung und bei der Probenlagerung [265]. Deshalb werden die verwendeten TaN_x Phasen konventionell durch reaktive Sputtertechniken oder aus chemischer Gasphasenabscheidung hergestellt. Mit diesen Methoden wird meist die kubisch flächenzentrierte Tantalmononitridphase TaN_x produziert. Weitere Phasen im Ta – N System können in vier Gruppen unterschieden werden: Feste Lösungen von N im Ta-Metall, Phasen mit ungefähr M_2N Stöchiometrie, Phasen nahe einer 1 : 1 Zusammensetzung und stickstoffreiche Nitride bei denen eine maximale Oxidationsstufe von Ta^{5+} mit Ta_3N_5 erreicht werden kann. Die meisten Tantalnitride, die im technischen Einsatz sind, haben eine kubische flächenzentrierte Struktur $\delta\text{-TaN}_{0,96-1,30}$ mit sinkendem Gitterparameter a zu steigender N Konzentration [266]. Eine Besonderheit im Ta – N System ist Ta_3N_5 , da die für Ta maximale Oxidationszahl von +5 als Nitrid erreicht wird. Eine maximale Oxidationsstufe von +5 bei Nitriden wurde bisher nur bei Nb-Nitriden und nicht bei anderen Übergangsmetallnitriden beobachtet. Ta_3N_5 hat eine orthorhombische Pseudobrookit Struktur, welche aus Schichten verzerrter TaN_6 -Oktaeder besteht. Ta_3N_5 zersetzt sich in Argon- und Stickstoffatmosphäre zu Ta_4N_5 mit tetragonaler, defekter NaCl Struktur, wobei bei Synthesen mit TaCl_5 als Präkursor diese Phase direkt entstehen kann. Es gibt mehrere Synthesen, die TaCl_5 als Präkursor verwenden. Viele setzen dabei auf eine Ammonolyse von TaCl_5 mit Chloroform als Lösungsmittel [265]. Choi und Kumar [265] stellten hiermit stark aggregierte Kristallite mit mittleren kohärent streuenden Domänen von 21 – 27 nm bei 600 – 800 °C her. Parkin und Rowley [267] synthetisierten hingegen kubisches $\delta\text{-TaN}$ und Ta_3N_5 paragenetisch über eine Festkörperreaktion mit Lithiumamiden [267, 268]. Des Weiteren bildet sich kubisches TaN durch den thermischen Zerfall eines organischen Tantalkomplexes nach Winter et al. [269] und durch kolloidale Synthesemethoden nach Ho et al. [56]. Diese vielfältigen Syntheserouten erzeugten meist jedoch nicht ausreichend kleine Nanopartikel, um gewünschte Quantisierungseffekte zur Verbesserung der Redox Eigenschaften in der Photokatalyse ausnutzen zu können. Ho et al. [56] stellten mit der Kolloidal-Methode Kristallite mit 23 nm und 10 nm Durchmesser mit jeweils einem Tris(Trimethylsilyl)amin und Li_3N her. Des Weiteren erwähnten sie große Schwierigkeiten aufgrund der Oxidation, was eine Vergrößerung der hergestellten Menge verhindert. Auch bei Choi und Kumar [265] ergab die Synthese mit der geringsten Wärmebehandlungstemperatur kohärent streuende Domänen mit einer mittleren Größe von 21,41 nm, wobei methodisch bedingt dieser Wert sogar kleiner als die eigentliche Kristallitgröße ist.¹

5.1.2. Lithiumtantalnitrid

Verglichen mit der Gruppe der Tantalnitride sind Lithiumtantalnitrid Phasen kaum erforscht. Nur wenige Publikationen beschäftigen sich mit diesem ternären Nitrid und die Studien zu diesem Thema befassen sich exklusiv mit der Synthese des Materials. In der *Materials Project* Datenbank [270] sind sieben Phasen bekannt, welche in Tabelle 5.1 auf-

¹Die mittlere Größe der kohärent streuenden Domänen dieser Publikation (Ho et al. [56]) wurde mit XRD und der Debye-Scherrer Gleichung ermittelt. Dieses Verfahren, im Gegensatz zu Rietveld Auswertungen von XRD, unterschlägt Reflexverbreiterung durch Spannungen. Des Weiteren ist das Oberflächenvolumen nicht in diesem Wert beinhaltet.

geführt sind. Demnach wäre orthorhombisches LiTa_3N_4 die stabilste Phase basierend auf der niedrigsten Bildungsenergie. Somit sollte eine Synthese dominant in dieser Phase sein. Unter den Phasen haben $\text{Li}_4\text{Ta}_3\text{N}_3$ und $\text{Li}_7\text{Ta}_4\text{N}_4$ die größte Bandlücke mit 2,675 eV beziehungsweise 3,339 eV. Eine Motivation für die Synthese dieser Phasen ist eine mögliche Erhöhung der Oxidationsstufe von Ta, was bereits für Li_7VN_4 gezeigt wurde [271–273]. Eine vielversprechende Syntheseroute für diese ternären Nitride ist das Heizen mit Mikrowellen sowie Mikrowellen generiertes Stickstoff Plasma [274, 275]. Ternäre Nitride mit Lithium sind bekannt für ihre rasche Dekomposition sobald sie Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind [276].

Tabelle 5.1.: Bekannte Lithiumtantalnitrid Phasen basierend auf der *Materials Project* Datenbank [270]

Phase	Kristallstruktur		Bildungsenergie	Bandlücke
LiTa_3N_4	orthorhombisch	$Pnn2$	−1,385,eV	0,000 eV
$\text{Li}_2\text{Ta}_3\text{N}_5$	monoklin	$C2/m$	−1,304 eV	0,000 eV
LiTa_2N_2	monoklin	$P2_1/c$	−1,267 eV	0,425 eV
$\text{Li}_4\text{Ta}_3\text{N}_3$	orthorhombisch	$Ibca$	−1,053 eV	2,675 eV
LiTa_2N_2	hexagonal	$P6_3/mmc$	−0,945 eV	0,000 eV
$\text{Li}_7\text{Ta}_4\text{N}_4$	kubisch	$Pa\bar{3}$	−0,935 eV	3,339 eV
$\text{Li}_9\text{Ta}_{11}\text{N}_{20}$	kubisch	$R\bar{3}m$	−0,538 eV	0,000 eV

5.2. Synthese

Die Synthese wurde von Dr. V. Rein in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Feldmann (Insitut für Anorganische Chemie, KIT) durchgeführt.

Zur Herstellung von nanoporösen Tantalnitrid (Ta_xN_x) Aggregaten wurde einer Lösung aus 10 mL absolutem Heptan, 355,8 mg Lithiumheptylamid (2,9 mmol) und 234,7 mg Lithiumdimethylamid (4,6 mmol), 526,1 mg Tantalchlorid TaCl_5 (1,5 mmol) als Feststoff zugefügt. Diese Suspension wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird der entstandene Feststoff durch Zentrifugierung vom Lösungsmittel getrennt. Dieser Feststoff wird in einem letzten Schritt bei 800°C getempert. Danach liegt das Tantalnitrid als schwarzer, metallisch glänzender Feststoff vor.

5.3. Experimentelle Ergebnisse von Nanoporösen Tantalnitrid Aggregaten

5.3.1. Gefüge

Ta_xN_x bildet dichte Aggregate mit einem sehr homogenen Gefüge. Die Aggregate sind unregelmäßig geformt, jedoch meist gedrungen mit körnigen Aggregatgrenzen. Ein Beispiel für ein typisches Ta_xN_x Aggregat ist in Abbildung 5.1(a) gezeigt.

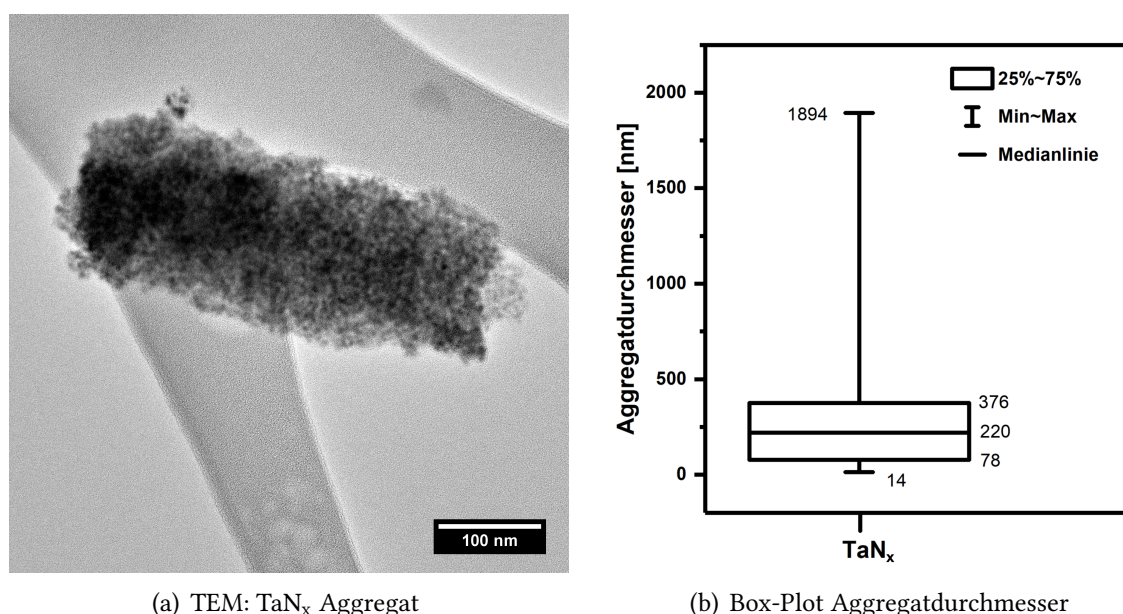


Abbildung 5.1.: (a) TEM Übersichtsaufnahme eines nanoporösen TaN_x Aggregats. (b) Verteilung der Aggregatdurchmesser dargestellt als Box-Plot.

In dieser TEM Aufnahme ist ein ca. 410 nm langes Aggregat zu sehen, welches in Abbildung 5.1(b) im Histogramm etwa eine überdurchschnittliche Aggregatgröße besitzt. Das Gefüge von TaN_x kann als sehr homogen und feinkörnig beschrieben werden. So sieht man in der HAADF-STEM Abbildung 5.2(a), dass weite Bereiche des Aggregats gleiche HAADF-STEM Intensitäten besitzen und eine körnige Materialstruktur dominierend ist. Diese Materialstruktur wird aus dicht gepackten, kleinen Kristalliten aufgebaut. Die Form der Kristallite ist isometrisch und rundlich. Facettierungen der Kristallite und gerade Kristallitränder können in HAADF-STEM Bildern nicht erkannt werden. Diese rundliche Form ist ebenfalls im HRTEM Bild in Abb. 5.3(b) und im Anhang in Abbildung B.7 sichtbar, wobei in anderen HRTEM-Bildern an wenigen Kristalliten Kristallitgrenzen parallel zu Netzebenen erkannt werden können. Die Kristallite sind homogen im Gefüge verteilt. In HAADF-STEM Bildern vom Rand von Aggregaten, so zu sehen in Abb. 5.2(a), erkennt man, dass die Kristallite in einem Abstand zueinander vorliegen. Der Abstand der Kristallite zu den benachbarten Kristalliten erzeugt eine poröse Substruktur aus Interpartikelporen. Die Verteilung der nach Kapitel 3.4.2 ausgemessenen Kristallitabstände ist für Abstände zwischen 0 – 6 nm in Abbildung 5.2(c) gezeigt und beinhaltet alle 117 Messwerte mit einem Maximum von 5,9 nm. Das Histogramm der Kristallitabstände in Abbildung 5.2(c) ist um einen Mittelwert von 2,3 nm mit einer Standardabweichung von 0,9 nm ausgeprägt engstufig verteilt. Die Intervalle oberhalb von 1,5 nm bis 2,0 nm und 2,0 nm bis 2,5 nm beinhalten mit jeweils 27 % und 25 % die höchsten Anteile von Messwerten. Zu kleineren und größeren Kristallitabständen fällt die Häufigkeit gleichmäßig auf jeweils 15 % für Kristallitabstände oberhalb von 1,0 nm bis 1,5 nm und 17 % für Kristallitabstände die größer als 2,5 nm bis 3,0 nm sind. Somit gibt es eine ausgeprägte Dominanz von Kristallitabständen bis zu 3,0 nm welche 85 % der Gesamtzahl an Kristallitabständen ausmachen. Bezüglich der Klassifizierung der Kristallitabstände nach Porengrößenbereichen befindet sich die

in Abbildung 5.2(c) gezeigte Verteilung direkt an der Grenze zwischen dem Mikro- und Mesoporenbereich. Demnach wäre der Anteil an Mikroporen mit 43 % geringfügig kleiner als der Anteil von Mesoporen mit 57 %. In Abbildung 5.2(b) ist ein Box-Plot der Kristallitdurchmesser gezeigt. Das Gefüge wird aus Kristalliten mit 0,8 nm bis 4,7 nm Durchmesser mit einer Dominanz von Kristalliten in einem schmalen Durchmesserbereich zwischen 1,4 nm bis 2,0 nm aufgebaut. Der Median der Kristallitdurchmesser beträgt dabei 1,7 nm. Hinsichtlich der möglicher Quantisierungseffekte, die bei einer Applikation als Photokatalysator vorteilhaft wären [56], erscheint dieser Kristallitdurchmesserbereich ausreichend klein zu sein, da solche Effekte bei GaN Nanopartikeln mit Durchmesser zwischen 3 – 4 nm bereits beobachtet wurden [64].

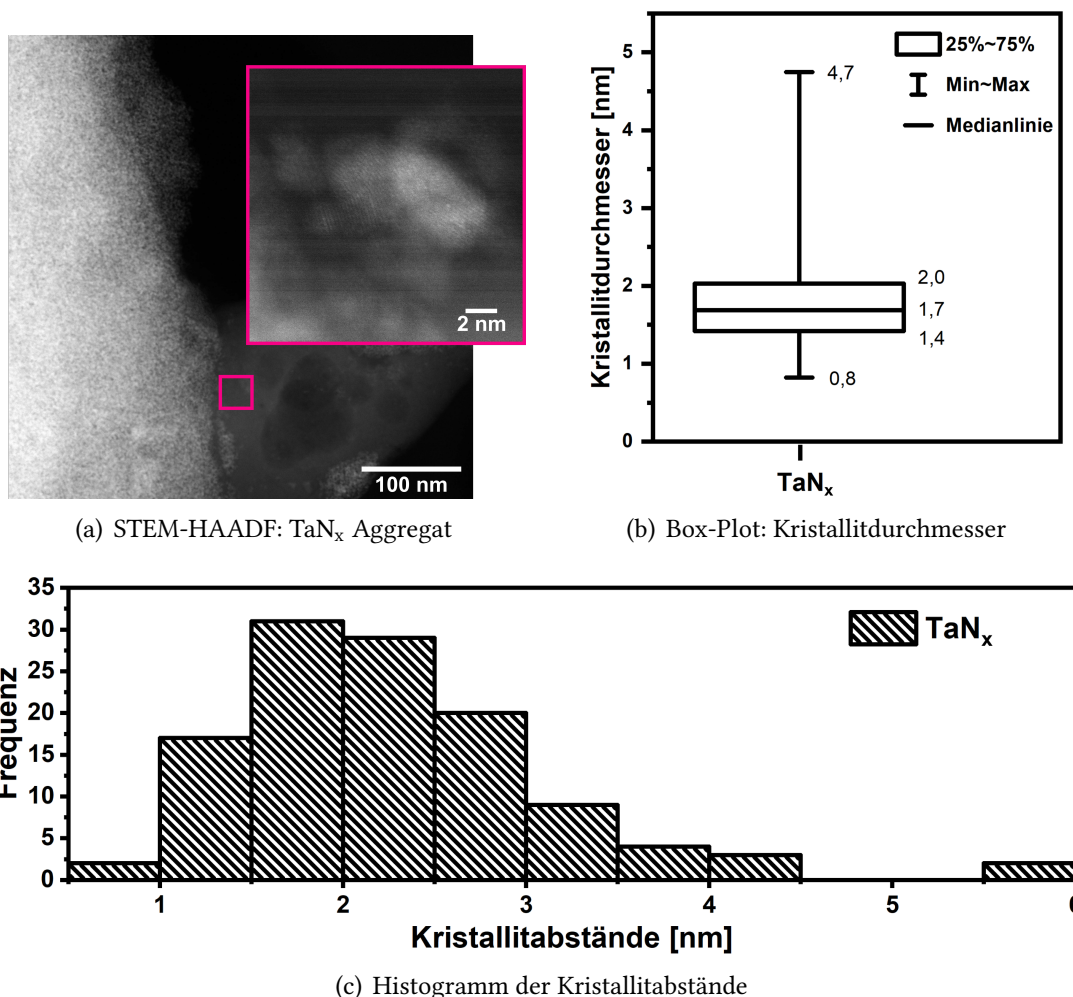
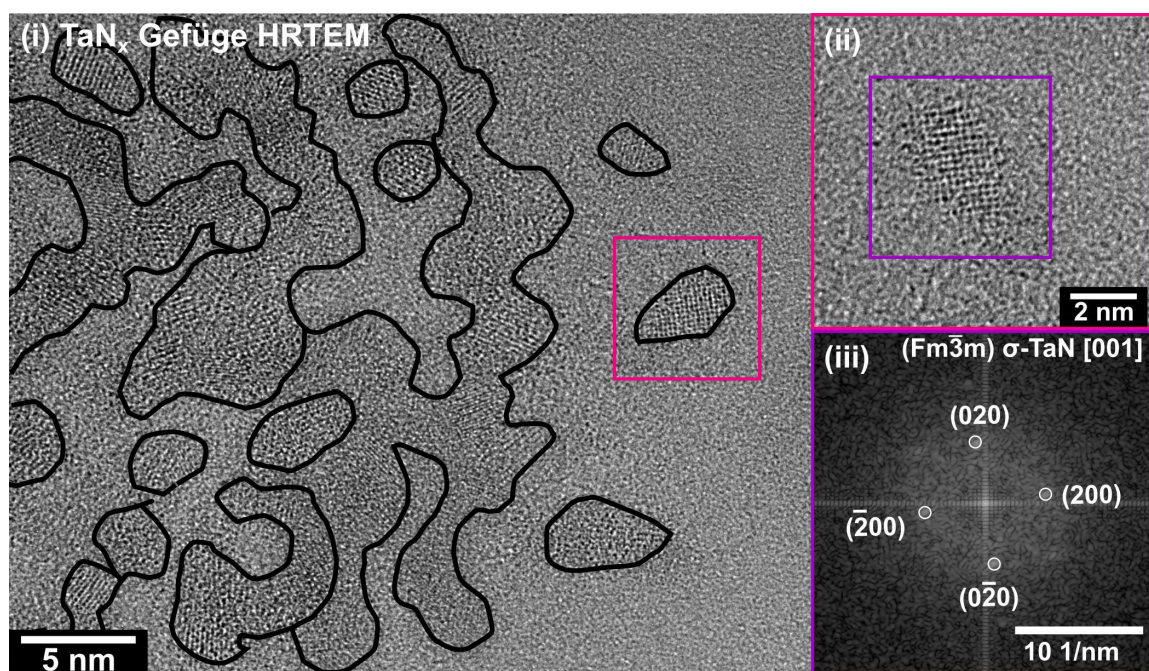
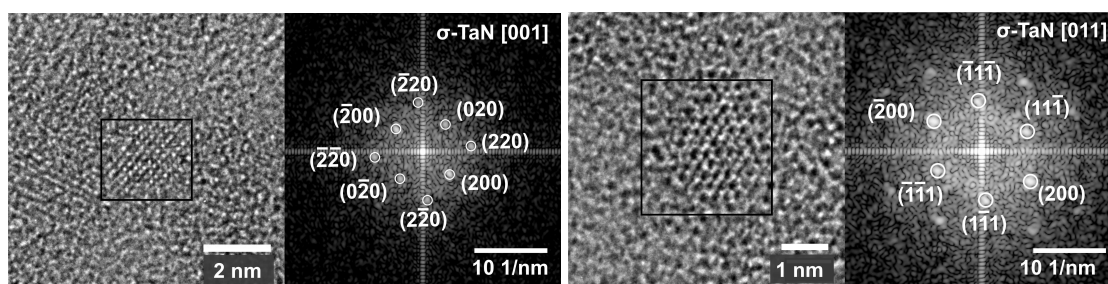


Abbildung 5.2.: (a) HAADF-STEM Abbildung eines TaN_x Aggregats mit einer Vergrößerung mit einzelnen sichtbaren Kristalliten im roten Kasten. (b) Verteilung der Kristallitdurchmesser dargestellt als Box-Plot Diagramm. (c) Verteilung der aus HAADF-STEM-Abbildungen ausgemessenen Kristallitabstände dargestellt als Histogramm.

5.3.2. Kristallstruktur



(a) (i) Gefüge mit Kristallit (ii) indiziert mit $Fm\bar{3}m$ σ -TaN in [001] Zonenachse



(b) Kristallit indiziert in [001] Zonenachse

(c) Kristallit indiziert in [011] Zonenachse

Abbildung 5.3.: HRTEM Abbildungen mit indizierten Fourier Transformationen auf Basis von σ -TaN in (a) und (b) mit [001] und (c) in [011] Zonenachse.

Die Kristallstruktur von TaN_x wurde mit Fourier-transformierten HRTEM Aufnahmen untersucht. Exemplarisch sind in Abbildung 5.3(a), (b) und (c) Kristallite mit den dazugehörigen und indizierten FT Bildern dargestellt. Kristallite in (a) und (b) können mit der kubischen $Fm\bar{3}m$ Struktur ($a = 4,331 \text{ \AA}$) der σ Phase nach Gatterer et al. [266] mit Millerschen Indizes in [001] Zonenachsen indiziert werden. Zusätzlich zu σ -TaN gibt es Kristallite, welche ebenfalls mit Tantalcarbid TaC und Ta_2CN indiziert werden können, wie der Kristallit in Abbildung 5.3(c). Hier ist ein etwa 2 nm runder Kristallit abgebildet. Die Reflexe des FT-Bildes des Kristallits wurden mit der selben σ -TaN Kristallstruktur in [011] Zonenachse indiziert. In dieser Orientierung, kann jedoch auch das Tantalcarbid $Fm\bar{3}m$ TaC mit $a = 4,459 \text{ \AA}$ nach Nakamura und Yashima [277] und Tantalcarbonitrid $Fm\bar{3}m$ Ta_2CN mit $a = 4,43 \text{ \AA}$ nach Gatterer et al. [266] das FT-Bild beschreiben. Dennoch können

Kristallite in [001] Orientierung, wie in (a) und (b), von TaC oder Ta₂CN unterschieden werden. Die Ta₃N₅ Phase, welche als potentieller Kandidat für Photoelektroden besondere Aufmerksamkeit in der Literatur erhält [55, 264], konnte in keinem Kristallit nachgewiesen werden.

5.3.3. Chemische Zusammensetzung - EDXS

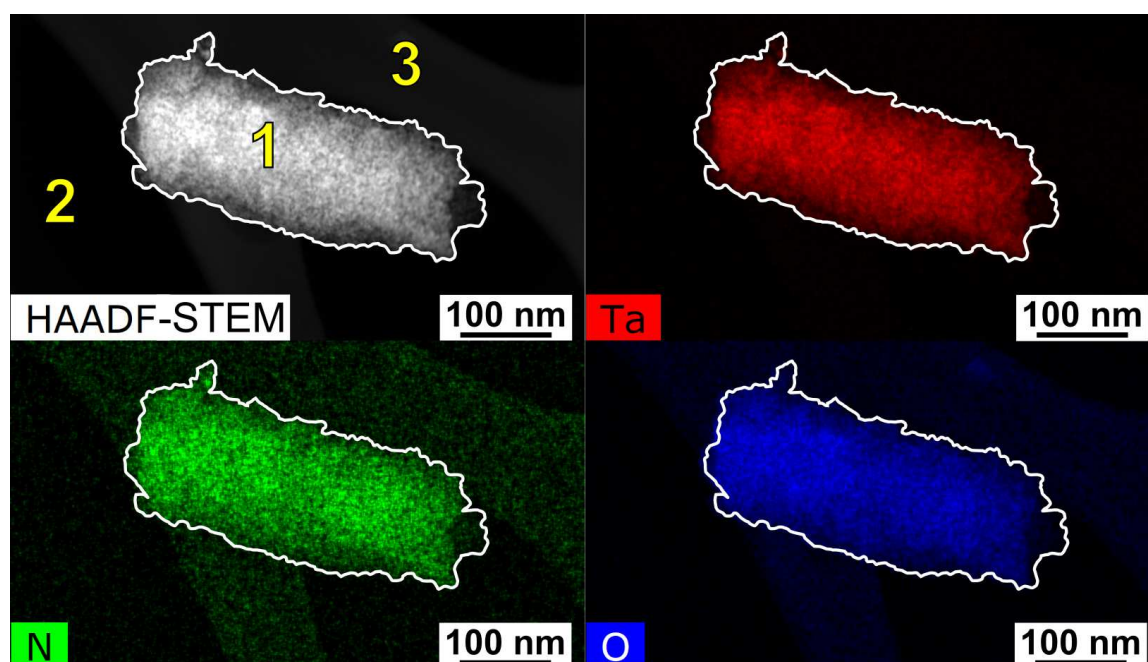


Abbildung 5.4.: Verteilung von O in blau, N in grün und Ta in rot mit entsprechender HAADF-STEM Abbildung eines repräsentativen Aggregats. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

In Abbildung 5.4 ist im HAADF-STEM Bild und in den Elementverteilungsbildern ein stäbchenförmiges Aggregat mit etwa 400 nm Länge und 130 nm Breite zu sehen. Die linke Hälfte des Aggregats sitzt auf den dickeren Kohlenstoffstegen des Trägerfilms; der rechte, untere Bereich des Aggregats befindet sich auf dem dünnen Kohlenstofffilm der jedoch in Abbildung 5.4 nicht zu erkennen ist. Im linken Bereich des Aggregats ist eine hellerer HAADF-STEM Kontrast welcher in Richtung des Rands, an den dünner werdenden Stellen, abnimmt. Diese Helligkeitsverteilung korreliert mit den Elementverteilungen von Ta, N und O. An Stellen, welche heller im HAADF-STEM Bild erscheinen, wurden mehr Counts des jeweiligen Elements detektiert. Eine quantitative Analyse in Tabelle 5.2 zeigt im Aggregat in Messpunkt 1 ein großes Stickstoffdefizit. Demgegenüber wurden höhere Konzentrationen von O und sehr hohe Konzentrationen von C im Aggregat gemessen. Auch im Untergrund sind hohe Konzentrationen von C und geringere Konzentrationen von O und N enthalten. C ist vor allem auf den Trägerfilm und Lösungsmittelrückstände

zurückzuführen. Rückstände von Aminen der Synthese können N Konzentrationen in Messpunkt 2 im Untergrund erklären. Eine mögliche Quelle für Si kann in den in der Synthese verwendeten Glasgefäßen gesehen werden. In diesen Kontext könnte auch die O Verunreinigung von Glasgefäßen stammen. Auch wiederholter Transfer der Probe könnte zu einer sekundären Sauerstoffverunreinigung der Probe geführt haben. Aus den Quantifizierungen in Tabelle 5.2 kann eine Nitrid und eine Oxynitrid Stöchiometrie $\text{TaN}_{0,2}$ beziehungsweise $\text{TaN}_{0,2}\text{O}_{0,6}$ für das Material gebildet werden. Nicht gezeigt sind weitere detektierte Spuren von Cl und I die synthese- und präparationsbedingt in der Probe enthalten sind. Auch Cu ist in EDXS Messungen nachweisbar, da das TEM-Netzchen ein Kupfernetz enthält.

Tabelle 5.2.: Quantitative Auswertung der TaN_x Elementverteilungsbilder (s. Abbildung 5.4). Werte mit 0 liegen unterhalb der relevanten Schwelle von 0,5 und wurden daher vernachlässigt. Werte im Bereich 0,5 bis 1 wurden aufgerundet. I, Cl und Cu Quantifizierungen sind im Anhang in Tabelle B.3 gezeigt.

Messstelle		Elemente in at%				
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Si	Ta
Abb. 5.4(c)	1	74	1	9	2	5
	2	92	1	3	0	-
	3	96	1	2	0	-

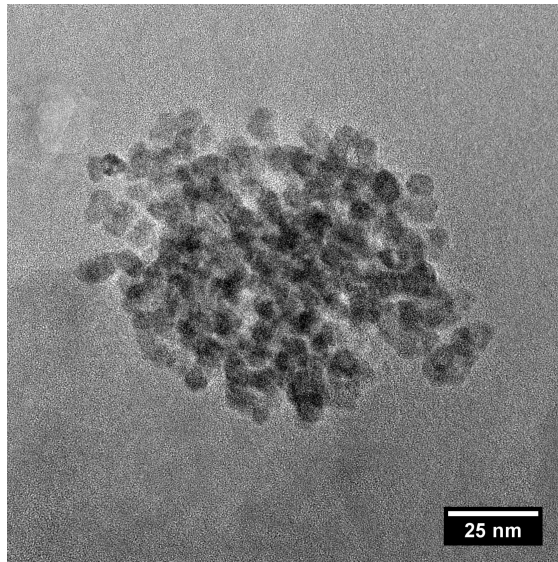
5.3.4. Gassorption

Im Zuge der Analyse der Porenstruktur wurde eine Gassorptionsmessung von [70] durchgeführt. Die Adsorptions- und Desorptionsisotherme ist im Anhang in Abbildung B.11 auf Seite 225 über den relativen Druck P/P_0 dargestellt. Hierin ist zu sehen, dass die Desorptionsisotherme nicht wieder auf die Adsorptionsisotherme trifft. Die Hysterese ist offen. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich eine zu schnelle Messung, sodass kein Gleichgewichtszustand erreicht werden konnte. Unter Berücksichtigung dieses Vorbehalts ähnelt die Adsorptionsisotherme dem Typ I(b) nach [221], welcher indikativ für mikroporöse Materialien mit Anteilen von Mesoporen kleiner 2,5 nm ist. Zudem sind große Ähnlichkeiten zwischen der Isotherme (Anhang Abbildung B.11) und der Isotherme eines mikroporösen Materials in [278] erkennbar.

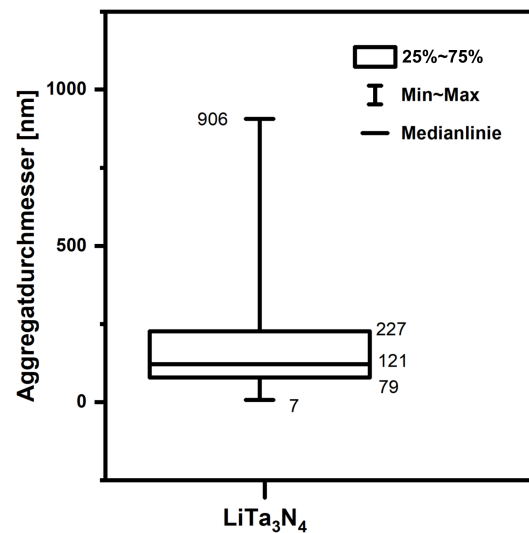
Eine BET-Oberfläche von $76,87 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Mikroporenvolumen von 17 mL/g wurden aus der Isotherme bestimmt. Dabei ist zu sagen, dass die Anwendung der BET-Methode auf Typ I Isothermen meist unrealistische Werte ergibt und nicht von [221] empfohlen wird.

5.4. Experimentelle Ergebnisse von Nanoporösen Lithiumtantalnitrid Aggregaten

5.4.1. Gefüge



(a) TEM: LiTa_3N_4 Aggregat



(b) Box-Plot Aggregatdurchmesser

Abbildung 5.5.: (a) TEM Übersichtsbildung eines nanoporösen LiTa_3N_4 Aggregats. (b) Verteilung der Aggregatdurchmesser dargestellt als Box-Plot.

TEM und HAADF-STEM Untersuchungen, wie in Abbildung 5.5(a) verschiedener LiTa_3N_4 Aggregate, zeigen bevorzugt rundliche Aggregatformen, sowie unförmige Aggregate welche zum Rand ausdünnen. Die Größe der Aggregate schwankt stark, was im Verteilungsdiagramm in Abbildung 5.5(b) zu sehen ist. Die meisten Aggregate haben eine Aggregatgröße zwischen 79 nm bis 227 nm, mit einem Median bei 121 nm. Das Gefüge kann als gleichmäßig körnig beschrieben werden. So erkennt man in Abbildung 5.5(a), dass das 100 nm große, rundliche Aggregat aus einzelnen dicht gepackten rundlichen Partikeln besteht. Basierend auf dem TEM-Kontrast im Bild scheint die Verteilung der Partikel homogen zu sein. Zum Aggregatrand sind einzelne Partikel beziehungsweise Kristallite erkennbar. Die Form der Kristallite ist ebenfalls an einigen Stellen im TEM Bild in Abbildung 5.5(a), in den HRTEM-Aufnahmen in Abbildung 5.7, sowie im Anhang in Abbildung B.8 und im HAADF-STEM Bild in Abbildung 5.6(a) zu sehen. Sie haben eine rundliche, tonnenförmige oder bohnenförmige Form mit stark abgerundeten Korngrenzen. Einige Kristallite sind auch isometrisch. Die Verteilung der Kristallitdurchmesser ist in der Verteilungsgrafik in Abbildung 5.6(b) dargestellt. Es zeigt eine Mehrzahl der Kristallite zwischen 4,1 nm und 5,8 nm mit einem Median von 4,9 nm. Der kleinste und größte Kristallit ist jeweils mit 2,1 nm und 9,2 nm gemessen worden. Das Gefüge der Aggregate wurde hinsichtlich der Kristallitabstände analysiert um Aufschlüsse über die Porenstruktur zu erhalten.

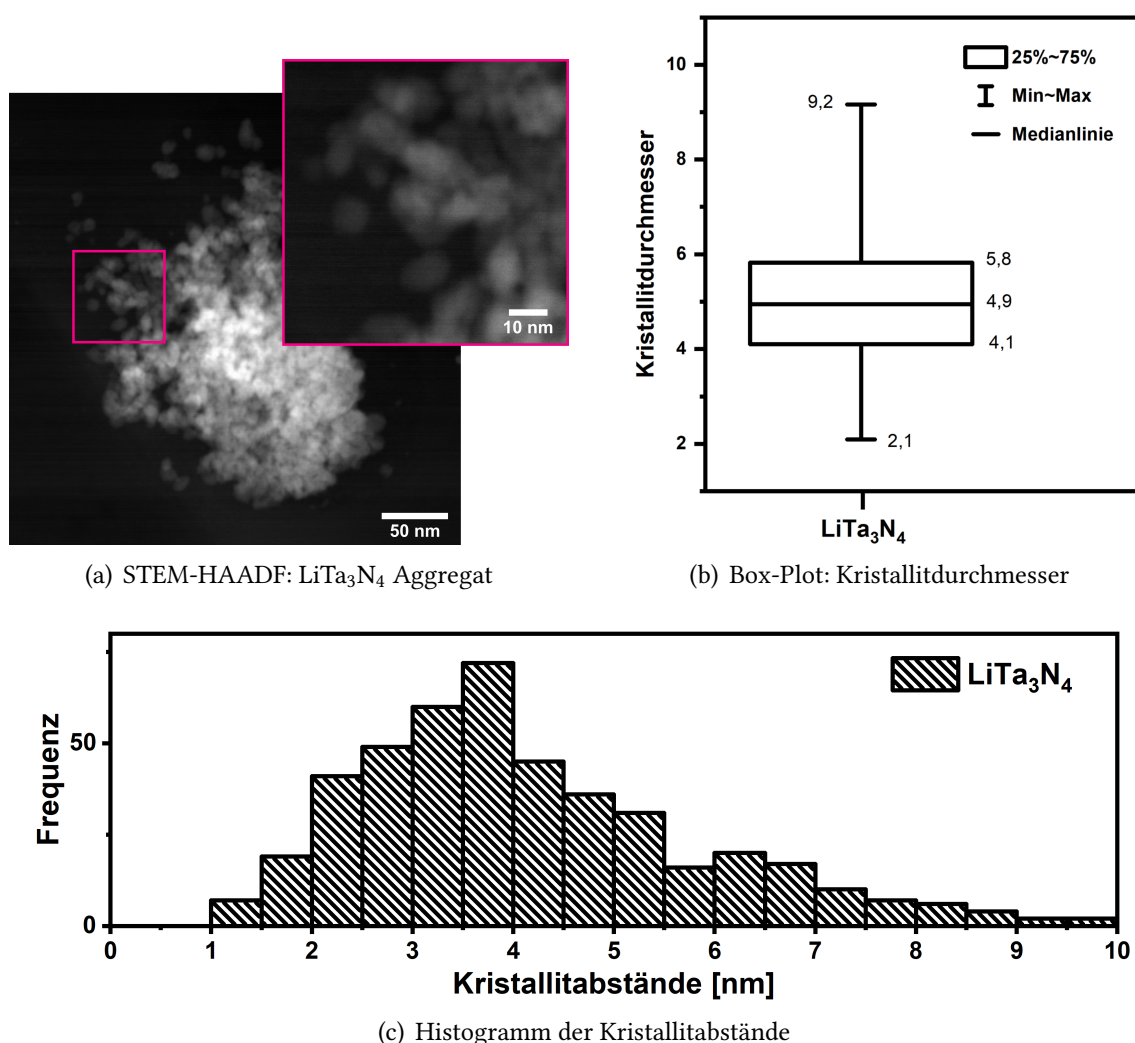


Abbildung 5.6.: (a) HAADF-STEM Abbildung eines LiTa_3N_4 Aggregats mit einer Vergrößerung der Substruktur im roten Kasten. (b) Verteilung der Kristallitdurchmesser dargestellt als Box-Plot Diagramm. (c) Verteilung der aus HAADF-STEM-Abbildungen ausgemessenen Kristallitabstände dargestellt als Histogramm.

Die nach Kapitel 3.4.2 gemessenen 466 Kristallitabstände sind als Histogramm in Abbildung 5.6(c) dargestellt. Nach Abbildung 5.6(c) sind die Abstände, die weniger als ≤ 10 nm betragen, zu sehen. Die Kristallitabstände im Histogramm haben eine gleichmäßige Verteilung um den maximalen Frequenzbereich zwischen 3,5 nm – 4,0 nm, welcher 15 % der Messwerte beinhaltet. Die Frequenz von Messwerten in sowohl den kleineren als auch größeren Intervallen nimmt dabei stetig ab. Hierbei kann man in Abbildung 5.6(c) jedoch sehen, dass zu größeren Abständen der Abfall der Frequenz von 15 % im höchsten Intervall zu 10 % im nächsten größeren Kristallitabstandsintervall höher ist als zum nächsten kleineren Größenintervall, der 13 % der Messwerte beinhaltet. Trotz dieser Verteilung liegt der Mittelwert bei 4,7 nm mit einer Standardabweichung von $\pm 3,0$ nm. Wenn man diese

Verteilung in Abbildung 5.6(c) im Kontext der Porengrößenklassifizierung nach IUPAC [221] betrachtet, so würde es mit 94 % eine signifikante Dominanz im Mesoporenbereich gegenüber 6 % im Mikroporenbereich geben.

5.4.2. Kristallstruktur

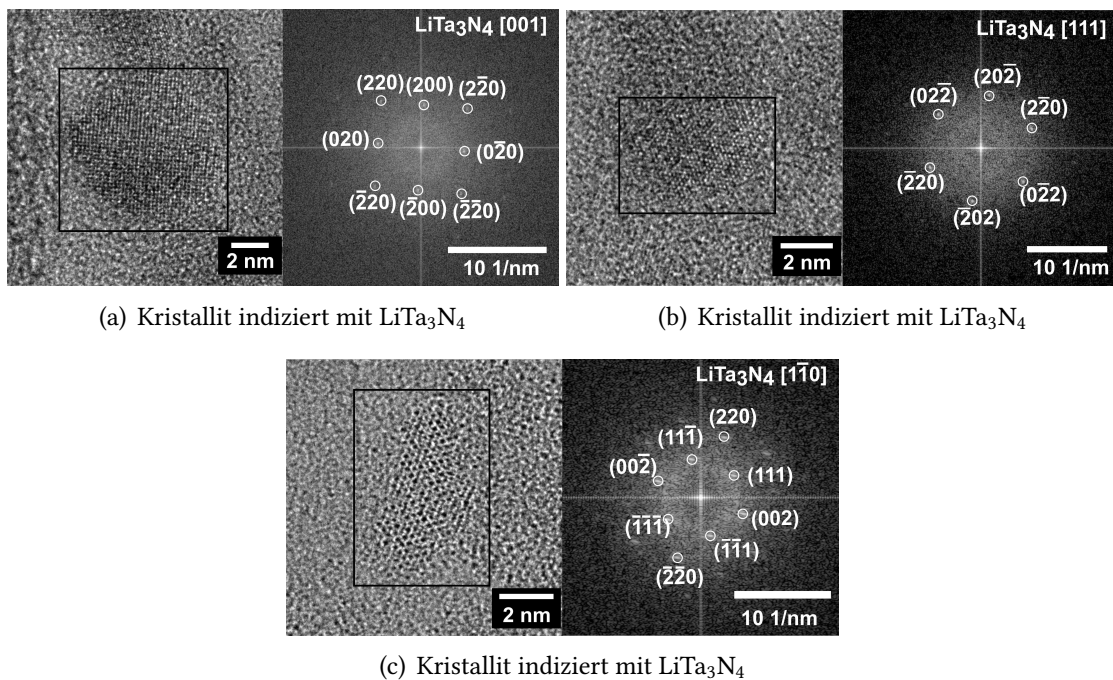


Abbildung 5.7.: HRTEM Abbildungen mit indizierten Fourier Transformationen mit LiTa₃N₄ in [001] für (a), [111] für (b) und [11̄0] für (c).

HRTEM Untersuchungen von Kristalliten wurden durchgeführt, um die Kristallstruktur einzelner Kristallite zu bestimmen. In Abbildung 5.7 sind drei typische Kristallite mit ihren jeweiligen FT Bildern dargestellt. Alle untersuchten Kristallite können mit LiTa₃N₄ mit einer kubische $Fm\bar{3}m$ Kristallstruktur nach Brokamp und Jacobs [279] (ICSD 656683) indiziert werden. Jedoch existiert eine Li-reichere Isostruktur Li_{1,8}Ta_{2,2}N₄ von Brokamp und Jacobs [279] (ICSD 71629), welche nicht nur die gleiche $Fm\bar{3}m$ Raumgruppe, sondern auch die gleiche Gitterkonstante $a = 4,03073 \text{ \AA}$ besitzt. Somit kann diese Li-reiche Phase nicht ausgeschlossen werden. Die kubische Kristallstruktur ist nach der *Materials Project* Datenbank [270] nicht die zu erwartende Kristallstruktur, da die orthorhombische Phase von [270] mit der niedrigsten Bildungsenergie angegeben wird. Ein Vorbehalt bei der Verwendung dieser Datenbank ist, dass sie nicht die $Fm\bar{3}m$ Struktur auflistet, wobei diese Datenbank nach eigenen Angaben auf die *Inorganic Crystal Structure Database* zugreift.

5.4.3. Chemische Zusammensetzung - EDXS

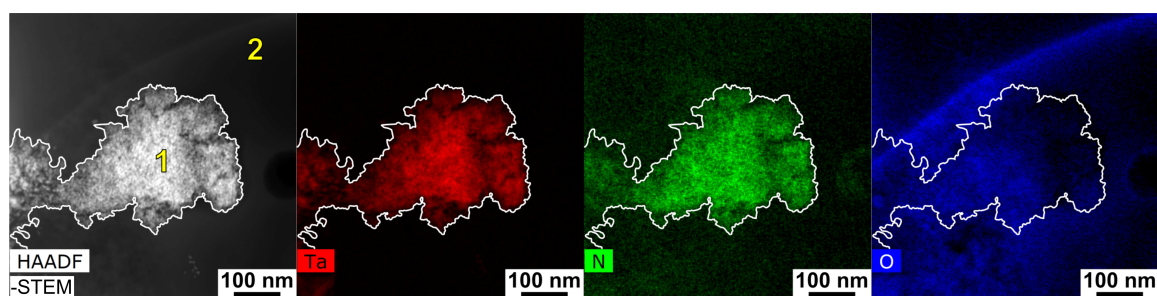


Abbildung 5.8.: Verteilung von O in blau, N in grün und Ta in rot mit entsprechender HAADF-STEM Abbildung eines repräsentativen Aggregats. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Die chemische Zusammensetzung wurde mit EDXS untersucht. Hierfür wurden die Elementverteilung der LiTa_3N_4 Aggregate bestimmt und an verschiedenen Messbereichen quantifiziert. Im den HAADF-STEM Bildern sind quantifizierte Messpunkte mit Nummern markiert. Die jeweiligen Ergebnisse der Quantifizierung sind in Tabelle 5.3 dargestellt. In Abbildung 5.8 ist im HAADF-STEM Bild ein circa $600 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ Aggregat mit Elementverteilungsbildern dargestellt. In der Mitte des Aggregats in Messpunkt 1 und im Bereich des Untergrunds (Messpunkt 2) wurde die chemische Zusammensetzung quantitativ analysiert und in Tabelle 5.3 gezeigt. Methodisch bedingt kann Li nicht gemessen werden. Es besitzt eine höheren HAADF-STEM Intensität in der Mitte in Messpunkt 1. In Richtung des Rands nimmt die Helligkeit ab. Diese Helligkeitsverteilung im HAADF-STEM Bild korreliert mit dem Ta- und N-Verteilungsbild (jeweils Rot und Grün). Demgegenüber erkennt man das Aggregat in der O-Verteilung nicht. Stattdessen gibt es einen 680 nm langen sauerstoffreichen Bogen. Diese erhöhte Menge an O im Untergrund ist ebenfalls in der Quantifizierung in Tabelle 5.3 nachvollziehbar. Der Untergrund in Messpunkt 2 enthält mit 32 at% O höhere Konzentrationen als im Aggregat in Messpunkt 1 mit 27 at% O. Dieser Sauerstoff im Untergrund steht in Verbindung mit einer erhöhten Konzentration von Si mit 13 at%. Eine mögliche Quelle für Si und O Verunreinigungen können Glasgefäße der Synthese angesehen werden. Zudem kann eine sekundäre Sauerstoffverunreinigung durch den wiederholten Transfer der Probe zwischen Glovebox und Mikroskop bedingt sein. Eine Quantifizierung in Messpunkt 1 ergibt eine Nitrid-Stöchiometrie von $\text{Ta}_{1,33}\text{N}_4$, was unter Annahme einer $(\text{Li,Ta})_4\text{N}_4$ Zusammensetzung eine Lithiumtantalnitrid Stöchiometrie von $\text{Li}_{2,67}\text{Ta}_{1,33}\text{N}_4$, welche lithiumreicher und tantalärmer als die zu erwartende LiTa_3N_4 Zusammensetzung ist. Dies ist teilweise durch die Präsenz von N im Untergrund von 2 at% bedingt. Zudem können Aminrückstände in der Porenstruktur erhöhte N Konzentrationen erklären. C ist vor allem auf den Trägerfilm und Lösungsmittelrückstände zurückzuführen.

Tabelle 5.3.: Quantitative Auswertung der Elementverteilungsbilder von LiTa_3N_4 (s. Abbildung 5.8). Werte mit 0 liegen unterhalb der relevanten Schwelle von 0,5 at% und wurden daher vernachlässigt. Werte zwischen 0,5 at% – 1 at% wurden aufgerundet. I, Cl und Cu Quantifizierungen sind im Anhang in Tabelle B.4 gezeigt.

Messstelle		Elemente in at%				
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Si	Ta
Abb. 5.8(b)	1	51	9	27	5	3
	2	51	2	32	13	-

5.5. Diskussion

Motiviert durch die Anwendung der Tantalnitride als Photokatalysator in “Solar Energy Harvesting” und einer Verbesserung der hierbei benötigten Redox Eigenschaften durch Quantisierungseffekte, wurden nanoporöse Tantalnitridaggregate von Dr. V. Rein (AOC - AG Prof. C. Feldmann) synthetisiert. Zusätzlich zu TaN_x wurden nanoporöse Lithiumtantalnitridaggregate hergestellt. Die Synthese beider Nanomaterialien basiert auf der Verwendung von Tensidaggregaten als Weichtemplat und einer Selbstassemblierung im Zuge einer Evaporation.

Das hierbei hergestellte nanoskalige TaN_x besitzt ein feinkörniges und poröses Gefüge, welches in TEM und HAADF-STEM Abbildung sichtbar ist. Dies wird durch Ergebnisse der Gassorption bestätigt. Der hierbei ermittelte hohe Anteil an Mikroporen ist in Übereinstimmung mit der Kristallitabstandsverteilung in Abbildung 5.2(c), wo eine Dominanz von Abständen zwischen 1,0 – 3,0 nm zu erkennen ist. Die Kristallite besitzen eine σ -TaN Kristallstruktur. Dabei kann in [011] Orientierung Tantalkarbid $Fm\bar{3}m$ TaC und Ta_2CN nicht von σ -TaN unterschieden werden. Trotz der Indizierung der meisten Kristallite mit σ -TaN wurde jedoch mit EDXS eine stickstoffdefizitäre Stöchiometrie von $\text{TaN}_{0,2}$ oder eine mit Sauerstoff substituierte Oxynitrid-Stöchiometrie von $\text{TaN}_{0,2}\text{O}_{0,6}$ gemessen. Ebenfalls denkbar wären Karbonitrid Verbindung aufgrund der EDXS Konzentrationen von Kohlenstoff. Diese EDXS-Stöchiometrien, die geringe Stickstoffgehalte aufweisen, stehen nicht im Widerspruch mit der ermittelten Kristallstruktur, da Übergangsmetallnitride nicht-stöchiometrische Einlagerungsverbindungen sind [19]. Hierbei sitzen Nitridionen in den Oktaederlücken der kubisch flächenzentrierten Metallatome, was zu einer großen Bandbreite an nicht-stöchiometrischen Verbindungen von $\text{Ta}_{0,05}$ bis TaN bei gleicher Kristallstruktur führen kann [17, 168, 280]. Auch mögliche Substitutionen von O und C verändern nicht die Kristallstruktur, wie bereits für $\text{Cr}_x(\text{N},\text{O})_{1-x}$ von [281] gezeigt wurde.

Die Lithiumtantalnitrideaggregate bestehen aus etwa 4,1 – 5,8 nm kleine Kristallite, die mit einer kubischen $Fm\bar{3}m$ Kristallstruktur LiTa_3N_4 oder lithiumreiche und tantalärmeren Isostruktur $\text{Li}_{1,8}\text{Ta}_{2,2}\text{N}_4$ [279] beschrieben werden können. Dabei deutet die EDXS Quantifizierung von N und Ta ebenfalls auf einer lithiumreichen und tantalärmeren Komposition von $\text{Li}_{2,7}\text{Ta}_{1,3}\text{N}_4$, wenn man von einer $(\text{Li},\text{Ta})_4\text{N}_4$ Zusammensetzung ausgeht. Ein Vorbehalt der Quantifizierung ist dabei, dass auch Stickstoff im Untergrund gemessen wurde,

was das Verhältnis von Ta/N im Aggregat beeinflussen kann. Zudem können elektronenstrahlinduzierte Schädigungen, wie Sputterprozesse, während der längeren Expositionszeit des EDXS Messung zu einer Veränderung der Zusammensetzung geführt haben.

5.6. Schlussfolgerungen

Einige hervorstechende Schlussfolgerungen und Highlights der Analyse

- Nachweis von sehr kleinen Kristalliten mit einem Median bei 1,7 nm bei einer engstufigen Durchmesser-Verteilung in TaN_x .
 - ⇒ Diese Kristallitgröße ist für eine Nutzung von Quantisierungseffekten zur Beeinflussung der Redoxeigenschaften als Photokatalysator geeignet.
- Material enthält als Nitridphase nur $\sigma\text{-Ta}_3\text{N}_5$; Ta_3N_5 konnte nicht nachgewiesen werden.
 - ⇒ Material ist als Photokatalysator weniger geeignet.
- Kristallite von Lithiumtantalnitridaggregaten liegen meist mit Durchmessern zwischen 4,1 – 5,8 nm vor.
- Kristallite haben eine $Fm\bar{3}m$ LiTa_3N_4 oder $\text{Li}_{1,8}\text{Ta}_{2,2}\text{N}_4$ Kristallstruktur nach [279].
 - ⇒ EDXS Messungen weisen eine tantalärmere Stöchiometrie von $\text{Li}_{2,7}\text{Ta}_{1,3}\text{N}_4$ nach.

6. Nanoporöse Chromnitrid Aggregate

Zielsetzung und Fokus dieses Kapitels

- Analyse des Gefüges, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung.
- Aufgrund von bisherigen Schwierigkeiten einer monophasigen Synthese, ist die Analyse der Phasenzusammensetzung kritisch.
- Fokus auf Kristallitgrößenverteilung, da viele publizierte Synthesen nur Phasen mit mindestens 20 nm Größe erzielen.

6.1. Stand der Literatur

Chromnitrid (CrN_x) gehört zusammen mit Molybdännitrid und Wolframnitrid zur Gruppe der Übergangsmetallnitride der sechsten Hauptgruppe. Dadurch weisen die verschiedenen Phasen (β und γ) der Chromnitride viele Ähnlichkeiten hinsichtlich der Materialeigenschaften mit anderen Übergangsmetallnitriden auf. Sie zeigen hervorragende chemische, physikalische und mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel einen hohen Schmelzpunkt mit 1650 – 1750 °C, eine hohe Härte und eine hohe Verschleißbeständigkeit sowie eine gute elektrische Leitfähigkeit [1]. Deshalb werden sie häufig, wie auch MoN_x , in der technischen Anwendung für Beschichtungen von Werkzeugen, sowie als Diffusionsbarriere in der Mikroelektronik eingesetzt. Weiterhin befassen sich mehrere Arbeiten mit der Applikation von CrN_x in solarselektiven Absorberschichten [282, 283]. Diese exzellenten Materialeigenschaften variieren teilweise zwischen den verschiedenen Phasen im Cr – N System, worunter die zwei Hauptphasen nach dem Phasendiagramm in Abbildung 6.1 $\gamma\text{-CrN}_x$ mit einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur und $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ mit einer hexagonalen Struktur in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung sind. Die hexagonale Phase hat hierbei eine höhere Härte als die kubische Phase [284]. Ein weiterer großer Unterschied ist der signifikant niedrigere Schmelzpunkt der kubischen Phase bei 1049 °C verglichen mit dem Schmelzpunkt von Cr_2N bei 1740 °C. Mit steigendem N Gehalt wandelt sich $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ mit einer hexagonalen Struktur zu $\gamma\text{-CrN}$ mit kubischer $Fm\bar{3}m$ Struktur über die Bildung von Stapelfehlern um [284]. Ab einer Stickstoffkonzentration von mehr als 32 at% ist kubisches $\gamma\text{-CrN}$ zusammen mit hexagonalem $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ stabil. Bedingt durch die Stabilität beider Phasen werden bei konventionellen Herstellungsverfahren, wie beispielsweise Ionenplattieren, reaktives Sputtern oder thermisches Verdampfen, meist nur stark texturierte Schichten von Mischphasen gebildet [167, 285]. Die Herstellung eines monophasigen Materials ist hingegen sehr schwierig, da CrN nur in einem begrenztem Bereich, erkennbar am Phasendiagramm in Abbildung 6.1 bei Stickstoffkonzentrationen zwischen 50 und 70 at%, vorhanden ist [285].

Demgegenüber wurde das natürliche CrN Mineral Carlsbergit bisher nur in Meteoriten, vornehmlich in Meteoriten der Gruppe Ga – Ge IIIA, sowie untergeordnet in Gruppe I und IIA, nachgewiesen. Hier ist es meist vergesellschaftet mit den Eisen(-Nickel) Mineralen Kamacit (α -(Fe,Ni)), Taenit (γ -(Fe,Ni)), Daubreeit (FeCr_2S_4), sowie dem hexagonalen und kubischen Eisensulfid Troilit (FeS) und Sphalerit (FeS) [286–288]. Carlsbergit hat dabei meistens einen plättchenförmigen und federartigen Habitus und zeigt ein gerichtetes Wachstum im Größenbereich von mehreren Mikrometern. Innerhalb der Meteorite ist die Verteilung heterogen. In einem der wichtigsten Funde dieses Minerals im Agpalilik Meteorit (Cape York Gruppe) ist es als Plättchen an der Korngrenze von Kamacit und Troilit und Daubreeit zu erkennen. Eine ähnliche Vergesellschaftung und ein ähnlicher Habitus wurde ebenfalls im Sikhote Alin Eisenmeteorit gefunden [287]. Die Entstehung von Carlsbergit ist wahrscheinlich auf ein präterrestrisches spät Stadium zurückzuführen [287]. Eine Kristallisation der Phase aus einer Schmelze ist hingegen auf Basis der $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ Isotopenverhältnisse und der Kornformen von Carlsbergit sowie der anderen Mineralphasen nicht anzunehmen. Stattdessen wurden die Eisenmeteorite nach [289] durch die Akkretion von Metallkörnern welche eine präsolare N-haltige Materie einschlossen, gebildet.

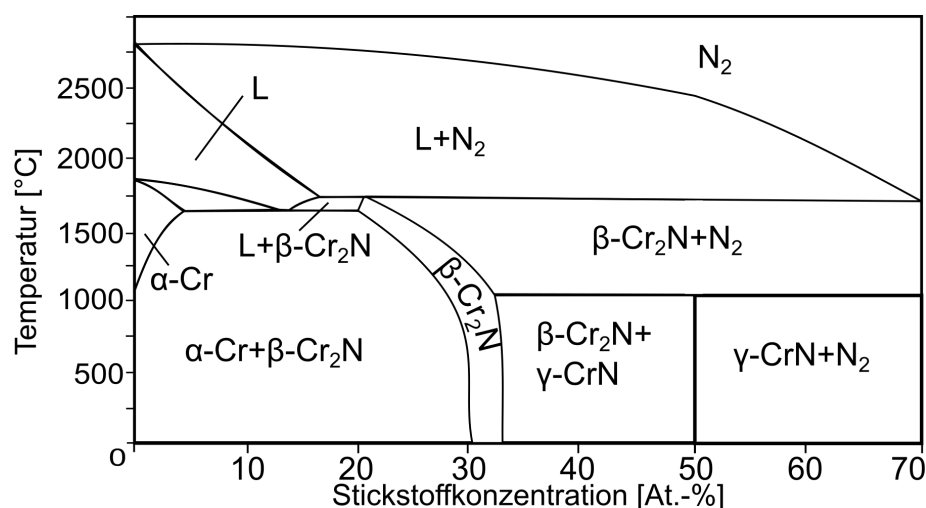


Abbildung 6.1.: Phasendiagramm Cr – N nach [290].

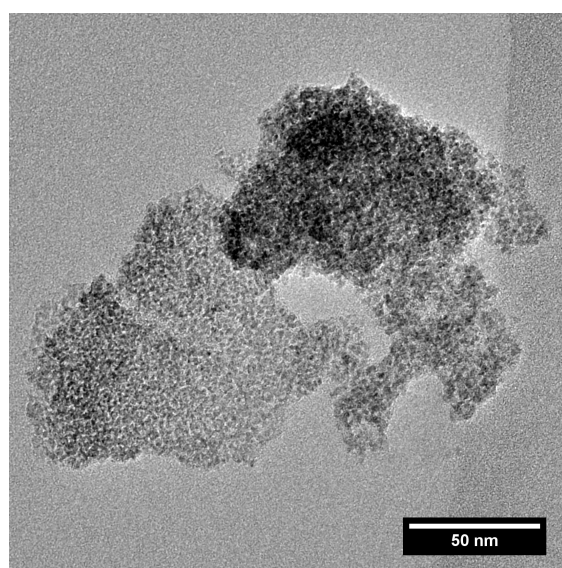
Die breit beschriebenen Chromnitridphasen im technischen Gebrauch sowie natürlich in Meteoriten besitzen Korngrößen im Mikrometer- bis Millimeter Bereich. Viele Arbeiten befassen sich darüber hinaus mit der Synthese von nanoskaligen Chromnitriden. Hierbei werden häufig CrCl_3 als Präkursor, wie [166] und [167], die Nanostäbchen und Nanopartikel synthetisierten, verwendet. In beiden Publikationen wurde die Reaktion in einem Autoklaven durchgeführt. Die Synthese der 40 – 60 nm breiten und 500 – 1000 nm langen polykristallinen Nanostäbchen wurde über eine Reaktion von CrCl_3 mit Natriumazid (NaN_3) bei 600° C für 12 Stunden gebildet [166]. Ma et al. [167] stellen 20 – 40 nm kleine Nanopartikel über eine Reaktion von CrCl_3 mit NH_4Cl im Autoklaven bei einer niedrigeren Temperatur von 400 °C in 10 Stunden her.

6.2. Synthese

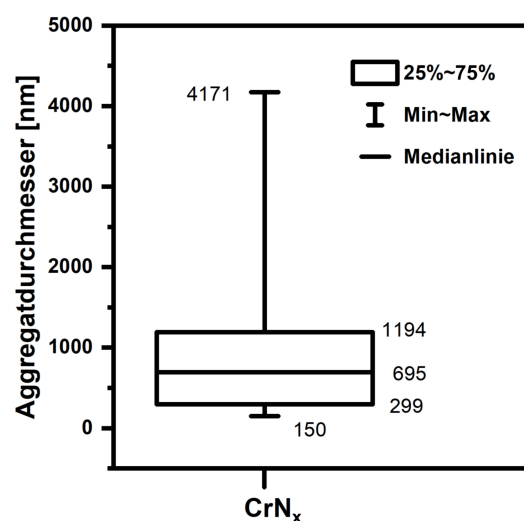
Die Synthese wurde von Dr. V. Rein in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Feldmann (Insitut für Anorganische Chemie, KIT) durchgeführt. Sie basiert auf einer Bildung eines Weichtemplats und des Mechanismus der durch Verdampfung induzierten Selbstassemblierung. Für nanoporöses Chromnitrid (CrN_x) wird eine Suspension mit 1,5 mmol Lithiumdimethylamid und 3,0 mmol Octylamin in 10 mL Heptan hergestellt. Anschließend wird dieser Suspension eine Lösung von Butyllithium in Hexan hinzugefügt. Nach einer Stunde wird das Chromedukt CrCl_3 zusammen mit Tetrahydrofuran (THF) als Feststoff hinzugegeben und für zwei Tage gerührt. Nach dieser Zeit kann das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff in einem Korundtiegel für 10 h bei 500°C getempert werden. Nach diesem Schritt liegt CrN_x als schwarzer Feststoff zusammen mit einem Lithiumchlorid als Nebenprodukt vor. Dieses Nebenprodukt wird durch Waschen mit Methanol vom CrN_x entfernt.

6.3. Experimentelle Ergebnisse

6.3.1. Gefüge



(a) TEM: CrN_x Aggregat

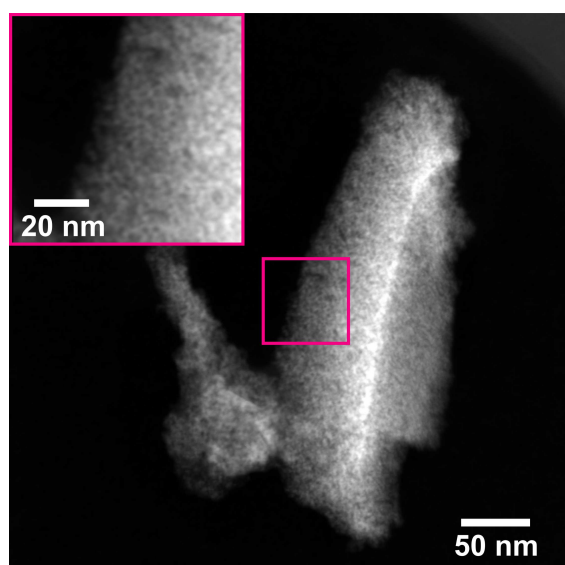
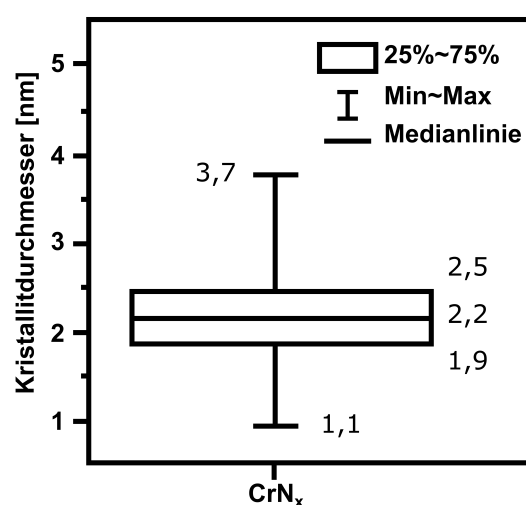


(b) Box-Plot Aggregatdurchmesser

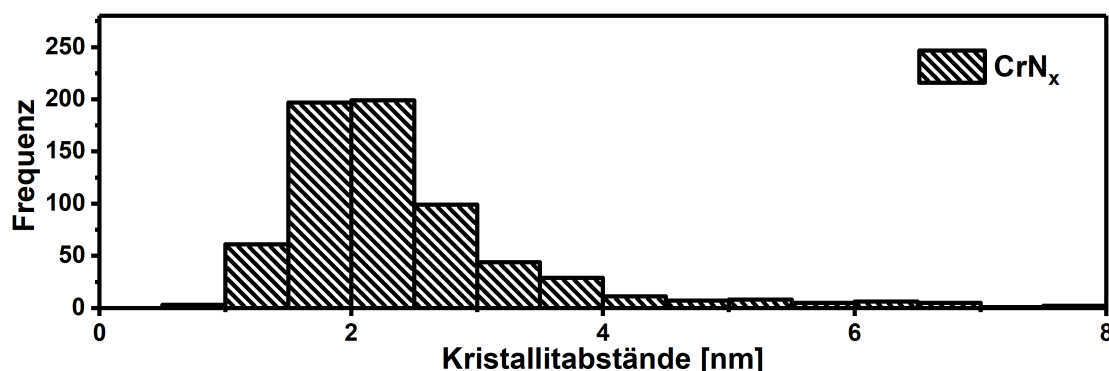
Abbildung 6.2.: (a) TEM Übersichtsabbildung eines CrN_x Aggregats. (b) Verteilung der Aggregatdurchmesser dargestellt als Box-Plot.

In Abbildung 6.2(a) ist eine TEM Aufnahme eines typischen Chromnitrid Aggregats gezeigt. Es ist etwa 150 nm breit, unförmig und besitzt eine fast 50 nm lange Pore in der Mitte. Es gibt drei 20 bis 25 nm tiefe V-förmige Einschnitte im rechten und unteren Bereich. Zudem ist der Rand des Aggregats zerfranst und feinkörnig mit stellenweise auslaufenden Grenzen welche durch die äußersten Partikel definiert werden. Das Gefüge in Abbildung 6.2(a) ist feinkörnig und über große Bereiche homogen. Die Partikel scheinen etwa gleich

groß zu sein. Der obere Bereich des Aggregats ist aufgrund seines dunkleren Kontrastes, der als Massen-Dickenkontrast interpretiert werden kann, etwas dicker. In Abbildung 6.2(b) ist die Verteilung der Aggregatdurchmesser gezeigt. Die meisten Aggregate haben einen Durchmesser von 299 bis 1194 nm mit einem Median von 695 nm. Der Gefügeeindruck aus Abbildung 6.2(a) der ausgeprägt homogen und feinkörnig ist, wird auch in HAADF-STEM Abbildungen, wie in Abbildung 6.3(a), bestätigt. Darüber hinaus zeigen die meisten HAADF-STEM Abbildungen eine hohe Packungsdichte der Kristallite. In Abbildung 6.3(a) ist ein längliches Aggregat mit 330 nm Länge und 111 nm Breite, welches am linken unteren Rand noch eine hervorstehendes Teilstück von 157 nm Länge hat, dargestellt.


(a) STEM-HAADF: CrN_x Aggregat


(b) Box-Plot: Kristallitdurchmesser



(c) Histogramm der Kristallitabstände

Abbildung 6.3.: (a) HAADF-STEM Abbildung eines CrN_x Aggregats mit einer Vergrößerung der Substruktur im roten Kasten. (b) Verteilung der Kristallitdurchmesser dargestellt als Box-Plot Diagramm. (c) Verteilung der aus HAADF-STEM-Abbildungen ausgemessenen Kristallitabstände dargestellt als Histogramm.

Die Helligkeitsverteilung in Abbildung 6.3(a) zeigt einen gleichmäßigen Anstieg in HAADF-STEM Intensität zur Mitte des Aggregats. In der Mitte kumuliert diese Helligkeit in einer Linie. Dies erzeugt den Eindruck, dass dieses Aggregat eine scharfe Kante und ebene Flächen besitzt. Das Gefüge ist homogen, dicht und feinkörnig. Die Kristallite haben meist eine rundlich-ovale Form. In wenigen Orientierungen, meist in niedrigen Zonenachsen, erscheinen die Kristallite nahe zu idiomorph und isometrisch mit einer hexagonalen Form, was an dem charakteristischen 120° Winkel erkennbar ist. Basierend auf HAADF-STEM und HRTEM Abbildungen wurden Kristallitdurchmesser ausgemessen und die Ergebnisse als Verteilungsgrafik in Abbildung 6.3(b) dargestellt. Diese Box-Plot Grafik zeigt einen sehr engen Größenbereich, da nur Kristallitdurchmesser zwischen 1,1 bis 3,7 nm zu sehen sind. Hierbei haben die meisten Kristallite einen Durchmesser zwischen 1,9 und 2,5 nm mit einem Median von 2,2 nm. Der Abstand der Kristallite zueinander baut eine poröse Substruktur auf. Basierend auf der in Abbildung 6.3(c) gezeigten Verteilung der ermittelten Kristallitabstände ist eine Dominanz von Abständen zwischen 1,5 bis 2,5 nm zu sehen. Zu größeren Kristallitabständen ist eine starke, exponentielle Abnahme der gemessenen Werte erkennbar. Dies spricht für ein stark mikroporöses Porensystem.

6.3.2. Kristallstruktur

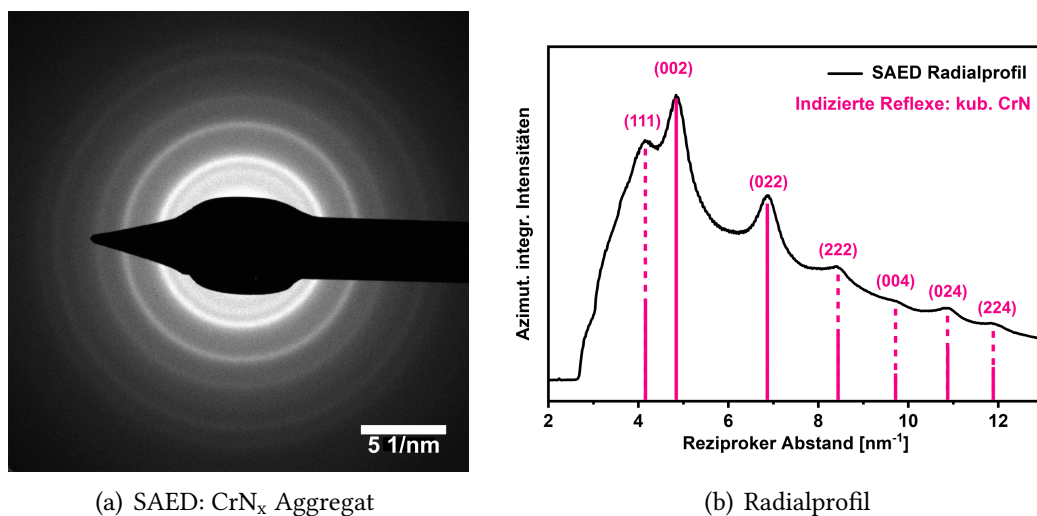


Abbildung 6.4.: (a) SAED Aufnahme mit 285 mm KL eines CrN_x Aggregats. Die Intensitäten der Debye-Ringe wurden in (b) für ein Radialprofil als azimutal integriert.

Mittels SAED wurden die Aggregate hinsichtlich ihrer kristallinen Zusammensetzung untersucht. In Abbildung 6.4(a) ist eine SAED Aufnahme mit dem dazugehörigen Radialprofil der azimutal integrierten Intensitäten entlang der Raumfrequenz in (b) dargestellt. In Abbildung 6.4(a) sind ausgeprägte Debye-Ringe bei $4,8$ und $6,8 \text{ nm}^{-1}$ sowie mehrere schwache und diffuse Ringe zu höheren reziproken Abständen sichtbar. Neben dem deutlich ausgeprägten Abstand bei $4,8 \text{ nm}^{-1}$ ist ein schwächerer Debye-Ring bei $4,1 \text{ nm}^{-1}$ noch auszumachen. Diese Reflexe in Abbildung 6.4(b) können mit den Hauptreflexen der kubischen $Fm\bar{3}m$ Kristallstruktur von CrN (ICSD 192945) nach Widenmeyer et al.

[291] mit Gitterparameter $a = 4,1668\text{\AA}$ zugeordnet werden. Dabei ist zu sagen, dass auch N– unterstöchiometrische Phasen, z.B. $\text{CrN}_{0,9}$ (ICSD 192946) [291] mit Gitterparameter $a = 4,1755\text{\AA}$ die Reflexe im Beugungsbild ebenfalls beschreiben können, da es sich hierbei um Isostrukturen mit gleichen Gitterparametern handelt.

Mithilfe dieser Kristallstruktur können FT-Bilder von HRTEM Aufnahmen von geeignet orientierten Kristalliten indiziert werden.

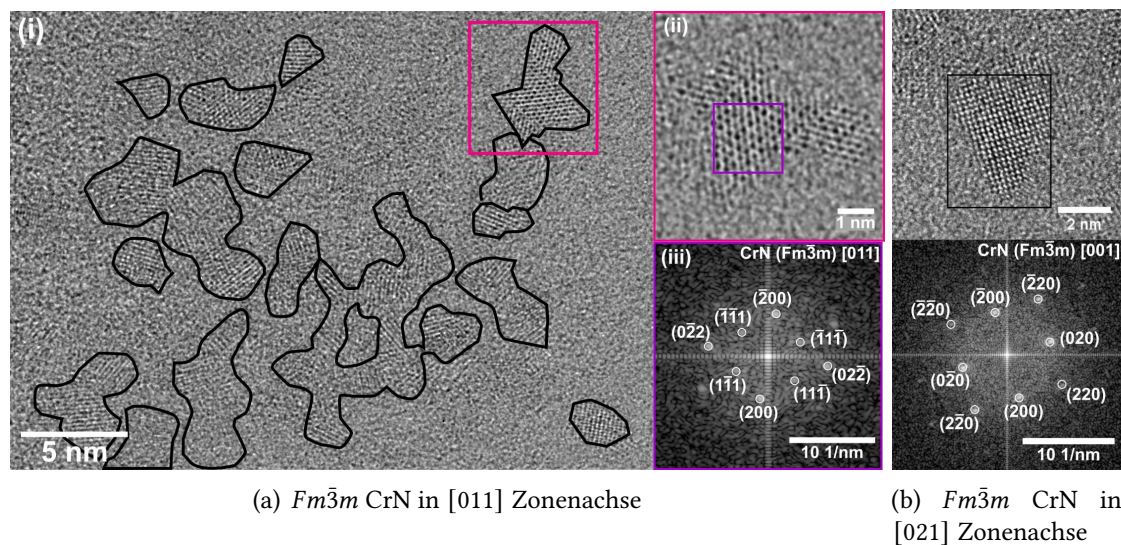


Abbildung 6.5.: HRTEM Abbildungen mit indizierten Fourier Transformationen mit CrN mit kubischer Struktur und $Fm\bar{3}m$ Raumgruppe. Das FT Bild in (a) ist von dem mittleren Kristallit im schwarzen Quadrat erstellt worden.

In Abbildung 6.5(a) ist in (i) ein HRTEM-Bild am Rand eines Aggregats, welches ein Kristallit mit zwei Zwillingen (rosa Quadrat) enthält. Abbildung 6.5(a)(iii) ist ein FT Bild der Mitte von (ii) gezeigt. Der mittlere Kristallit hat eine Größe von $2,7 \times 2,0$ nm. Von diesem mittleren Kristallit wurde das FT-Bild erstellt. Es kann mit kubischen $Fm\bar{3}m$ CrN [291] in [001] Zonenachsenorientierung indiziert werden. Der linke Zwilling ist in der gleichen [011] Orientierung, jedoch um 109° zum mittleren Kristallit rotiert. Der rechte Zwilling ist ebenfalls in der [011] Orientierung, aber um 114° rotiert. Die Zwillingsgrenzfläche ist auf der linken Seite 2,35 nm lang und 0,4 nm breit und 1,84 nm lang und 0,3 nm breit auf der rechten Seite. In Abbildung 6.5(b) ist ein $4 \times 3,5$ nm großer Kristallit, der einen intensiven HRTEM Kontrast zeigt. Markiert mit einem schwarzen Rechteck ist der Bereich der für die FT verwendet wurde. Das Muster im FT-Bild kann mit Millerschen Indizes der $Fm\bar{3}m$ CrN Kristallstruktur in [001] Orientierung von [291] ebenfalls indiziert werden. Auch hier, wie bei der SAED in Abbildung 6.4, wäre eine Indizierung mit $\text{CrN}_{0,9}$ (ICSD 192946) möglich. Die hexagonale β -Phase konnte weder in SAED- noch in HRTEM-Untersuchungen identifiziert werden, trotz bereits publizierter Schwierigkeiten der Synthese monophasier Materialien erkennbar im Phasendiagramm in Abbildung 6.1 [167, 285].

6.3.3. Chemische Zusammensetzung

6.3.3.1. EDXS

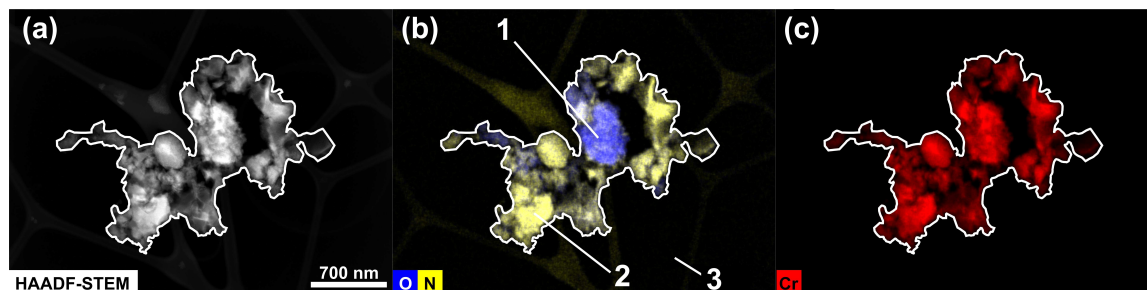


Abbildung 6.6.: Verteilung von O in blau, N in gelb und Cr in rot mit entsprechender HAADF-STEM Abbildung eines repräsentativen Aggregats. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Die chemische Zusammensetzung wurde mit EDXS untersucht. Hierfür wurden die Elementverteilung der CrN Aggregate bestimmt und an verschiedenen Messbereichen quantifiziert. Im HAADF-STEM Bild sind quantifizierte Messpunkte mit Nummern markiert. Die jeweiligen Ergebnisse der Quantifizierung sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1.: Quantitative Auswertung der CrN_x Elementverteilungsbilder (s. Abbildung 6.6). F, Cl und Cu Quantifizierungen sind im Anhang in Tabelle B.5 gezeigt.

Messstelle		Elemente in at%				
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Si	Cr
Abb. 6.6(b)	1	52	5	26	0	14
	2	58	14	11	0	15
	3	94	1	3	1	-

In Abbildung 6.6 ist eine HAADF-STEM Abbildung eines großen länglichen Agglomerats bestehend aus mehreren kleinen Aggregaten gezeigt. In den Elementverteilungsbildern in Abbildung 6.6 ist die N, O und Cr Verteilung in jeweils gelber, blauer und roter Farbe dargestellt. Im HAADF-STEM Bild sind mehrere größere, zusammenhängende Bereiche, die heller erscheinen, wie zum Beispiel der rundlich-ovale Bereich in der Mitte, sowie kleinere Bereiche mit schwächerem Kontrast erkennbar. In der Cr-Verteilung ist eine Verteilung welche etwa der Helligkeitsverteilung des HAADF-STEM Bildes folgt, sichtbar. Demgegenüber können unterschiedliche Verteilungen von N und O gesehen werden. Der ovale Bereich in der Mitte, Messpunkt 1, ist intensiver blau gefärbt und hat somit eine höhere relative O Konzentration als andere Bereiche im Aggregat, wie zum Beispiel unten links in Messpunkt 2. Hier ist eine lokal höhere relative Konzentration von N gegenüber O zu erkennen. Quantifizierungen dieser zwei Messstellen 1 und 2 in Tabelle 6.1 geben den optischen Eindruck aus Abbildung 6.6 wieder. In Messpunkt 1 ist mit 26 at%

gegenüber 11 at% in Messpunkt 2 eine signifikant höhere Konzentration von O enthalten. Die N-Konzentration ist dem entgegen an Messpunkt 1 mit 5 at% niedriger als in Messpunkt 2 mit 14 at%. Aus den Quantifizierungen in Tabelle 5.2 kann für Messpunkt 1 eine Nitrid-Stöchiometrie $\text{CrN}_{0,4}$ und eine Oxid-Stöchiometrie von $\text{CrO}_{1,9}$ gebildet werden. In Messpunkt 2 ist das Verhältnis von $\text{Cr}/\text{N} = 1,1$ mit $\text{CrN}_{0,9}$ nahe der Grenzzusammensetzung für $Fm\bar{3}m$ Nitridphasen von 1 : 1. Quantifizierungen von O in Messpunkt 2 geben eine Oxid-Stöchiometrie von $\text{CrO}_{0,7}$. Die Herkunft der Sauerstoffverunreinigungen kann anhand der hiatialen Sauerstoffverteilung in Abbildung 6.6 auf oxidische Paragenesen geschlossen werden, da mit einer sekundären Sauerstoffverunreinigung eher eine homogene Verteilung von Oxid-Phasen erwartbar wäre.

Hohe Konzentrationen von C in Tabelle 6.1 sind vor allem auf den Trägerfilm und Synthese- und Lösungsmittelrückstände zurückzuführen. Hierbei ist auch Si und nicht gezeigte weitere Elemente Cl und F synthese- und präparationsbedingt in der Probe enthalten sind. So sind Si Gehalte eventuell durch Glasgefäße verursacht. Eine denkbare Quelle für F kann im verwendeten Polytetrafluorethylen-Magnetrührer gefunden werden. Dagegen ist eine Cl Verunreinigungen auf das verwendete CrCl_3 Edukt zurückzuführen. Auch Cu ist in EDXS Messungen nachweisbar, da das TEM-Netzchen auch hieraus besteht.

6.3.3.2. EELS

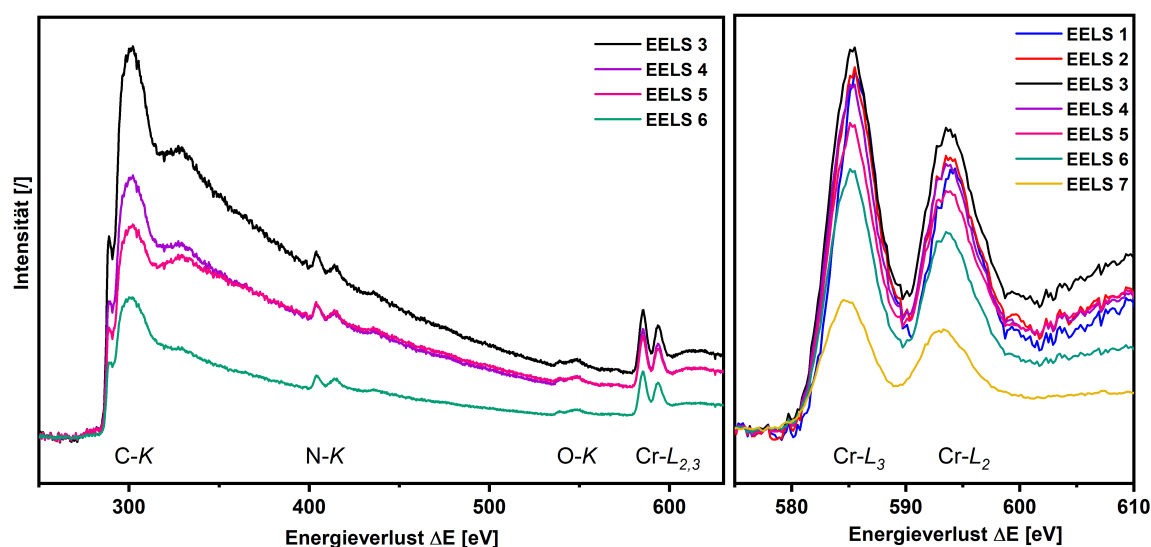


Abbildung 6.7.: EELS Spektren in (a) von C – K bis Cr – $L_{2,3}$. In (b) ist der Energiebereich der Cr – $L_{2,3}$ Kante höher aufgelöst, dargestellt.

Zur weiteren Analyse der chemischen Zusammensetzung wurden vier Aggregate mit EELS analysiert. Hiermit wurden vor allem die Cr Oxidationsstufe sowie Kantenfeinstrukturen von der N – K und O – K Kante untersucht. In Abbildung 6.7(a) sind vier Spektren, (EELS 3-6) jeweils markiert in schwarzer, violetter, rosa und grüner Farbe, von 250 bis 650 eV gezeigt. Bei allen Spektren wurde der Untergrund vor der C – K Kante abgezogen. Man kann in allen Spektren C – K bei 285 eV, N – K bei 400 eV, O – K bei 535 eV und

Cr – $L_{2,3}$ bei 580 eV erkennen. Hierbei ist vor allem die C – K, aufgrund des C-haltigen Trägerfilms, sowie wegen residualen Lösungsmitteln und Rückstände der Synthese auf der Probe stark ausgeprägt. Zudem zeigt die C – K Kanten ELNES keine Indikationen karbidischer Verbindungen [292, 293]. Die N – K und Cr – $L_{2,3}$ Kanten sind deutlich sichtbar und zeigen eine Feinstruktur. Demgegenüber ist die O – K Kante eher schwach ausgeprägt zeigt aber eine Feinstruktur, was auf die Präsenz von Oxidphasen hinweist. In Abbildung 6.7(b) ist die Cr – $L_{2,3}$ Kante bei höherer Energieauflösung dargestellt. Die Cr – $L_{2,3}$ ELNES der Spektren sehen untereinander sehr ähnlich aus und werden durch zwei prägnante Peaks L_3 bei 586 eV und L_2 bei 595 eV charakterisiert. Dabei hat L_3 eine höhere Intensität als L_2 . Zu höheren Energieverlusten sinkt die Intensität mit einem Minimum bei 600 eV. Darauf folgend steigt die Intensität geringfügig wieder an. Diese ELNES steht in Übereinstimmung mit bereits publizierten Cr – $L_{2,3}$ Kanten von CrN wo auch zwei gleichförmige Peaks zu sehen sind [227, 294–296].

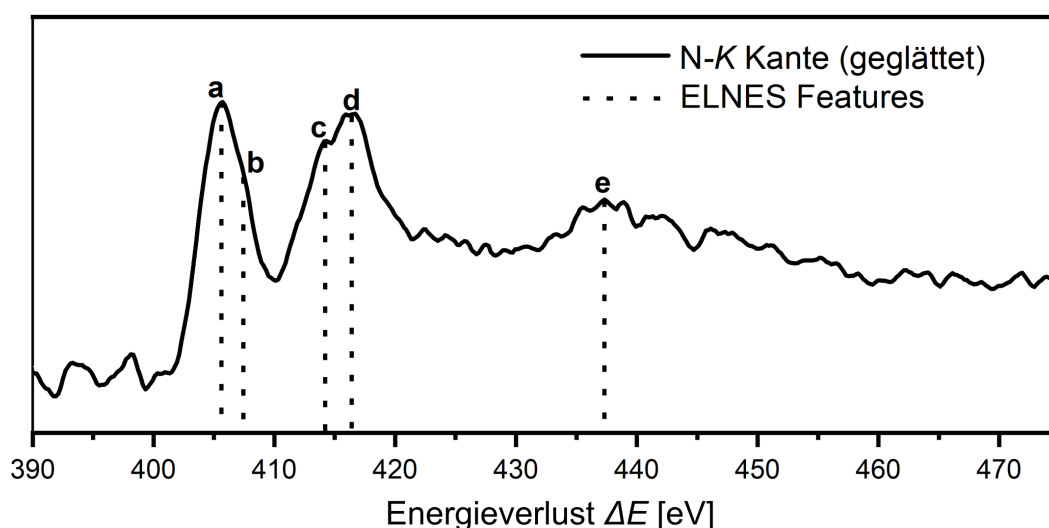


Abbildung 6.8.: N – K Kante geglättet mit Feinstruktur-Features a-d.

Die ELNES der N – K Kante ist in Abbildung 6.8 zu sehen. Bei 401,2 eV beginnt die Kante mit zwei scharfen Peaks **a** und **c** bei 405,7 eV und 416,3 eV. Beide Peaks haben Schultern **b** bei 407,5 eV und **c** bei 414,3 eV die sich jeweils überlappen. Dabei ist **b** hinter **a** und **c** vor **a**, wobei **c** besser ausgeprägt ist. Nach **d** sinkt die Intensität in der ELNES bis zu einem breiten weniger gut ausgeprägten Peak **d** bei 437,3 eV. Nach [295] sind **b** und **c** als Peaksplitting des L_3 Peaks **a** und L_2 Peaks **d** zu interpretieren. Dies wird durch Kristallfeldeffekte bedingt durch die oktaedrische Koordination von N um Cr hervorgerufen. Gemessene N – K Kanten variabler CrN_x Stöchiometrien mit $x = 0; 0,3; 0,5; 0,67; 1$ von [227] zeigen, dass für Stöchiometrien $\text{CrN}_{0,3-0,67}$ Peak **c** gut ausgeprägt ist. Dagegen ist **c** bei CrN_1 (und CrN_0) nicht erkennbar. Auf Basis dieses Befunds ist **c** in Abbildung 6.8 eine Indikation für eine stickstoffdefizitäre Stöchiometrie des nanoporösen Materials.

6.3.4. Kontamination

Während der Messungen im TEM und vor allem im STEM Betrieb wuchs eine prägnante Kontaminationsschicht auf den Aggregaten in kurzer Zeit. Bei manchen Aggregaten erfolgte dieser Prozess unmittelbar während der ersten Bildakquisition, während bei anderen Aggregaten erst nach vier bis fünf HAADF-STEM Bildern eine Schicht zu sehen war. Diese Schicht schwankt in Dicke zwischen 7,5 nm bis 22,3 nm, wobei nach langen EDXS Messungen noch dickere Kontaminationsringe, bedingt durch die lange Messzeit erkennbar sind.

6.3.5. Gassorption

Eine Gassorptionsmessung wurde von [70] durchgeführt um die Porenstruktur der nanoporösen CrN_x Aggregate charakterisieren zu können.

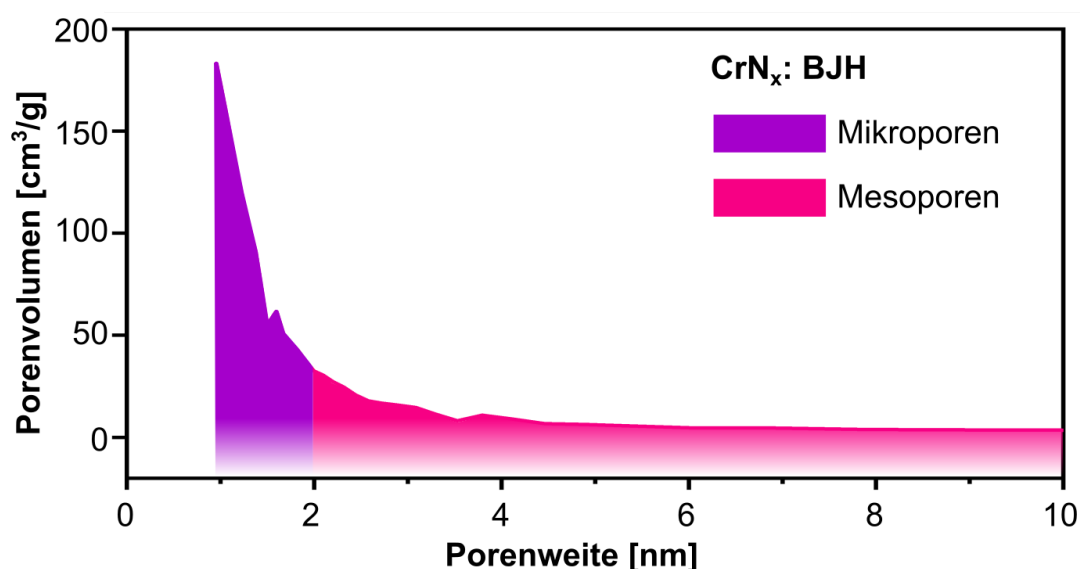


Abbildung 6.9.: Porenweitenverteilung von nanoporösen CrN_x Aggregaten ermittelt mit der BJH-Methode. Rosa markiert den Mesoporenbereich, während Violett den Mikroporenbereich hervorhebt.

In Abbildung 6.9 ist eine Porenweitenverteilung des Porenvolumens [cm^3/g] entlang der Porenweite in Nanometer dargestellt. In Rosa ist der Anteil der Mesoporen und in Violett ist der Anteil an Mikroporen hervorgehoben. Der Verlauf beginnt bei 0,95 nm ($183 \text{ cm}^3/\text{g}$) mit einem exponentiellen Abfall bis 4,5 nm ($6,7 \text{ cm}^3/\text{g}$). Zu größeren Porenweiten bleibt das adsorbierte Volumen nahezu konstant. Kein Maximum kann in der Porenweitenverteilung identifiziert werden.

Die Isotherme, abgebildet im Anhang in Abbildung B.13 auf Seite 227, zeigt eine Hysterese die dem H4 Typ nach [297] ähnelt. Solche H4 Hysteresen werden häufig bei Materialien die aus aggregierten Kristallen und Kristalliten bestehen, sowie weiteren mikro-mesoporösen Materialien beobachtet [221].

Eine große BET-Oberfläche von $426,25 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein großes Mikroporenvolumen von

125 mL/g deuten auf signifikante Anteile von Mikroporen im Gefüge. Diese größeren Anteile an Mikroporen können zum Teil auch in Gefügeanalysen mittels HAADF-STEM und der Kristallitdurchmesserverteilung gesehen werden. Das feinkörnige Gefüge in Abbildung 6.3(a) auf Seite 86 zeigt eine höhere Packungsdichte und kaum größere Poren. Die Kristallitabstandsverteilung in Abbildung 6.3(c) auf Seite 86 zeigt zudem ein Überwiegen von Abständen an der Grenze der Mikro- und Mesoporen, zwischen 1,5 – 2,5 nm, was jedoch nicht in der Porenweitenverteilung in Abbildung 6.9 gesehen werden kann.

6.4. Diskussion

Motiviert durch eine Vielzahl interessanter Anwendungsmöglichkeiten wurden nanoporöse Chromnitridaggregat mithilfe einer Weichtemplat-Synthese und durch des Mechanismus der verdampfungsinduzierten Selbstassemblierung der Kristallite von Dr. V. Rein (AOC - AG Prof. C. Feldmann) hergestellt. Die Bildanalysen des Gefüges zeigen ein sehr homogenes, feinkörniges Gefüge aus etwa 2,2 nm kleinen Kristalliten, die eine poröse Substruktur aufbauen. Diese Kristallitgröße ist dabei signifikant kleiner als Kristallitdurchmesser, die in bisher publizierten Arbeiten gezeigt wurden [166, 167]. Die Kristallitabstandsverteilung in Abbildung 6.3(c) auf Seite 86 zeigt zudem ein Überwiegen von Abständen an der Grenze der Mikro- und Mesoporen, zwischen 1,5 – 2,5 nm, was auch in Gassorptionsanalysen der BET-Oberfläche und des Mikroporenvolumens, nicht jedoch in der Porenweitenverteilung Abbildung 6.9, gesehen werden kann.

Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung mit EDXS zeigt eine stickstoffdefizitäre Stöchiometrie von $\text{CrN}_{0,9}$, welche durch EELS Analysen der N – K ELNES bestätigt wird. Zudem zeigen beide Analysemethoden, EDXS und EELS, dass die Probe Paragenesen von Chromoxid enthält. Dabei ist es naheliegend, dass nur geringe Mengen an Chromoxidverunreinigungen in der Probe enthalten sind, da keine Oxidphase mit SAED- und HRTEM Untersuchungen nachgewiesen wurden. Ein Vorbehalt hierbei wäre ein Vorliegen amorpher Chromoxide, die nicht mit Kristallstrukturanalysen identifiziert werden können. Hiergegen spricht jedoch eine erkennbare Feinstruktur der O – K Kante in Abbildung 6.7. Weitere potentielle Verunreinigungen durch Chromkarbide können trotz hoher C Konzentrationen in EDXS aufgrund der C – K Kante in EELS (Abbildung 6.7) ausgeschlossen werden. Die in EDXS ermittelte $\text{CrN}_{0,9}$ Zusammensetzung ist im Einklang mit der in SAED- und HRTEM-Untersuchungen identifizierten kubischen $Fm\bar{3}m$ Kristallstruktur. Erwähnenswert ist das Fehlen der hexagonalen β -Phase, da Mischphasen aus kubischem und hexagonalem Chromnitrid mit konventionellen Herstellungen sehr häufig sind. Eine Herstellung eines monophasigen Nitridmaterials, wie hier gezeigt, wird hingegen als sehr schwierig angesehen [167, 285].

6.5. Schlussfolgerung

Einige hervorstechende Schlussfolgerungen und Highlights der Analyse

- Hoher Grad an Homogenität hinsichtlich der Nitridphasenzusammensetzung und Kristallitgröße.

- ⇒ Material besteht aus $Fm\bar{3}m$ CrN.
- ⇒ Kristallitdurchmesser schwankt zwischen 1,1 und 3,7 nm.
 - ⇒ Kleinere Kristallitdurchmesser als in publizierten Arbeiten wurden erzielt.
- Analysen der chemischen Zusammensetzung mit EDXS und EELS geben Hinweise auf Chromoxid-Fremdphasen.

7. Nanoporöse Molybdännitrid Aggregate

Zielsetzung und Fokus dieses Kapitels

- Analyse des Gefüges, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung.
- Fokus auf potentielle Überstrukturen aufgrund des großen Einflusses auf Katalyse und Supraleitung.
- Vergleich der Phasenzusammensetzung mit publizierten Arbeiten hinsichtlich des Einflusses des Edukts und der Reaktionstemperatur.

7.1. Stand der Literatur

Molybdännitride gehören zur Gruppe der Übergangsmetallnitride. Wie alle Nitride dieser Stoffgruppe kann es als Einlagerungsmischkristall eingeordnet werden [298]. Mo stellt dabei das Strukturgerüst, dessen Lücken mit N besetzt werden können. Die Besetzung ist in der Regel zufällig und partiell, was zu interessanten und variierenden Materialeigenschaften führen kann. Besonders in dem Bereich der Katalyse finden Molybdännitride Anwendung. Hierbei zeigen sie mit Edelmetallen vergleichbar hohe katalytische Aktivitäten, was auf die Position von N auf Zwischengitterplätzen und der daraus resultierenden Modifikation der Zustandsdichte am Fermi Niveau zurückzuführen ist [43]. Mit dieser hohen katalytischen Aktivität besteht für MoN_x das Potential, das teure und seltene Platin als Katalysator in mehreren Anwendungen zu ersetzen [299]. Dies ist vor allem für den Einsatz in Wasserstoffbrennstoffzellen wichtig, da hier der Einsatz von Edelmetallen ein Hindernis darstellt. In Wasserstoffbrennstoffzellen, die aus einer Polymer-Elektrolyt Membran bestehen, könnte MoN_x bei der Sauerstoffreduktionsreaktion als kostengünstiger und effizienter Kathodenkatalysator verwendet werden [51]. Diese Sauerstoffreduktion wird durch die Abgabe von Elektronen an der Oberfläche von MoN und Mo_2N aktiviert und wird durch die besonderen Eigenschaften der Metall-Stickstoff Bindung ermöglicht. Bei diesem Prozess ist die Koordinationsumgebung und Besetzung von N in den Lücken entscheidend. Neben der Anwendung in Wasserstoffbrennstoffzellen zeigt MoN_x Platin-ähnliche katalytische Aktivitäten bei der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, in der Hydrogenolyse und bei Isomerisierungsreaktionen [300]. Hierbei ist eine Hydrogenolyse eine Spaltung einer Einfachbindung, wohingegen eine Isomerisierung zu einer Veränderung der Atomanordnung eines Moleküls führt. Hier variiert ebenfalls die katalytische Aktivität mit der Koordination und somit der daraus resultierenden Kristallstruktur. In Abbildung 7.1 ist das Mo – N Phasendiagramm nach [301] entlang der Stickstoffkonzentration als Atomprozent über die Temperatur in °C dargestellt. Im Mo – N Phasendiagramm gibt es $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ mit kubischer NaCl Struktur, $\delta\text{-MoN}$ mit hexagonaler Struktur, tetragonal

zentriert β - Mo_2N Phase sowie α -Mo. Metallisches α -Mo ist in Abbildung 7.1 paragenetisch mit der γ - und β -, sowie mit Schmelze vorhanden. Die hexagonale δ -MoN Phase besitzt zwei Raumgruppen: δ_1 -MoN mit WC Struktur ($P\bar{6}m2$) bestehend aus einer trigonalprismatischen Schicht aus MoN_6 und δ_3 -MoN mit NiAs Struktur ($P6_3/mmc$) bestehend aus einer Stapelfolge von MoN_6 Oktaedern [302, 303]. Diese zwei Subtypen können meist selten unterschieden werden, da sie nur in der Position der N Atome verschieden sind, was mit XRD kaum detektiert werden kann. Theoretische Arbeiten zeigen jedoch, dass die δ_3 -MoN die stabilere Phase ist [298] und dass beide hexagonalen Phasen stabiler als die kubische Phase sind.

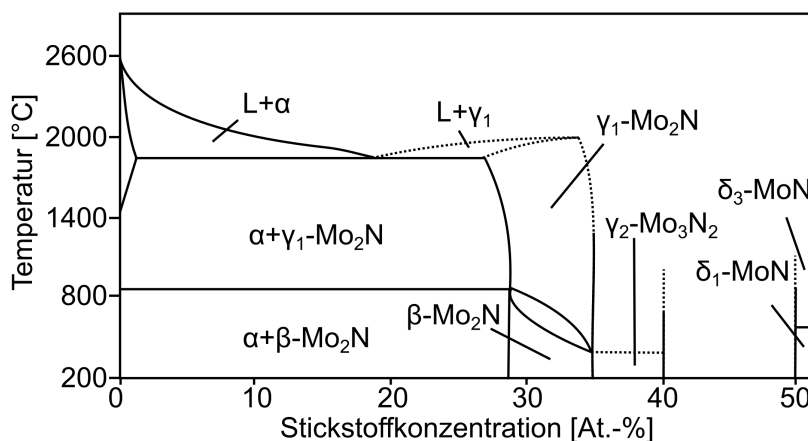


Abbildung 7.1.: Phasendiagramm Mo – N nach [304, 305].

Dabei ist die katalytische Aktivität nicht nur abhängig von der Kristallstruktur, sondern wird auch stark von der Mikrostruktur beeinflusst. Eine weitere interessante Eigenschaft ist die Supraleitung, die alle MoN_x Phasen demonstrieren. Die hexagonale δ -Phase und kubische γ -Phase besitzen supraleitende Eigenschaften beim Unterschreiten einer Übergangstemperatur von jeweils 12 K und 5 K [306, 307]. Eine geordnete N Besetzung bei dieser Kristallstruktur würde nach theoretischen Arbeiten zu einer Erhöhung der Übergangstemperatur auf 29 K führen [302, 308]. Wie die meisten Übergangsmetallnitride erhält MoN_x ebenfalls große Aufmerksamkeit für seine guten Materialeigenschaften. Alle MoN_x Phasen besitzen einen niedrigen elektrischen Widerstand, hohe thermische Stabilität sowie sehr gute Korrosions- und Verschleißbeständigkeit, weshalb sie in verschiedenen technischen Anwendungen von Beschichtungen für Werkzeuge bis zur Mikroelektronik zum Einsatz kommen [309, 310]. In der Mikroelektronik befassen sich viele Arbeiten in der Applikation des Materials als Diffusionsbarriere zwischen Cu und n-dotiertem Si besonders wegen der Beständigkeit bei der Hochtemperaturprozessierung der Bauteile [311]. Hinsichtlich weiterer technischer Applikationen als Beschichtungsmaterial wird es vor allem wegen seiner Härte von 22 – 34 GPa [43, 312] und 2000 HV (Load 10 g) verwendet. Solche MoN_x Beschichtungen, wie sie im technischen Gebrauch zum Einsatz kommen, werden mit verschiedenen Sputtertechniken wie zum Beispiel Magnetron-Sputtern hergestellt [311, 313–315]. Während einer solchen Herstellung wird eine Abfolge von Phasen mit steigender Nitridierung von $\text{Mo} \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{N} \rightarrow \gamma\text{-Mo}_2\text{N} \rightarrow \delta\text{-MoN}$ häufig beobachtet [312]. Für

Anwendungen in der Katalyse werden Molybdännitride mit hohen Oberflächen benötigt. Synthesen solcher nanoskaliger MoN_x Phasen basieren häufig auf karbothermischer und metallothermischer Reduktion, sowie Ammonolyse von Molybdänoxid [316–318]. Diese konventionellen Methoden produzieren jedoch Molybdännitride mit großen Korngrößen und kleinen Oberflächen bedingt durch die niedrige Reaktionskinetik [316, 317]. Roy et al. [316] umgehen dieses Problem mithilfe eines *in situ* paragenetischen Opfertemplats, um den Kontakt zwischen den Korngrenzen zu unterdrücken. Die hierbei maximal erzielte BET-Oberfläche beträgt $116 \text{ m}^2/\text{g}$ mit Kristallitgrößen zwischen $7,8 - 12,8 \text{ nm}$. In HRTEM Bildern dieser Publikation ist jedoch eine starke Aggregation der Kristallite sichtbar. Volpe und Boudart erzielten stabile Mo_2N Pulver bestehend aus $3 - 4 \text{ nm}$ Kristalliten mit einer sehr großen Oberfläche von $220 \text{ m}^2/\text{g}$ durch eine temperaturkontrollierte Reaktion zwischen MoO_3 und NH_3 zu Mo_2N . Sie variierten dabei die Geschwindigkeit der Temperaturänderung stufenweise. Bei solchen temperaturkontrollierten Ammonolyse-Reaktionen wird das Gefüge durch eine pseudomorphe Transformation des Präkursors zum Nitrid erzielt [319]. Dies ermöglicht zum Beispiel die Herstellung von zwiebelartigen δ - MoN Phasen [313], Nanorods aus γ - Mo_2N [320] oder Plättchen von δ - MoN . Des Weiteren wurde gezeigt, dass diese Ammonolyse-Reaktion je nach Präkursor zu unterschiedlichen MoN_x Phasen führt. Während ein MoO_3 Präkursor zur Bildung von γ - Mo_2N führt, erzielten Ganin et al. [168] mit MoCl_5 und MoS_2 Präkursoren die hexagonale δ - MoN Phasen sowie Mo_5N_6 [168]. Hierbei wurde gezeigt, dass beide hexagonalen Phasen δ_1 mit $P\bar{6}m2$ (WC-Typ) und δ_3 mit $P6_3/mmc$ (NiAs-Typ) durch die Wahl des Temperaturbereichs mit $500 - 600^\circ\text{C}$ für δ_1 und 730°C für δ_3 hergestellt werden können.

7.2. Synthese

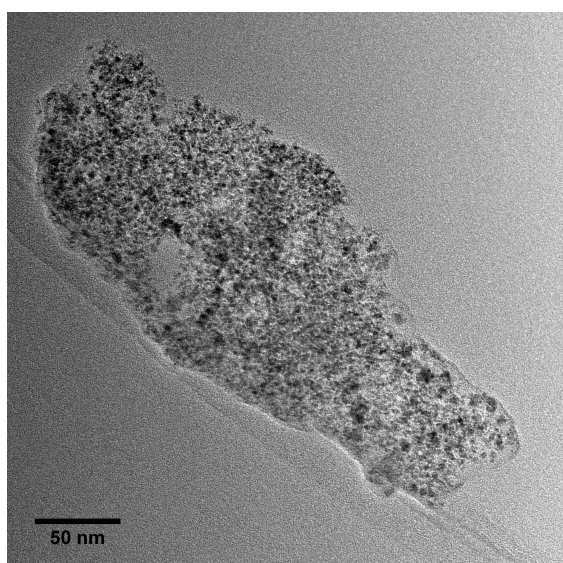
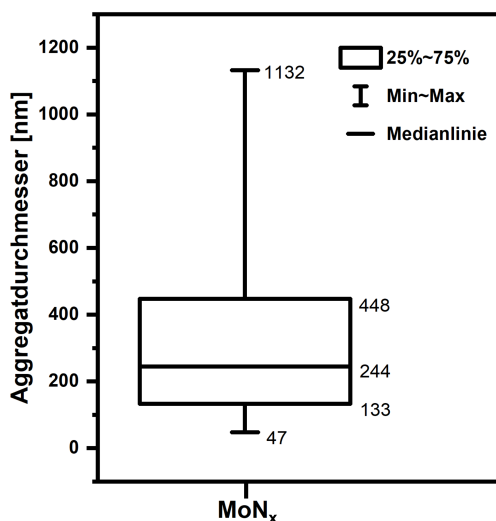
Die Synthese wurde von Dr. V. Rein in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Feldmann (Institut für Anorganische Chemie, KIT) durchgeführt.

Zur Herstellung nanoporöser Molybdännitrid MoN_x Aggregate werden einer Suspension aus $139,2 \text{ mg}$ Lithiumdimethylamid ($2,7 \text{ mmol}$), $245,6 \text{ mg}$ Lithiumoctylamid ($1,8 \text{ mmol}$) und 10 mL absolutem Pentan, $248,6 \text{ mg}$ Molybdänchlorid MoCl_5 ($0,9 \text{ mmol}$) hinzugefügt. Diese Reaktionsmischung wird für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, während sich ein weißer Niederschlag bildet. Dieser wird nach der Reaktionszeit abfiltriert und bei 600°C für 10 h getempert. Danach wird der schwarze Feststoff mit Methanol gewaschen.

7.3. Experimentelle Ergebnisse

7.3.1. Gefüge

Die untersuchten MoN_x Aggregate besitzen eine große Verteilung an Durchmessern von sehr kleinen Aggregaten mit 47 nm bis zu sehr großen Aggregaten mit 1132 nm mit einem Median von 244 nm (siehe Abbildung 7.2(b)). Zusätzlich besitzen die Aggregate keine charakteristische Morphologie, sondern zeigen große Variabilität von zerfranst und suturiert bis rundlich und rechteckig. Abbildung 7.2(a) stellt eine typische TEM Aufnahme eines MoN_x Aggregats dar. Es hat eine längliche, rechteckige Form mit rundlichen Wölbungen.

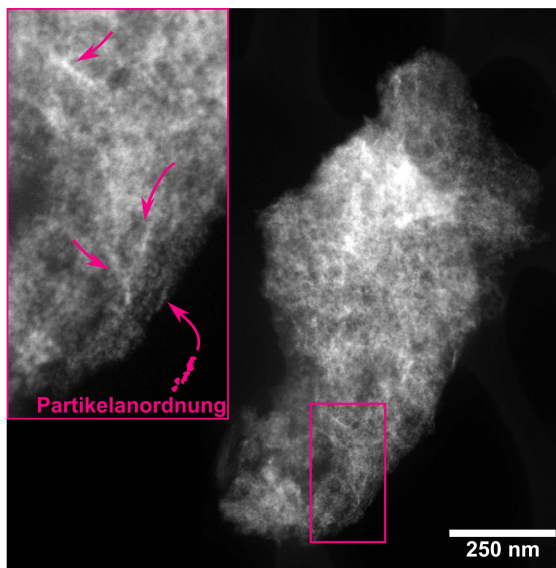
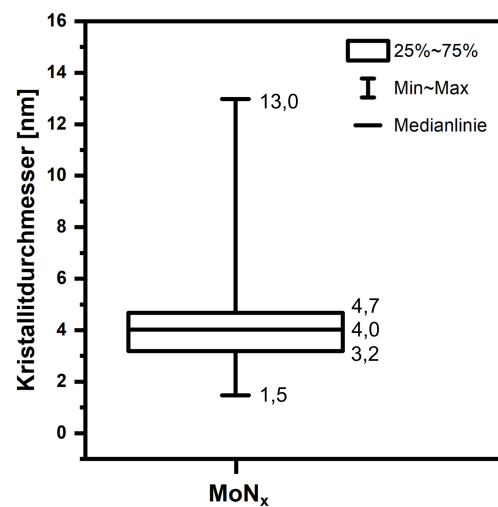

(a) TEM: MoN_x Aggregat


(b) Box-Plot Aggregatdurchmesser

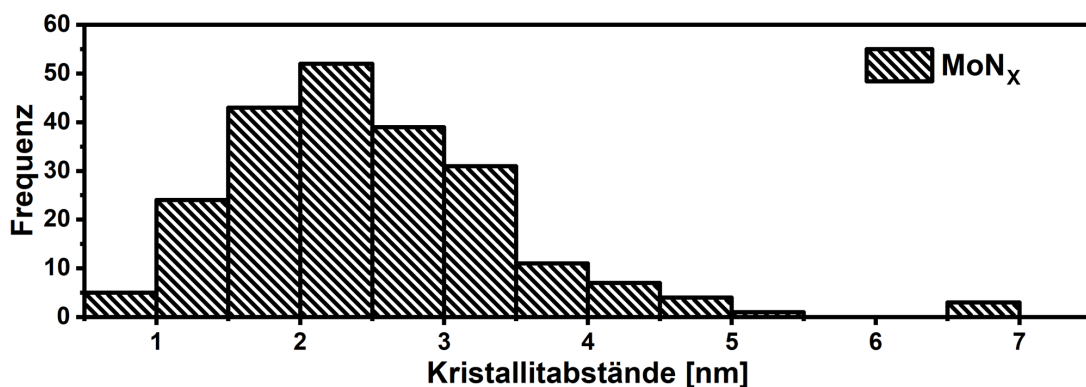
Abbildung 7.2.: (a) TEM Übersichtsaufnahme eines MoN_x Aggregats. (b) Verteilung der Aggregatdurchmesser dargestellt als Box-Plot.

Die Aggregatgrenzen sind über weite Strecken diskrete und mit einer wenig geschwungenen Form. Am rechten unteren Ende des Aggregats scheint das feinkörnige Aggregat in einer amorphen Matrix eingebettet zu sein. Hingegen erscheint die Aggregatgrenze eher feinkörnig und zerfranst an der oberen Kante. Solche unregelmäßigen Aggregatgrenzen sind oft in TEM Aufnahmen von Aggregaten erkennbar sofern diese nicht von amorphem Material umsäumt sind. Das Gefüge der Aggregate ist eher inhomogen bezüglich der Kristallitverteilung was anhand der Kontrastverteilung in Abbildung 7.2(a) erkennbar ist. Es gibt lokalisierte dichtere Stellen sowie porösere Stellen von etwa 8 bis 20 nm Größe. Dieses inhomogene Gefüge ist ebenfalls in der Kontrastverteilung in HAADF-STEM Abbildungen erkennbar. In Abbildung 7.3(a) ist ein 1800 nm großes Aggregat bestehend aus kleinen Kristalliten zu sehen. Die Kristallite sind überall homogen verteilt. Im oberen Teil des Aggregats ist der Kontrast deutlich heller einhergehend mit einem scheinbar dichteren Gefüge als im unteren Teil des Aggregats. Zudem erkennt man an manchen Stellen eine nadel- oder plättchenförmige Ordnung der Kristallite über Längen von 50 bis 200 nm markiert mit rosa Pfeilen in Abbildung 7.3(a). Zusätzlich weisen die Aggregate oft lokal rundliche Bereiche mit einer niedrigen Dichte an Kristalliten auf. Beispielsweise befinden sich in Abbildung 7.3(a) in der unteren Hälfte des Aggregats zwei große ovalförmige 200 nm lange Bereiche. In der TEM Abbildung in Abbildung 7.2(a) ist ebenfalls eine ovalförmige Pore erkennbar. Dieses hiatiale Gefüge basiert primär auf der unterschiedlichen Packungsdichte der Kristallite. Die Kristallite untereinander sehen sich insgesamt sehr ähnlich. Sie haben einen isometrischen Habitus mit einer polyedrischen bis runden Form mit einer geringen Streuung an Kristallitdurchmessern von 3,2 nm bis 4,7 nm mit einem Median von 4,0 nm, was in der Verteilung in Abbildung 7.3(b) dargestellt ist. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen großen Poren, bauen die Kristallite eine weitere poröse Substruktur

auf. In Abbildung 7.3(a) sieht man, dass die unterschiedlich geordneten Kristallite einen Abstand zu benachbarten Kristalliten besitzen. Aus solchen HAADF-STEM Abbildungen wurden Kristallitabstände ausgemessen und in Abbildung 7.3(c) als Histogramm über den Kristallitabstand dargestellt. Es wurden Kristallitabstände zwischen 0,8 und 7 nm gemessen, wobei innerhalb dieses Größenbereichs Abstände zwischen 1,0 und 3,5 nm sehr häufig zu beobachten sind. Danach nimmt die Frequenz der Messwerte stetig ab. Somit befinden sich die meisten Kristallitdurchmesser im Größenbereich der Mikroporen und der sehr kleinen Mesoporen.

(a) STEM-HAADF: MoN_x Aggregat

(b) Box-Plot: Kristallitdurchmesser



(c) Verteilung der Kristallitabstände

Abbildung 7.3.: (a) HAADF-STEM Abbildung eines MoN_x Aggregats mit einer Vergrößerung der Substruktur im rosa Kasten. Rosa Pfeile markieren plättchenförmige Ordnung der Kristallite. (b) Verteilung der Kristallitdurchmesser dargestellt als Box-Plot Diagramm. (c) Verteilung der aus HAADF-STEM-Abbildungen ausgemessenen Kristallitabstände dargestellt als Histogramm.

7.3.2. Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der Aggregate wurde mit SAED und durch FT-Analysen auf Basis von HRTEM Abbildungen untersucht. In Abbildung 7.4(a) ist ein SAED-Bild eines 780 nm großen Aggregats gezeigt. Die Intensitäten wurden azimuthal integriert und als Radialprofil über den reziproken Abstand in Abbildung 7.4(b) dargestellt. Man sieht eine polykristalline Struktur in (a) anhand mehrerer, unterschiedlich breiter und scharfer Debye-Ringe mit einzelnen hervorstehenden Reflexen auf den Ringen. Es existieren hier drei ausgeprägte Debye-Ringe bei 4,1, 4,8 und 6,7 nm⁻¹ welche jeweils in (b) mit dem (111), (002) und (022) Reflex der kubischen γ_1 -Mo₂N Kristallstruktur von Cao et al. [51] (ICSD 251625) mit Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit Gitterparameter $a = 4,192\text{\AA}$ indiziert werden können. Die schwächeren Debye-Ringe bei höheren Raumfrequenzen können ebenfalls mit dieser Kristallstruktur indiziert werden. Mit dieser kubischen $Fm\bar{3}m$ Kristallstruktur, die in variablen Stöchiometrien γ_1 -Mo₂N_{1±x} stabil ist, konnten alle SAED Aufnahmen von verschiedenen Aggregaten indiziert werden. Hierbei kann eine Verwechslung mit Karbiden ausgeschlossen werden, da diese nahezu keine kubischen Phasen bilden [321, 322]. Nur als Hochdruckphase (17 GPa) ist eine einzige kubische Struktur bekannt [323].

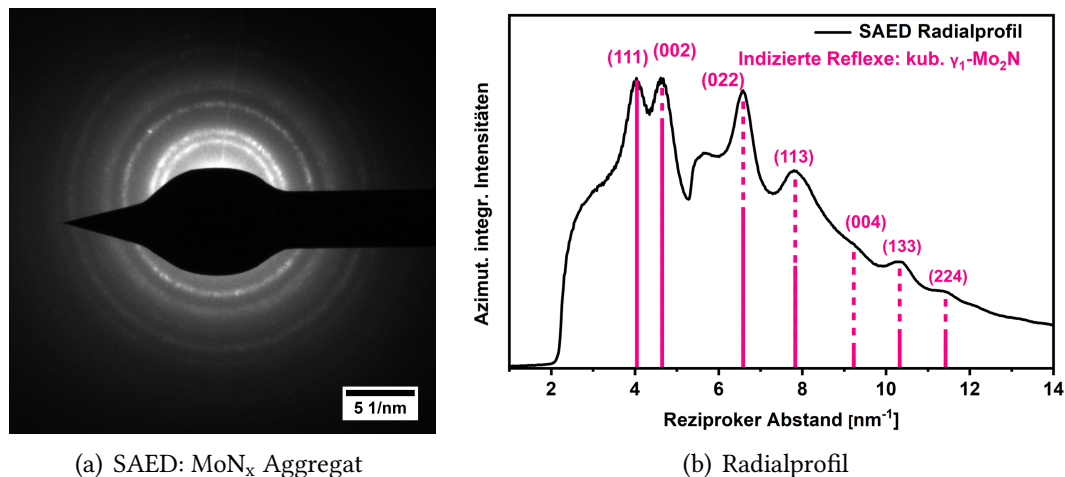


Abbildung 7.4.: (a) SAED Aufnahme mit 285 mm KL eines MoN_x Aggregats. Die Intensitäten der Debye-Ringe wurde in (b) für ein Radialprofil als azimuthal integriert.

Mit der aus SAED Untersuchungen (Abbildung 7.4) identifizierten γ_1 -Mo₂N Kristallstruktur, können auch FT-Bilder der HRTEM Aufnahmen einzelner Kristallite, wie zum Beispiel in Abbildung 7.5(a), indiziert werden. Neben dieser γ_1 -Mo₂N Phase, wurden weitere Molybdänitrid Phasen identifiziert. In Abbildung 7.5(b) dargestellt ist ein γ_2 -Mo₃N₂ Kristallit, der mit der $Pm\bar{3}m$ Kristallstruktur mit Gitterparameter $a = 4,165\text{\AA}$ [303] in der [111] Zonenachse indiziert werden kann. Diese Struktur ist den γ_1 -MoN_x Phasen sehr ähnlich und unterscheidet sich von diesen durch eine Ordnung von Vakanzen, welche zu den Überstrukturreflexen, sichtbar im FT-Bild in Abbildung 7.5(c), führt. Die Blochwellensimulation des Kristallits gezeigt in Abbildung 7.5(c) mit Simulationsparametern

und Defokus-Dicken Tableau im Anhang Kapitel B.5.4 in Abbildung B.17, bestätigt diese Phasenzuordnung. Zusätzlich zu diesen kubischen Phasen ist die hexagonale δ_1 -MoN Phase [324] mit Raumgruppe $P\bar{6}m2$ mit Gitterparameter $a_{1,2} = 2,861$ und $c = 2,843$ in den Proben in geringen Mengen enthalten. In Abbildung 7.5 ist ein 4 nm großer hexagonaler Kristallit welcher mit δ -MoN von Bull et al. [325] mit Millersche Indizes für [110] indiziert wurde. Die Koexistenz von δ und $\gamma_{1,2}$ Phasen ist im entsprechenden Phasediagramm in Abbildung 7.1 nicht zu sehen. Dies ist eventuell bedingt durch die Diskrepanz von physikalischen Eigenschaften zwischen Volumen- und Nanomaterial [10, 241, 242]. Nach wiederholten Messungen der gleichen Probe können auch sekundäre Oxidphasen anhand von Kristallitindizierungen mit MoO_3 mit Kihlborg et al. [326] (ICSD 35076) identifiziert werden (siehe Anhang Abbildung B.14).

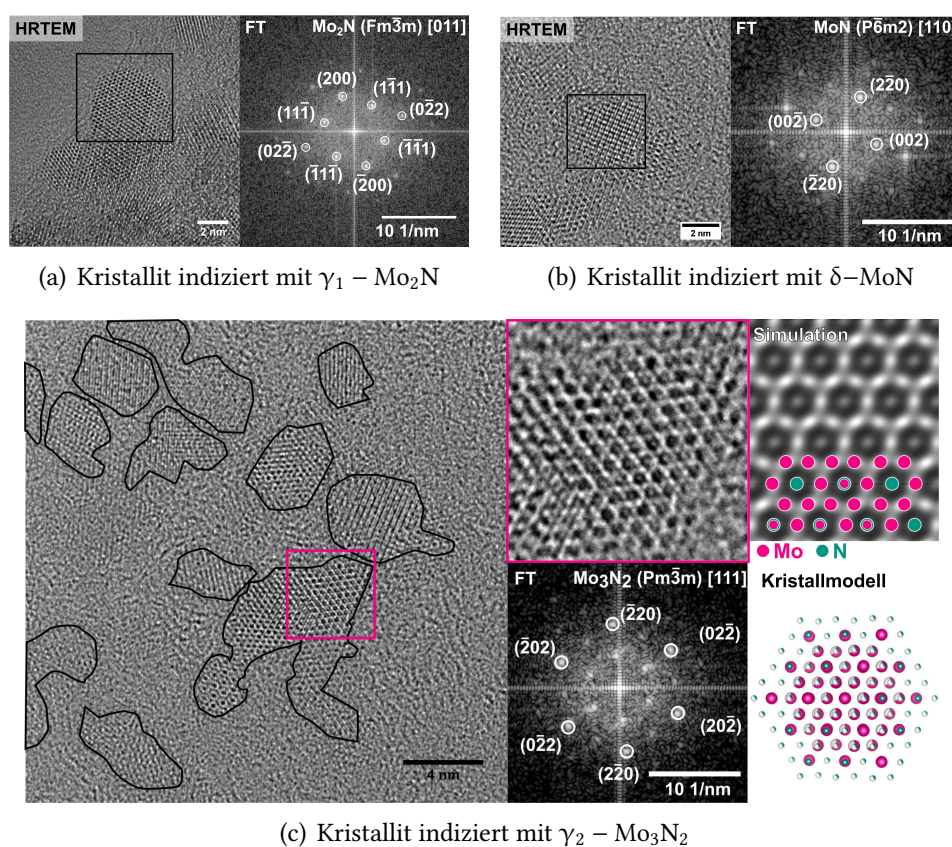


Abbildung 7.5.: HRTEM Abbildungen mit indizierten Fourier Transformationen mit (a) $\gamma_1 - \text{Mo}_2\text{N}$, (b) $\delta - \text{MoN}$ und (c) $\gamma_2 - \text{Mo}_3\text{N}_2$.

7.3.3. Chemische Zusammensetzung - EDXS

Die chemische Zusammensetzung der MoN_x Aggregate wurde mit EDXS analysiert. In Abbildung 7.6 ist eine HAADF-STEM Abbildung eines repräsentativen Aggregats mit den dazugehörigen Elementverteilungsbildern von Mo in Rot, N in Grün und O in Blau dargestellt. In der HAADF-STEM Abbildung sind mit Nummern jene Stellen markiert, welche

quantitativ ausgewertet wurden. Die Ergebnisse der EDXS-Quantifizierung sind in Tabelle 7.1 gezeigt. Im HAADF-STEM Bild in Abbildung 7.6 ist ein etwa 400 nm großes Aggregat gezeigt. Nach außen zum Rand des Aggregats ist eine Abschwächung des HAADF-STEM Kontrasts erkennbar. Diese Kontrastverteilung ist ebenfalls in den Elementverteilungsbildern von Mo, N und O zu sehen.

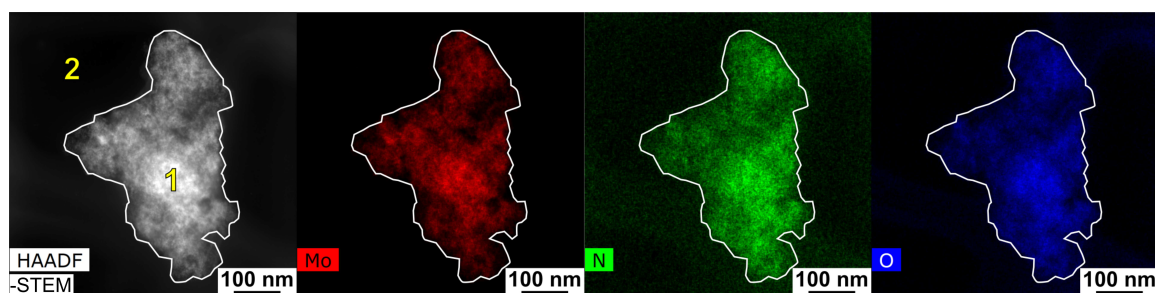


Abbildung 7.6.: Verteilung von O in blau, N in grün und Mo in rot mit entsprechender HAADF-STEM Abbildung eines repräsentativen Aggregats. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Der helle, mittlere Bereich ist ebenfalls intensiver in den jeweiligen Verteilungsbildern gefärbt. Demnach sind die Veränderung der Intensität in der HAADF-STEM Abbildung und in den Elementverteilungen auf Dickenänderungen des Aggregats zurückzuführen. Eine Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung wurde in Punkt 1 in der Mitte des Aggregats durchgeführt. Hieraus ergibt sich eine Nitrid-Stöchiometrie von Mo_3N_2 beziehungsweise $\text{MoN}_{0,67}$. Vergleichbare Konzentrationen von 3 at – % O und 2 at – % O sind sowohl im Aggregat als auch im Untergrund enthalten und können auf synthesebedingte Verunreinigung durch Glasgefäße bedingt durch die Präsenz von Si, sowie sauerstoffhaltige Adsorbate auf dem Trägerfilm zurückgeführt werden. Solche sekundären Sauerstoffverunreinigungen können auch durch wiederholten Transfer der Probe bedingt sein. Die hohen Konzentrationen von C stammen von dem Kohlenstoff-Trägerfilm und Lösungsmittelrückständen. Auch Cu ist in EDXS Messungen nachweisbar, da das TEM-Netzchen aus einem Cu-Grid besteht.

Tabelle 7.1.: Quantitative Auswertung der MoN_x Elementverteilungsbilder (s. Abbildung 7.6). Cl und Cu Quantifizierungen sind im Anhang in Tabelle B.6 gezeigt.

EDX-Map	Messstelle	Elemente in at%					
	Messpunkt	C	N	O	Si	Mo	
Abbildung 7.6(c)	1	91	2	3	0	3	
	2	97	0	2	1	-	

7.3.4. Gassorption

Gassorptionsmessungen von nanoporösen MoN_x Aggregaten die von [70] durchgeführt und publiziert wurden, sind in Abbildung 7.7 sowie die Adsorptions- und Desorptionsisotherme im Anhang in Abbildung B.16 auf Seite 229 dargestellt. In Abbildung 7.7 ist eine Porenweitenverteilung, die mit der BJH-Methode berechnet wurde, zu sehen. Der violette Bereich markiert die Mikroporen, während Rosa den Mesoporenbereich hervorhebt. Die Verteilung zeigt eine Dominanz von Poren zwischen 1,0 – 3,0 nm mit einem Maximum bei 1,59 nm bei einem Porenvolumen von $78,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ im Mikroporenbereich. Zu größeren Porenweiten im Mesoporenbereich sinkt das Porenvolumen zunächst auf $10,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei etwa 4,5 nm rasch ab. Oberhalb von 4,5 nm ist eine graduelle, geringe Abnahme des Porenvolumens von $10,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ zu $5,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ erkennbar.

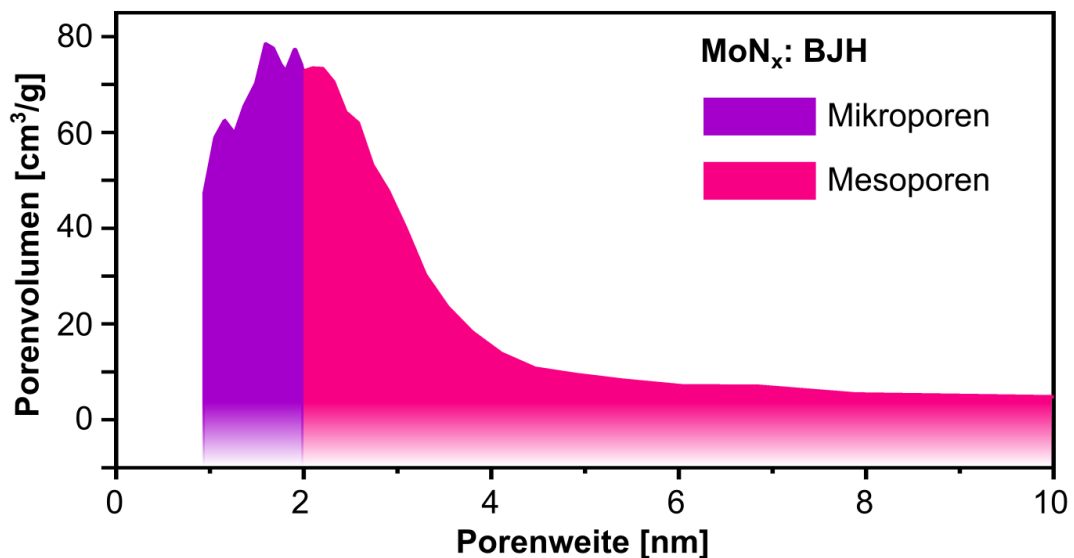


Abbildung 7.7.: Porenweitenverteilung von nanoporösen MoN_x Aggregaten ermittelt mit der BJH-Methode. Rosa markiert den Mesoporenbereich, während Violett den Mikroporenbereich hervorhebt.

Nach Abbildung 7.7 liegt eine mikro- bis mesoporöse Porenstruktur vor. Dies ist auch in der Isotherme im Anhang in Abbildung B.16 erkennbar. Sie zeigt einen gleichmäßigen Anstieg mit einer kleinen Schwankung bei $0,7 P/P_0$ und eine schmale Hysterese, welche größere Übereinstimmungen mit dem H3+H4 Typ aufweist [221, 297]. H3 Hysteresen sind indikativ für keilförmige Poren, während H4 Hysteresen auf rechteckige oder schlitzförmige Poren und auf Anteile an Mikroporen zurückzuführen sind [327, 328]. Beide Porenformen sind besonders bei Aggregaten aus plättchenförmigen Partikeln häufig anzutreffen [221, 328].

Diese Indikation der Hysteresenform auf plättchenförmige Partikel wird durch linienartige und schlierenförmige Partikel oder Partikelanordnung im HAADF-STEM Bild in Abbildung 7.3(a) auf Seite 99 bestätigt. Des Weiteren ist die mikro- bis mesoporöse Struktur auch in der Kristallitabstandsverteilung in Abbildung 7.3(c) auf Seite 99 zu sehen.

7.4. Diskussion

Nanoporöse Molybdänitridaggregate wurden mithilfe einer Weichtemplat-Synthese und durch den Mechanismus der verdampfungsinduzierten Selbstassemblierung der Kristallite aufgrund mehrerer möglicher Anwendungen im Bereich potentiell bedeutender Zukunftsinnovationen von Dr. V. Rein (AOC-AG Prof. C. Feldmann) hergestellt. Hierunter die Verwendung eines MoN_x Nanomaterials in Wasserstoff-Brennstoffzellen vor allem anzuführen ist [51, 52].

Die nanoporöse Molybdänitridaggregate besitzen nach elektronenmikroskopischen Analysen ein Gefüge aus etwa 4 nm kleinen Kristalliten, welche eine mikro-mesoporöse Substruktur aufbauen. Zudem sind nadel- oder plättchenförmige Partikelanordnungen in Abbildung 7.3(a) sichtbar. Diese Gefügestruktur ist in Übereinstimmung mit Gassorptionsanalysen die eine Mikro-Mesoporosität, sowie Indikationen der Präsenz plättchenförmiger Partikel bestätigt. Kristallstrukturanalysen mit SAED zeigen, dass die meisten Kristallite die kubische $\gamma_1\text{-Mo}_2\text{N}$ Struktur besitzen, welche eine Variabilität der Stöchiometrie erlaubt. Dies ist konsistent mit XRD Analysen von [70]. Zudem wurden Paragenesen von hexagonalem $\delta\text{-MoN}$, sowie einer kubischen Überstruktur Mo_3N_2 (γ_2 -Phase) mit HRTEM nachgewiesen. Diese Phasenzusammensetzung mit einer Dominanz der kubischen Phase wäre nach [168] eher nicht zu erwarten, da das verwendete MoCl_5 Edukt zur Bildung der hexagonalen Phase führen sollte. Ebenfalls unerwartet ist die Koexistenz von δ und $\gamma_{1,2}$ basierend auf dem Phasendiagramm.

Die angegebenen Stöchiometrien dieser Kristallstrukturen werden durch EDXS Quantifizierungen bestätigt, wo eine Stöchiometrie Mo_3N_2 beziehungsweise $\text{MoN}_{0,67}$ ermittelt wurde. CHN-Analysen von [70] ergaben ebenfalls eine $\text{MoN}_{0,67}$ Zusammensetzung. Die Zuordnung der hohen Kohlenstoffkonzentrationen zu Rückständen der Synthese, neben den kohlenstoffhaltigen Trägerfilm, wird durch den amorphen Saum bestätigt, der in Abbildung 7.2(a) sichtbar ist. Dagegen kann eine Zuordnung des Kohlenstoffs in EDXS-Messungen zu Karbiden weitgehend ausgeschlossen werden, da Molybdänkarbid nur als Hochdruckphase bei 17 GPa kubisch vorliegen kann [321–323].

7.5. Schlussfolgerungen

Einige hervorstechende Schlussfolgerungen und Highlights der Analyse

- Nanoporöse MoN_x Aggregate bestehen aus etwa 3,2 bis 4,7 nm großen Kristalliten mit einer Dominanz der kubischen γ_1 -Phase.
- δ_1 -Phase wurde nachgewiesen, was konsistent mit [168] und dem Phasendiagramm ist.
- Koexistenz von kubischen und hexagonalen Phasen mit einer Dominanz der kubischen Phasen, bei der Verwendung von MoCl_5 , obwohl [168] sagen, dass ein MoCl_5 Präkursor zur Bildung der hexagonalen Phase führt.
- Kubische γ_2 -Phase mit Überstruktur, die supraleitende Eigenschaften hat, wurde nachgewiesen.

8. Nanoporöse Wolframnitrid Aggregate und Nanoschichten aus Wolframnitrid

Zielsetzung und Fokus dieses Kapitels

- Analyse des Gefüges, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung.
- Einfluss der langkettigen Amine auf Habitus und Kristallstruktur zwischen nanoporösem Wolframnitrid und Wolframnitrid Nanoschichten.
- Analyse der Stapelung der Wolframnitrid Nanoschichten.

8.1. Stand der Literatur

Alle drei Nitride der sechsten Hauptgruppe der Übergangsmetalle wurden im Zuge dieser Arbeit untersucht. Wolframnitrid ist innerhalb der Gruppe das Element mit der höchsten Ordnungszahl und einer mittleren Elektronegativität von 1,4, verglichen mit Molybdän 1,3 und Chrom 1,6, was eine Elektronegativitätsdifferenz zwischen N mit 3,1 und W von 1,7 ergibt. Demnach befinden sich Bindungen zwischen W – N in entsprechenden Wolframnitriden am Übergang zwischen kovalent und ionisch. Wie die meisten Übergangsmetallnitride findet WN_x vor allem in technischen Bereichen bedingt durch seine hervorragenden Materialeigenschaften Anwendung. WN_x Phasen sind durch ihre hohe Härte mechanisch sehr beständig und zeigen gute Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischer Materialdegradation aufgrund von niedrigen Diffusionsraten in der Struktur [329–331]. Aufgrund dieser niedrigen Diffusion kommen sie, wie auch Molybdännitrid und Chromnitrid, als Diffusionsbarriere zwischen Kupfer und Si in der Mikroelektronik in Frage [332, 333]. Im Hinblick auf die fortschreitende Weiterentwicklung von Mikroelektronik zur Nanoelektronik sind Synthesen von homogenen nanoskaligen Dünnschichten von großem Interesse [334]. Hierbei ist die Homogenität hinsichtlich des Gefüges und der Phasenzusammensetzung, optimal ein monophasiges Material, notwendig, da Diffusionswege durch Dichte und Orientierung von Korngrenzen und Defekten stark beeinflusst werden [335]. Des Weiteren werden Wolframnitride als Katalysator eingesetzt, da sie durch die Zugabe von N Atomen in die Metallstruktur eine chemisch funktionalisierte Veredelung des Metalls erfahren und dadurch elektronische und katalytische Eigenschaften von Edelmetallen annehmen [336, 337]. Wie auch im Feld der Mikro- und Nanoelektronik werden für katalytische Applikationen nanoskalige Wolframnitride mit großen Oberflächen gebraucht. Die Herstellung solcher Nanomaterialien wird jedoch durch die hohen Temperaturen in konventionellen Synthesen erschwert, weswegen die meisten Studien und Anwendungen von WN_x auf Volumenmaterial beschränken. Im W – N System gibt es zwei Hauptphasen: die kubische

β -WN Phase mit Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und Gitterparameter $a = 4,13 \text{ \AA}$, sowie die hexagonale Struktur δ -WN, welche wiederum in unterschiedlichen Raumgruppen $P\bar{6}m2$ mit $a_{1,2} = 2,89 \text{ \AA}$, $c = 2,83 \text{ \AA}$ und $P6_3/mmc$ mit $a_{1,2} = 2,89 \text{ \AA}$, $c = 15,29 \text{ \AA}$ vorliegen kann [338, 339]. Reversible Reaktionen zwischen den Phasen wurden bisher nicht beobachtet. Die kubische β -Phase ist bei einer Stickstoffkonzentration zwischen etwa 30 – 50 at% stabil. Ab 50 at% ist nur die hexagonale δ -Phase stabil [338]. Zwischen 33 – 50 at% N können beide Phasen im Gleichgewicht vorliegen, was experimentell durch Schönberg [340] nachgewiesen wurde.

WN Nanoschichten wurden bereits über das Ätzen von MAX¹ Präkursoren in Lösung hergestellt [342]. Dieses Verfahren beruht auf einer Pseudomorphose der bereits als Schichtstapel vorliegenden Struktur des Präkursors. Andere Verfahren beruhen auf Salz-Templat Synthesen. Hierbei zeigen Yu et al. [343], dass W_2N_3 bei der Ammonolyse epitaktisch auf einer KCl (002) Oberfläche nach dem Prinzip der “domain matching epitaxy” wächst. Sie stellten hiermit eine hexagonale, stickstoffreiche W_2N_3 Phase her, ² die angeblich wenige Nanometer dünn ist und eine laterale Ausdehnung von bis zu mehreren Mikrometern aufweist. Dabei sind die Schichten meist übereinander gestapelt und die äußere Geometrie der einzelnen Schichten ist rautenförmig. Nachteilig bei dieser Synthese ist die Verwendung des sauerstoffhaltigen Precursors $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \times H_2O$, da Paragenesen mit Oxid-Phasen, beziehungsweise Oxidverunreinigungen, so kaum vermieden werden können. Dasselbe Hindernis trifft auch auf die Synthese von hexagonalen WN Nanosheets von Wand et al. [342] zu, wo WO_3 als Präkursor verwendet wurde. Unterstützt durch NaCl ließen sie dünne WN Kristalle auf einem SiO_2/Si Substrat mit chemischer Gasphasenabscheidung wachsen. Dadurch erzielten sie laterale Ausdehnungen von mehrere Mikrometer großen WN Schichten, die an der dünnsten Stelle mindestens 3 nm dünn sind. In der Mitte der Schichten befinden sich eine dreieckige Keimstelle mit signifikant höherer Dicke. Bei beiden Publikationen von WN Dünnschichten ist die Basalfläche die (001) Netzebene der hexagonalen Kristallstruktur.

8.2. Synthese

Die Synthese wurde von Dr. V. Rein in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Feldmann (Insitut für Anorganische Chemie, KIT) durchgeführt. Eine schematische Darstellung der Syntheseroute für nanoporöse Wolframnitridaggregate ist in Abbildung 8.1(a) gezeigt, während Abbildung 8.1(b) die Synthese von Wolframnitrid-Nanoschichten darstellt.

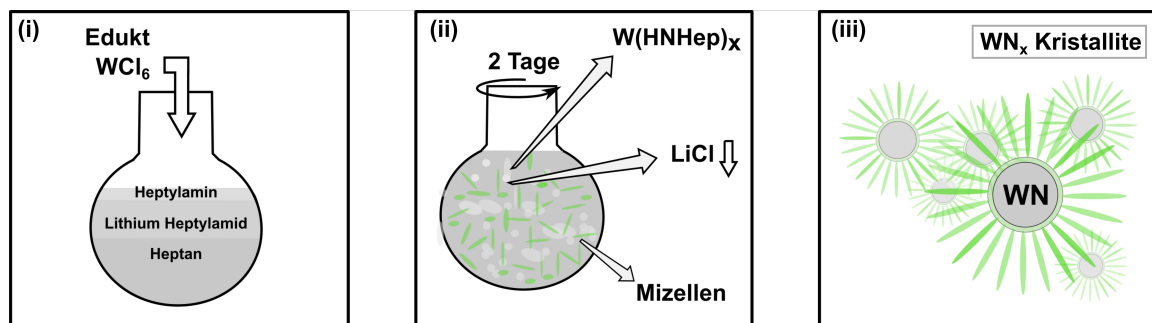
Aggregate aus nanokristallinem WN_x werden durch die Reaktion von Wolframchlorid (WCl_6) mit Lithiumheptylamid (Li-HNHep Amid) und darauffolgendem Tempern synthetisiert. Zuerst wird eine Li-HNHep Amid Suspension durch die Reaktion von Lithium in Heptylamin mit der späteren Zugabe von langkettigen und mittelkettigen Aminen hergestellt. Danach wird diese Li-HNHep Amid Suspension einer WCl_6 Heptan Suspension im Volumenverhältnis von etwa 1:1 hinzugegeben. Das Gemisch wird 10 Tage bei

¹MAX-Phasen haben eine $M_{n+1}AX_n$ Zusammensetzung mit M=Übergangsmetall, A=Element der Gruppe 11-16, X=C oder N und n zwischen 1 – 4 [341].

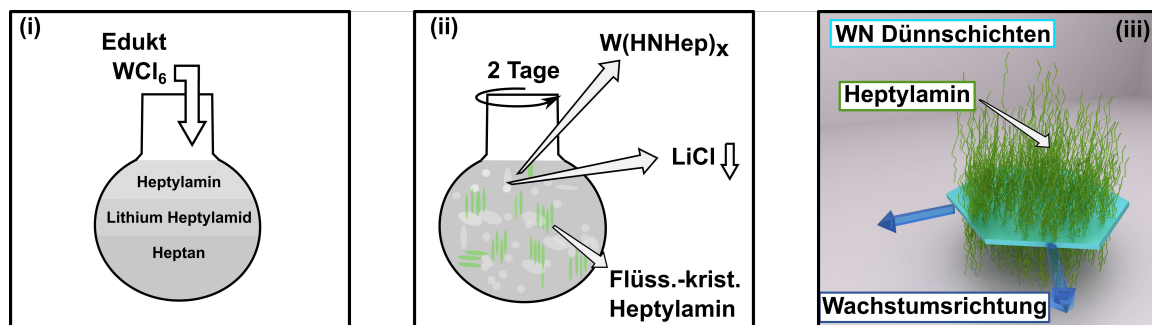
²WN und W_2N_3 haben sehr ähnliche hexagonale Kristallstrukturen. Das in [343] gezeigte HRTEM Bild kann auch mit der normalen β -WN Phase indiziert werden.

Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit bildet sich ein LiCl Feststoff der danach abgefiltert wird. In einem letzten Schritt wird die ölige restliche Emulsion in einem Korund-Tiegel in Ar Atmosphäre bei 800 °C über Nacht getempert. Nach dem Tempern erhält man WN_x als dunkelgraues bis schwarzes Pulver.

Diese Synthese wurde auch für WN Nanoschichten verwendet. Hierbei erzielt man eine Änderung der Struktur und Morphologie durch höhere Mengen an langkettigen Aminen. Die langkettigen Amine formen eine flüssig-kristalline Phase, welche die (001) Netzebene von WN passiviert und ein Kristallwachstum parallel zur basalen (001) Fläche der hexagonalen Kristallstruktur erzwingt. Schematisch ist dieser Vorgang in Abbildung 8.1(b) gezeigt.



(a) Synthese nanoporöser Wolframnitrid Aggregate



(b) Synthese von Wolframnitrid Nanoschichten

Abbildung 8.1.: (a): In (i) ist die Ausgangslösung sowie das WCl_6 Edukt dargestellt, welches nach zwei Tagen zu $W(HNHep)_x$ in (ii) reagiert. Die in (a)-(ii) entstandenen Mizellen werden zu WN_x in (iii) getempert. Für (b) bildet sich in (b)-(ii) Heptylamin zu einer flüssig-kristallinen Phase aus, welches ein 2D-Wachstum des resultierenden WN_x verursacht.

8.3. Experimentelle Ergebnisse von nanoporösen Wolframnitrid Aggregaten

Nanoporöse Wolframnitrid WN Aggregate wurden an einer Probe mit der Bezeichnung VFV 140 untersucht.

8.3.1. Gefüge

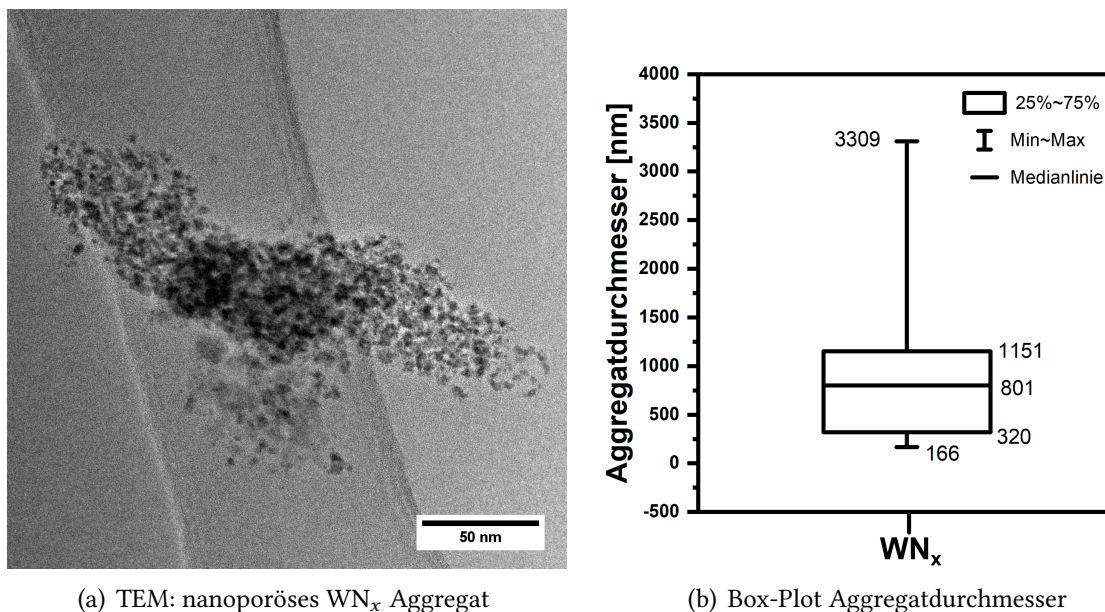
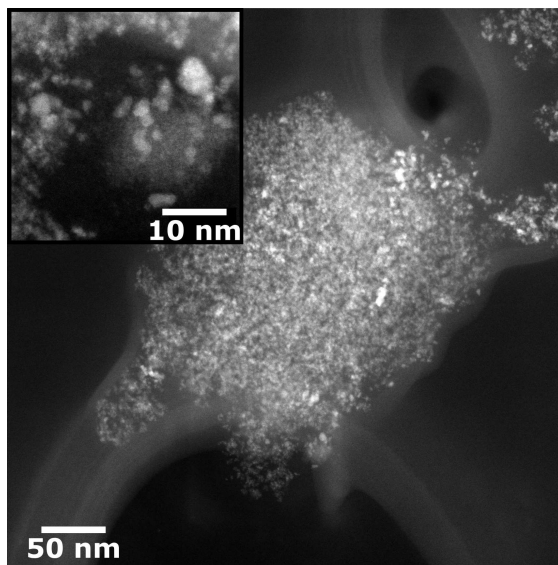


Abbildung 8.2.: (a) TEM Übersichtsabbildung eines nanoporösen WN_x Aggregats. (b) Verteilung der Aggregatdurchmesser dargestellt als Box-Plot.

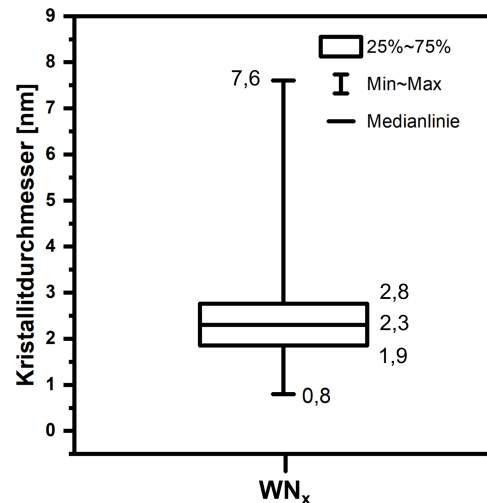
In Abbildung 8.2(a) ist eine TEM Übersichtsabbildung eines typischen WN Aggregats dargestellt. Es hat eine länglich wellenartige Form mit einer Länge und Breite von 250 nm und 50 nm. Diese Größe ist nach dem Verteilungsdiagramm in Abbildung 8.2 (b) häufig zu finden. Die Aggregate besitzen keine charakteristische äußere Geometrie, sondern liegen unförmig, häufig in Durchmessern von 320 bis 1151 nm, mit zerfransten oder auslaufenden Aggregatgrenzen vor. Das Gefüge der Aggregate erscheint in TEM Übersichtsabbildungen, wie in Abbildung 8.2(a) homogen feinkörnig mit einer meist gleichmäßigen Verteilung der Partikel. Vergleicht man in Abbildung 8.2(a) den mittleren Bereich mit dem Randbereich am linken und rechten Ende des Aggregats, so sieht man, dass es auch inhomogene Verteilungen der Gefügedichten bei den WN_x Aggregaten gibt. In diesem Aggregat scheint ein dichteres Gefüge in mittleren Bereichen des Aggregats sowie weniger dichte Gefügebereiche in der Nähe der Aggregatgrenzen vorhanden zu sein.

Das feinkörnige Gefüge ist ebenfalls in der HAADF-STEM Abbildung 8.3 erkennbar. Dort ist das WN_x Aggregat bestehend aus kleinen WN_x Nanopartikel gezeigt. Der hellere HAADF-STEM Kontrast von einzelnen Partikeln in Abbildung 8.3(a) ist bedingt durch die höhere Größe und Dicke dieser Partikel verglichen mit den dominierenden, kleineren Partikeln. Die Verteilung der Kristallitgrößen ist in Abbildung 8.3(b) dargestellt. Nach dieser Verteilungsgrafik ist eine sehr kleine Streuung hinsichtlich der Kristallitdurchmesser ersichtlich. So weisen die meisten Kristallite einen Durchmesser von 1,9 bis 2,9 nm auf. Die kleinsten und größten gemessenen Kristallite haben Durchmesser von 0,8 nm beziehungsweise 4,1 nm. Weiterhin ähneln sich die Kristallite untereinander hinsichtlich ihrer Form. Die mit HAADF-STEM und HRTEM untersuchten Kristallite, wie in Abbildung 8.5(a) gezeigt, haben alle eine ähnliche, rundlich ovale Form. Die Verteilung der

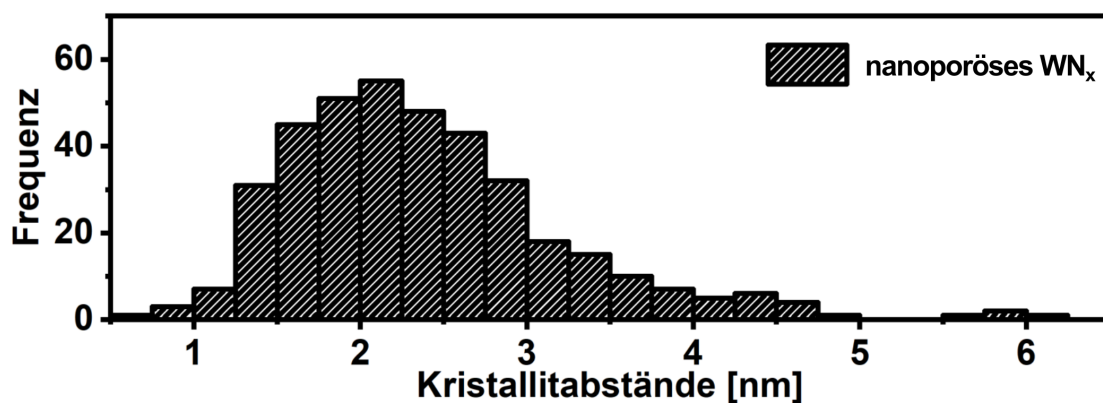
Kristallite, beziehungsweise der Abstand der Kristallite zu ihren nächsten Nachbarn, baut eine poröse Substruktur auf. Die Porenabstände wurden aus HAADF-STEM Abbildungen ausgemessen und sind als Histogramm in Abbildung 8.3(c) dargestellt. Man sieht, dass alle Kristallitabstände zwischen 0,5 nm und 6,5 nm groß sind und sich somit im Größenbereich der sowohl Mikro- als auch Mesoporen befinden. Dabei sind Werte zwischen 1,3 und 3,0 nm dominant und ihre Frequenz ist symmetrisch um die häufigsten Kristallitabstände von 2,0 bis 2,3 nm verteilt. Zu größeren Abständen nimmt die Häufigkeit ab. Vereinzelt wurden größere Abstände von 5,5 bis 6,3 nm gemessen.



(a) TEM: nanoporöses WN_x Aggregat



(b) Box-Plot Kristallitdurchmesser



(c) Kristallitabstände

Abbildung 8.3.: (a) HAADF-STEM Abbildung des nanoporösen WN_x Gefüges. (b) Verteilung der Kristallitdurchmesser dargestellt als Box-Plot. (c) Histogramm der gemessenen Kristallitabstände.

8.3.2. Kristallstruktur

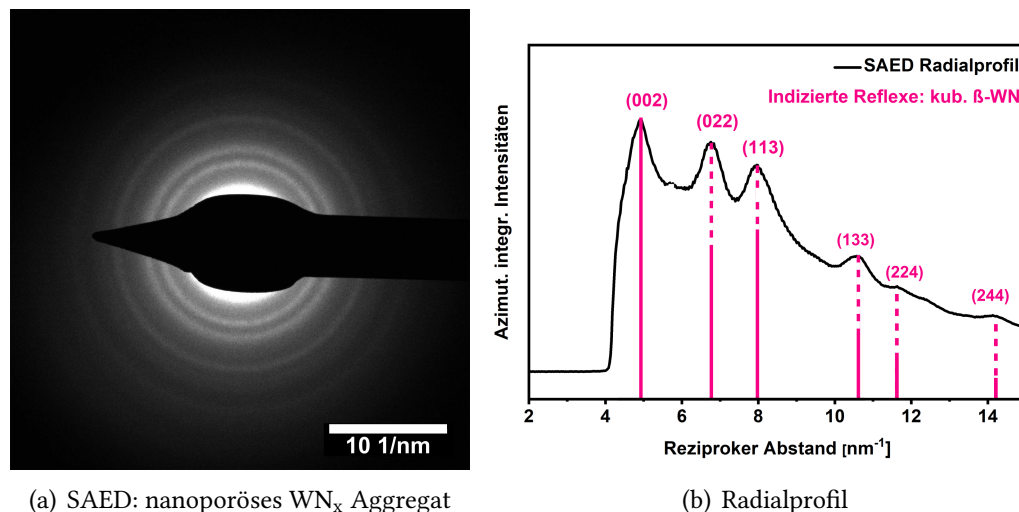


Abbildung 8.4.: (a) SAED Aufnahme mit 220 mm KL eines nanoporösen WN Aggregats. Die Intensitäten der Debye-Ringe wurden in (b) für ein Radialprofil azimuthal integriert.

Zur Untersuchung der Kristallstruktur der Aggregate wurden SAED Abbildungen über Aggregatbereiche aufgenommen. Wie für alle feinkörnig-kristallinen Gefüge, sind in allen gemessenen SAED-Bildern der WN_x Aggregate, wie in Abbildung 8.4(a), Debye-Ringe zu erkennen. Die Intensitäten des SAED-Bilds in Abbildung 8.4(a) ist azimuthal integriert und als Radialprofil über die Raumfrequenz in Abbildung 8.4(b) dargestellt. Es zeigt vier lokale Maxima im Radialprofil bei $4,93$, $6,77$, $7,95$ und $10,61 \text{ nm}^{-1}$. Diese können den (002), (022), (113) und (133) Reflexen der $Fm\bar{3}m$ β -WN Struktur [344] zugeordnet werden. Hierbei ist diese kubische Struktur eindeutig von der hexagonalen δ -WN unterscheidbar. Des Weiteren kann eine Verwechslung mit Wolframoxiden ausgeschlossen werden, da es keine Oxid-Isostrukturen gibt [345–347]. Die schwachen Peaks zu höheren Raumfrequenzen im Radialprofil können ebenfalls mit Reflexen dieser Kristallstruktur indiziert werden. Die Intensitäten der Reflexe in Abbildung 8.4(b) stimmen mit den zu erwartenden kinematischen Intensitäten dieser Struktur überein. Jedoch ist der Reflex mit der kinematischen maximalen Intensität I_{max} bei $4,19 \text{ nm}^{-1}$ nicht in Abbildung 8.4(b) zu sehen, da der Beamstopper diesen reziproken Abstand bereits überdeckt (siehe Abbildung 8.4(a)).

Die Kristallstruktur einzelner Kristallite wurde mit FT Auswertung von HRTEM Aufnahmen untersucht. In Abbildung 8.5(a) sind zwei Kristallite mit den jeweiligen FT-Bildern (b) und (c), abgebildet. Die Kristallite in Abbildung 8.5 können mit Millerschen Indizes für die [112] und die [011] Zonenachse der kubischen β -WN Kristallstruktur [344] indiziert werden. Diese kubische Kristallstruktur ist nach den Indizierungen der HRTEM Aufnahmen der Kristallite die dominante Phase, da nur ein untersuchter Kristallit eine hexagonale δ -WN Kristallstruktur besitzt.

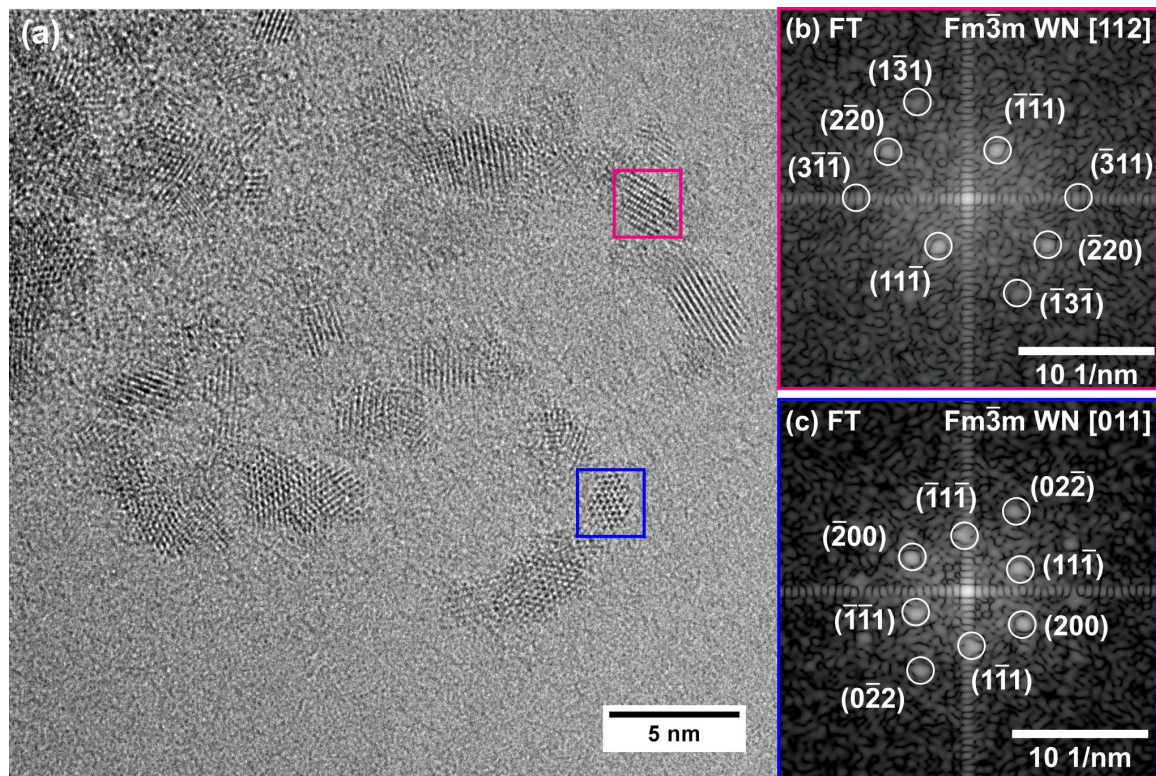


Abbildung 8.5.: HRTEM Aufnahme eines Randbereichs eines WN_x Aggregats mit zwei Kristalliten (blauer und schwarzer Kasten), welche mit der kubischen WN Kristallstruktur indiziert werden können.

8.3.3. Chemische Zusammensetzung - EDXS

Die chemische Zusammensetzung der WN_x Aggregate wurde mit EDXS analysiert. In Abbildung 8.6 ist eine HAADF-STEM Abbildung eines repräsentativen Aggregats mit den dazugehörigen Elementverteilungsbildern von W in Rot, N in Gelb und O in Blau dargestellt. In der HAADF-STEM Abbildung sind mit Nummern jene Stellen markiert, welche quantitativ ausgewertet wurden. Die Ergebnisse der EDXS-Quantifizierung sind in Tabelle 8.1 gezeigt. In Abbildung 8.6(a) ist eine HAADF-STEM Aufnahme eines ovalen Aggregats, welches eine Größe von $110 \times 180 \text{ nm}$ hat, abgebildet. Es liegt am Rand des dickeren Kohlenstoffträgerfilms. Im N und O ist eine homogene Konzentration über große Bereiche des Aggregats sichtbar. Des Weiteren scheint der dickere Kohlenstofffilm, der das Aggregat umrandet eine Untergrundkonzentration von N zu besitzen. Dieser dickere, das Aggregat umrandende Kohlenstofffilm ist ebenfalls in der O-Verteilung, gekennzeichnet mit blauer Farbe, erkennbar. Vor allem am unteren und rechten oberen Rand sind höhere Intensitäten als in anderen gemessenen Bereichen messbar. In der W-Verteilung ist die Intensitätsverteilung hiatial und ähnelt der HAADF-STEM Helligkeitsverteilung im Bereich des Aggregats. Im Untergrund ist kein W messbar. Die Nitrid-Stöchiometrie zwischen Messpunkt 1,2 und 4 ist $\text{WN}_{0,7-1,5}$ nach Tabelle 8.1. Des Weiteren sind hohe Konzentrationen von O zwischen 14 at% im Aggregat und im Untergrund 15 at% messbar. O im Untergrund könnte durch SiO_2 basierend auf 7 at% Si im Untergrund und 6 at% Si im

Aggregat, zurückzuführen sein. Als Verunreinigungsquelle können die in der Synthese verwendeten Glasgefäße identifiziert werden. Hohe Konzentrationen von C stammen von Kohlenstoffträgerfilm und Lösungsmittelrückständen. Zudem wurden Spurenverunreinigungen von Lösungsmittel und des Edukts von I und Cl ermittelt. Auch Cu ist in EDXS Messungen nachweisbar, da das TEM-Netzchen auch hieraus besteht.

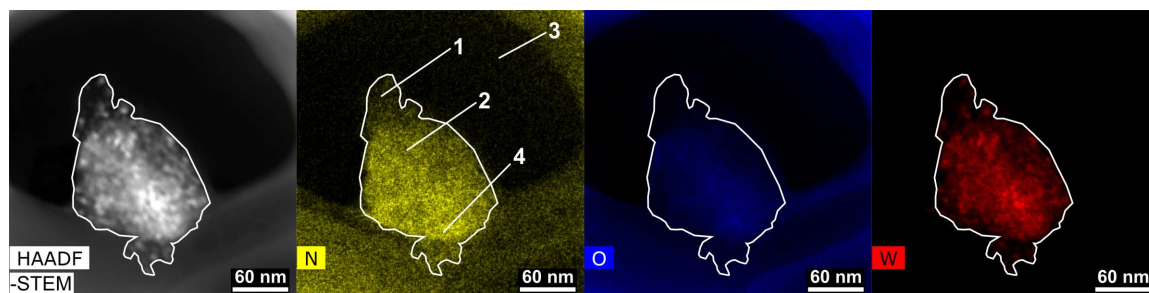


Abbildung 8.6.: Verteilung von O in blau, N in gelb und W in rot mit entsprechender HAADF-STEM Abbildung eines repräsentativen Aggregats. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Tabelle 8.1.: Quantitative Auswertung der WN (nanoporös) Elementverteilungsbilder (s. Abbildung 8.6). Konzentrationen von Cl, Cu und Fe sind im Anhang in Tabelle B.7 gezeigt.

EDX-Map	Messstelle	Elemente in at%				
	Messpunkt	C	N	O	W	Si
Abbildung 8.6(a)	1	63	3	14	2	6
	2	52	4	23	6	3
	3	74	-	15	-	7
	4	51	4	24	5	3

8.3.4. Gassorption

Gassorptionsmessungen wurden in [70] durchgeführt, um die Porenstruktur des Materials zu charakterisieren. Die gemessene Isotherme ist im Anhang in Abbildung B.19 zu sehen. Anhand der Form kann sie dem Typ IV(a) zugeordnet werden, welcher indikativ für mesoporöse Systeme ist, die unter anderem Poren größer 4 nm besitzen. Zudem enthält die Isotherme eine Hysterese des Typs H1+H4. Hierbei sind H1 Isothermen vor allem bei Materialien mit einheitlichen Mesoporen und vernetzten Flaschenhalsporen häufig zu sehen [221]. H4 Hysteresen kommen dagegen bei meso- bis mikroporösen Materialien vor. Die Präsenz von Mikroporen wird durch eine Bestimmung des Mikroporenvolumens mit 30 mL/g bestätigt. Die BET-Oberfläche beträgt dabei 115,11 m²/g.

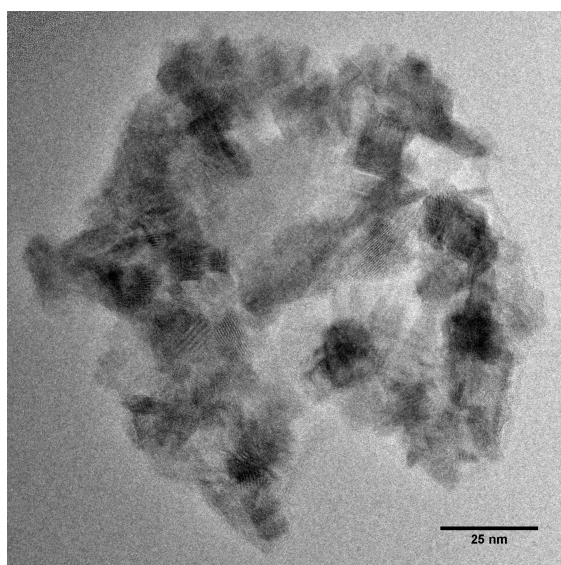
Das mikro-mesoporöse Porensystem, ermittelt aus Gassorptionsmessungen, wird auch in der Kristallitabstandsverteilung in Abbildung 8.3(c) dargestellt. Flaschenhalsporen oder

einheitliche Mesoporen des H1 Typs können jedoch nicht in HAADF-STEM (Abbildung 8.3(a)) oder HRTEM (Abbildung 8.5) erkannt werden.

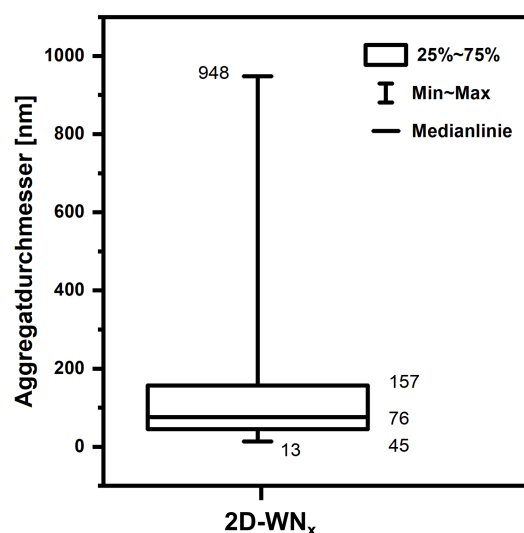
8.4. Experimentelle Ergebnisse von Wolframnitrid Nanoschichten

Es wurden neben dem beschriebenen nanoporösen Wolframnitrid auch Nanoschichten von Wolframnitrid ($2D - WN_x$) hergestellt. Die Synthese sowie der Unterschied in der Herstellung zwischen WN_x und $2D - WN_x$ ist in Kapitel 8.2 beschrieben. Es wurden zwei $2D - WN_x$ Proben VFV 45 und VFV 127 aus zwei Synthesechargen untersucht.

8.4.1. Gefüge



(a) TEM: $2D - WN_x$ Aggregat



(b) Box-Plot Aggregatdurchmesser

Abbildung 8.7.: (a) TEM Übersichtsaufnahme eines WN_x Nanoschicht-Aggregats. (b) Verteilung der Aggregatdurchmesser dargestellt als Box-Plot.

Das $2D - WN_x$ liegt als Aggregat oder Agglomerat mit stark variierenden lateralen Abmessungen zwischen 13 nm bis 948 nm vor. Die statistische Verteilung der Aggregatgrößen ist als Box-Plot Verteilung in Abbildung 8.7(b) dargestellt. Abbildung 8.7(a) ist eine TEM Übersichtsaufnahme eines Aggregats. Es hat einen Durchmesser von 100 nm was einem mittlerem Aggregatdurchmesser nach dem Verteilungsdiagramm in Abbildung 8.7(b) für dieses Material entspricht. Die äußere Form des Aggregats ist oval mit zwei 20 nm nach unten hervorstehenden Bereichen. Dabei sieht man in weiteren TEM Übersichtsaufnahmen von $2D - WN_x$ Aggregaten keine einheitliche oder bevorzugte äußere Geometrie. In HAADF-STEM Abbildungen, wie Abbildung 8.8, kann eine blättrige Struktur mit zum Teil

Stapeln von Schichten identifiziert werden. Der TEM-Kontrast in Abbildung 8.7(a) des Aggregats ist sehr ungleichmäßig. Es lassen sich 15–20 nm große Bereiche mit dunkelgrauem bis schwarzem Kontrast und andere Stellen, welche kaum vom amorphen Kohlenstoff-funtergrund des TEM-Netzchens unterscheidbar sind, erkennen. Bei TEM-Abbildungen mit höherer Vergrößerung ist eine inhomogene Verteilung der Kristallite zu sehen. Es existieren dicht aggregierte Stellen sowie Bereiche, in denen Kristallite einzeln vorliegen. Die Kristallite liegen dabei bevorzugt in schichtförmiger Geometrie vor. Hierbei ist ihre Basalfläche meist polyedrisch mit erkennbaren hexagonalen äußeren Formen ausgebildet. Die Dicke der Schichten, welche aus senkrecht orientierten Schichten ausgemessen wurde, ist im Box-Plot in Abbildung 8.8(c) dargestellt und schwankt zwischen 1,7 nm und 3,0 nm für das untere und obere Quartil mit einer Minimal- und Maximalschichtdicke von 0,5 nm und 4,5 nm und einem Median von 2,2 nm.

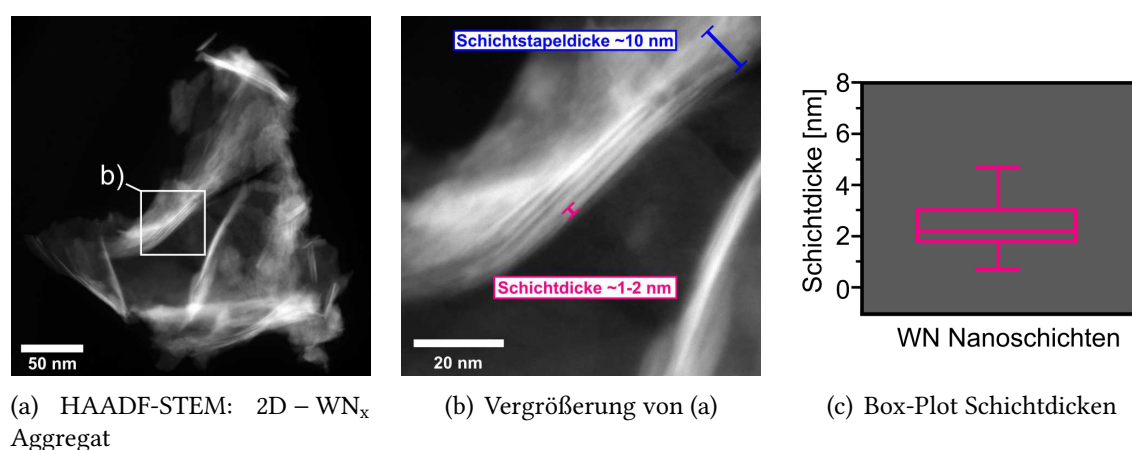
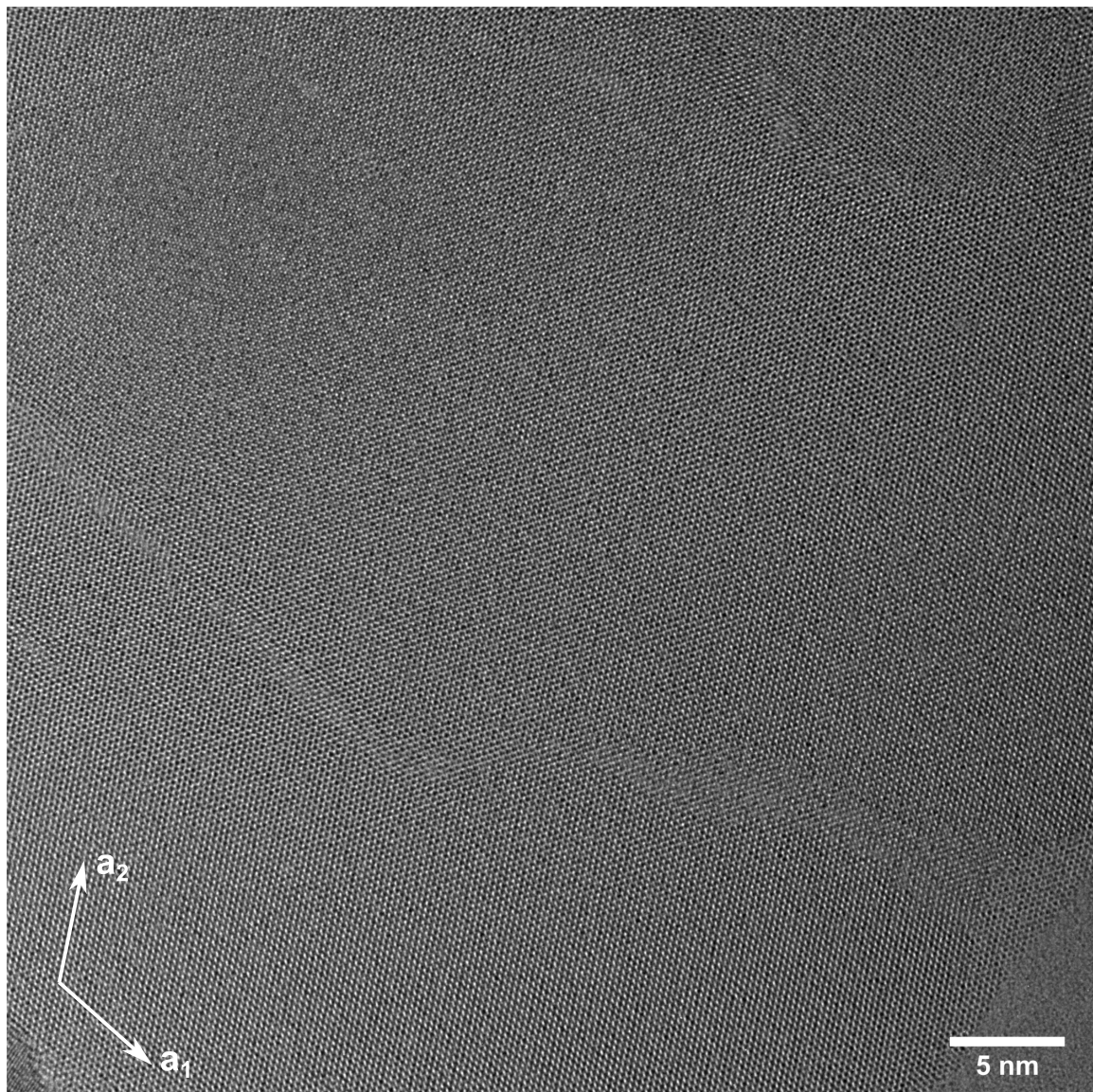


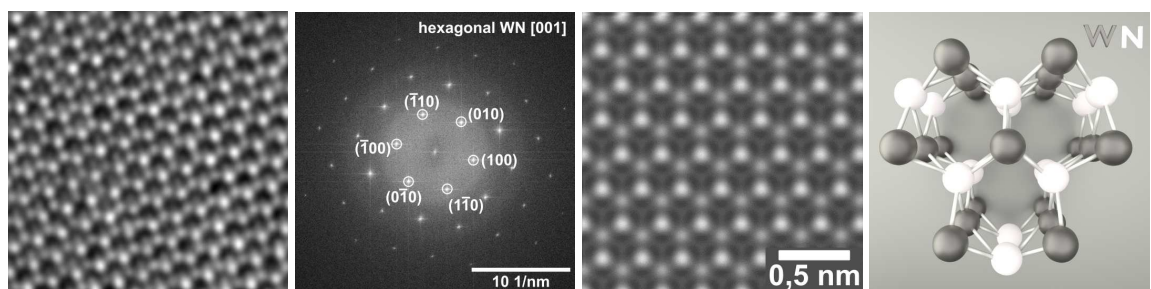
Abbildung 8.8.: (a) HAADF-STEM Übersichtsaufnahme eines WN_x Nanoschicht-Aggregats mit weißem Quadrat welches in (b) vergrößert dargestellt ist. In (c) ist die Verteilung der Schichtdicken dargestellt als Box-Plot.

8.4.2. Kristallstruktur

Die Kristallstruktur wurde mit FT-Analysen von HRTEM Aufnahmen der Kristallite untersucht. In Abbildung 8.9(a) ist die Basalfläche einer homogenen, defektfreien 120×165 nm Nanoschicht gezeigt. Im vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 8.9(b) ist ein bienenwabenförmiges HRTEM Muster bestehend aus Sechsringen alternierender heller und dunklerer runder Punkte zu erkennen, in deren Mitte ein diffuses graues Details auszumachen ist. Das korrespondierende FT-Bild dieser Dünnschicht in Abbildung 8.9(c) kann mit der hexagonalen δ -WN Kristallstruktur mit Raumgruppe $P6m2$ (COD 1539264) von Schönberg et al. [340] in [001] Orientierung indiziert werden. Dabei liegt die hexagonale Phase δ -WN ab 50 at% N monophasig stabil vor [338]. Der Nachweis der hexagonalen Phase und die Abwesenheit der kubischen Struktur ist somit indikativ für eine 1:1 Stöchiometrie der Nanoschichten. Die Kristallstruktur in [001] ist schematisch in Abbildung 8.9 (e) dargestellt. Die Ebene besteht aus Sechsringen aus alternierenden W und N Atomsäulen.



(a) Basalfläche einer einzelnen Nanoschicht



(b) Vergrößerter Ausschnitt

(c) FT Bild

(d) Simulation

(e) Kristallstrukturmodell

Abbildung 8.9.: HRTEM Aufnahme der Basalfläche einer einzelnen Dünnschicht in (a) mit Vergrößerung der Kristallstruktur in (b) deren FT-Bild in (c) mit der hexagonalen Struktur indiziert werden kann. Eine Simulation des HRTEM-Musters ist in (c) gezeigt. Ein Modell dieser Kristallstruktur in [001] Orientierung ist in (e) dargestellt.

Dabei liegen W und N nicht in der gleichen (001) Ebene, wie es zum Beispiel bei Graphit der Fall ist, sondern um $0,5c$ in der hexagonalen c -Achse versetzt und um 60° um die c -Achse rotiert. Eine Blochwellensimulation mit Simulationsparametern und Defokus-Dicken Tableau im Anhang in Abbildung B.25 gibt das HRTEM Bild in Abbildung 8.9(b) näherungsweise wieder. Mithilfe des simulierten Bild können die unterschiedlich hellen punktförmigen Muster den W und N Atomsäulen zugeordnet werden. Hierbei erscheinen bei einer Dicke von $3,5 - 5,5$ nm und einem Defokus von -2 bis -8 nm W Atomsäulen hellgrau-weißlich mit einem schmalen dunkelgrauen Ring, wohingegen N Atomsäulen als diffuse graue Punkte in Erscheinung treten. Dies ist vor allem in Abbildung 8.10(b) erkennbar. Das schwach ausgeprägte Detail in der Mitte der Sechsringe im HRTEM Bild ist in der Simulation in Abbildung 8.10(d) ein dreizackiger dunkelgrauer Stern, dem kein Strukturelement unterliegt. Der schwache Kontrast im Zentrum der Sechsringe ist im experimentellen HRTEM Bild nur schwach ausgeprägt durch eine geringfügige Abweichung der Aufnahmeparameter.

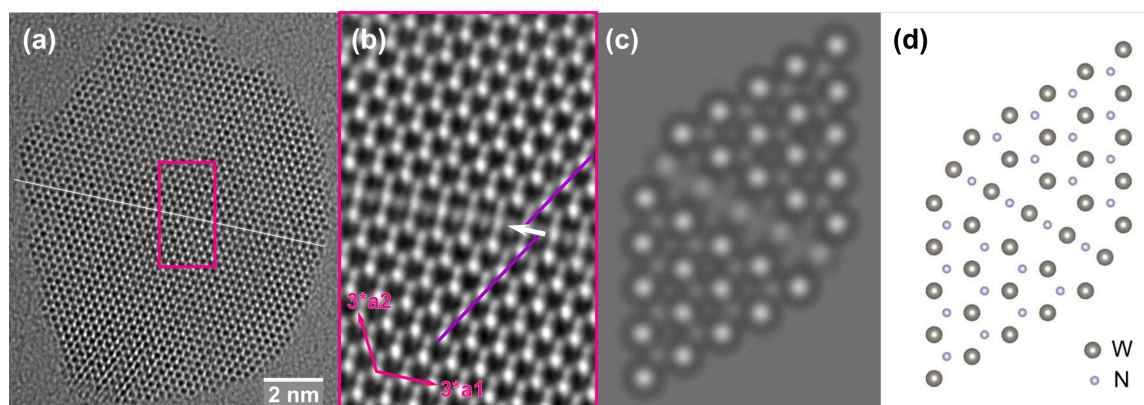


Abbildung 8.10.: In (a) HRTEM Aufnahme mit vergrößertem Ausschnitt in (b) eines 15 nm kleinen WN Kristallits, welcher einen Stapelfehler in der [001] Basalfläche zeigt. Eine Bildsimulation mit dem verwendeten Superzellenmodell ist in (c) und (d) gezeigt.

In einigen Kristalliten sind Kristalldefekte in HRTEM Aufnahmen sichtbar. Die häufigsten Kristalldefekte sind Stapelfehler in der Basalfläche. Diese typische Defektstruktur ist in Abbildung 8.10(a) in der Mitte der (001) Basalfläche eines 13 nm großen Kristallits mit einem weißen Strich markiert. Die Orientierung dieses Defekts ist dabei entlang der hexagonalen a_1 -Achse und führt zu einem Versatz des oberen Teils des Kristalls um $0,134$ nm entlang der Defektlinie was $0,46a_1$ entspricht. Die Richtung der Verschiebung ist mit einem weißen Pfeil und der dadurch erhaltene Versatz ist durch violette Linien in Abbildung 8.10(b) hervorgehoben. In einer vergrößerten Darstellung der Defektstruktur in (b) kann ein fensterartiges Muster beobachtet werden, welches charakteristisch für diesen Stapelfehler ist. In Analysen ähnlicher Stapelfehler (siehe Anhang B.21) wurden Verschiebungslängen zwischen $0,09$ und $0,15$ nm bestimmt. Dieser Typ Stapelfehler befindet sich meist innerhalb eines Kristallits, wie im Falle von Abbildung 8.10 gezeigt ist. Jedoch wurden bereits Stapelfehler unmittelbar am Rand der Basalfläche beobachtet. Beispiele

hierfür sind ebenfalls im Anhang in Abbildung B.21 enthalten.

Neben den WN Nanoschichten enthält die Probe einige Nanopartikel, welche in der Nähe der Schichten beobachtet werden können. Diese Nanopartikel verändern sich nicht unter kontinuierlicher Bestrahlung, sondern bewegen sich nur geringfügig auf der Stelle. Sie sind mit mittleren Durchmessern von weniger als 2 nm sehr klein und amorph. In einigen Nanopartikeln kann ein schlecht geordnete ringförmige Struktur identifiziert werden. In Abbildung 8.11(a) markiert mit einem rosa Rechteck ist eine HRTEM Aufnahme eines WN Kristallits, welcher mit Millerschen Indizes für die $[2\bar{3}1]$ Zonenachse der hexagonalen W_5N_4 Kristallstruktur in (b) indiziert wurde. Es gibt einen Vorbehalt bei der Indizierung, da der Partikel in Abbildung 8.11(b) eventuell zu dünn ist, um alle Symmetrieelemente der W_5N_4 Kristallstruktur zu enthalten, zu nennen.

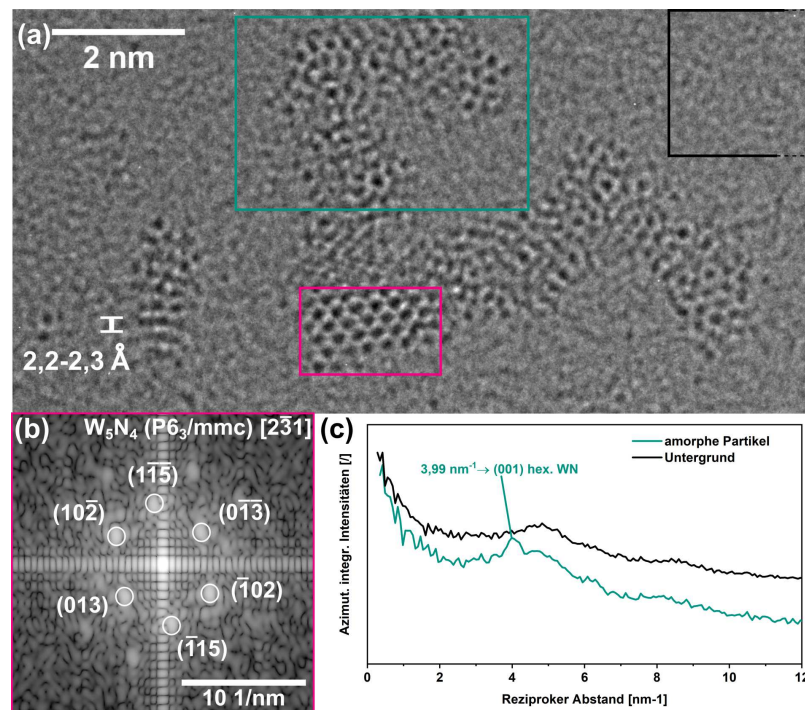


Abbildung 8.11.: In (a) HRTEM Aufnahme mit amorphen Partikel, markiert mit einem grünen Rechteck, und einem kleinen Kristallit im rosa Rechteck, welches Fourier-transformiert in (b) gezeigt ist. In (c) sind Radialprofile der azimuthal integrierten Intensitäten von FT-Bildern des Untergrund (markiert mit schwarzen Rechteck in (a)) und des amorphen Partikels im grünen Rechteck.

Man erkennt im oberen und rechten amorphen Nanopartikel (im grünen Rechteck) vereinzelt schlechtgeordnete Ringe welche eine Form und Größe besitzen, die den HRTEM Mustern in Abbildungen 8.9 und 8.10 ähneln. Diese Indikationen für eine die hexagonalen WN Struktur hinsichtlich der Nahordnung ist ebenfalls im Radialprofil (grün) in (c) erkennbar. Zudem ist ein Radialprofil des Untergrunds in (c) (schwarz) gezeigt. Ein Peak

bei $3,99 \text{ nm}^{-1}$ ist dabei in (c) nur im Radialprofil der amorphen Partikel enthalten. Dieser Abstand korrespondiert zu Abstand der (001) Netzebene der hexagonalen WN Struktur von Schönberg et al. [340], welche bereits zur Beschreibung von Abbildung 8.9 verwendet wurde. Weitere Beispiele von amorphen Nanopartikeln sind im Anhang in Abbildung B.22 und B.23 enthalten.

8.4.2.1. Bewegungen von Schichten und Atomen

In HRTEM Zeitserien, bei denen die gleichen Bereiche wiederholt aufgenommen werden, erkennt man Änderungen mit fortschreitender Belichtungsdauer. Sehr häufig ist eine Drift der Probe zu beobachten. An manchen dünnen Stellen, also jenen Stellen am Rand eines Aggregats, in denen im HRTEM Bild einzelne Schichten erkennbar sind, scheint die Schicht langsam zu wackeln und sich zu verändern. In Abbildung 8.12 sind drei HRTEM Bilder der selben Stelle gezeigt am Anfang in (a) und nach 17 min in (b), sowie eine vergrößerte Darstellung von (b), welche die Veränderung des Rands und der Fläche nach 17 min hervorhebt. Der Rand des Dünnschichtsegments am Anfang ist in (c) als rosa Linie eingezeichnet, während die violette Linie die Umrandung nach 17 min in (b) darstellt.

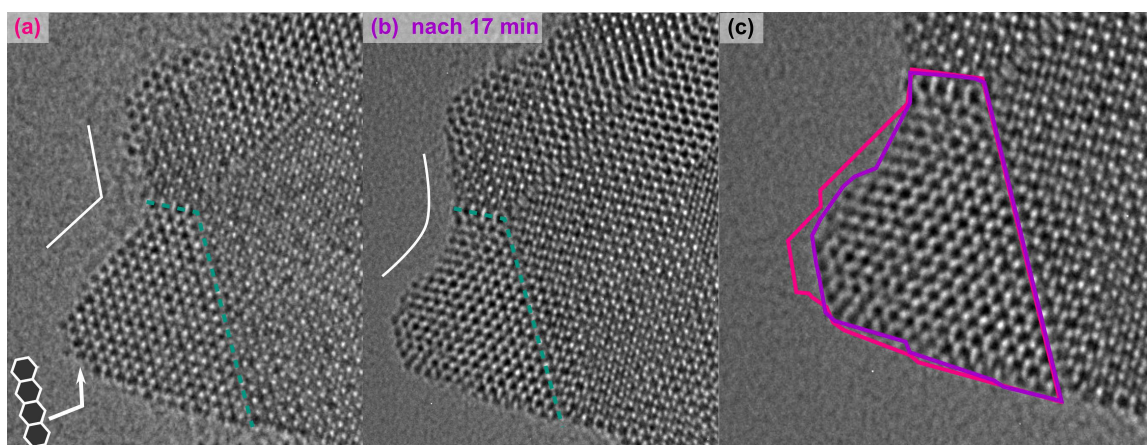


Abbildung 8.12.: HRTEM Aufnahmen der Oberfläche einer dreieckigen WN Dünnschicht am Anfang in (a) und nach 17 min in (b). Die Veränderung der Schichtfläche ist in (c) gezeigt.

In (c) sind beide Ränder zusammen gezeigt. In Abbildung 8.12(a) ist der Rand einer Dünnschicht mit mehreren darin enthaltenen Stapelfehlern gezeigt. Am äußersten linken Rand endet diese Schicht mit einer dreieckigen facettierten Spitze. Dieses dreieckige Segment der Dünnschicht ist von zwei Stapelfehlern, markiert in (a) mit grün gestrichelten Linien, umgeben. Links der Spitze ist der amorphe C-Untergrund. Vergleicht man Abbildung 8.12(a) mit (b) ist eine Verlagerung von Material mit zunehmender Beleuchtungszeit erkennbar. Dabei sieht man in (b) nach 17 min eine Abrundung der Spitze der Schicht was zu einer Reduktion der umrandeten Fläche von $12,8 \text{ nm}^2$ (rosa Linie) zu $11,7 \text{ nm}^2$ (violette Linie) in Abbildung 8.12(c) führt. Weiterhin wird die Kerbe des Schichtrands oberhalb der Spitze eingeebnet. In Abbildung 8.12(a) befinden sich etwa gerade Flächen, die in einem

Winkel von 120° zueinander laufen (vergleiche weiße Linie in Abbildung 8.12(a)). Die Stelle des Schichtrands wird durch Bestrahlung in Abbildung 8.12(b) abgerundet. Weiterhin erhöht sich der Grad der Unordnungen von Abbildung 8.12(a) zu (b). Die beschriebene Strahlschädigung zeigt, dass die Spitze der Dünnschicht sich als erstes auflöst, wohingegen die geraden Kanten eher stabil bleiben. Demnach ist an der Spitze die Desorptionsenergie am niedrigsten. Gründe hierfür können eine lokale, beziehungsweise richtungsabhängig erhöhte Polarität der Schicht aufgrund der Kristallstruktur sein, sowie die geringe Anzahl an Nachbarkoordinationspartnern. So sind in Abbildung 8.12(a), markiert mit einem weißen Pfeil, nur vier Sechsringe erkennbar.

8.4.3. Moiré Strukturen

In TEM Abbildungen bei höheren Vergrößerungen sowie HRTEM Abbildungen können immer wieder repetitive Muster im Größenbereich von mehreren Nanometern beobachtet werden. Mehrere Beispiele solcher Muster sind in Abbildung 8.13 und 8.14 dargestellt. Das Bienenwabemuster in Abbildung 8.13(a) tritt häufig auf. In dieser Abbildung ist ein 15 nm breiter Bereich in der Mitte mit hexagonalem Kachelmuster sichtbar. Die Kanten der Kacheln scheinen aus mehreren Linien aufgebaut zu sein. Im FT-Bild in Abbildung 8.13(b) dieses mittleren Bereichs können doppelte Reflexe der hexagonalen WN Kristallstruktur in der $[001]$ Zonenachse identifiziert werden. Dies wird durch die Überlagerung zweier WN Dünnschichten hervorgerufen, deren (001) Basalflächen zwar parallel aber um die c -Achse rotiert sind. Die Rotation um $5,8^\circ$ führt zu einem Bienenwabemuster, wie eine Simulation mit zwei hexagonalen Mustern in Abbildung 8.13(c) zeigt.

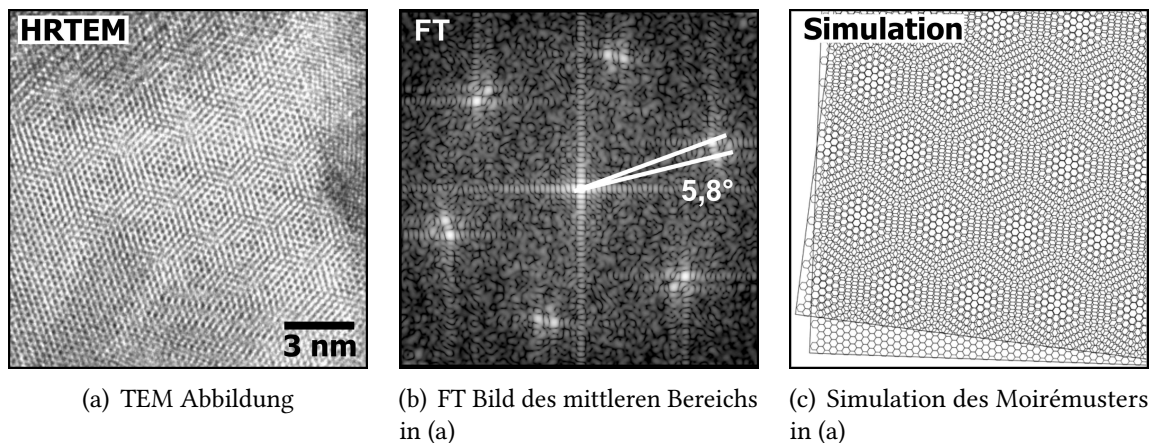


Abbildung 8.13.: In (a) ist eine TEM Abbildung eines WN Nanoschicht-Aggregats, welches in der Mitte ein Honigwaben-Moiré-Muster zeigt. (b) FT Bild des Moiré-Muster Bereichs in (a). Das Muster in (a) wurde in (c) mit einem Grafikprogramm simuliert.

Neben den beschriebenen Bienenwaben Moiré-Mustern, treten untergeordnet auch andere Muster in den TEM und HRTEM Bildern hervor. In Abbildung 8.14(a) ist eine

HRTEM Aufnahme am Rand eines Aggregats als Beispiel eines komplexen Musters gezeigt. Der größte Teil der Abbildung ist aus gestapelten Schichten aufgebaut. Auf der unteren Seite befindet sich der amorphe C-Untergrund. Das rechte Schichtpaket, etwa zwei Drittel des Bildes, ist mit blauer Farbe umrandet markiert. Links und mit rosa Farbe umrandet, ist eine weitere Schicht angeordnet, welche das rechte Schichtpaket überlappt. FT-Abbildungen des rechten Schichtpakets in (b), der unteren Schicht in (d), sowie des Überlappungsbereichs in (c) sind in Abbildung 8.14 gezeigt. Das rechte Schichtpaket hat ein linienartiges Moiré-Muster, welches um etwa 3,0 nm moduliert ist. Kleinräumig sieht man ein Interferenzmuster welches der Basalfläche ungestörter Dünnschichten von WN ähnelt. Des Weiteren bestehen andeutungsweise hexagonale kachelartige Moiré-Muster welche bereits für Abbildung 8.13 beschrieben wurden. Dieses komplexe Moiré-Muster, hervorgehoben in Abbildung 8.14(a) mit weißen Linien, ist in der ganzen rechten Schicht vorhanden und ist bis zum Rand erkennbar. Nach der FT in (b) entsteht dieses komplexe Muster durch drei gegeneinander rotierte Schichten. Hierbei sind in (b) drei Gruppen von Reflexen der (001) Basalfläche von WN erkennbar. Diese Reflexe sind von der ersten Gruppe zur zweiten Gruppe und von der zweiten Gruppe zur dritten Gruppe um $6,8^\circ$ und $4,8^\circ$ rotiert. In der linken Schicht (mit Rosa markiert) ist kein Moiré-Muster, sondern nur Reflexe der Basalfläche in Abbildung 8.14(d) erkennbar. Jedoch erkennt man in dem $10 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ Überlappungsbereich der rechten und linken Schicht ein kreisförmiges Muster, welches nach Abbildung 8.14(c) durch die Überlagerung der Reflexe in Abbildung 8.14(b) mit der Reflexen in (d) verursacht wird.

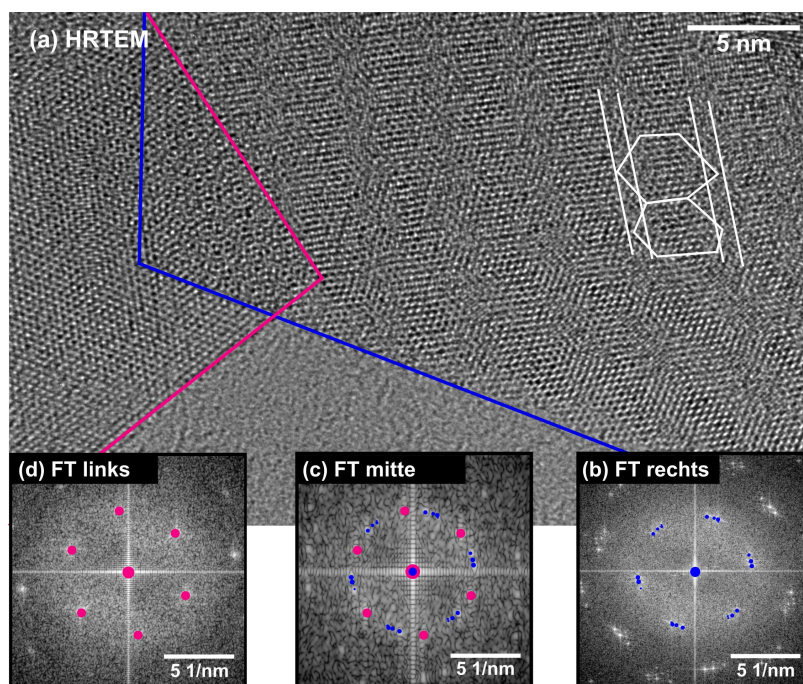


Abbildung 8.14.: In (a) HRTEM Aufnahme eines Randbereichs eines WN Aggregats mit einem Schichtpaket mit komplexem Moiré-Muster rechts (Blau) und einer einzelnen Schicht links (Rosa). Korrespondierende FT-Bilder in (b), (c) und (d) gezeigt.

8.4.4. Defekte

In TEM Abbildungen sind immer wieder bei größeren Agglomeraten von Dünnschichten sowie bei höherer Vergrößerung einzelner Dünnschichten Defekte mit linienartigen Kontrasten, wie beispielsweise in Abbildung 8.15(a) und (b), zu erkennen.

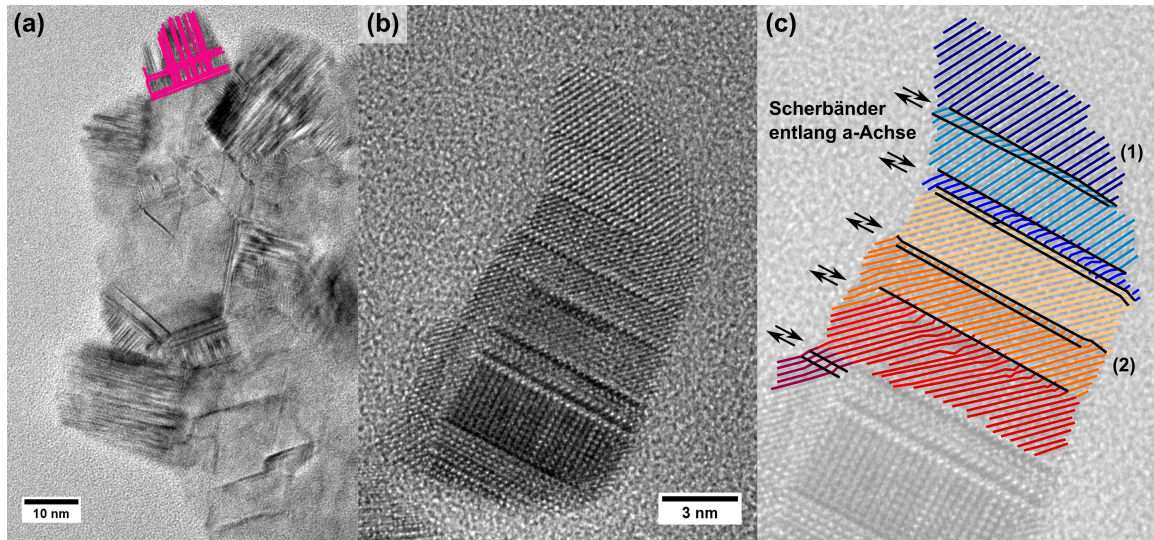


Abbildung 8.15.: (a) TEM Aufnahme einer Agglomeration von 2D – WN mit mehreren Defekten mit lamellaren Kontrast (vergleiche rosa Farbe). Dieser lamellare Kontrast ist in einem weiteren Kristallit in (b) vergrößert zu sehen und markiert mit schwarzen Strichen in (c). Hierbei markieren (1) und (2) zwei unterschiedliche Körner.

Diese Defekte erscheinen in zwei Typen. Die häufigste Form ist die dicht aufeinander folgende lamellare Ausprägung von hellem und dunklem Kontrast. Solche aufeinanderfolgenden strich- oder streifenförmigen Kontraste sind in Abbildung 8.15(a) lokalisiert an etwa sieben Stellen zu sehen. Weiterhin erkennt man in diesem Bild einzelne Defekte, welche senkrecht die lamellaren Defektstapelungen unterbrechen. Diese Kontraste sind in Abbildung 8.15(a) mit rosa Linien illustriert. In Abbildung 8.15(b) zeigt eine andere Stelle mit lamellarem Kontrast in höherer Vergrößerung. Man erkennt zwei Körner markiert in (c) mit (1) und (2) mit Netzebenenkontrast, welcher durch mehrere Defektebenen unterbrochen und versetzt wird. Die Defektebenen können als eng aufeinanderfolgende Stapelfehler beschrieben werden und sind in (c) als schwarze Striche markiert. Vom oberen Korn (1) zum unteren Korn (2) verändert sich die Orientierung des Netzebenenkontrasts. In Korn (1) ist ein Stapelfehler zu sehen, wohingegen in Korn (2) mehr als fünf identifiziert werden können. Diese Stapelung von Mikro- oder besser Nano- Domänen kann als Deformationsgefüge interpretiert werden. Hierfür wäre der Schersinn parallel zur Defektebene welche in der a-Achse orientiert ist. Versetzungen, ein Merkmal für Deformation wurden in allen Untersuchungen des Materials nicht beobachtet. Das Überwiegen von Stapelfehlern gegenüber Versetzungen ist für solche hexagonalen Kristallstrukturen zu erwarten, da im Gegensatz zu kubischen Kristallstrukturen nur wenige geeignete Gleit-

systeme für Versetzungen zur Verfügung stehen [348]. Ein solches Stapelfehler-reiches Deformationsgefüge, wie in Abbildung 8.15 gezeigt, wird bei Metallen mit hexagonalen Kristallstrukturen primär durch Temperatur und mechanische Spannung beeinflusst [349]. Hierbei stellt sich die Frage woher die Spannung zur Deformation der WN Dünnschichten stammt und ob dieses duktile Verhalten für ein Übergangsmetallnitrid zu erwarten ist. Eine mögliche Ursache für die Deformation könnten Biegungen der Schichten sein. Vor allem in Hinblick der geringen Schichtdicke und des Aspektverhältnisses der Fläche zur Dicke, liegt es nahe, dass nur geringe Kräfte während der Probenpräparation die Schichten deformiert haben. Hierbei könnte das Brechen des verhärteten Pulvers nach der Herstellung und die Ultraschallbehandlung zur Dispergierung der Partikel als Ursache herangezogen werden. So kann dieses duktile Verhalten als Nanoeffekt interpretiert werden.

Ein anderer Typ von Defektstrukturen ist in Abbildung 8.16 auf der rechten Seite zu sehen. V-förmige Stapelfehler durchkreuzen die (001) Schicht mit typischen hexagonalen Winkeln von 60° und 120° . Dabei schließen sie rautenförmige Stellen ein. Die Defektrichtungen sind parallel zu den a_1 - und a_2 - Achsen. Das Muster in Abbildung 8.16 ähnelt den polysynthetischen Typ I Zwillingen von Calcit, welches bekanntermaßen leicht Zwillinge aufgrund von Deformationen bildet. Dies unterstützt die Vermutung, dass Stapelfehler in Abbildungen 8.15 und 8.16 durch Deformation entstehen. Demgegenüber könnten die eng aufeinander folgenden Stapelfehler auf der linken Seite in Abbildung 8.16, markiert mit einem rosa Rechteck auch als Transformationsgefüge von der kubischen zur hexagonalen Struktur gedeutet werden.

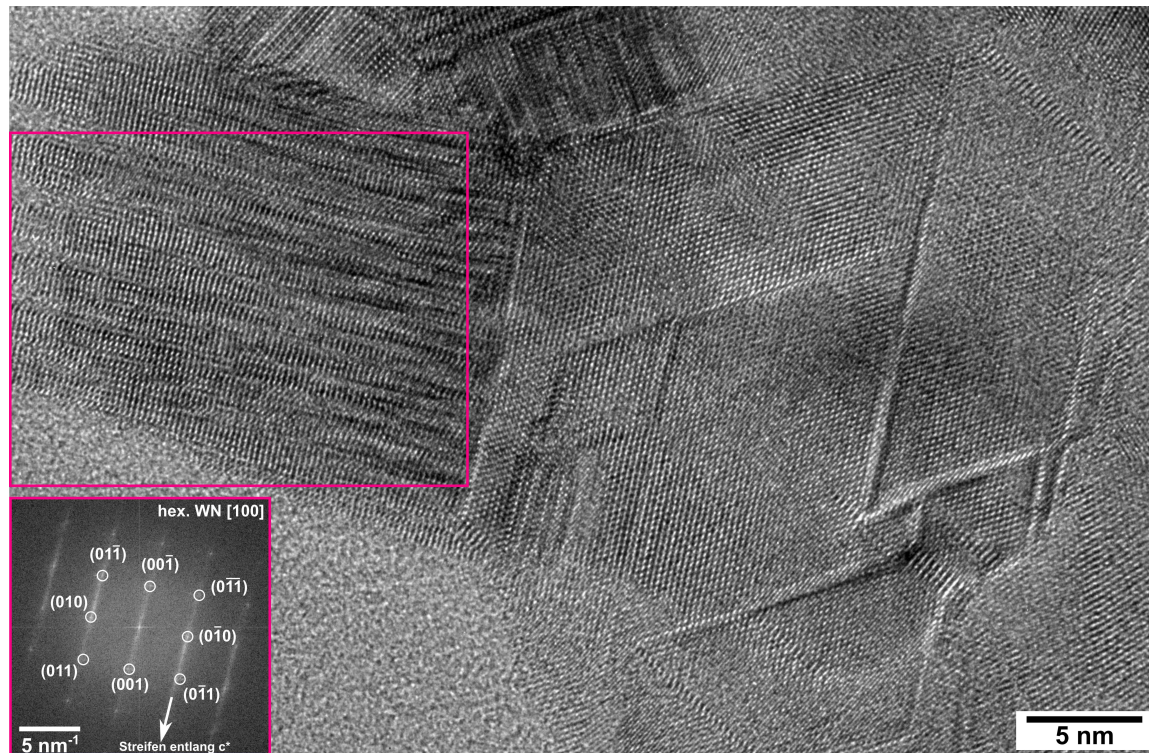


Abbildung 8.16.: V-förmige Stapelfehler, die polysynthetischen Zwillinge nach dem Calcit-Typ ähneln, erkennbar an 60° Winkeln auf der rechten Seite des Bildes.

Das FT-Bild in Abbildung 8.16 des defektreichen Kristallit links (rosa Rechteck) zeigt Reflexe, welche mit der δ -WN Kristallstruktur mit Raumgruppe $P\bar{6}m2$ (COD 1539264) von Schönberg et al. [340] in $[100]$ Zonenachse indiziert werden können. Zudem kann im FT-Bild "Streaking", eine Streifenausbildung, in reziproker c^* Richtung identifiziert werden. Die c^* -Streaks im FT-Bild werden durch die Stapelfehler im HRTEM Bild im rosa Bereich in Abbildung 8.16 verursacht. Ähnliche streifenförmigen Kontraste in HRTEM Bilder, sowie Ausbildungen von Streaks in FT-Bilder wurden bereits in mehreren Arbeiten [350–352] bei Kristallstrukturtransformationen von kubisch zu hexagonal beobachtet.

8.4.5. Chemische Zusammensetzung - EDXS

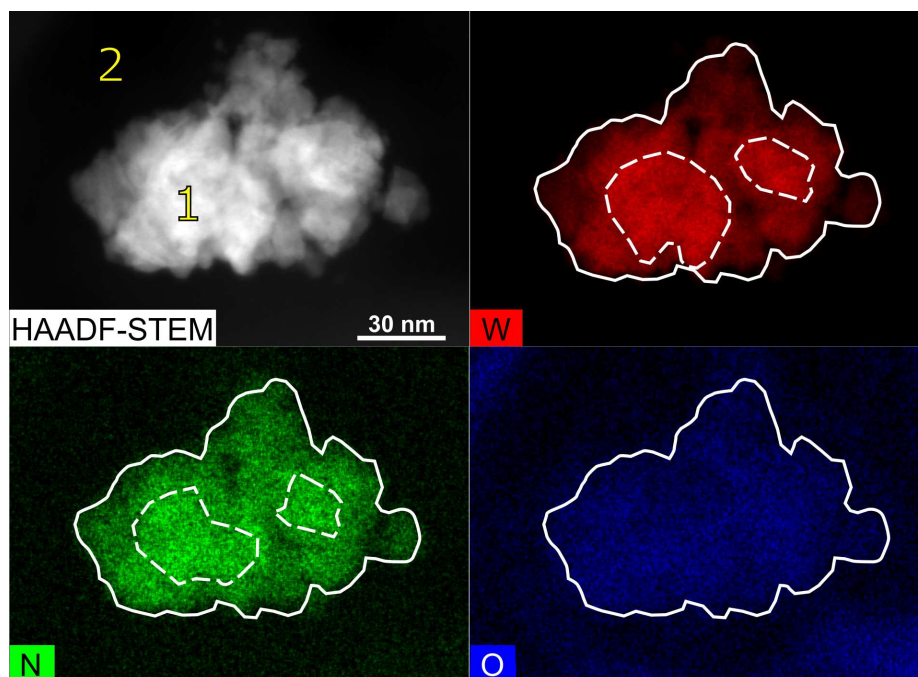


Abbildung 8.17.: HAADF-STEM Abbildung und Elementverteilungsbildern von O in blau, N in gelb und W in rot eines repräsentativen Aggregats. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Die chemische Zusammensetzung der WN Aggregate wurde mit EDXS analysiert. In Abbildung 8.17 ist eine HAADF-STEM Abbildung eines repräsentativen Aggregats mit den dazugehörigen Elementverteilungsbildern von W in Rot, N in Grün und O in Blau dargestellt. In der HAADF-STEM Abbildung sind mit Nummern jene Stellen markiert, welche quantitativ ausgewertet wurden. Die Ergebnisse der EDXS-Quantifizierung sind in Tabelle 8.2 gezeigt. In Abbildung 8.17 ist ein ovalförmiges Aggregat im HAADF-STEM Bild gezeigt. Die Helligkeitsverteilung im HAADF-STEM Bild ist auch in der Verteilung von W in Rot und N in Grün erkennbar. Jene Bereiche, die eine intensivere Helligkeit im HAADF-STEM Bild zeigen, haben eine lokal höhere relative Konzentration von W beziehungsweise N, bedingt durch die hier höhere Dicke des Aggregats. Demgegenüber ist die Verteilung von O über dem Bereich des Aggregats homogen. Kreisförmig um das

Aggregat besteht eine erhöhte Intensität von O. Besonders am unteren Bildrand wurde eine hohe relative O Konzentration detektiert. Nach Tabelle 8.2 sind ähnliche Konzentrationen von O von 16 at% im Untergrund (Messstelle 2) als auch im Aggregat (Messstelle 1) enthalten. Das W/N-Verhältnis ist mit Stöchiometrie von $\text{WN}_{3,7}$ stickstoffüberschüssig. Diese hohen Gehalte von N sind auf die hohen Mengen an Aminen in der Synthese zurückzuführen. Die O-Quantifizierung und vor allem die ringförmige Verteilung von O können als aufwachsende Kontamination interpretiert werden. Ebenfalls im Untergrund enthalten sind Verunreinigungen von Si. Eine Mögliche Quelle für Si sind die verwendeten Glasgefäße in der Synthese. Nicht in Tabelle 8.2 und Abbildung 8.17 gezeigt sind detektierte Konzentrationen von Cl, Cu und Fe. Hierbei kann Cl von dem verwendeten WCl_6 Edukt stammen. Cu ist auf die Cu Gridstruktur des TEM Netzchens zurückzuführen. Die Ursache für die Detektion von Fe ist ungeklärt.

Tabelle 8.2.: Quantitative Auswertung der WN Dünnschicht Elementverteilungsbilder (s. Abbildung 8.17). Werte mit 0 liegen unterhalb der relevanten Schwelle von 0,5 at% und wurden daher vernachlässigt. Werte zwischen 0,5 at% – 1 at% wurden aufgerundet. Konzentrationen von Cl, Cu und Fe sind im Anhang in Tabelle B.8 gezeigt.

EDX-Map	Messstelle	Elemente in at%				
	Messpunkt	C	N	O	W	Si
Abbildung 8.17(c)	1	67	11	16	3	-
	2	78	1	16	-	3

8.5. Diskussion

Nanoskalige WN_x Materialien wurden mithilfe einer Weichtemplat-Synthese und einer Selbstassemblierung in Folge einer Evaporation hergestellt. Dabei ergab sich ein Material aus nanoporösen WN_x Aggregaten und durch Erhöhung der langkettigen Amine in der Synthese, ein Material bestehend aus WN_x Nanoschichten.

Experimentelle Ergebnisse in Kapitel 8.3 zeigen für die nanoporösen WN_x Aggregate, dass die Aggregate aus etwa 1,9 – 2,8 nm kleinen Kristalliten bestehen. Die kleinen Kristallite bilden eine mikro- mesoporöse Substruktur aus, welche durch Gassorptionsmessungen bestätigt wird. Bei den Kristalliten handelt es sich um die kubische β -WN Phase, die bei einer Stickstoffkonzentration zwischen $\text{WN}_{0,6-1,0}$ stabil ist [338, 344]. EDXS Quantifizierungen belegen die Präsenz dieser Phase, da eine Stöchiometrie von $\text{WN}_{0,6-1,5}$ ermittelt wurde. Hierbei können hohe Stickstoffkonzentrationen oberhalb der Grenzstöchiometrie von 1:1 Amin-Rückständen zugeordnet werden.

Das zweite WN_x Nanomaterial besteht aus Nanoschichten mit lateralen Ausdehnungen bis zu 100 nm mit Schichtdicken zwischen 0,5 – 4,5 nm. Die Schichten können gestapelt vorliegen, wobei häufige Fehlrotationen um die Stapelachse von 4 – 6°, mit daraus resultierenden charakteristischen Bienenwaben-Moiré-Mustern beobachtet werden können.

Die Kristallstruktur der Nanoschichten ist, im Gegensatz zu den kleinen Kristalliten des nanoporösen Materials, nicht kubisch β -WN, sondern hexagonal δ -WN. Dabei ist die Basalfläche der Nanoschichten die (001) Netzebene der hexagonalen Kristallstruktur. Zudem ist eine hohe Konzentration von Stapelfehlern in den Nanoschichten erkennbar, was einen Hinweis auf eine kubische \rightarrow hexagonale Phasenumwandlung deutet. Die Änderung der Kristallstruktur mit der Geometrie von nanoporösen Aggregaten mit kleinen (isometrischen) Kristalliten zu Nanoschichten ist vermutlich bedingt durch den höheren Anteil an Amingruppen in der Synthese des Nanoschichtmaterials, was zu einer höheren Konzentration von Stickstoff in der Nitridverbindung führt. Bei solchen stickstoffreicheren Nitriden ist eine Dominanz der hexagonalen Phase zu erwarten, da nach [338, 340] ab 50 at% nur die hexagonale Struktur stabil ist. Die hohen Konzentrationen von N sind ebenfalls in EDXS Quantifizierungen sichtbar, wo eine Stöchiometrie von $\text{WN}_{3,7}$ ermittelt wurde. Dabei ist nicht klar, wie viel des Stickstoffs den Aminrückständen zuzuordnen sind.

Neben der Besonderheit, dass durch eine Zugabe von langkettigen Amingruppen nicht nur die Geometrie, sondern auch die Kristallstruktur sich ändert, sind häufige Fehlrotationen um einen kleinen Winkelbereich erklärungsbedürftig.

8.5.1. Stapelung der WN Dünnschichten

In HRTEM und STEM Abbildungen der WN Dünnschichten sind Stapelungen der Schichten, wie zum Beispiel in Abbildung 8.8 zu sehen. Durch geringfügige Rotation der Stapelungen gegeneinander entstehen charakteristische Moiré-Muster. Die Dünnschichten sind schichtparallel gestapelt, sind aber um die Stapelachse gegeneinander rotiert. Analysen dieser Moiré-Muster in Kapitel 8.4.3 zeigen, dass ein bestimmtes Honigwabenn-Moiré-Muster häufiger beobachtbar ist als andere Moiré-Muster. Dieses Muster ist in Abbildung 8.13 gezeigt und wird durch einen Rotationswinkel zwischen $4 - 6^\circ$ verursacht. Hierbei stellt sich die Frage, was der Grund für die Häufigkeit dieser spezifischen Fehlrotation ist. Intuitiv würde man bei einer turbostratischen Fehlordnung eine zufällige Winkelverteilung der Dünnschichten unter Betrachtung der Synthesebedingungen aus Kapitel 8.2 erwarten. Die Dünnschichten werden in Suspension synthetisiert und das Gefüge wird durch eine Selbstassemblierung infolge einer Evaporation gebildet. Unter der Annahme, dass Evaporation der einzige auf das Gefüge agierende Prozess ist, würde eine präferenzielle Rotation nur möglich sein, wenn die Dünnschichten bereits in der Suspension Vorzugsorientierungen vorweisen. Solch eine Vorzugsorientierung könnte durch Tensid-Tensid Wechselwirkungen verursacht sein [353]. Ein anderer Aspekt der eine rotierte Stapelung begünstigen kann, ist eine präferenzielle Lagerung basierend auf der Kristallstruktur. Für die hexagonale WN Struktur ergeben sich jedoch keine Besonderheiten und keine kristallographisch günstigeren Positionen bei einer Rotation um 5° um die Stapelachse, welche gleichzeitig die c-Achse dieser hexagonalen Kristallstruktur ist. Exemplarisch ist dies im Anhang in Abbildung B.20 gezeigt. Demnach ist eine Rotation aufgrund kristallographischer Gegebenheiten nicht ableitbar. Moiré-Muster können eine Indikation für mechanische Eigenschaften des Materials sein, welche kleinräumige Hinweise auf Reibung und Adhäsion liefern. Dabei werden sie mithilfe der Wechselwirkungen und Übergänge von koinzidenten und inkoinzidenten Phasen interpretiert [354, 355]. Die zwischen gestapelten Schichten wirkende Bindung wird vor allem durch van der Waals Kräfte verursacht [356]. Sind

zwei Kristalle, in diesem Fall die WN-Dünnschichten rotiert, herrscht eine zusätzliche elastische Energie zwischen den Schichten. Bei kleinen Rotationswinkeln zwischen den Dünnschichten ist es energetisch günstig, eine kommensurable Phase zu bilden. Hierbei wird die elastische Energie durch einen Zuwachs der van der Waals Kraft kompensiert und reduziert. Zu größeren Rotationswinkeln steigt die elastische Energie soweit, dass diese Kompensation durch van der Waals Bindungen nicht mehr ausreicht. Die zwei Dünnschichten sind als getrennte Schichten zu sehen und das Material ist inkommensurabel [357].

In Kapitel 8.4.3 wurden Rotationswinkel um $4 - 6^\circ$ am häufigsten aus FT-Bildern der Dünnschichten bestimmt. Diese präferentielle Rotation der Schichten stellt hierbei einen engen Winkelbereich um kleine Rotationen dar. Eine große Streuung von großen Rotationswinkeln ist bedingt durch die zufällige Position der Dünnschichten, denn nach Woods et al. [354] sind dies inkommensurable Phasen. Die Bevorzugung von kleinen Rotationswinkeln deutet darauf hin, dass zwischen $4 - 6^\circ$ das System noch kommensurabel ist. Rotationen $< 3^\circ$ wurden eventuell aus methodischen Gründen nicht detektiert. Berücksichtigt man die benötigte Vergrößerung im TEM hat man nur geringe Bereiche, die man untersuchen kann, was die Erkennung von Moiré-Mustern mit großen Perioden erschwert. Eine andere Interpretation könnte sein, dass die kommensurable Phase nur zwischen $4 - 6^\circ$ stabil ist. Dabei wäre 6° der kritische Rotationswinkel der den kommensurablen zum inkommensurablen Übergang kennzeichnet. Werte für solche kritischen Rotationswinkel wurden für andere geschichtete Materialsysteme gemessen und berechnet. Die meisten Publikationen beschäftigen sich dabei mit Graphit beziehungsweise wenigen Graphenlagen, sowie mit Heterodünnschichtsystemen [358–361]. In diesen Arbeiten werden ähnliche hexagonale Moiré-Muster mit vergleichbaren Perioden beobachtet, wie die in dieser Arbeit gezeigten Moiré-Muster. Dabei wurden besondere elektrische Eigenschaften bei einer solchen Rotation bei Zweischicht-Graphen berechnet. Hofstadter's Schmetterling, eine schmetterlingsförmige Energieverteilung beruhend auf der Wechselwirkung zweidimensionaler Elektronen in einem Magnetfeld, wurde durch ein Moiré-Muster von rotiertem Graphen auf hexagonalem Bornitrid gemessen [362–364]. Des Weiteren wurden inkommensurable Phasen bei Hybrid-Schichtstrukturen, wie zum Beispiel einigen Tonmineralen gefunden. Hierbei sind Schichten mit entgegengesetzter Ladung übereinander turbostratisch gestapelt [365].

8.6. Schlussfolgerungen

Einige hervorstechende Schlussfolgerungen und Highlights der Analyse

- Nanoporöses WN_x besteht aus 0,8 bis 7,6 nm kleinen Kristalliten der kubischen β -WN Phase.
- WN Nanoschichten bestehend aus hexagonalem δ -WN, haben laterale Ausdehnungen über 100 nm mit Schichtdicken zwischen 0,5 bis 4,5 nm.
- Eine Erhöhung der Menge an langkettigen Aminen führt zu einer Änderung der Morphologie und Kristallstruktur.

- Stapelfehler geben Hinweise auf eine Phasenumwandlung im WN Nanoschicht-Material, was nach [340] eine N-Konzentration nahe der 50% Grenze bedeutet.
- Häufige Fehlrotationen um $4 - 6^\circ$ der Schichten verursachen bienenwabenförmiges Moiré-Muster. Dies deutet darauf hin, dass das System zwischen $4 - 6^\circ$ noch kommensurabel ist.

9. Titannitrid Nanopartikel

Zielsetzung und Fokus dieses Kapitels

- Analyse des Gefüges, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung.
- Fokus auf der Analyse der N – K ELNES.
- Auswertung der Plasmonenresonanzen hinsichtlich der Stöchiometrie von TiN.
- Herstellung verschiedener Überstrukturmodelle für Multislice Simulationen.

9.1. Stand der Literatur

Titannitrid (TiN) ist eines der wenigen Nitride, das auch als Mineral Osbornit extraterrestrisch in Meteoriten und terrestrisch in Gesteinen gefunden wurde. Dabei sind Funde in Meteoriten wesentlich häufiger als terrestrische. Der erste Nachweis erfolgte 1852 im Bustee Meteorit der im Bundesstaat Uttar Pradesh in Indien von George Osborne gefunden wurde [366]. Diese Funde lagen als 0,1 mm kleine oktaedrische Kristalle im Meteoriten vor und waren vergesellschaftet mit Oldhamit (CaS) und Diopsid ($\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$). Terrestrisch wurde TiN von [33] in Chromit eines tibetischen Ophiolits mit kombinierten elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie NanoSIMS und Mössbauer Spektroskopie nachgewiesen. Hierbei wurden in einer der präparierten FIB-Lamellen in einem Coesitkorn Inklusionen von Osbornit, Qingsonit BN^1 , Eisen und TiO_2 II^2 mit SAED und STEM-EELS nachgewiesen. Aus diesen Funden kann man schließen, dass der Ophiolith mindestens eine Subduktionstiefe von 300 km erreicht haben musste [33, 34]. In dieser Tiefe herrschen Drücke über 10 GPa, die zur Bildung der Hochdruckphase benötigt werden. Entscheidend für die Bildung von Osbornit sind vorherrschende reduzierende Bedingungen in tieferen Mantelbereichen, was eine Lösung von N^{3-} in Ti erlaubt. Ursprung des Stickstoffs sehen [33] anhand der Stickstoffisotopenzusammensetzung von $\delta^{15}\text{N} = -10,4 \pm 0,3 \%$ im unteren Mantel. Dies ist im Einklang mit mehreren Arbeiten, die den unteren Mantel und den Erdkern als mögliche Stickstoffsенke in Betracht ziehen [28, 367–372]. Der terrestrische TiN Fund gibt einen raren Einblick in die Geologie eines Bereiches der Erde von dem bisher die wenigsten Erkenntnisse vorliegen.

Verglichen mit der Exotik dieses geogenen Nitrids finden synthetisch hergestellte TiN Phasen regelmäßig und vielfältig bedingt durch ihre günstigen Materialeigenschaften Anwendung. Im technischen Feld als Beschichtung von Werkzeugen nutzt man die hohe Mikrohärtigkeit mit 17 GPa und den Elastizitätsmodul von 420 GPa des TiN, sowie den sehr

¹Einziger Fund von natürlichem kubischem Bornitrid.

²Hochdruckmodifikation von Rutil mit $\alpha\text{-PbO}_2$ Kristallstruktur.

hohen Schmelzpunkt von 2947 °C [373]. Zudem zeigt das Material eine hohe chemische Stabilität, was eine Anwendung in aggressiven Milieus und in der Medizin ermöglicht [374]. Des Weiteren wird es, wie auch andere Übergangsmetallnitride, in der Mikroelektronik als Barrierematerial und bei Gate-Elektroden in Metalloxid Halbleiter-Transistoren verwendet [375, 376]. Neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der Lithiumpolysulfid Batterien versuchen die momentan limitierende Degradationsreaktion mit dem organischen Flüssigelektrolyt mithilfe einer TiN Trennschicht zu umgehen [377, 378].

Vor allem wegen der optoelektronischen Eigenschaften, bei denen TiN Nanopartikel eine breite Resonanz im sichtbaren bis nah-infraroten Bereich aufweisen, beschäftigen sich viele Arbeiten mit möglichen Anwendungen in Solarzellen, da hiermit ein großes Energiespektrum des Lichts ausgenutzt werden kann [379–382]. Hierbei könnte TiN in Grätzelzellen wegen seiner hocheffektiven elektrokatalytischen Aktivität bei der Reduktion von Triiodid Ionen genutzt werden [54]. Aufgrund der optoelektronischen Eigenschaften bei gleichzeitiger chemischer Inertheit sind Applikationen als plasmonische Biosensoren im Bereich der Medizin ebenfalls denkbar [383–385].

Herkömmliche Herstellungsmethoden von TiN Schichten für technische Anwendungen, zum Beispiel für Werkzeuge, basieren häufig auf reaktiven Sputterverfahren oder reaktiver Evaporation. Bei reaktiver Evaporation wird Ti in einer N₂ oder NH₂ Atmosphäre bei etwa 1200 °C aufgedampft. Zuerst besteht die Schicht aus N–dotiertem Ti welches erst nach einer Wärmebehandlung zu TiN kristallisiert [386]. Demgegenüber werden Nanopartikel aus TiN häufig über eine Reduktion-Nitridation synthetisiert [387]. Dabei beruhen manche Routen auf Titanoxid als Präkursor, was wiederum mit Oxid-Verunreinigungen und damit Degradation des Materials für optoelektronische Anwendungen einhergeht. Aus diesem Grund verwenden mehrere Synthesen TiCl₄ als Präkursor, der dann bei hohen Temperaturen in einer NH₂ Atmosphäre zum Nitrid ammonolysiert wird. Mit diesem Verfahren stellten Kaskel et al. [388] hochporöse Agglomerate mit BET-Oberflächen von bis zu 221 m²/g aus 5 – 20 nm kleinen TiN Nanopartikeln her [388]. Zur Bildung der großen Oberflächen komplexierten sie TiCl₄ mit verschiedenen Liganden in einem zusätzlichen Zwischenschritt, bevor sie den daraus resultierenden Titanchloridkomplex mit NH₂ bei etwa 1000 °C zu TiN reagieren ließen.

9.2. Synthese

Die Synthese wurde von Dr. A. Egeberg in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Feldmann (Insitut für Anorganische Chemie, KIT) durchgeführt. Für die Synthese von TiN Nanopartikeln wird der TiCl₄ Präkursor in Pyridin (C₅H₅N) in einem ersten Schritt aufgelöst. Durch die Zugabe von Kaliumamid (KNH₂) bildet sich ein Titanamidzwischenprodukt (Ti(NH₂)₄), welches durch Wärmebehandlung bei 300 °C zu TiN reagiert.

9.3. Experimentelle Ergebnisse

9.3.1. Gefüge

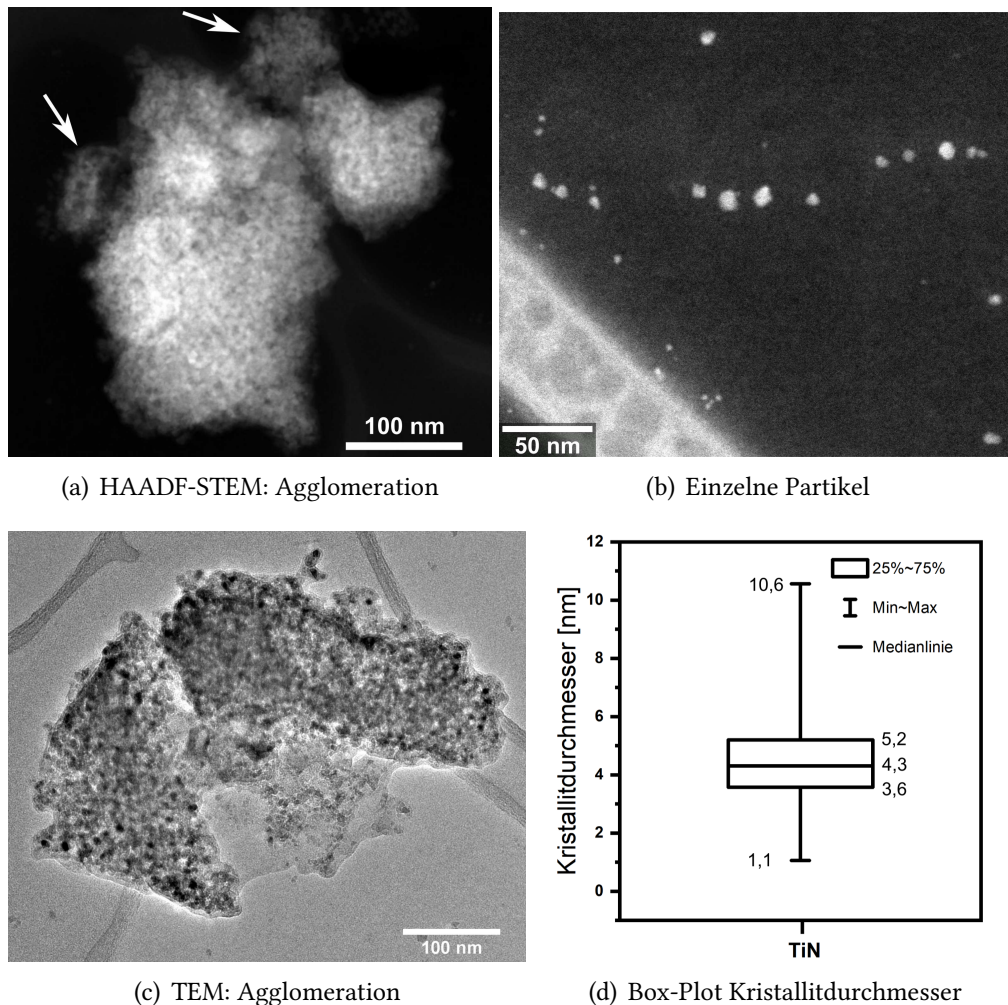


Abbildung 9.1.: (a) HAADF-STEM Abbildung einer TiN Agglomeration mit einer vergrößerten Abbildung in (b). Agglomeration mit amorphem Saum in (c) gezeigt. (d) Verteilung der Kristallitdurchmesser dargestellt als Box-Plot Diagramm.

In Abbildung 9.1 ist in (a) eine HAADF-STEM Aufnahme eines agglomerierten Bereichs und in (b) sind bei einer höheren Vergrößerung einzelne Nanopartikel gezeigt. Solche Agglomerationen von Nanopartikeln sind häufig zu beobachten, was auch in der TEM Abbildung in (c) zu erkennen ist. Wie in Abbildung 9.1(a) und (d) zu sehen ist, bilden sie ein homogen körniges Gefüge, bei dem die Helligkeitsunterschiede in der HAADF-STEM Aufnahme (a) durch Dickenvariationen verursacht wird. So zeigt Abbildung 9.1(a) eine etwa 400 nm lange Agglomeration bei der am Rand schwächere Intensitäten an der oberen und linken Kante durch geringere Mengen an Partikeln erkennbar sind. Im linken mittleren Bereich erscheint dieses Agglomerat dicker durch den helleren Kontrast. Die Form der

Agglomerate ist undefiniert und die Grenzen sind in vielen Bereichen körnig mit einer ausdünnenden Materialdicke in Richtung des Rands. Wie man in 9.1(c) sehen kann, gibt es auch amorphe Säume, die Agglomerationen stellenweise umhüllen. Sie sind vor allem nach längerer Untersuchung erkennbar, was indikativ für eine elektronenstrahlinduzierte Kontamination ist. Das körnige Gefüge wird aus kleinen Partikeln aufgebaut, die an anderen Stellen isoliert als Nanopartikel, wie in Abbildung 9.1(b) vorliegen. Durch eine Bildanalyse nach Methode 3.4.1 variiert der Durchmesser der Kristallite zwischen 1,1 bis 10,6 nm mit einem Median von 4,3 nm. Die Form der Partikel ist meist rundlich-oval Abbildung 9.1(b). Zudem sind an manchen Stellen in HRTEM Aufnahmen vereinzelte polyedrische hypidiomorphe³ Partikel identifizierbar. Beispielsweise sind in Kristalliten in Abbildung 9.4(a) und (c) Ansätze einer hexagonalen Geometrie sichtbar. Diese partiell ausgebildete hexagonale Form ist dabei unter den polyedrischen Partikeln besonders häufig in HRTEM Aufnahmen vertreten.

9.3.1.1. Veränderungen unter Bestrahlung

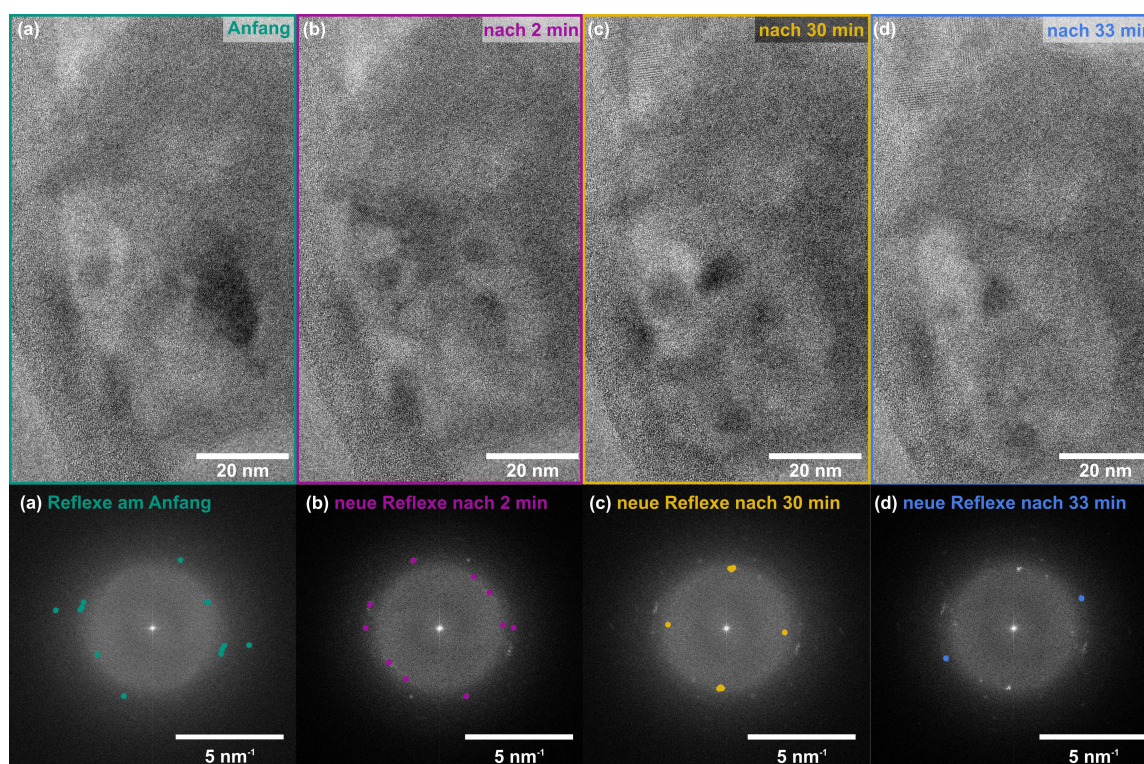


Abbildung 9.2.: Vier TEM Abbildungen aufgenommen (a) am Anfang, (b) nach 2 min, (c) nach 30 min und (d) nach 33 min mit ihren jeweiligen FT Bildern. Sichtbare Reflexe in der FT von (a) sind in blaugrüner Farbe markiert. Neu hinzukommende Reflexe nach 2 min, nach 30 min und nach 33 min sind mit Violett, Rosa und Blau hervorgehoben. Die Abstände der Reflexe sind in Tabelle 9.1 angegeben.

³Ausbildung einer partiell idealen, facettierten Gestalt.

Bei der TiN Probe (AE364) wurden Veränderungen unter Bestrahlung im TEM beobachtet. Man sieht im TEM Modus, dass sich der TEM-Kontrast von Agglomeraten nach der Bestrahlung binnen weniger Sekunden dynamisch verändert. Am Anfang haben diese Agglomerate einen schwachen Kontrast mit größeren homogenen dunklen Bereichen meist in der Mitte der Agglomerate. Nach wenigen Sekunden beginnen die dunklen Bereiche sich zu bewegen und zu zersplittern. Der Kontrast, der nun feinkörniger ist, verändert sich schnell und hiatial zwischen hell und dunkel während der Bestrahlungsdauer bis ein stabiler Zustand erreicht wird. Zusätzlich zu diesem fluktuierenden Kontrast sieht man häufig eine Bewegung nach außen. In Abbildung 9.2(a) ist die hiatiale Kontrastveränderung in der Mitte zu sehen. In Abbildung 9.2(b) und (c) bewegt sich dieser Bereich nach außen. Der mittlere Bereich ist dagegen heller und statisch. In Abbildung 9.2(d) ist das Endstadium gezeigt, in dem körniger Kontrast einen Ring bildet. Diese dynamische Kontrastveränderung von vergleichsweise großen homogenen Materialbereichen zu feinkörnigem, fluktuierendem Kontrast deutet auf eine elektronenstrahlinduzierte Dekomposition und Kornverkleinerung größerer Partikel zu kleineren Kristalliten hin. Zu Beginn liegt ein Partikel in einer gewissen Orientierung mit Bragg-Kontrast vor. Durch die Bestrahlung zersetzt sich der Partikel zu kleinen Kristalliten. Der hiatiale fluktuierende Kontrast dieser Kristallite ist ein sich dynamisch verändernder Bragg-Kontrast bedingt durch die Bewegung von Kristalliten. Diese Strahlschädigung ist bei den meisten Agglomerationen bereits bei niedrigen Vergrößerungen von mehreren 10.000 – 76.000 fach und niedrigerer Strahldosisleistung zwischen $700 - 2700 \text{ e}/\text{\AA}^2\text{s}$ zu sehen und dauert meist wenige Minuten. Abstände ermittelt aus FT-Bildern von Abbildung 9.2(a-d) sind in Tabelle 9.1 gezeigt.

Tabelle 9.1.: Abstände aus FT-Bildern in Abbildung 9.2(a-d)

FT-Bild	Abstand	FT-Bild	Abstand	FT-Bild	Abstand	FT-Bild	Abstand
Abb. 9.2(a)	2,95 Å	Abb. 9.2(b)	3,55 Å	Abb.9.2(c)	3,68 Å	Abb.9.2(d)	2,91 Å
	3,53 Å		3,43 Å		3,55 Å		
	2,20 Å		2,91 Å		3,70 Å		
			2,95 Å				

Diese Abstände können nicht mit Reflexen von Titanitrid-, Titanoxid- oder Titancarbid-Phasen indiziert werden. Auch der Kristallstruktur des Titanchlorid-Edukts können die Reflexe nicht zugeordnet werden. Vergleiche mit KNH_2 in der monoklinen Tieftemperaturmodifikation mit Raumgruppe $P2_1/m$ mit Gitterparameter $a = 4,586$, $b = 3,904$ und $c = 6,223$ zeigen nur einzelne Übereinstimmung. Hierbei würde KNH_2 ein Syntheserückstand darstellen.

9.3.2. Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der Kristallite wurde mit FT-Analysen von HRTEM Bildern und mit SAED Bildern untersucht. Dabei wurden einzelne Partikel mit HRTEM untersucht, während Stellen großer Agglomerationen für SAED Untersuchungen selektiert wurden.

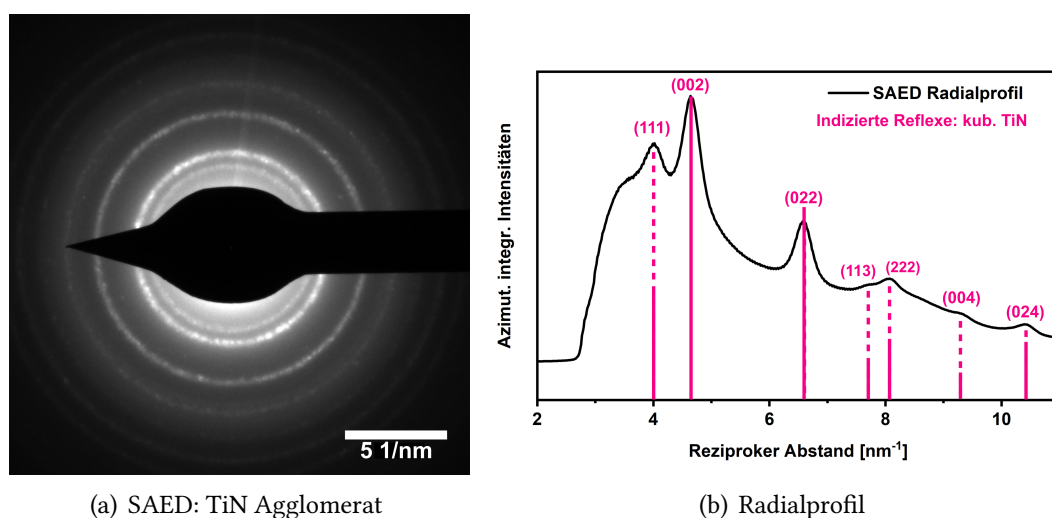
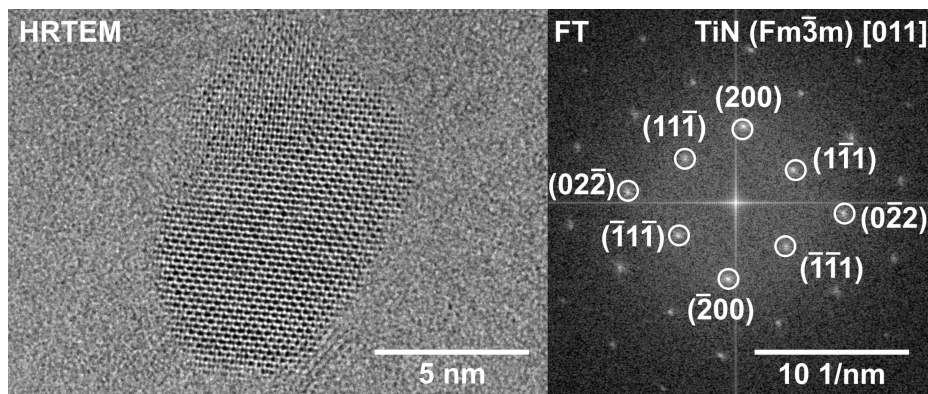


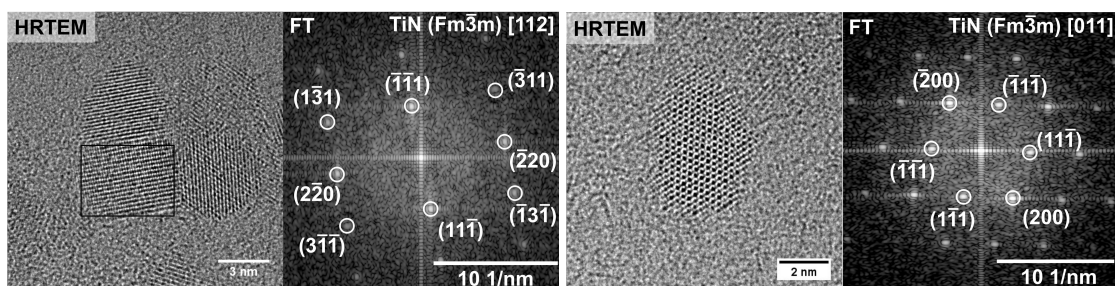
Abbildung 9.3.: (a) SAED Aufnahme eines TiN Agglomerats. Die Intensitäten der Debye-Ringe wurden in (b) für ein radiales Intensitätsprofil als azimuthal integriert angegeben.

In Abbildung 9.3 ist in (a) ein SAED-Bild eines stark agglomerierten Bereichs dargestellt. Es sind diskrete Debye-Ringe zu sehen, auf denen einzelne Reflexe zu erkennen sind. Der zweit innerste Ring erscheint am hellsten im Beugungsbild. In (b) ist ein Radialprofil der azimuthal integrierten Intensitäten aus (a) dargestellt. Hierbei sind sechs bis sieben Peaks identifizierbar, wobei die ersten drei Reflexe bei $4,02$, $4,64$ und $6,57 \text{ nm}^{-1}$ am deutlichsten sichtbar sind. Die Peaks in Abbildung 9.3(b) können Reflexen des kubischen TiN mit $Fm\bar{3}m$ Raumgruppe und $a = 4,27 \text{ \AA}$ zugeordnet werden. Für die Indizierung wurden Profillinien der TiN Struktur nach Aigner et al. [389] (ICSD 658338) verwendet. Dicke rosa Linien stellen die kinematisch zu erwartende Intensität der Reflexe der Struktur dar. Es gibt auch unterstöchiometrische Strukturen, wie zum Beispiel $\text{TiN}_{0,76}$ von Christensen et al. [390] (ICSD 64902) oder $\text{TiN}_{0,9}$ [390] (ICSD 1547) die ebenfalls zur Indizierung verwendet werden können, da es sich hierbei um Isostrukturen mit vergleichbaren Gitterabständen handelt. Hinsichtlich der relativen Intensitäten der Bragg-Reflexe in Abbildung 9.3(b) sind sie mit den zu erwartenden kinematischen Intensitäten aus ICSD 658338 vergleichbar. Im Radialprofil in Abbildung 9.3(b) hat der (002) Reflex die höchste Intensität, da dies nach der Strukturdatei der Reflex mit der maximalen Intensität ist. Auch der zweithöchste Reflex (022) in Abbildung 9.3(b) ist in Übereinstimmung, da nach der Strukturdatei dieser die zweithöchste Intensität besitzen sollte.

Vergleiche mit Titandioxiden ergaben keine Übereinstimmungen mit den Reflexpositionen in Abbildung 9.3(b). TiO im NaCl Strukturtyp kann jedoch nicht von TiN [389] unterschieden werden, da es sich um eine Isostruktur mit vergleichbarem Gitterparameter $a = 4,177 \text{ \AA}$ handelt. Die Präsenz von TiO ist aber im Vergleich zu TiO_2 Phasen eher als unwahrscheinlich zu betrachten, da Titan in niedrigen Oxidationsstufen, wie Ti^{2+}O eine sehr geringe Stabilität als Ti^{3+} und Ti^{4+} aufweist [391–393].

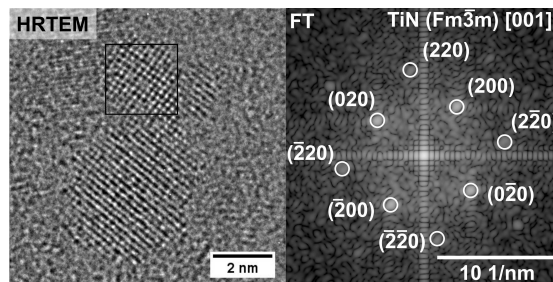


(a) Kristallit indiziert mit [011] Zonenachse



(b) Kristallit indiziert mit [112] Zonenachse

(c) Kristallit indiziert mit [011] Zonenachse



(d) Kristallit indiziert mit in [001] Zonenachse

Abbildung 9.4.: HRTEM Abbildungen mit indizierten Fourier Transformationen mit TiN mit NaCl-Strukturtyp. Indizierungen der Kristallite (a)-(c), allerdings nicht (d), sind auch mit TiN_2 im Anatas-Typ möglich.

In Abbildung 9.4(a) ist ein etwa 11,8 nm langer und 7,2 nm breiter Kristallit gezeigt. Er hat eine ovale Geometrie mit stellenweise facettierten Kanten. Diese eher idiomorphe Form ist an der unteren Seite des Partikels zu sehen, wo eine partielle äußere hexagonale Form über zwei 120° Facetten sichtbar ist. Des Weiteren ist ein 120° Winkel an der rechten Seite auszumachen. Andere Kanten des Kristallits sind nicht scharf ausgeprägt und zeigen Rundungen. Der HRTEM Kontrast des Kristallits ist inhomogen und verändert sich von der unteren rechten Kante zur oberen linken Seite. Die im FT-Bild sichtbaren Reflexe können mit Millerschen Indizes für die [011] der NaCl Struktur nach Aigner et al. [389] (ICSD 658338) indiziert werden. Unterschiede im HRTEM Kontrast sind wahrscheinlich durch eine Dickenänderung verursacht. Multislice Simulationen in Abhängigkeit von der Dicke

in Abbildung 9.7 und 9.8 bestätigen qualitativ diese Veränderung des Kontrastes mit einer Änderung der Dicke.

Mehrere Kristallite sind in Abbildung 9.4(b) zu sehen, was am Rand einer kleinen Agglomeration aufgenommen wurde. Das FT-Bild ist von dem Bereich im schwarzen Rechteck berechnet worden. Dort innerhalb des markierten Bereichs ist ein homogener indizierbarer HRTEM Kontrast über eine Fläche von $5,5 \times 4,1$ nm sichtbar. Im oberen Teil des Kristallits ist nur einfacher Netzebenenkontrast erkennbar, der aber kongruent mit dem unteren Kontrast orientiert vorliegt. Mit dem FT-Bild kann dieser Kristallit ebenfalls mit TiN in $Fm\bar{3}m$ ([389] (ICSD 658338)) hier in [112] Zonenachse indiziert werden.

In der Mitte der Abbildung 9.4(c) sieht man einen isoliert vorliegenden Kristallit mit dem entsprechenden FT-Bild auf der rechten Seite. Der Kristallit hat eine rundliche Form ohne erkennbare Facettierung und ist $6,0 \times 4,1$ nm klein. Der HRTEM Kontrast ist über weite Bereiche gleichmäßig. Alle Reflexe im FT-Bild können mit Millerschen Indizes der kubischen TiN Kristallstruktur ([389] (ICSD 658338)) in [011] Zonenachse indiziert werden.

Kristallite (a-c) sind in Abbildung 9.4 mit der kubischen TiN Struktur indiziert worden. In diesen Orientierungen kann auch eine tetragonale Anatas-Struktur mit $I4_1/amd$ und $a = b = 4,140 \text{ \AA}$ $c = 8,805 \text{ \AA}$ (ICSD 23403) das FT-Bild beschreiben. Demgegenüber kann der Kristallit in dem mit einem Quadrat markierten Bereich in Abbildung 9.4(d) nur mit der kubischen TiN Struktur in [001] Zonenachse indiziert werden. Die hier gezeigten Indizierungen können, wie bereits für SAED besprochen, nicht TiO ausschließen, da es sich hierbei um eine Isostruktur mit nahezu gleichen Netzebenenabständen handelt. Dennoch kann man davon ausgehen, dass eine Oxidation des Materials eher zu einem Auftreten von TiO_2 führen würde, da dies die präferierte Oxidationsstufe von Ti ist. TiO_2 , Rutil oder Anatas, ist anhand seiner Kristallstruktur unterscheidbar von den Nitriden und wurde nur in der Synthese AE 364 als sekundäre Phase beobachtet.

9.3.3. Chemische Zusammensetzung - EELS

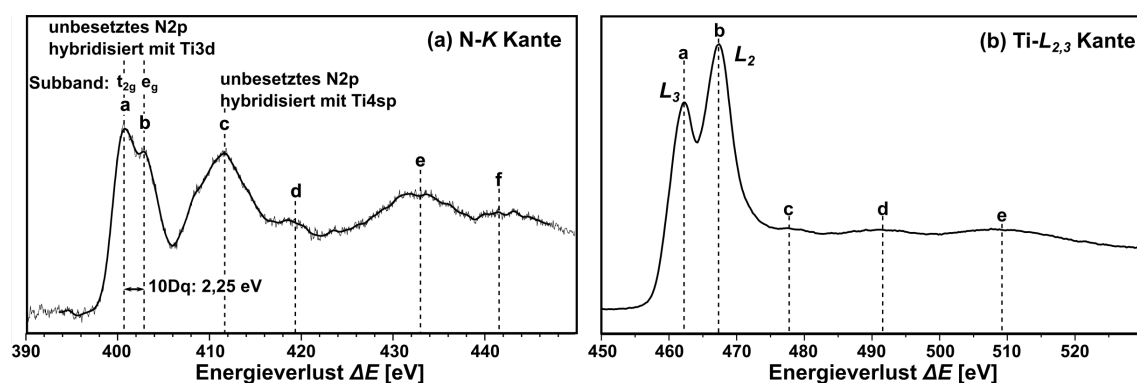


Abbildung 9.5.: (a) EELS N – K Kante mit ELNES Features a-f und Zuordnungen nach Pedio et al. [394]. (b) Ti – $L_{2,3}$ Kante.

In Abbildung 9.5(a) ist die N – K Kante mit einer erkennbaren Feinstruktur dargestellt. Die Ionisationskante beginnt bei 399,1 eV und zeigt starke Oszillationen mit mehreren Feinstrukturen a-f. Die Energiepositionen der Feinstruktur sind in Tabelle 9.2 enthalten. Die

N – K Kante in Abbildung 9.5(a) beginnt mit zwei Peaks **a** und **b** die sich stark überlappen. Peak **a** hat die höchste Intensität in der ELNES. Bei etwa 10 eV höherem Verlust bei 412 eV ist ein breiterer Peak **c** mit einer schwach erkennbaren vorgelagerten Schulter bei 408 eV zu sehen. Seine Intensität ist vergleichbar hoch mit **b**. Zu höheren Energieverlusten sind schwächer ausgeprägte und breite Peaks **d-f** mit niedrigerer Intensität sichtbar. Vergleicht man die N – K Kante in Abbildung 9.5(a) mit publizierten Ionisationskanten für TiN, so sind große Ähnlichkeiten bezüglich der Feinstruktur mit Soriano et al. [395] und Kihn et al. [396] vorhanden. Nach Soriano et al. [395] resultieren die zwei ersten Peaks **a** und **b** von unbesetzten N2p Zuständen die mit Ti3d hybridisiert sind. Dieser hybridisierte Zustandstyp ist in zwei einzelne Peaks **a** und **b** durch Kristallfeldeffekte in zwei Subbänder t_{2g} (**a**) und e_g (**b**) um eine 10Dq (Kristallfeldspaltungsenergie) von 2,25 eV aufgespalten. Peak **c** kann Übergängen in hybridisierte unbesetzte N2p – Ti4sp Zustände zugeordnet werden. Nach Pedio et al. [394] ist die Intensität und die Breite von **c** positiv korreliert mit der Höhe des kovalenten Bindungsanteils des Materials.

Kihn et al. [396] untersuchten die ELNES N – K Kanten von Titannitriden mit unterschiedlichen Stöchiometrien TiN_x mit $x = 1; 0,8$ und $0,5$. Die Spektren von [396] wurden mit dem gleichen Kollektionshalbwinkel von 6,7 mrad aufgenommen wie das Spektrum in Abbildung 9.5(a), was eine gute Vergleichbarkeit erlaubt. Energieverlustpositionen der ELNES Features **a-f** aus Kihn et al. [396] wurden aus der publizierten Grafik ausgemessen und sind in Tabelle 9.2 mit den Energieverlustpositionen von Abbildung 9.5(a) dargestellt. Mit Abnahme des Stickstoffs von TiN_1 zu $\text{TiN}_{0,8}$ und $\text{TiN}_{0,5}$ sind in [396] Veränderungen in der ELNES sichtbar. In der N – K Kante von $\text{TiN}_{0,8}$ sind **a** und **b** nur noch kaum von einander zu unterscheiden. In $\text{TiN}_{0,5}$ fehlt **a** gänzlich. Diese Änderungen im Ti3d Bereich resultieren aus einer Abnahme der Kristallfeldspaltung der Subbänder t_{2g} (**a**) und e_g (**b**) zu sinkenden Stickstoffkonzentrationen beziehungsweise einer Zunahme von N-Vakanzen. Eine Zunahme von N-Vakanzen bedeutet eine Abnahme der Koordinationszahl und somit eine geringere Kristallfeldaufspaltung [395]. Weitere Änderungen der ELNES mit der Stöchiometrie sind im steigenden Intensitätsverhältnis zwischen **b** und **c** I_b/I_c mit der Abnahme der Stickstoffkonzentration von 0,95 in TiN_1 zu 1,10 in $\text{TiN}_{0,8}$ und zu 1,56 in $\text{TiN}_{0,5}$ erkennbar. Das deutet auf einen sinkenden kovalenten Bindungsanteil mit Abnahme der Stickstoffkonzentration für den Peak **c** nach [394] indikativ ist. Zudem sind **d** und **f** in den stickstoffarmen Stöchiometrien schlechter ausgeprägt. Vergleicht man die N – K Kante in Abbildung 9.5(a) mit Kihn et al. [396] sind große Ähnlichkeiten hinsichtlich der ELNES Features **a-f** zwischen dem Spektrum von TiN_1 mit der N – K der TiN Nanopartikel zu sehen. In Abbildung 9.5(a) können **a** und **b** noch unterschieden werden. Das Intensitätsverhältnis I_b/I_c ist 1,02 was zwischen TiN_1 und $\text{TiN}_{0,8}$ liegt. Das Spektrum von $\text{TiN}_{0,8}$ von Kihn et al. [396] zeigt geringe Unterschiede zu der N – K Kante der Nanopartikel Probe hinsichtlich der schlechteren Ausprägung beziehungsweise geringeren Intensität von **b** und **f**. Basierend auf diesen Vergleichen mit ELNES unterschiedlicher Stöchiometrien könnte die Stöchiometrie der TiN Nanopartikel zwischen TiN_1 und $\text{TiN}_{0,8}$ liegen. Die Energiepositionen der ELNES Features von Abbildung 9.5(a) und Kihn et al. [396] in Tabelle 9.2 zeigen einen Versatz von –1,9 eV für **a** bis 3,2 eV für **f**. Der Abstand zwischen den jeweils benachbarten Features ist etwa gleich groß zwischen (a) und (b). Dieser Versatz kann durch die unterschiedliche Kalibration der Spektren erklärt werden.

Tabelle 9.2.: Energieverlustpositionen von Feinstrukturen **a-g** der N – K und Ti – $L_{2,3}$ Kanten aus Abbildung 9.5(a) und (b) gegenüber [396].

N – K				Ti – $L_{2,3}$	
	Abbildung 9.5(a)	Kihn et al. [396]	Peakshift		Abbildung 9.5(b)
onset	399,1 eV	397,3 eV		onset	457,6 eV
a	400,7 eV	398,8 eV	–1,9 eV	a	461,6 eV
b	402,8 eV	400,5 eV	–2,3 eV	b	466,8 eV
c	411,5 eV	409,4 eV	–2,1 eV	c	478,4 eV
d	418,1 eV	414,8 eV	–3,3 eV	d	491,2 eV
e	431,4 eV	428,6 eV	–2,8 eV	e	509,0 eV
f	441,6 eV	438,4 eV	–3,2 eV		

Kihn et al. [396] kalibrieren ihre Spektren an Ti – $L_{2,3}$ während das Spektrum in Abbildung 9.5(a) nach Methode 3.3.2 am C – K π^* Peak kalibriert wurde.⁴

Die Ti – $L_{2,3}$ Ionisationskante, welche eine Feinstruktur zeigt, ist bei etwa 460 – 525 eV in Abbildung 9.5(b) zu sehen. Die Kante beginnt bei 457,6 eV mit zwei Peaks **a** bei 461,6 eV und **b** bei 466,8 eV, welche jeweils Anregungen aus L_3 und L_2 Zuständen sind. Die ELNES dieser zwei Peaks, die sogenannten “White Lines“ von Ti wird sehr stark von der Oxidationsstufe geprägt. Ti^{3+} in Spektren von [397–399] wird durch zwei mit 5 eV Abstand hintereinander folgenden Peaks charakterisiert, wobei der erste Peak immer eine schwächere Intensität als der zweite Peak zeigt. Bei Ti^{4+} sind statt zwei Peaks vier Peaks in [400, 401] und [402] zu sehen. Nach diesem Vergleich mit Ti – $L_{2,3}$ Ionisationskanten in der Literatur sind größere Übereinstimmungen mit der Ti^{3+} Oxidationsstufe vorhanden, was man bei TiN^{3-} erwarten würde. Nach dem L_2 Peak sinkt die Intensität der Kante, und es sind wenige schwache und breite Oszillationen **c-e** erkennbar.

Neben den Analysen der Ionisationskanten wurden niedrige Energieverluste von 0 eV – 50 eV von kleinen TiN Agglomerationen untersucht. In Abbildung 9.6(c) sind acht Energieverlustspektren von –10 – 100 eV dargestellt, die an unterschiedlichen Agglomerationen aufgenommen wurden. Bei 0,0 eV ist der Nullverlustpeak der transmittierten Elektronen, die nicht oder nur elastisch mit der Probe wechselwirken, beinhaltet. Zu höheren Energieverlusten sind vier Peaks **a-d** erkennbar, welche zu verschiedenen Anregungen zugeordnet werden können. Der niedrigste Energieverlust ist **a** bei 11 eV, der als Schulter von **b** sichtbar ist. Die zwei größeren Features **b** und **d** können als Volumenplasmonenanregungen von TiN interpretiert werden. Der kleine Peak zwischen den Volumenplasmonen **c**, ist die Ti – $M_{2,3}$ Ionisationskante. Nach Kihn et al. [396] ist die Volumenplasmonenanregung von TiN abhängig von der Konzentration von N. In Abbildung 9.6(a) von Kihn et al. [396] ist zu sehen, dass mit sinkender N Konzentration der Energieverlust von 25,5 eV in TiN zu 18,7 eV in $\text{TiN}_{0,1}$ sinkt. Diese von Kihn et al. [396] ermittelten Energieverluste der Volumenplas-

⁴Eine Kalibration am C–K π^* Peak ist hier sinnvoller, denn die Energieverlustposition von Ionisationskanten von Ti können mit Änderungen von Bindungen variieren. Im Gegensatz dazu rührt der C – K π^* Peak in allen Spektren dieser Dissertation vom amorphen Trägerfilm und schwankt somit nicht von Probe zu Probe.

monen in Abbildung 9.6(a) sind in (b) entlang der Stickstoffkonzentration N/Ti dargestellt. Aus dieser Darstellung kann ein linearer Anstieg der Volumenplasmonenverlustenergie E_p um Formel 9.1 abgeleitet werden.

$$E_p = 17,81 + 7,68(N/Ti) \quad (9.1)$$

Energieverluste der gemessenen Volumenplasmonen aus Abbildung 9.6(c) sind in (b) entsprechend Formel 9.1 eingetragen. Demnach ergibt sich eine Breite von Stöchiometrien der gemessenen Agglomerationen zwischen $TiN_{0,77} - TiN_{0,98}$. Dieser Grad an Stickstoffvakanzan ist in Übereinstimmung mit der Evaluation der N – K Kante in Abbildung 9.5 wo die ELNES indikativ für eine stöchiometrische Zusammensetzung zwischen TiN_1 und $TiN_{0,8}$ ist.

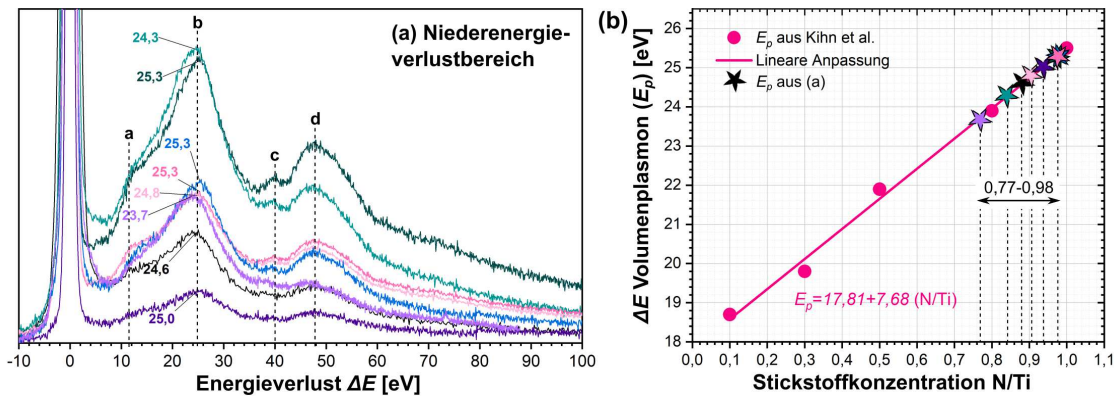


Abbildung 9.6.: (a) Acht Spektren des Niederenergieverlustbereichs mit Anregungen **a-d**. Die Energie des Volumenplasmons E_p ist für das jeweilige Spektrum in der entsprechenden Farbe eingetragen. In (b) sind E_p unterschiedlicher TiN_x Stöchiometrien von [396] entlang der Stickstoffkonzentration in Ti/N als rosa Kreise mit einer linearen Anpassung (rosa Gerade) dargestellt. E_p aus (a) sind in (b) auf der linearen Anpassung eingetragen.

Eine O – K Kante ist in Spektren sichtbar, zeigt jedoch keine ausgeprägte Feinstruktur. Zudem ist ein deutliches Signal der O – K Kante ebenfalls in Messungen des Untergrunds zu erkennen. Mögliche Quellen des Sauerstoffs können sauerstoffhaltige Adsorbate auf dem Trägerfilm sein, da EELS Messungen nach einem wiederholten Einschleusen der Probe gemessen wurden. Ein Vergleich der O – K Kanten des Untergrunds gegenüber des Probenmaterials ist im Anhang in Abbildung B.28 zu sehen.

9.3.4. Bildsimulationen

Titannitride, Titancarbid sowie Mischungen aus beiden, Sauerstoffsubstitutionen, sowie Vakanzan sind möglich und wurden in Untersuchungen, wie bereits in Abbildung 5.3(c) und in [163] gezeigt, gefunden. Hierbei stellt sich die Frage ob zwischen N, C und O anhand des HRTEM-Kontrastes unterschieden werden kann. Dies kann mit Simulationen der Austrittswellenfunktion mit der Multislice Methode nach Kapitel 3.5.2 untersucht

werden. Hierfür wurden Superstrukturen die zur Hälfte aus TiN und TiX mit $X = \text{C}, \text{O}$, bestehen, erstellt. Zudem wurden zwei Modelle mit graduell zunehmender Probendicke mit Multislice Simulationen untersucht, um den Einfluss eines ausdünnenden Kristalllits auf den Kontrast zu evaluieren. Des Weiteren wurde der zusätzliche Effekt von Defekten analysiert. Alle gezeigten Modelle basieren auf der kubischen $Fm\bar{3}m$ Struktur nach Aigner et al. [389] (ICSD 658338).

Im ersten Modell in Abbildung 9.7 wurde der Einfluss der Dicke auf den HRTEM Kontrast anhand eines Keils untersucht. Das Modell in Abbildung 9.7(a) ist seitlich dargestellt und hat eine maximale Dicke entlang der b-Achse von 4,24 nm und eine maximale Länge von 6,62 nm in der a-Richtung. Die Dicke ist über eine Fläche von 2,56×2,35 nm konstant.

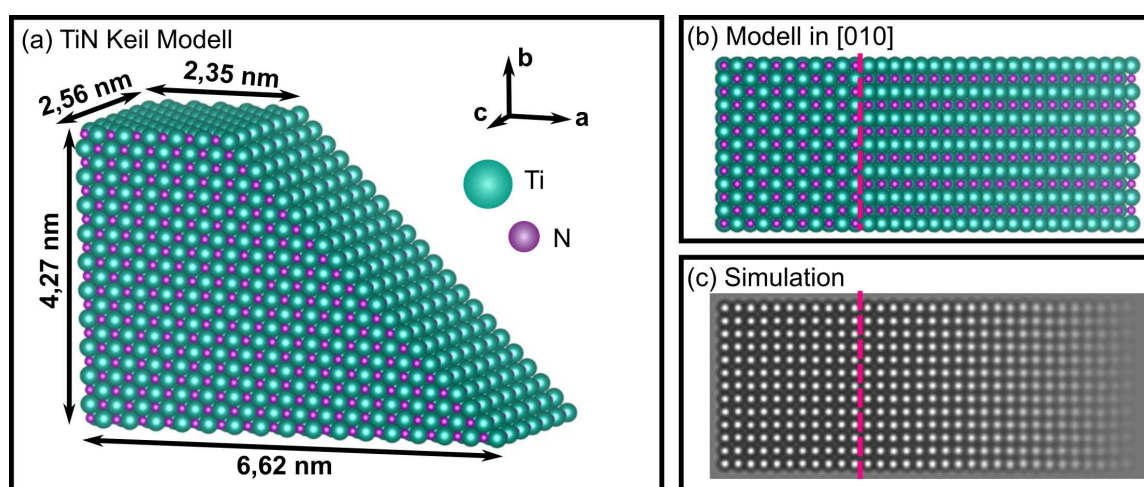


Abbildung 9.7.: Kubisch $Fm\bar{3}m$ TiN Keil-Modell dargestellt (a) in Seitenansicht und (b) in [010] Orientierung. (c) zeigt eine Multislice Simulation des Keils in [010] Orientierung mit $C_s = -0,0018$ mm, Defokus= -5 nm und Defokus spread= 3 nm.

Danach sinkt die Dicke linear bis zu einer einzelnen Lage Ti. Dasselbe Modell ist in Abbildung 9.7(b) in der [010] Zonenachse dargestellt. Links der rosa Linie besitzt das Modell eine konstanter Dicke. Rechts der rosa Linie nimmt die Dicke ab. Die Simulation wurde mit $C_s = 0,0018$ mm, einem Defokus von -5 nm und Defokus spread von 3 nm berechnet. Diese Parameter stellen experimentell realistische Werte dar. In der Simulation ist im linken Teil des Modells, dort wo die Dicke konstant ist, ein starker Kontrast mit weißen Ti – N – Ti Atomsäulen zu sehen, die von dunkelgrauer beziehungsweise, schwarzer Intensität umgeben sind. Dazwischen sind schwache, graue Punkte erkennbar. Der starke Kontrast nimmt mit abnehmender Dicke rechts der rosa Linie ab und wird zunehmend diffuser.

Der simulierte TiN Keil in Abbildung 9.7 hat eine ideale Struktur hinsichtlich der Besetzung der Atome in der Kristallstruktur. Oft haben tatsächlich untersuchte kristalline Phasen jedoch Vakanzen oder sogar Poren bedingt durch die Synthese oder durch eine Strahlschädigung während der Messung im Elektronenmikroskop, wie in Kapitel 2.1.2.2 erläutert ist. Daher wurde ein defektreiches Modell basierend auf dem Keil in Abbildung 9.7(a) erstellt.

Bei diesem defektreichen Keil wurden einzelne Atome und Gruppen von Atomen gelöscht, sodass der Keil neben Vakanzen auch unterschiedliche Poren enthält. Wie in Abbildung 9.8(a) und (b) zu sehen ist, hat der Keil eine inhomogene Oberfläche verursacht durch das Entfernen von Atomen. Die Dimensionierung des ursprünglichen Keils aus Abbildung 9.7(a) bleibt jedoch bestehen. In Abbildung 9.8(b) sieht man den porenreichen Keil in [010] Orientierung sowie die Simulation. In der Simulation scheinen die Poren einen hiatialen HRTEM Kontrast zu verursachen. Die unebene Oberfläche des Keils ist ebenfalls am Rand der Simulation in Abbildung 9.8(d) wiedererkennbar.

Aus den Simulationen in Abbildung 9.7(c) und 9.8(d) ist an der Änderung des Kontrasts, der große Einfluss der Probendicke auf das HRTEM-Bild nachweisbar. Dabei zeigt die Simulation einer Probe mit Poren und Vakanzen in Abbildung 9.8(d), das diese ebenfalls zu einer Kontraständerung führen, die qualitativ im Bild gesehen werden kann.

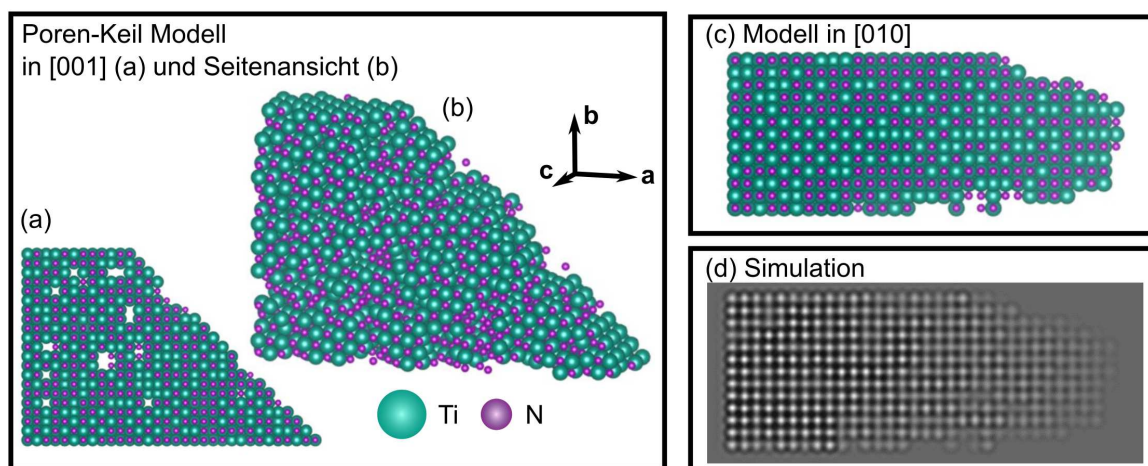


Abbildung 9.8.: Poren-Keil-Modell basierend auf Modell in Abbildung 9.7 dargestellt (a) entlang der c-Achse, (b) in Seitenansicht und (c) in [010] Orientierung. (d) zeigt eine Multislice Simulation mit $C_s = -0,002$ mm, Defokus = -9 nm und Defokus spread = 3 nm in [010] Orientierung.

Neben den häufig vorkommenden Vakanzen sind auch Substitutionen in der TiN Struktur möglich, da TiC und TiO Isostrukturen mit nahezu gleichen Gitterparametern sind ($\text{TiC } a = 4,328 \text{ \AA}$ und $\text{TiO } a = 4,177 \text{ \AA}$). Mischungen Ti(N,C,O) wurden bereits von Levi et al. [403], Adjaottor et al. [404], Chappé et al. [405] und Avasarala & Haldar [406] beobachtet. Dabei stellt sich die Frage, ob zwischen N, C und O anhand des Kontrasts unterschieden werden kann. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden isometrische kubische Superstrukturen, die zur Hälfte aus TiN und zur anderen Hälfte aus TiX mit $X = \text{C, O}$ bestehen, generiert. Hierbei stellt TiO einen künstlichen Grenzfall einer vollständigen Substitution mit O dar. Eine Präsenz von TiO ist im Gegensatz zu TiO_2 ist aufgrund der geringe Oxidationsstufe von Ti als unwahrscheinlich zu betrachten [391–393]. Die Größe dieser Superstrukturen, dementsprechend die simulierte Probendicke, ist ein fünfaches der Einheitszelle von kubischen TiN mit Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ nach Aigner et al. [389] (ICSD 658338) und $2,135$ nm dick. Die Simulationen sind bei drei verschiedenen C_s gezeigt, da der

Kontrast von O nach Jia et al. [407] hiermit signifikant variieren kann. In Abbildung 9.9 ist ein Simulationstableau des TiN – TiC Modells gezeigt mit Defokuswerten von -4 nm bis $+4\text{ nm}$ bei $C_s = 0,1\text{ mm}$ in der oberen Reihe, $0,0\text{ mm}$ in der mittleren Reihe und $-0,1\text{ mm}$ in der unteren Reihe. Die Wahl des C_s und des Defokus übt einen großen Einfluss auf den HRTEM Kontrast aus [407–409]. In den simulierten Bildern mit $C_s = 0,1\text{ mm}$ sind die Ti – N – Ti und Ti – C – Ti Atomsäulen bei einem Defokus von -4 nm hellgrau und diffus. Bei 0 nm Defokus scheint der Kontrast der Atomsäulen scharf, punktförmig und dunkelgrau umrandet zu sein. Zwischen den Atomsäulen ist ein schwacher, grauer, punktförmiger Kontrast zu erkennen. Dieses Details zwischen den Atomsäulen wird deutlicher mit sinkendem Defokus. Bei $+4\text{ nm}$ kann zwischen den Atomsäulen und dem Kontrastfeature kaum unterschieden werden. Bei $C_s = 0,0\text{ mm}$ ist eine Kontrastinversion der Atomsäulen von weiß zu dunkelgrau von negativem zum positivem Defokus auszumachen. Demgegenüber sieht man bei $C_s = -0,1\text{ mm}$ eine Kontrasterhöhung von negativem zu positivem Defokus.

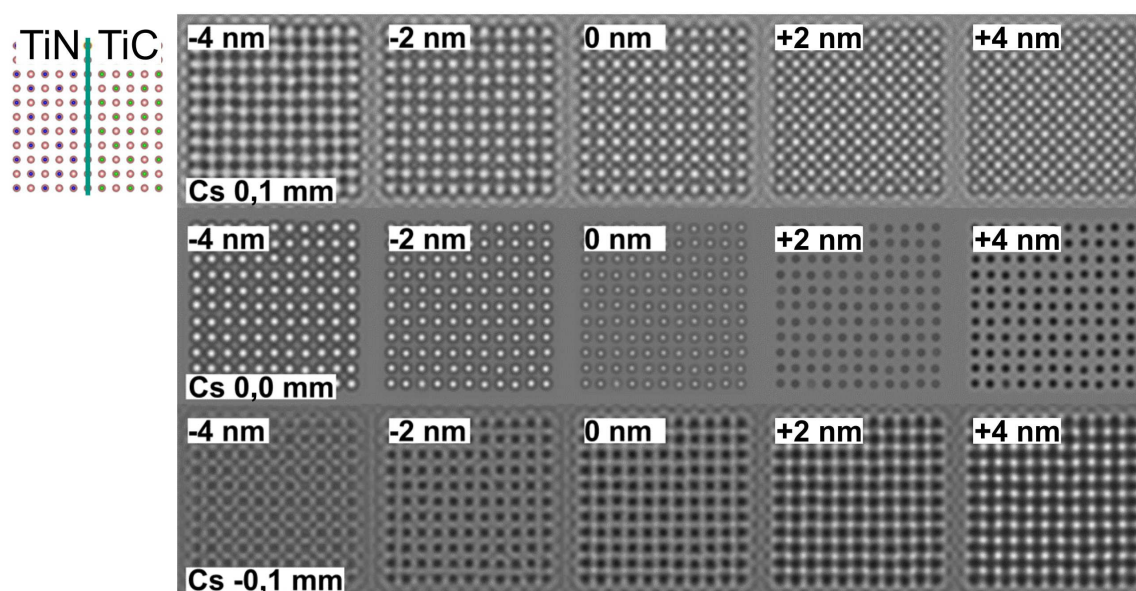


Abbildung 9.9.: Simulationstableau eines TiN – TiC Würfels bei variierenden C_s und Defokus. Auf der linken Hälfte jedes Simulationsbildes ist TiN, auf der rechten Hälfte ist TiC.

Bei -4 nm sehen die Atomsäulen grau und länglich aus, wohingegen sie als weiße Punkte im dunkelgrauen Untergrund bei einem Defokus von $+4\text{ nm}$ erscheinen. Anhand dieser Simulationen kann der signifikante Einfluss der Messparameter, hier C_s und Defokus, für den HRTEM Kontrast visualisiert werden. Innerhalb der einzelnen simulierten Würfel ist jedoch der Kontrast homogen und kein Unterschied zwischen der linken Hälfte aus TiN und der rechten Hälfte aus TiC zu erkennen. Dies ist auch der Fall für Simulationen mit Würfeln aus TiN (links) und TiO (rechts) in Abbildung 9.10. Der Kontrast schwankt stark zwischen den verschiedenen Parametern, aber eine Substitution von N mit C oder O kann bei keinem der gewählten Simulationsparametern identifiziert werden. Auch Simulationen

bei verschiedenen Dicken, gezeigt im Anhang in Abbildung B.29 kann ebenfalls kein Unterschied erkannt werden.

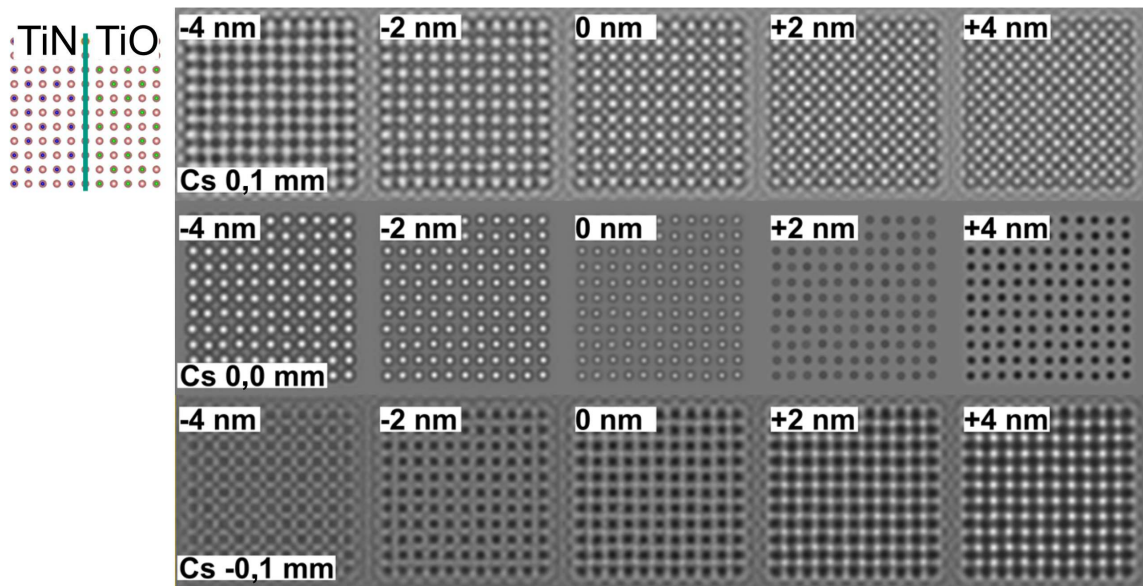


Abbildung 9.10.: Simulationstableau eines TiN – TiO Würfels bei variierenden C_s und Defokus. Auf der linken Hälfte jedes Simulationsbildes ist TiN, auf der rechten Hälfte ist TiO.

9.4. Diskussion

Motiviert durch Anwendungen von nanoskaligem TiN im Bereich der Katalyse, beispielsweise als katalytische Schicht der Gegenelektrode in elektrochemischen Farbstoffsolarzellen, sogenannten Grätzel-Zellen [54] wurden TiN Nanopartikel hergestellt und mit elektronenmikroskopischen Techniken analysiert.

Elektronenmikroskopische Analysen der TiN Nanopartikel Proben zeigen Agglomerationen von Nanopartikeln die einen Durchmesser zwischen 1 – 11 nm besitzen. Die Form der Partikel ist dabei oval und teilweise facettiert. Kristallstrukturanalysen mit SAED und Indizierungen fouriertransformierter HRTEM Aufnahmen, weisen eine kubische $Fm\bar{3}m$ Kristallstruktur von TiN nach. Dabei können auch unterstöchiometrische Isostrukturen, wie $\text{TiN}_{0,76}$ und $\text{TiN}_{0,9}$ die Kristallstruktur beschreiben und ihre Präsenz kann somit nicht ausgeschlossen werden. Indikationen für unterstöchiometrische Titanitridphasen sind ebenfalls durch EELS Analysen der N – K Kante und des Niedrigenergieverlustbereichs gegeben. So zeigt der Vergleich der N – K ELNES Ähnlichkeiten mit publizierten Kanten von TiN_1 als auch $\text{TiN}_{0,9}$ von [396]. Basierend auf der Energieverlustposition des TiN Plasmons, welcher nach [396] empfindlich auf die N-Konzentration ist, wurden aus Messungen mehrerer Agglomerationen Stöchiometrien zwischen $\text{TiN}_{0,77-0,98}$ ermittelt. Die mit EELS ermittelten stickstoffdefizitären Nitridverbindungen sind im Einklang mit Kristallstrukturanalysen, da unterstöchiometrische Isostrukturen $\text{TiN}_{0,76}$ und $\text{TiN}_{0,9}$ von [390] nicht von der 1 : 1 TiN Kristallstruktur von [389] unterschieden werden können. Hierbei könnte

das variable Stickstoffdefizit des Materials eine Eigenschaft der Probe oder bedingt durch eine Strahlschädigung sein. Wie bereits in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben, kann es bei einer Radiolyse nach dem Knotek-Feibelman Mechanismus zu einer Abstoßung von Stickstoff kommen [103, 410, 411]. Nach diesem Radiolyse Mechanismus würde ein Ti Atom ionisiert werden und durch einen Auger-Meitner Zerfall des benachbarten Stickstoffs relaxieren [105]. Hierbei entsteht ein positiv geladenes N-Atom, welches von Ti abgestoßen wird. Aufgrund dieses möglichen Schädigungseffekts kann nicht ausgeschlossen werden, dass die ermittelte Stöchiometrie von $\text{TiN}_{0,77-1}$ durch die Messung verursacht ist. Des Weiteren zeigen Bildsimulationen in Abbildung 9.9 und 9.10, dass Substitutionen von N mit C und O in HRTEM Aufnahmen nicht unterschieden werden können, weshalb eine Titankarbooxynitrid-Zusammensetzung $\text{TiN}_{1-x}(\text{C,O})_x$ mit $x < 0,23$ nicht ausgeschlossen werden kann.

9.5. Schlussfolgerungen

Einige hervorstechende Schlussfolgerungen und Highlights der Analyse

- Probenmaterial besteht aus kubischen $Fm\bar{3}m$ TiN Nanopartikeln mit Durchmessern zwischen 1,1 – 10,6 nm.
- Einer Analyse des Niedrigenergieverlustbereichs konnte in Verbindung zur Stöchiometrie gebracht werden.
 $\Rightarrow \text{TiN}_{0,77-0,98}$
- Details und die Form der N – K ELNES können Kristallfeldeffekten zugeordnet werden.
- Eine Analyse der Stöchiometrie ist mithilfe N – K ELNES möglich.
 $\Rightarrow \text{TiN}_{0,9-1}$
- Bildsimulationen von verschiedenen Superzellen zeigen, dass Vakanzen und Poren zu einer Änderung des HRTEM Kontrasts führen, jedoch nicht Substitutionen von N mit C und O unterschieden werden können.

10. Samarium Nanopartikel

Zielsetzung und Fokus dieses Kapitels

- Analyse des Gefüges, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung.
- Fokus auf materialschädigende *in situ* Reaktionen.
- Detaillierte Analyse der Sm – $M_{4,5}$ Kante hinsichtlich der Oxidationsstufe.

10.1. Stand der Literatur

Sm ist ein Seltenes Erdelement der Lanthanoid-Gruppe und wird als Erz es, wie für andere Seltene Erden, aus dem Phosphatmineral Monazit sowie dem Karbonatmineral Bastnäsit gewonnen [412, 413]. Dabei erfolgt die komplexe Trennung über Ionenaustauscher, Lösungsmittelextraktion und elektrolytische Raffination oder für geringe Mengen durch fraktionierte Kristallisation. Das dadurch extrahierte Oxid kann mit metallischem Lanthan zu Metall reduziert werden [414]. Als Metall hat es einen silbrigen Glanz, aber oxidiert sofort, sodass die Oberfläche gelblich erscheint. Hierbei reagiert das Metall unmittelbar zu Sm_2O_3 in die bevorzugte 3+ Oxidationsstufe [415, 416]. Im Gebiet der Geologie nutzt man die lange Halbwertszeit des natürlich vorkommenden Isotopes ^{147}Sm von 106 Ga zur Datierung von Mineralen. Dabei hat die Sm \rightarrow Nd Zerfallsreihe gegenüber der U \rightarrow Pb Zerfallsreihe den Vorteil, dass sowohl Sm als auch Nd seltene Erdelemente sind und somit weniger suszeptibel gegenüber Partitionierung während Sedimentations- und Diagenese Prozessen ist [417–419]. Neben der Anwendung in der Geochronologie findet Sm Anwendung in SmCo-Permanentmagneten [420, 421], als Fluoreszenz Marker [422], Dotierelement in (Phosphat-) Gläsern [423–425] zur Absorption von infrarotem Licht [426], als Neutronengift in Kernreaktoren sowie zur Kontrastierung von Tumorzellen in der Krebstherapie [427]. Für letztere Anwendung synthetisierten Ascencio et al. [427] Sm Nanopartikel mithilfe einer Bioreduktionsmethode. Hierfür lösen sie $(\text{Sm}(\text{NO}_3)_3) \times 5\text{H}_2\text{O}$ in deionisiertem Wasser welches durch die Zugabe von Pufferlösungen leicht angesäuert wurde. Dieser Lösung geben sie tanninreiches Alfalfa Pulver hinzu und überführten die Suspension in ein Ultraschallbad zur Zerkleinerung des Pulvers. Mit der Zeit oxidieren die Tannine im Alfalfa durch eine Reduktion des Sm Kations. Hierbei erzielen sie isometrische kristalline Nanopartikel mit 10 nm Durchmesser. Bei längerer Ultraschallbadbehandlung ist der Durchmesser 1 – 3 nm. Gupta et al. [428] verwenden ebenfalls Samariumnitrat als Präkursor zur Bildung von Sm Nanopartikeln in einer Polyanilin Matrix. Hierfür homogenisieren sie eine angesäuerte Anilinlösung mit gelöstem Samariumnitrat und geben Ammonium Peroxodisulphatlösung hinzu. Diese Lösung polymerisiert nach zwei Tagen Kühlung und bildet einen Feststoff. Die darin enthaltenen Sm Nanopartikel sind rund,

5 – 10 nm groß und haben eine hexagonale Kristallstruktur.

Neben den metallischen Nanopartikeln gibt es eine Vielzahl von nanokaligen Sm– Oxiden und Hydroxiden, die für die Katalyse hergestellt wurden [429]. Dabei ist die Motivation dieser Arbeiten meist im potentiellen Einsatz von Sm als kostengünstiger und damit nachhaltiger Redoxkatalysator verglichen mit Ru, Ir oder Pt. Beispielsweise könnten nach Hodgson et al. [430] Sm_2O_3 Nanopartikel als heterogene Redoxkatalysatoren in One-Pot Aldehyd Synthesen Anwendung finden. Ein wesentlicher Grund warum Samarium und Verbindungen aus Samarium als Katalysatoren interessant sind, liegt in ihrem komplexen Valenzverhalten. Dabei beobachtet man häufig in XPS Messungen eine gemischte Valenz zwischen 2+ und 3+ bei Samariumverbindungen. Oberflächensensitive XPS Messungen unterstützt durch theoretische Arbeiten zeigen, dass Volumenatome primär trivalent, während Oberflächenatome divalent sind [431–433]. Ein Problem in vielen dieser Arbeiten, welche behaupten die Valenz von Samariummetall zu messen, ist die Exposition des Materials an der Luft, sowie fehlende Erwähnung von Schutzgasmethoden vor der Messung. Es liegt nahe, dass Alterationsprodukte des Samariummetalls Interpretationen der Valenzmesswerte signifikant erschweren.

10.2. Synthese

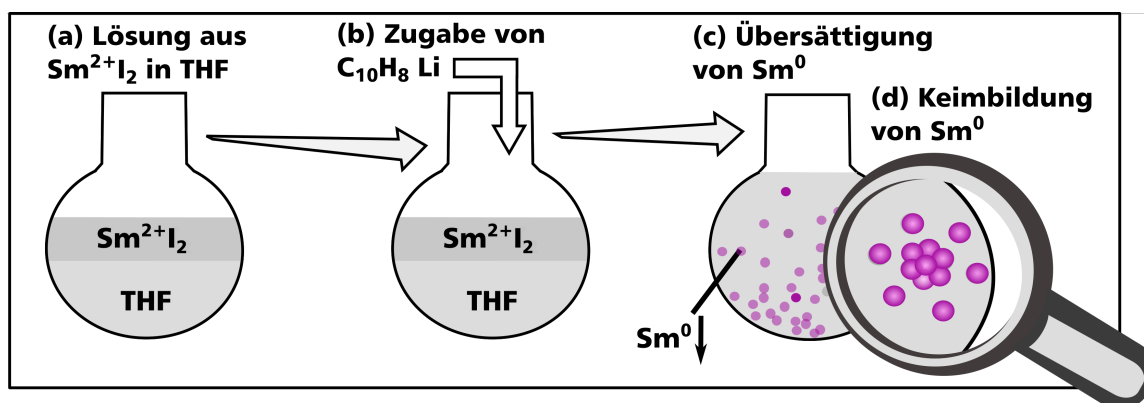


Abbildung 10.1.: Schematische Darstellung des Ablaufs der Synthese beginnend mit (a) der Lösung aus Samariumiodid in THF, (b) der Zugabe von Lithium Naphthalenid, die zu (c) der Übersättigung und Keimbildung von reduziertem Samarium in (d) führt.

Die Synthese wurde von D. Bartenbach in der Arbeitsgruppe von Prof. C. Feldmann (Institut für Anorganische Chemie, KIT) durchgeführt.

Sm Nanopartikel werden als Nukleationskeime aus einer stark übersättigten Lösung gefällt. Hierfür wird ein zweiwertiges Samariumiodid (Sm^{2+}I_2) in Tetrahydrofuran (THF) gelöst (siehe Abbildung 10.1(a)). Durch eine Zugabe von Lithium Naphthalenid ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Li}$), dargestellt in (b), wird das gelöste zweiwertige Sm sofort zu elementarem Sm^0 reduziert. Diese Sm^0 Lösung ist dabei so stark übersättigt (c), dass nur Kristallkeime, jedoch kein weiteres Kristallwachstum möglich ist (d). Nach dieser Ausfällung werden die Kristallkeime, im Folgenden Sm Nanopartikel genannt, mit weiterem THF gewaschen.

10.3. Experimentelle Ergebnisse

10.3.1. Gefüge

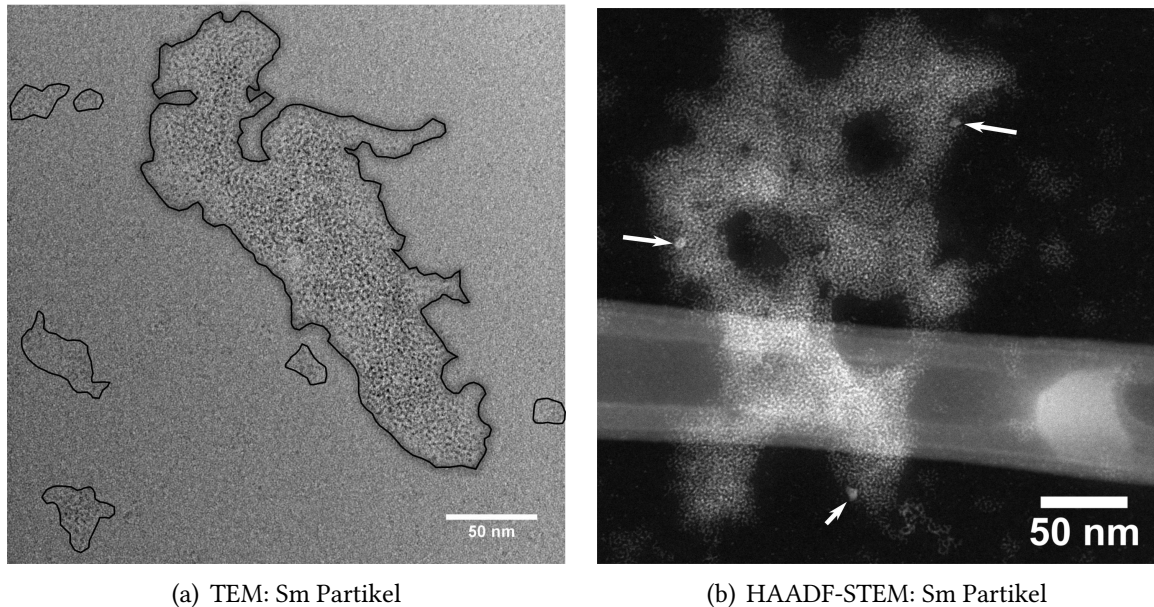


Abbildung 10.2.: TEM Übersichtsabbildung einer länglichen Agglomeration von Sm Partikeln in (a) und eine feinkörnige Agglomeration mit Poren im HAADF-STEM Bild in (b) gezeigt.

In Abbildung 10.2(a) ist ein TEM-Bild einer großen, länglichen Agglomeration, sowie kleinere Agglomerationen, welche aus Sm Nanopartikeln bestehen, dargestellt. Die Umrisse dieser Agglomerationen sind zur besseren Sichtbarkeit mit schwarzen Umrandungen in Abbildung 10.2(a) gezeigt. Das große Agglomerat hat eine Länge von 278 nm mit einer Breite in der Mitte von 64 nm. Der Kontrast im Bereich der Agglomerationen im TEM-Bild ist, verglichen mit dem Kohlenstoffuntergrund des Trägerfilms, schwach. Man sieht vor allem in mittleren Bereichen des großen Agglomerats eine körnige Struktur. Dies ist ebenfalls in den kleineren Aggregaten erkennbar. Des Weiteren ist bei der großen Agglomeration ein Abschwächen des Kontrastes in Richtung des Agglomerationsrands zu sehen. Die körnige Kontrastverteilung im TEM-Bild in Abbildung 10.2(a) ist auch in (b) im HAADF-STEM Bild einer unförmigen Agglomeration gezeigt. In Abbildung 10.2(b) befindet sich ein Agglomerat, welches in der unteren Bildhälfte partiell auf dem dickeren Kohlenstoffsteg des Trägernetzchens liegt. Das Agglomerat hat eine wellenförmige äußere Berandung und drei runde Poren mit etwa 45 nm Durchmesser. Um dieses Agglomerat sind weitere Ansammlungen von Partikeln schwach zu sehen. Das Gefüge ist sehr feinkörnig mit einer homogenen Verteilung von Partikeln im Bereich des Agglomerats. Es sind nur wenige Stellen, zum Beispiel oberhalb der linken Pore, in denen die Partikeldichte höher erscheint. Zusätzlich zu diesen sehr kleinen, hellen Partikeln die eine Partikelwolke bilden, sind drei größere Partikel im Gefüge enthalten. Diese sind in Abbildung 10.2(b) mit weißen

Pfeilen markiert. Sie haben eine eher eckige polyedrische Form mit einem Durchmesser von 5 – 6 nm. Trotz ihrer höheren Größe verglichen mit den kleinen umliegenden Partikeln erscheinen sie in diesem HAADF-STEM Bild nicht signifikant heller. In Abbildung 10.3 ist in (a) eine höhere Vergrößerung des in Abbildung 10.2(b) gezeigten Agglomerats zu sehen, welches ein größeres Partikel enthält. In der unteren rechten Hälfte in Abbildung 10.3(a) ist zudem ein anderes Gefüge erkennbar. Im Gegensatz zu dem zuvor besprochenen Agglomerationsgefüge, scheinen hier die Partikel zu länglichen oder ringförmigen Gebilden aggregiert zu sein. Trotz dieser einzelnen Heterogenitäten sind die Partikel und das Gefüge sehr homogen, was durch das Verteilungsdiagramm der Nanopartikeldurchmesser in Abbildung 10.3(b) gezeigt ist.

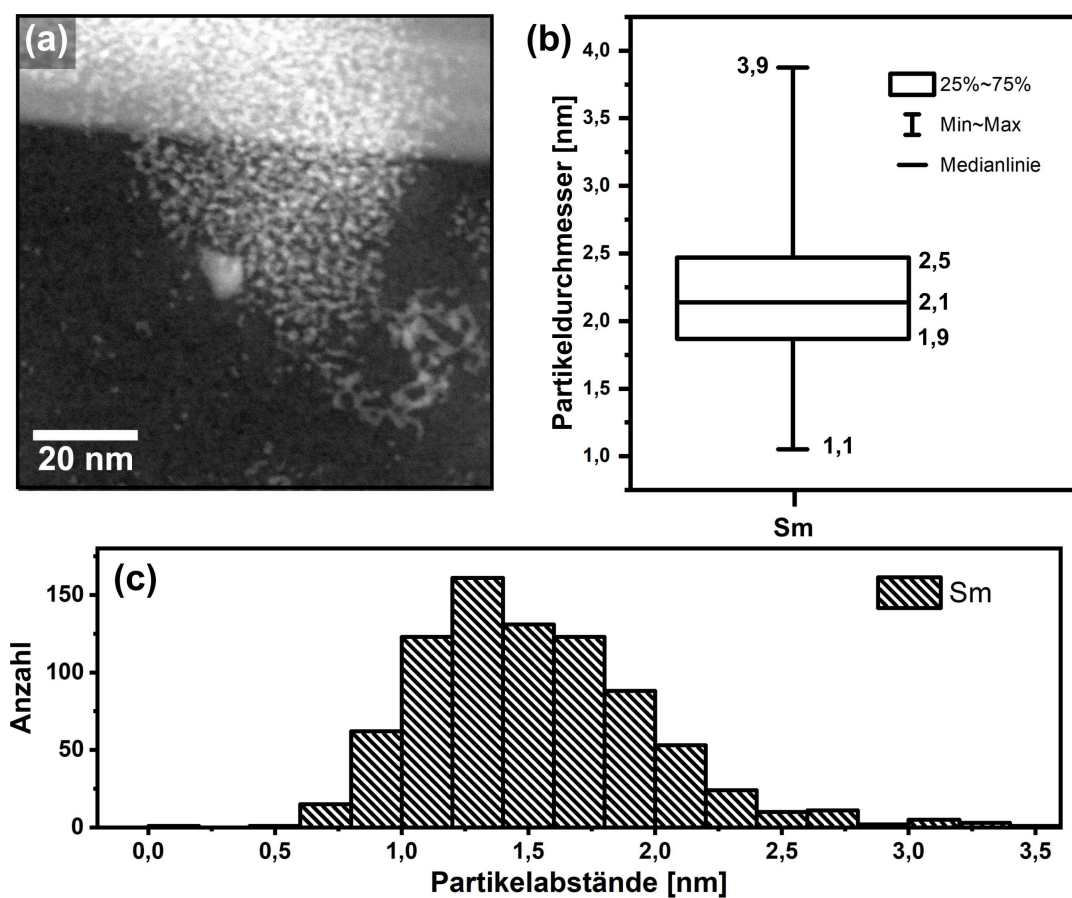


Abbildung 10.3.: (a) HAADF-STEM Abbildung von agglomerierten Sm Nanopartikeln mit einer Verteilung der Partikeldurchmesser in (b). Das Histogramm in (c) stellt die Verteilung der aus HAADF-STEM-Abbildungen ausgemessenen Partikelabstände dar.

Die Nanopartikeldurchmesser schwanken zwischen 1,1 nm und 3,9 nm. Innerhalb dieser maximalen Spannweite dominieren Partikel zwischen 1,9 – 2,5 nm mit einem Median von 2,1 nm das Gefüge. Dieses Verteilungsdiagramm in (b) beinhaltet jedoch nicht die einzelnen größeren Partikel welche in Abbildung 10.2(b) und in Abbildung 10.3(a) zu

sehen sind, da weitere hierauf folgende Analysen diese als Fremdphasen identifizieren. Der ausgeprägt engstufige Durchmesserbereich der Partikel in (b) ist ebenfalls in den Abständen der Partikel zu den nächsten Nachbarn in (c) gegeben. Das Histogramm in Abbildung 10.3(c) stellt die Verteilung der Partikelabstände dar. Es wurden 814 Abstände zwischen 0,5 – 3,5 nm bestimmt. Die am häufigsten vorkommenden Partikelabstände befinden sich im Intervall zwischen 1,2 bis 1,4 nm, wobei der mittlere Partikelabstand $1,53 \pm 0,45$ nm beträgt.

10.3.2. Kristallstruktur

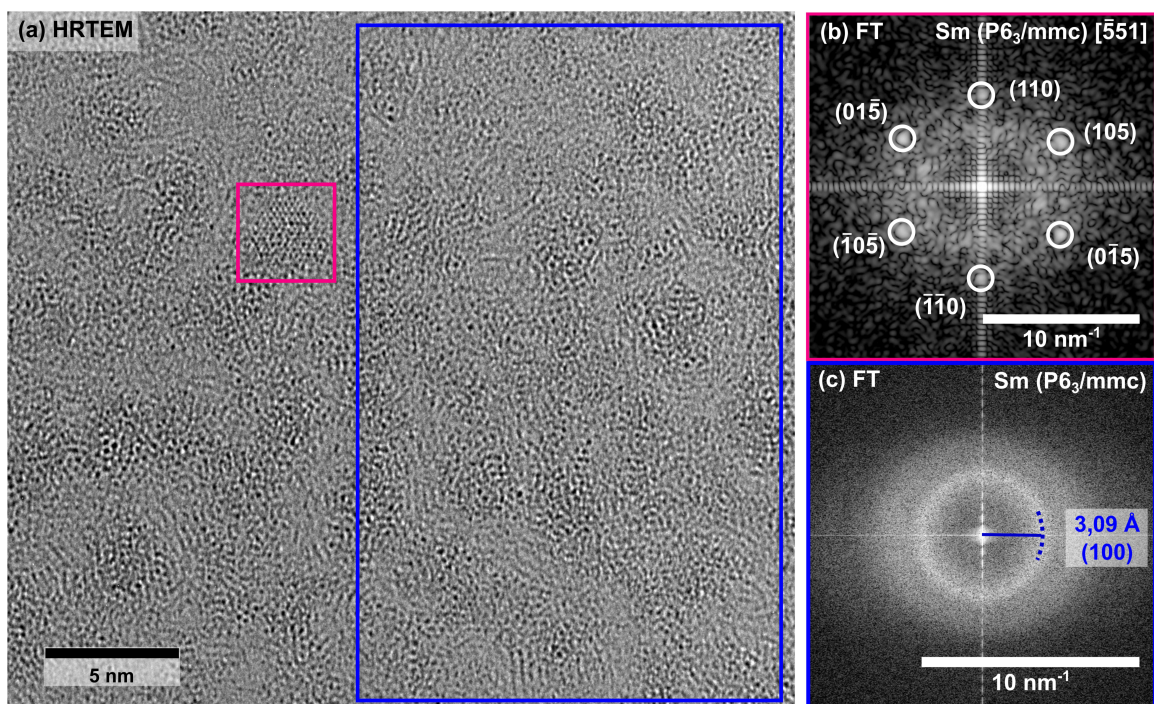


Abbildung 10.4.: In (a) HRTEM Aufnahme mit Sm Nanopartikeln mit FT-Bild des blauen Bereichs in (c). Mit einem rosa Quadrat markiert ist der Kristallit in (a) mit FT-Bild in (b) dargestellt.

In Abbildung 10.4(a) ist ein HRTEM Bild mit vielen Sm Nanopartikeln gezeigt. Sie sind amorph mit einem deutlichen Kontrast verglichen mit dem C-Untergrund und haben Durchmesser zwischen 1 – 3 nm, was in Übereinstimmung mit Abbildung 10.3(b) ist. An vielen Stellen agglomerieren sich die Partikel zu „Trauben“. Die Partikel oder Atomagglomerationen haben schwarze, kreisförmige Kontraste, sowie hellgraue, punktförmige Bereiche die zum Teil wie unförmige helle Ringstrukturen aussehen. In HRTEM Bildern dominieren diese kleinen amorphen Nanopartikel, aber es sind immer wieder einzelne kleine Kristallite ebenfalls erkennbar. Ein Beispiel für einen solchen Kristallit ist in Abbildung 10.4(a) innerhalb des rosa Quadrats zu sehen. Der Kristallit hat einen Durchmesser von 2,8 nm mit einer hypidiomorphen, partiell-facettierten Form. Im oberen Teil sind die Kanten gerade und bilden 120° Winkel aus. An der unteren linken Kante kann ein Winkel

von etwa 118° bestimmt werden. Eine Analyse der Kristallstruktur dieses Kristallits mittels dem korrespondierenden FT-Bild ist in Abbildung 10.4(b) dargestellt. Die Reflexe in (b) können mit Millerschen Indizes der hexagonalen $P6_3/mmc$ Kristallstruktur mit Gitterparametern $a_{1,2} = 3,565\text{\AA}$ und $c = 11,456\text{\AA}$ nach Nakau [434] (ICSD 652632) in $[\bar{5}51]$ Zonenachse indiziert werden. Hierbei ist als Vorbehalt bei der Indizierung zu nennen, dass der Partikel in Abbildung 10.4(a) eventuell zu dünn ist um alle Symmetrieelemente der $P6_3/mmc$ Kristallstruktur zu enthalten, zu nennen. Eine Untersuchung einer Nahordnung der amorphen Nanopartikel wurde ebenfalls mit FT durchgeführt. Der in Abbildung 10.4(a) im blauen Rechteck gezeigte Bereich ist als FT-Bild in Abbildung 10.4(c) dargestellt. Man sieht einen diffusen, breiten Ring der gemessen von der Mitte des Rings einem Abstand $0,309\text{ nm}$ entspricht. Der innere und äußere Radius dieses Rings befindet sich bei $0,28\text{ nm}$ und $0,32\text{ nm}$. Zu höheren reziproken Abständen sinkt die Helligkeit zunächst und steigt dann geringfügig wieder an. In der hexagonalen $P6_3/mmc$ Kristallstruktur nach Nakau [434] (ICSD 652632) mit der (b) indiziert wurde, gibt es Abstände zwischen $2,7 - 3,4\text{ \AA}$ der (102), (004), (101) und (100) Netzebenen. Hierunter ist (102) mit einem Abstand von $0,27\text{ nm}$ jener Reflex mit kinematisch maximaler Intensität. Diese Reflexe korrelieren mit dem Abstand des breiten Rings in (c) und können die atomare Nahordnung in den Nanopartikeln beschreiben. Ein Vorbehalt hierbei ist ein möglicher Defokus und somit ein Effekt der Kontrastübertragungsfunktion des Mikroskops sein, der ebenfalls ähnliche Ringe verursachen kann.

Wie bereits beschrieben, können in HAADF-STEM Abbildungen, wie Abbildung 10.2(b) und Abbildung 10.3(a), einzelne größere Partikel von etwa 5 nm Größe in der feinkörnigen Matrix identifiziert werden. Diese Partikel sind ebenfalls sichtbar in HRTEM Aufnahmen was in Abbildung 10.5 dargestellt ist. Das FT-Bild dieses Kristallits kann jedoch keiner Sm Struktur zugeordnet werden, sondern wird durch Millersche Indizes der kubischen $Fm\bar{3}m$ Phase von Cu_2S in $[013]$ Orientierung beschrieben. Somit sind die größeren Kristallite in Abbildung 10.2(b) und 10.3(a) mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Kupfersulfid Fremdphase. Die Indikation dieser Kupfersulfid Kristallstruktur wird durch die EDXS Analyse, welche im Folgenden ausgeführt wird, gegeben.

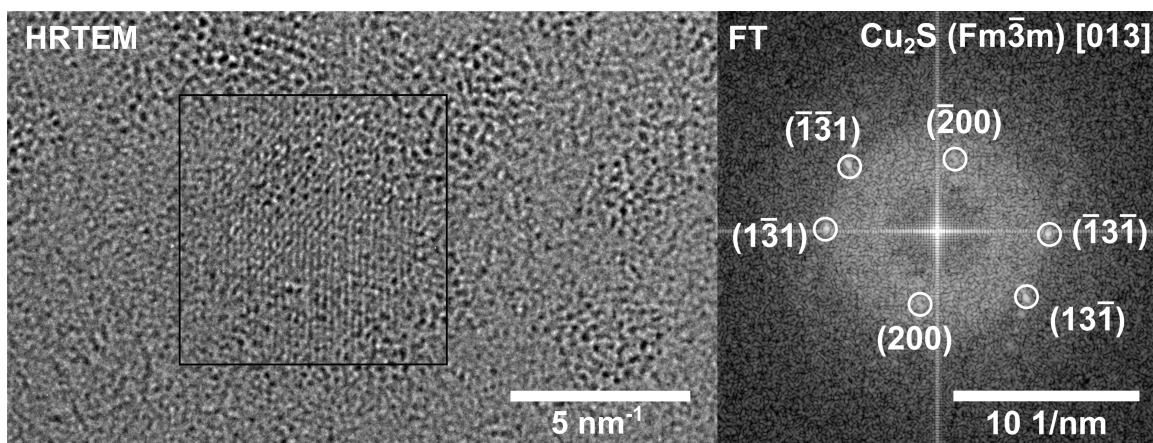
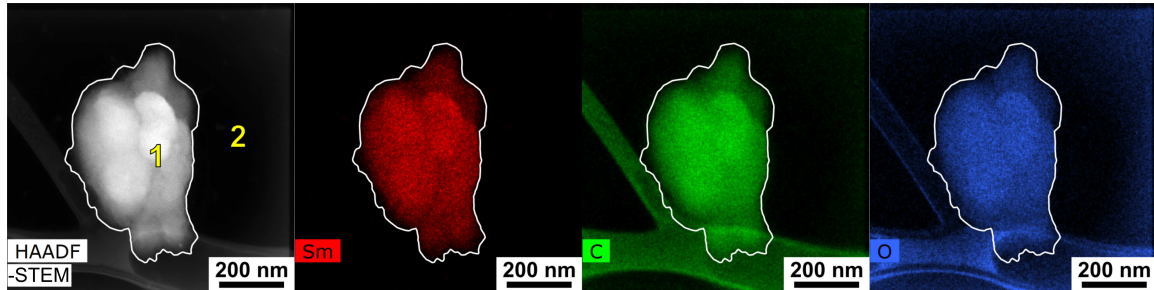


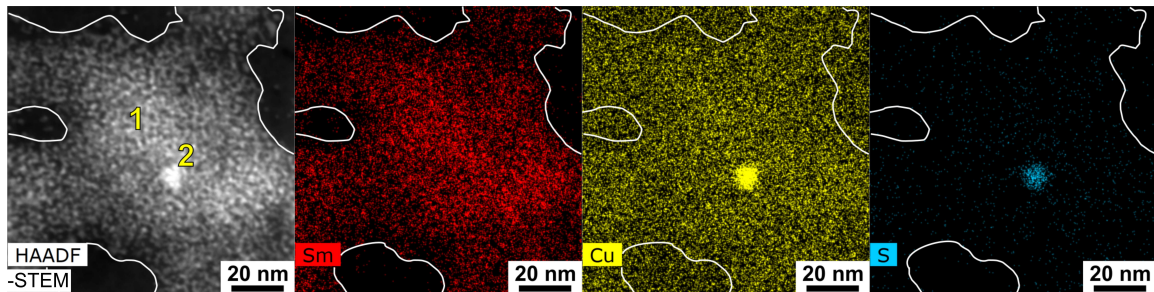
Abbildung 10.5.: HRTEM Aufnahme mit FT-Bild eines etwa 6 nm großen Kristallits (schwarzes Quadrat) umgeben von amorphen Nanopartikeln.

10.3.3. Chemische Zusammensetzung

10.3.3.1. EDXS



(a) EDX-Mapping siehe Laborbuch 6 S.90



(b) EDX-Mapping siehe Laborbuch 6 S.90

Abbildung 10.6.: Elementverteilungsbilder von Agglomerationen amorpher Sm Partikel mit Sm in rot, C in grün und O in blau für (a) und Cu in gelb und S in hellblau für (b) mit den entsprechenden HAADF-STEM Abbildungen der untersuchten Bereiche. Zur besseren Nachvollziehbarkeit sind die entsprechenden Seiten der Dokumentation im Laborbuch vermerkt.

Die chemische Zusammensetzung der Sm Nanopartikel wurde mit EDXS Analysen in Bereichen von größeren Agglomerationen durchgeführt. In Abbildung 10.6(a) und (b) sind EDXS Elementverteilungsabbildungen mit Quantifizierungen in Tabelle 10.1 gezeigt. Im HAADF-STEM Bild in Abbildung 10.6(a) ist ein circa $620 \text{ nm} \times 370 \text{ nm}$ großes ovales Agglomerat zu sehen. Es hat einen sehr hellen HAADF-STEM Kontrast in der Mitte, welcher zum Rand abnimmt und in den Untergrund diffus übergeht. Die erhöhte HAADF-STEM Intensität ist wahrscheinlich der größeren Dicke des Aggregats in diesem Bereich zuzuschreiben. Des Weiteren sieht man den dickeren Kohlenstoffsteg im unteren Teil des HAADF-STEM Bilds. Die Verteilung der Intensität im HAADF-STEM Bild korreliert mit der Kontrastverteilung im Sm-Verteilungsbild bezüglich des Agglomerats. Eine ähnliches Verteilungsbild ist auch für C und O zu sehen, welche zusätzlich höhere Konzentrationen beider Elemente im Kohlenstoffsteg zeigen. Hierbei kann man sehen, dass C eine homogene Konzentration über die Fläche des Kohlenstoffstegs hat. Im O-Verteilungsbild gibt es O reichere Stellen am Rand und in der Mitte der Stege. Eine quantitative Analyse in Tabelle 10.1 zeigt Konzentrationen von 8 at% O und 3 at% Sm im Agglomerat in Messpunkt 1 woraus eine Oxidstöchiometrie $\text{SmO}_{2,7}$ gebildet werden kann. Diese Stöchiometrie

enthält zu hohe Konzentrationen von O für das erwartbare Oxid Sm_2O_3 [415]. Ebenfalls hohe Werte von 17 at% O sind im Untergrund enthalten. In diesem Zusammenhang ist ebenfalls Si mit $\text{SiO}_{1,7}$ in Untergrund enthalten. Mögliche Kontaminationsquellen können verwendete Glasgefäße bei der Synthese und sekundäre Kontamination der Probe durch einen wiederholten Transfer in das Mikroskop sein. Hohe Konzentrationen von C stammen von Kohlenstoffträgerfilm und Lösungsmittelrückständen. Auch Cu ist nach Tabelle 10.6 nachweisbar, da das TEM-Netzchen auch hieraus besteht. Als Quellen für die geringe Spuren von N können stickstoffhaltige Lösungsmittel angesehen werden. In Abbildung 10.6(b) sieht man im HAADF-STEM Bild einen Partikel in der Mitte in Messpunkt 2. Der Partikel hat eine höhere HAADF-STEM Intensität verglichen mit den kleineren Partikeln. Im Sm-Verteilungsbild sind höhere Mengen von Sm in der Mitte enthalten, jedoch ist der 10 nm große Partikel nicht erkennbar. Im Gegensatz zum Sm-Verteilungsbild kann man den Partikel in der Mitte bezüglich der Cu und S Verteilung durch seine hohe Intensität verglichen mit der Sm-Matrix deutlich erkennen. Eine quantitative Analyse in Tabelle 10.1 von Messpunkt 2 ergab eine Atomkonzentration von Cu und S von jeweils 6 at% und 2 at% was eine Kupfersulfid-Stöchiometrie von Cu_3S entspräche. Hierbei wurde auch in Messpunkt 1 Cu detektiert, da das TEM-Netzchen auch hieraus besteht.

Tabelle 10.1.: Quantitative Auswertung der Sm Elementverteilungsbilder (s. Abbildung 10.6). Werte mit 0 liegen unterhalb der relevanten Schwelle von 0,5 at% und wurden vernachlässigt. Werte zwischen 0,5 at% – 1 at% wurden aufgerundet. Cl und F Quantifizierungen sind im Anhang in Tabelle B.9 gezeigt.

Messstelle		Elemente in at%						
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Sm	Cu	Si	
Abbildung 10.6(a)	1	87	0	8	3	1	0	
	2	69	1	17	0	3	10	
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Sm	Cu	S	
Abbildung 10.6(b)	1	84	1	8	2	3	0	
	2	80	1	9	2	6	1	

10.3.3.2. EELS

Mit STEM-EELS kann die Oxidationsstufe der Sm Nanopartikel untersucht werden. Hierfür wird die $\text{Sm} - M_{4,5}$ Kante hinsichtlich ihrer ELNES, dem Beginn der Kante und dem Peakverhältnis M_5/M_4 , die aus $3d - 4f$ Übergängen resultiert, wie in Kapitel 2.2.2.1 beschrieben, analysiert. In Abbildung 10.7(a) sind zwei Spektren von 280 – 1200 eV von C – K bis $\text{Sm} - M_{4,5}$ gezeigt. Dabei ist das Spektrum in violetter Farbe von einer Agglomeration von Sm Nanopartikeln aufgenommen, während das Spektrum in Schwarz von einem Bereich des Kohlenstoff-Films ohne Sm Nanopartikel ist. Beide Spektren wurden kumulativ über 10 s mit einer Belichtungszeit von 0,01 s und einem Kollektionswinkel von 6,7 mrad aufgenommen. Ein Untergrundabzug wurde vor der C – K Kante durchgeführt. Man sieht in beiden Spektren in (a) die C – K und O – K Ionisationskante. Dagegen sind die zwei Peaks der $\text{Sm} - M_{4,5}$ Kante nur gut ausgeprägt in der Messung der Probe in (a) identifizierbar.

Dies zeigt, dass Sauerstoff sowohl im Untergrund als auch auf der Probe ist und nicht zwangsläufig mit dem Sm Probenmaterial korreliert, sondern wahrscheinlich von dem sauerstoffhaltigen THF (C_4H_8O) der Lösung stammt. Zudem zeigt die O – K Kante in Abbildung 10.7 nur eine schwach ausgeprägte ELNES mit einem Peak bei 542,5 eV. Wäre es Sauerstoff von Sm_2O_3 würde die O – K Kante nach [435] vier Peaks bei Energieverlusten 532,5; 537,4; 541,5 und 550 eV vorweisen. Die Präsenz von Sm^0 wird durch den Vergleich mit den Referenzspektren von elementarem Sm und Sm_2O_3 in Abbildung 10.7(c) bestätigt.

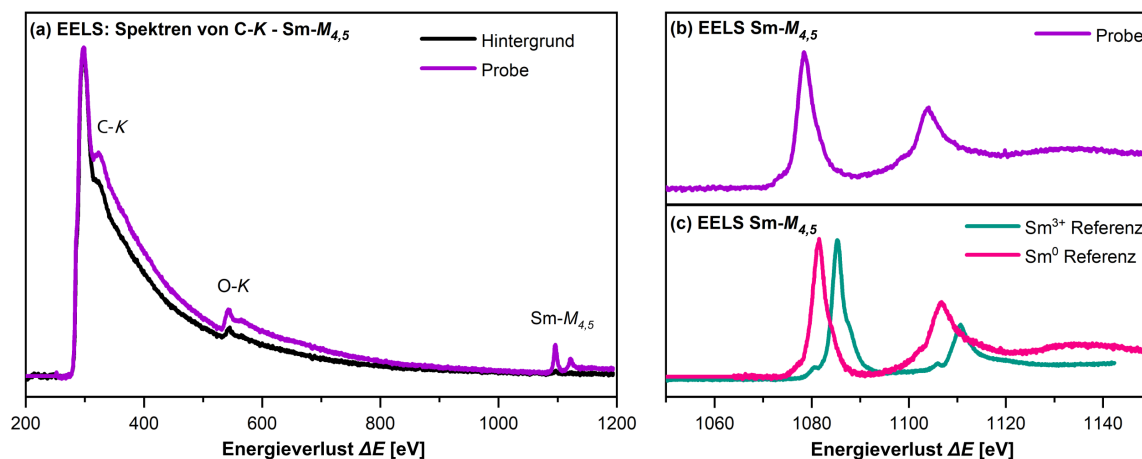


Abbildung 10.7.: In (a) zwei EELS Spektren von Sm Nanopartikel Agglomeraten (Violett) gegenüber einem Spektrum aufgenommen im Hintergrund des C-Trägerfilms (Schwarz). Sm – M_{4,5} Ionisationskante des Sm Nanopartikel Probenmaterials (b), sowie von zwei Referenzproben zweier Oxidationsstufen Sm^{3+} (Blaugrün) und Sm^0 (Rosa) in (c).

Die Energieverluste der M_{4,5} der Probe in (b) sind in Übereinstimmung mit den Energieverlusten bei Sm^0 in (c). Hierbei ist das Intensitätsmaximum von M₅ und M₄ für (b) und Sm^0 in (c) bei jeweils M₅ = 1078,42 eV; M₄ = 1104,12 eV und M₅ = 1081,55 eV; M₄ = 1106,75 eV. Demgegenüber ist bei Sm^{3+} ein chemical shift um +4 eV mit M₅ = 1085,3 eV; M₄ = 1110,75 eV sichtbar.

Hinsichtlich der Kantenfeinstruktur in Abbildung 10.7(b) und (c) sind weitere Unterschiede zwischen den Samarium Nanopartikeln (b), Sm^0 (c) gegenüber Sm^{3+} sichtbar. In (b) und im Spektrum von Sm^0 in (c) ist nach dem zweite Peak M₄ der Untergrund höher in der Intensität verglichen mit Sm^{3+} in (c). Der Untergrund zeigt dabei einen breiteren Rücken bei Energieverlusten zwischen 1120 – 1145 eV. Des Weiteren sind kleine Peaks unmittelbar vor dem M₅ und M₄ Peak im Sm^{3+} Spektrum sichtbar. Andeutungsweise können sie, aber auch in (b) und Spektrum von Sm^0 in (c) erkannt werden. Diese Pre-Peaks im Sm^{3+} Spektrum befinden sich bei 1080,55 eV und 1106,05 eV was –4,75 eV und –4,60 eV versetzt vor dem Maximum von M₅ und M₄ ist. Diese kleinen Peaks können als Peaksplitting bedingt durch Kristallfeldeffekte interpretiert werden, weil beide einen ähnlichen Energieabstand zu den Hauptpeaks M_{4,5} vorweisen. Hierbei bildet O ein oktaedrisches Anionenfeld um das Sm Kation aus. Der Abstand der Pre-Peaks a und b zu jeweils Sm – M₅ und Sm – M₄ von etwa 4,68 eV stellt dabei den 10Dq Wert dar, welcher indikativ für die Oktaederaufspaltung

ist.

Das Intensitätsverhältnis von M_5/M_4 kann indikativ für die Oxidationsstufe sein. In Abbildung 10.8 ist ein gruppiertes Punktediagramm von den ermittelten M_5/M_4 Verhältnissen verschiedener Referenzproben und der Nanopartikel Proben gegenübergestellt. In diesem Punktediagramm in Abbildung 10.8 sind die M_5/M_4 Verhältnisse entlang der vertikalen Achse von 0,8 – 3,0 der drei Referenzproben Sm^0 , Sm^{2+} und Sm^{3+} in jeweils rosa, blauer und violetter Farbe aufgetragen. Hierbei sind Sm^0 und Sm^{3+} als Sm_2O_3 Pulverproben, während Sm^{2+} als SmI_2 gelöst auf das TEM-Netzchen pipettiert wurde. Werte in Blaugrün kennzeichnen ermittelte M_5/M_4 Verhältnisse der Sm Nanopartikel Proben beider Synthesen DB135 und DB177. Für das M_5/M_4 Verhältnis wurden der Intensitätswert des $\text{Sm} - M_5$ und $\text{Sm} - M_4$ am Peakmaximum aus Untergrund-abgezogenen Spektren ausgemessen. Hierbei wurden nur Spektren berücksichtigt, die bei gleichem Kollektionswinkel von 6,7 mrad aufgenommen wurden, da Veränderungen im Akzeptanzhalbwinkel zu Veränderungen der Intensitätsverhältnisse verschiedener Bereiche der ELNES führen können. Für Sm^0 , die linke Punktgruppe in Rosa in Abbildung 10.8, wurden 23 Werte zwischen 2,01 bis 2,62 ermittelt. Dabei ist der Mittelwert $2,36 \pm 0,17$. Für die Sm^{2+} Oxidationsstufe in SmI_2 streuen die M_5/M_4 Verhältnisse zwischen 1,17 – 2,38 wobei man eine Häufung der Datenpunkte zwischen 1,17 – 1,86 im Diagramm sehen kann. Der Mittelwert und die Standardabweichung mit dem Ausreißer von 2,38 betragen $1,57 \pm 0,29$; ohne den Ausreißer sinkt der Mittelwert zu $1,51 \pm 0,19$, was in der Mitte der Punktgruppe ist. Verglichen mit Sm^0 und Sm^{2+} liegen M_5/M_4 Verhältnisse von Sm^{3+} gemessen an Sm_2O_3 breit gestreut zwischen 1,35 – 2,59 mit einem Mittelwert $2,03 \pm 0,4$.

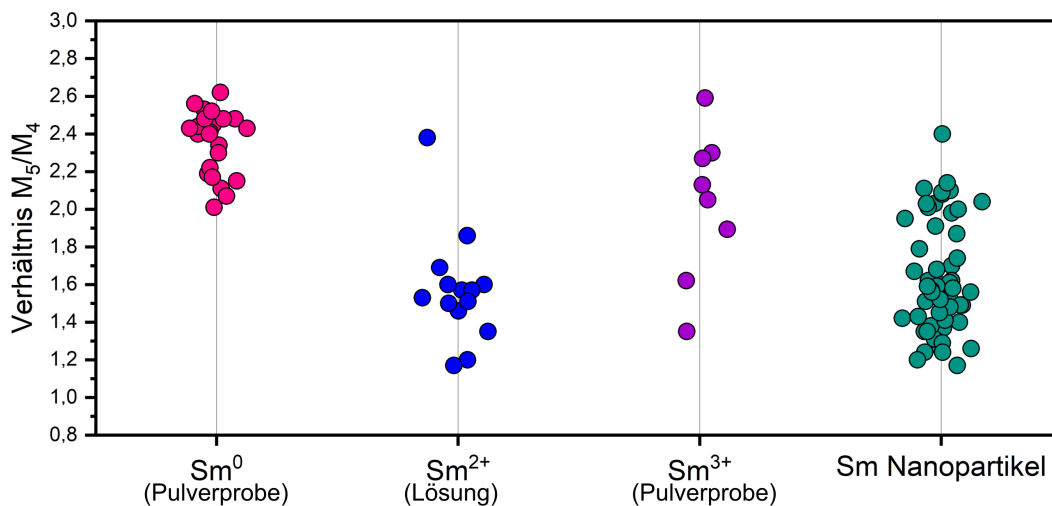


Abbildung 10.8.: M_5/M_4 Verhältnisse von Referenzproben mit verschiedenen Oxidationsstufen, sowie Verhältnisse der Nanopartikel Proben DB135 und DB177.

Problematisch ist hierbei, dass es nur acht Datenwerte gibt. Im Gegensatz dazu enthält die Punktgruppe der Sm Nanopartikel mit 54 Datenwerten die meisten M_5/M_4 Verhältnisse. Die Werte liegen zwischen 1,17 und 2,40 mit einem Mittelwert von $1,64 \pm 0,30$. Augenscheinlich sind in Abbildung 10.8 zwei Ballungen zwischen 1,24 – 1,62 und andeutungsweise zwischen 1,91 – 2,14 auszumachen. Der Mittelwert der oberen und unteren

Ballung ist $1,46 \pm 0,12$ beziehungsweise $2,04 \pm 0,07$. Vergleicht man die Werte miteinander sieht man, dass Sm^0 und Sm^{2+} kleine Streuungen haben, verglichen mit Sm^3 und den Nanopartikeln. Ein M_5/M_4 Verhältnis im Größenbereich von 2,36 ist demnach indikativ für Sm^0 , während niedrige M_5/M_4 Werte um 1,46 auf Sm^{2+} deuten. Demgegenüber streuen die Sm^{3+} Werte sehr stark um 2,04, sodass nur schwer ein Trend für diese M_5/M_4 Verhältnisse gefunden werden kann. Die Werte der Nanopartikel sind ebenfalls stark gestreut. Betrachtet man aber Abbildung 10.8 scheinen die vielen niedrigeren M_5/M_4 Verhältnisse im Größenbereich von Sm^{2+} zu liegen. Die höheren Werte haben einen vergleichbaren Mittelwert zu Sm^{3+} , was auch durch die starke Streuung und geringe Datenmenge der Sm^{3+} Gruppe bedingt sein könnte. Somit sind Korrelationen zwischen dem M_5/M_4 und der Oxidationsstufe schwierig und ungeeignet für dieses Probenmaterial. Eine Begründung für einen fehlenden Trend könnten die unterschiedlichen Materialstrukturen der Referenzproben sein. Die chemische Zusammensetzung, Kristallstruktur und vor allem die Dicke des beprobten Bereichs können einen kritischen Einfluss auf die ELNES sowie auf die Intensitätsverhältnisse in der ELNES haben. Bei Sm^0 und Sm^{3+} handelt es sich um ein polykristallines Material, während SmI_2 amorph als Ausfällung einer Lösung vorlag. Bedingt durch diese Unterschiede ist die Interpretation der M_5/M_4 Verhältnisse erschwert und nur unter diesem Vorbehalt anwendbar. Die Datenwerte der Sm Nanopartikel geben nach Abbildung 10.8 den Anschein als lägen mehrere Oxidationsstufen vor. Dies ist möglich, da das Material hochreaktiv ist und somit schnell oxidieren kann.

Reaktionen während der Messungen Während der STEM-EELS Messungen der Sm Nanopartikel von beiden DB 135 und DB 177 Proben konnte eine konstante Drift sofort bei der Aufnahme der Spektren gesehen werden. Diese Drift ist besonders bei der gezielten Messung der Sm – $M_{4,5}$ Kante mit einer kleineren Dispersion von 0,1 eV/px prägnant. Hierbei kann eine Drift zu höheren Energieverlusten des ersten hohen Peaks von Sm – M_5 und des zweiten kleineren Peaks Sm – M_4 innerhalb der ersten Sekunde beobachtet werden. Dabei ist eine konstante Bewegung des ersten hohen Peaks von Sm – M_5 von etwa 1079 eV zu 1082 eV erkennbar. Sobald die Kante diesen höheren Energieverlust erreicht hat, erfolgt keine weitere Drift der Kante, was auf ein Erreichen eines stabilen Zustands hinweist. Zusätzlich treten zwei kleinen Pre-Peaks **a** und **b** jeweils vor den M_5 und M_4 Peaks stärker nach der verstrichenen Zeit des Probendriffs in Erscheinung. Jedoch ist diese Veränderung der ELNES seltener zu sehen als die Drift. Bei diesen Beobachtungen stellt sich die Frage, ob das ganze Spektrum von einer Drift beeinflusst wird und es sich somit um eine Art Messartefakt handelt oder ob tatsächlich die Sm – $M_{4,5}$ Kante sich zu einem höheren Energieverlust verschiebt. Die erste mögliche Erklärung, dass es sich um ein Messartefakt handelt, läuft den anderen Probenmessungen, wie zum Beispiel der C – K Kante aber auch STEM-EELS Messungen anderer Proben im vergleichbar hohen Energiebereich wie die Mg – K Kante in Mg_3N_2 bei etwa 1300 eV zuwider. Bisher wurden bei keiner anderen STEM-EELS Messung in dieser Arbeit eine vergleichbare Energieverlust-Drift gesehen. Somit scheint es spezifisch für Sm – $M_{4,5}$ in beiden Proben DB 135 und DB 177 zu sein. In der Regel ist in EELS eine Verschiebung zu höheren Energieverlusten als chemical shift, welcher eng mit der Oxidationsstufe verknüpft ist, zu interpretieren. Mit steigender Oxidationsstufe ist ein höherer Energieverlust für das erste Peakmaximum zu sehen, was

in Abbildung 10.7(c) gezeigt ist. Somit kann man die beobachtbare Drift von 1079 eV zu 1082 eV als Oxidation des Probenmaterials deuten. Wobei der endgültige Zustand wahrscheinlich Sm^{3+} wäre, da dies die präferierte Oxidationsstufe aller Lanthanoide darstellt. Eine solche *in situ* oder elektronenstrahlinduzierte Oxidation wird durch die Ausbildung der Pre-Peaks **a** und **b** unterstützt, da sie in der Referenzmessung von $\text{Sm}_2^{3+}\text{O}_3$ in Abbildung 10.7(c) deutlich sichtbar sind.

10.3.4. Diskussion

Der potentielle Einsatz von Samarium als kostengünstiger und nachhaltiger Katalysator motiviert die Synthese von hochreaktiven Samarium Nanopartikeln. Diese wurden durch D. Bartenbach (AOC - AG Prof. C. Feldmann) als Nukleationskeime aus einer übersättigten Lösung gefällt. Die hierbei hergestellten Nanopartikel sind zwischen 1,1 nm und 3,9 nm klein und liegen agglomeriert vor. Einzelne größere Partikel, bei denen es sich nach HRTEM und EDXS um eine Cu_2S Fremdphase handelt, sind ebenfalls erkennbar. HRTEM-Aufnahmen zeigen, dass der Großteil der Nanopartikel amorph ist. Die wenigen kristallinen Nanopartikel können mit der nicht-oxidierten hexagonalen Sm Kristallstruktur von [434] indiziert werden. Eine Analyse des FT-Bilds generiert von einem Bereich mit amorphen Nanopartikeln kann andeutungsweise mit der selben Sm Kristallstruktur beschrieben werden, sodass demnach es sich bei den amorphen Nanopartikeln ebenfalls um nicht-oxidiertes Sm handeln könnte. Dem entgegen ergaben EDXS Analysen signifikante Anteile von Sauerstoff im Probenmaterial, der jedoch auch teilweise Rückständen von dem in der Synthese verwendeten THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) zugeordnet werden muss. Zur weiteren Aufklärung der chemischen Zusammensetzung und vor allem der Sm Oxidationsstufe wurden EELS Analysen durchgeführt, die jedoch keine eindeutigen Ergebnisse lieferten. Messungen mit Referenzproben in verschiedenen Oxidationsstufen deuten auf Basis des chemical Shifts auf eine unoxidierte Form der Nanopartikel, aber die Kantenfeinstruktur von sowohl der Sm^0 Referenz als auch der Nanopartikel zeigt andeutungsweise Pre-Peaks bedingt durch ein oktaedrisches Anionenfeld von Sauerstoff. Auch eine Auswertung der M_5/M_4 Verhältnisse ergab keine Korrelation mit der Oxidationsstufe. Diese inkonsistenten Ergebnisse sind auf eine elektronenstrahlinduzierte Oxidation der Probe zurückzuführen, da mit EELS Veränderungen der Kantenfeinstruktur und des chemical Shifts der $\text{Sm} - M_{4,5}$ während einer kontinuierlichen Bestrahlung zu beobachten sind. Eine solche elektronenstrahlinduzierte Oxidation ist bedingt durch die sauerstoffhaltigen Restgase und Lösungsmittelrückstände die durch den Elektronenstrahl dissoziieren und mit den hochreaktiven Sm Nanopartikeln reagieren. Unter dieser Annahme ist es denkbar, dass die Nanopartikeln zuerst als unoxidierte vor allem amorphe Sm Nanopartikel vorliegen, dann durch die Messung oxidiert werden, weshalb inkonsistenten Ergebnisse ermittelt wurden. Dieser oxidativen Strahlschädigung befasst sich Kapitel 11.1 detailliert.

10.4. Schlussfolgerungen

Einige hervorstechende Schlussfolgerungen und Highlights der Analyse

- Sm Nanopartikel mit 1,1 – 3,9 nm Durchmesser sind amorph mit nur wenigen Sm Kristalliten, die eine hexagonale Kristallstruktur aufweisen.
- Die Fremdphase von Cu₂S konnte mit EDXS und Indizierung eines FT-Bilds nachgewiesen werden.
- Die EELS Sm – M₅/M₄ Intensitätsverhältnisse geben keine eindeutigen Hinweise auf die Oxidationsstufe des Materials.
- Sm ist so reaktiv, dass es eventuell im Hochvakuum des Mikroskops zur Oxidation des Materials kommt.
 - ⇒ Nach EELS Analysen wird eine Oxidation durch den Elektronenstrahl begünstigt.

11. Materialübergreifende Diskussionen

11.1. Oxidation, Kontamination und Strahlschädigung

Eine zentrale Frage bei den Untersuchungen der verschiedenen nanoskaligen Nitriden sowie von elementaren Sm Nanopartikeln betrifft die Kontamination des Materials durch Paragenesen von Oxiden oder vollständiger Degradierung des Materials durch eine sekundäre Oxidation, was die Reinheit des Materials beeinträchtigt. Hierbei muss bei einer Oxidation geklärt werden, an welcher Stelle des Untersuchungsprozesses es zu einer Oxidation kommt, um die Güte der Synthese zu evaluieren und Schritte auf dem Weg zur Messung im Mikroskop zu optimieren. Im Verlauf von Synthese zur Analyse ist eine Oxidation bei der Synthese, während einer Lagerung, beim Transfer ins Mikroskoplabor und durch das Ein- und Ausschleusen im Mikroskop denkbar. Eine vollständige Oxidation bei der Synthese kann für die in dieser Arbeit untersuchten Proben mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, da Proben direkt nach der Synthese mit XRD in einer verschmolzenen Kapillare im Institut der Anorganischen Chemie voruntersucht wurden. Wurden Oxide mittels XRD gefunden, wurden keine weiteren TEM Untersuchungen durchgeführt. Im nächsten Schritt vom Ort der Synthese zum Mikroskopielabor ist eine Oxidation durch die Präparation der TEM-Probe, durch einen nicht ausreichend dichten Schlenkkolben oder eine nicht ausreichend reine Glovebox möglich. Zudem können verschiedene Adsorbate, unter denen OH-Gruppen besonders probenschädlich sind, sich auf dem dünnen, amorphen Trägerfilm des TEM-Netzchens befinden. Durch Ausheizen bei 122°C¹ unter Inertgas (in der Regel N₂) wurde eine Reduzierung der OH-Gruppen angestrebt. Jedoch könnte diese Temperatur für eine vollständige Desorption von OH-Gruppen zu niedrig sein, da Studien von nanoporösen Phasen Desorptionen ebenfalls zwischen 105 bis 300 °C beobachten [436–438]. Demnach könnte ein Rest von OH noch auf der Oberfläche vorliegen und die Probe über Hydrolyse oder Oxidation schädigen. Der Transport des Netzchens im Schlenkkolben kann als weniger problematisch angesehen werden, da die Schlenktechnik ihre Schutzfunktion durch die Vielzahl an oxidfreien Synthesen bereits bewiesen hat. Auch eine Oxidation innerhalb der Glovebox erscheint unwahrscheinlich, da nach der Anzeige die Sauerstoffkonzentration einen Wert von 0,2 ppm unter Betrieb nie überschritten hat. Die nächste Schwachstelle bezüglich einer Oxidation ist der Vakuum-Transferhalter. In Abbildung 3.1 auf Seite 41 ist dieser spezielle Halter dargestellt. Er besitzt einen Dichtungsring an der Spitze, der bei eingezogener Lanze die Probe vor der äußeren Luft auf dem Weg ins Mikroskop schützt. Dabei ist eine Dichtung bei gleichem Innen- und Außendruck technisch einfacher als eine Dichtung gegenüber dem Vakuum. Der erste Transfer von

¹Diese Temperatur wird von der AOC gewählt, da erfahrungsgemäß bei höheren Temperaturen die amorphen Kohlenstoffnetzchen reißen. Der Grund ist wahrscheinlich die auftretende Spannung durch die thermische Ausdehnung des Kupfers, welche die Zugfestigkeit des Kohlenstofffilms überschreitet.

der Glovebox zum Mikroskop erfolgt hierbei bei gleichem Druck, da die Lanze mit Ar gefüllt ist. Nach der Messung wird die Lanze innerhalb des Hochvakuums des Mikroskops zurückgezogen und der Halter aus dem Mikroskop aus- und in die Glovebox eingeschleust. Der Dichtungsring muss nun das Vakuum im Halter gegen die Umgebungsluft abdichten. Falls eine Oxidation durch eine unzureichende Abdichtung des Transferhalters verursacht wird, ist dies eher bei dem Transfer vom Mikroskop zur Glovebox denkbar. Diese These wird durch wiederholte Messungen derselben Probe unterstützt. Beispielsweise zeigen EELS Spektren im Anhang in Abbildung B.4 von Mg_3N_2 eine Zunahme der Intensität der O – K Kante, sowie eine Mg – K ELNES welche in Übereinstimmung mit publizierten MgO Spektren ist. Des Weiteren wurden mit HRTEM MgO Kristallite, wie in Abbildung 4.5(c) auf Seite 57 gezeigt, nach wiederholten Messungen nachgewiesen. Hierbei besitzen die verschiedenen Materialsysteme unterschiedliche Vulnerabilitäten. So zum Beispiel ist es möglich WN_x und TiN mehrmals sicher zu transferieren bevor sekundäre Phasen detektiert werden können.

Diese probenabhängigen Vulnerabilitäten sowie die Tendenz zu Kontamination sind in Tabelle 11.1 nach den verschiedenen Materialsystemen zusammengestellt. Hierbei ist Sm das reaktivste Material. Zudem zeigen die Sm Proben einen hohen Grad von sauerstoffhaltiger Kontamination die von dem in der Synthese verwendeten THF stammen könnten. Auch Mg_3N_2 besitzt eine sehr hohe Vulnerabilität gegenüber Degradationsreaktionen. Bei den Übergangsmetallnitriden wurde mit einer niedrigen Neigung zur Oxidation gerechnet, da das Volumenmaterial in vielen technischen Anwendungen bei permanentem Kontakt mit der Atmosphäre stabil zu sein scheint. Bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen der nanoskaligen Übergangsmetallnitride wurde jedoch eine mittlere bis schnelle Oxidation festgestellt. Der Einsatz der Transfer-Techniken war daher notwendig.

Tabelle 11.1.: Vergleich der ermittelten Vulnerabilitäten gegenüber materialschädigenden Reaktionen der analysierten Nanomaterialien, Neigung zu elektronenstrahl-induzierter Kontamination, sowie Präsenz von Fremdphasen.

Vulnerabilität	Nanomaterial	Kontamination	sekundäre Phasen	Fremdphasen
hoch	Sm	++	Sm_2O_3	Cu_2S Graphit
	Mg_3N_2	+	MgO $\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgCN_2
	MoN_x	+	MoO_3	
	CrN_x	+		
	TiN	-	TiO_2	
	WN_x	+	WO_4	Graphit
	TaN_x	++		TaC
niedrig	LiTa_3N_4	+++		

Innerhalb der Gruppe der Übergangsmetallnitride ergaben Untersuchungen, dass nanoporöses und nanoschichtiges WN_x , LiTa_3N_4 sowie TaN_x weniger empfindlich sind. Auch bei wiederholten Messungen mit dem Vakuum-Transfer Halter wurden keine Oxide gemessen². MoN_x zeigt eine stärkere Neigung zur sekundären Bildung von Oxidphasen, da nach der zweiten Untersuchung des Materials einzelne sekundäre Oxidphasen mit Analysen von FT-Bildern der HRTEM Aufnahmen gefunden werden konnten (siehe Abbildung 7.5(d) auf Seite 101). Auch TiN zeigt eine Reaktivität gegenüber sekundären Reaktionen, obwohl die TiN Verbindungen als Dünnschichten ohne Oxidation industriell als Verschleißschicht bereits zum Einsatz kommen [373]. Diese nicht erwartete erhöhte Vulnerabilität gegenüber materialschädigenden Reaktionen ist wahrscheinlich auf das hohe Oberflächen zu Volumen Verhältnis zurückzuführen. Des Weiteren ist es denkbar, dass eine Oxidation durch inelastische Wechselwirkungen mit dem Elektronenstrahl begünstigt wurde. Dieser potentielle Einfluss des Elektronenstrahls kann vor allem bei EELS Untersuchungen der Sm Nanopartikel gezeigt werden. Hierbei zeigen gemessene Sm $M_{4,5}$ -Kanten in Abbildung 10.7(b) wie auch das Referenzspektrum von Sm^0 in (c) Ansätze von Pre-Peaks der oxidierten Sm^{3+} Form. Zudem zeigen die M_5/M_4 Verhältnisse keinen klaren Trend hinsichtlich der Oxidationsstufe von Sm. Experimentell zeigen Experimente des Instituts für Anorganische Chemie jedoch, dass die amorphen Sm Nanopartikel hochreaktiv und damit zumindest nicht vollständig oxidiert sein können. Daher liegt es nahe, dass das Probenmaterial nicht bereits oxidiert zur elektronenmikroskopischen Untersuchung kommt. Unter der Annahme, dass der Vakuum-Transferhalter zumindest beim ersten Weg von Glovebox zum Mikroskop das Ar in der Lanze gegen die Außenluft sicher abdichtet, muss eine Oxidation im Mikroskop im Hochvakuum geschehen. Dabei könnte der Elektronenstrahl solche materialschädigenden Reaktionen begünstigen, da der Elektronenstrahl O_2 und weitere sauerstoffhaltige Verbindungen dissoziieren kann, was zu einer Bildung vielzähliger Radikale, wie O^{2+} , O^{2-} , O_2^* , O_3 , O , O^+ und O^- führt [439, 440]. Solche Dissoziationen, sowie die damit einhergehenden kaskadischen Reaktionen mit Radikalen und dem umliegenden Material, sind bereits im Bereich der Niedrigvakuumtransmissionselektronenmikroskopie (ETEM) bekannt [441, 442]. Man beobachtet zum Beispiel für Palladium Nanopartikel eine Oxidation in Anwesenheit von variablen O_2 Partialdrücken (Environmental TEM und TEM) unter Elektronenbestrahlung [443]. Ohne Elektronenstrahl wurde keine Oxidation beobachtet. Ein ähnlicher Prozess könnte zu Oxidation von Sm^0 zu Sm^{3+} führen. Neben dem Oxidationspotential des Restgases in der Probenkammer, müssen Quellen wie bereits erwähnte Adsorbate und Lösungsmittelrückstände berücksichtigt werden. Hierbei ist der Einsatz von THF ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) bei der Sm Probe besonders nachteilig. Dabei ist eine chemische Dissoziation im Transmissionselektronenmikroskop zu niedrigeren Beschleunigungsspannungen wahrscheinlicher, was bereits in Kapitel 2.1.2.2 auf Seite 21 beschrieben wurde. Zusätzlich können inelastische Beiträge von Sekundärelektronen wesentlich zur Strahlschädigung beitragen. Eine Radiolyse von THF wurde bereits mehrfach für verschiedene ionisierende Strahlungsquellen gezeigt [444–446]. Dabei ist anzumerken, dass eine Radiolyse von THF im Mikroskop in der Literatur noch nicht betrachtet wurde. Unter der Annahme, dass ähnliche Radiolyseprozesse auch mit TEM stattfinden, können die EELS Analysen der Sm Nanopartikel auf eine Elektronenstrahlschädigung, bedingt durch eine

²Bei einer Messung ohne Einsatz des Vakuum-Transfer Halters ist die WN Nanoschicht Probe oxidiert.

Dissoziation von sauerstoffhaltigen Verbindungen und Bildung von Radikalen, welche zur Oxidation führen, interpretiert werden. Hierbei ist die kleine Größe von Nanopartikeln reaktionsbegünstigend, da bei einem mittleren Durchmesser von 2,1 nm ein signifikanter Anteil der Atome auf der Oberfläche zur Reaktion zur Verfügung stehen (siehe Abbildung 2.10 auf Seite 36). Diese Interpretation wird durch Beobachtungen von Peakshifts in EELS in Kapitel 10.3.3.2 auf Seite 155 unterstützt. Weitere elektronenstrahlinduzierte Oxidationen der anderen Nanomaterialien wurden nicht beobachtet. Ein möglicher Grund kann in der Verwendung sauerstofffreier Lösungsmittel sein. Statt einer prägnanten Oxidation wurde Kontaminationswachstum bei allen Proben in unterschiedlichen Ausmaßen festgestellt. Dabei handelt es sich um amorphe C, Si und O haltige Phasen, welche Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Probenmatrix besitzen. Als Quellen für diese Elemente können bei Si und O die verwendeten Glasgefäße bei der Synthese und im Falle von C Syntheserückstände angesehen werden. EDXS-Quantifizierungen der Kontaminationen können über diese drei Elemente dargestellt werden. In Abbildung 11.1 ist ein Dreiecksdiagramm in dem die Ecken 100 at% C, 50 at% Si und 50 at% O darstellen.

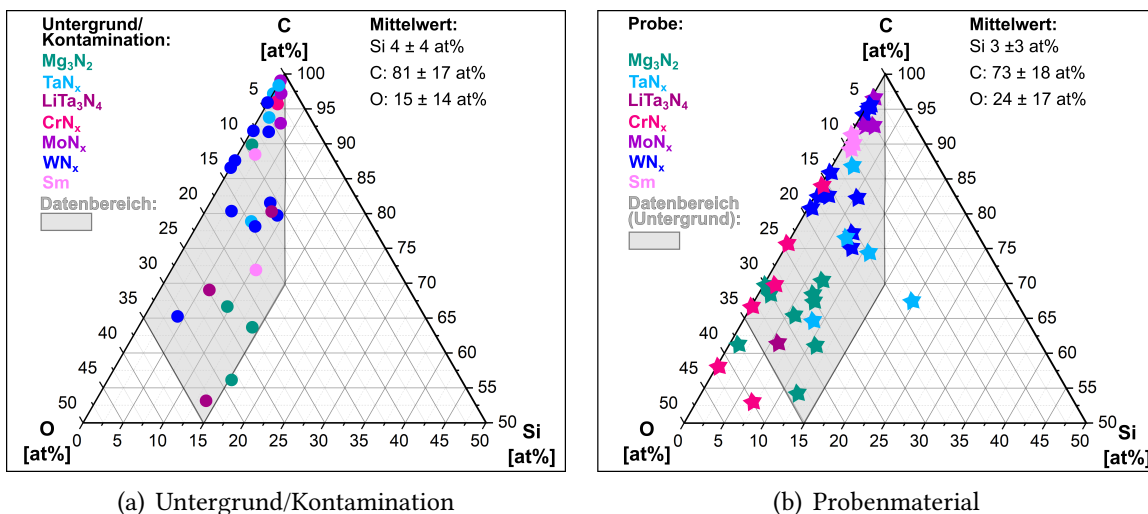


Abbildung 11.1.: Dreiecksdiagramme der auf 100 at% normierten Konzentrationen von Si, C und O.

Hierfür wurden EDXS-Quantifizierungen aus $100\% = Si + C + O$ normiert. Die verwendeten nicht-normierten Quantifizierungen sind im Anhang in Kapiteln B.2.2.1, B.3.2, B.4.1, B.5.2, B.6.1, B.7.3, B.9.1 enthalten. In Abbildung 11.1(a) sind Quantifizierungen des kontaminationshaltigen Untergrunds gezeigt, während in (b) Werte aus Probenbereichen dargestellt sind. Dabei markieren die unterschiedlichen Farben der Punkte in (a) und Sterne in (b) das jeweilige Nanomaterial. Aus der Untergrundzusammensetzung ist ein Konzentrationsbereich zwischen 0 – 35 at% O, 0 – 10 at% Si und 50 – 100 at% C erkennbar, welcher in (a) und (b) durch ein graues Feld markiert ist. Die mittlere Si – C – O Signatur ist 4 ± 4 at% Si, 81 ± 17 at% C und 15 ± 14 at% O. Normierte EDXS-Quantifizierungen der Probenmaterialien in (b) befinden sich meist innerhalb der kontaminationshaltigen Un-

tergrundsignatur im grauen Feld. Messwerte außerhalb dieses Felds stammen eher von sekundären Phasen, vornehmlich Oxide oder Hydroxide.

11.2. Charakterisierung der Porenstruktur

Der primäre Einsatzort der Mehrzahl der untersuchten Nanomaterialien ist im Bereich der Katalyse. Wie in Kapitel 2.4 bereits beschrieben wurde, findet dieser Prozess an der Grenzfläche zwischen den Phasen statt, daher wird die Aktivität des Katalysators unter anderem durch die Größe der Oberfläche beeinflusst. Dabei wird die Oberfläche der hier analysierten Nanomaterialien wesentlich durch die Kristallitgröße, die Kristallitform und die poröse Substruktur gesteuert. Eine Standardmethode zur Untersuchung der Porenstruktur ist Gassorption. Aus der hiermit gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisotherme kann eine Porenweitenverteilung mit verschiedenen Methoden ermittelt werden, worin die Porenweite meist als der Durchmesser einer Zylinderpore oder der Abstand zwischen benachbarten Flächen definiert wird. Diese Methode hat den Vorteil, dass große Mengen an Probenmaterial analysiert werden können, was eine hohe Repräsentativität des Ergebnisses gewährleistet. Jedoch können immer wieder Diskrepanzen von mehreren Nanometern aufgrund der Sensitivität der Messung gegenüber Mess- und Auswerteparametern gesehen werden [447–449]. Gründe hierfür sind zu vereinfachte Modelle auf Basis der Kelvingleichung für Physisorption [448]. Besonders die Interaktion zwischen N_2 und dem Adsorbat wird signifikant von der Oberflächenchemie beeinflusst, weshalb moderne Auswertemethoden basierend auf “nonlocal density functional theory” zuverlässigere Ergebnisse liefern können [450]. Hierauf aufbauend argumentiert [451] sogar, dass Gassorption mit N_2 nicht zur Analyse der Mikroporen verwendet werden sollte. Des Weiteren liefert Gassorption nur geringe Informationen über die Form der Poren. Daher wurde in dieser Arbeit die komplexe Porenstruktur zusätzlich zur Gassorption auch mit Bildanalyse charakterisiert. Hierbei wurden Gassorptionsmessungen durch [70] durchgeführt. Bildanalysen von TEM und HAADF-STEM Abbildungen haben den Vorteil, dass das Gefüge mit Subnanometer Auflösung untersucht werden kann. Hierbei ist jedoch der Nachteil eine fragliche Repräsentanz der Ergebnisse und potentielle Strahlschädigung des Gefüges. Zudem visualisieren diese Methoden immer eine zweidimensionale Projektion eines dreidimensionalen Körpers. In dieser Arbeit wurden unter anderem die Abstände der Kristallite zu den nächsten Nachbarn, in Anlehnung an die Definition der Porenweite in der Gassorption ausgemessen. Die Ergebnisse sind in den einzelnen Materialkapiteln mit den jeweiligen Verteilungen gezeigt. Hierbei wird der Porenraum durch den schwächeren HAADF-STEM Kontrast gekennzeichnet. Das wesentliche Hindernis bei einer solchen Bildauswertung ist zudem die Deutung des schwächeren Z-Kontrasts (HAADF-STEM) als eine Pore. Es können auch Nebenphasen niedrigerer mittlerer Ordnungszahl in der Substruktur enthalten sein, weshalb eine Validierung mithilfe von Gassorptionsanalysen ebenfalls notwendig ist. Unterschiede zwischen der Porenstruktur aus der Bildanalyse und der Gassorption, können demzufolge als eine Füllung der porösen Substruktur gedeutet werden. Dies können reliktsche Substanzen der Synthese, amorphe Paragenesen niedriger, mittlerer Ordnungszahl oder sekundäre Kontaminationen sein. Alle nanoporösen Aggregate haben nach Bildanalysen auf Basis von STEM Abbildungen

eine Porenstruktur mit Mikro- und Mesoporen. In Abbildung 11.2 sind die einzelnen Kristallitabstandsverteilungen von Mg_3N_2 (Abbildung 4.3(c)), LiTa_3N_4 (Abbildung 5.6(c)), TaN_x (Abbildung 5.2(c)), CrN_x (Abbildung 6.3(c)), MoN_x (Abbildung 7.3(c)) und WN_x (Abbildung 8.3(c)) als logarithmische Normalverteilung über den Kristallitabstand dargestellt.

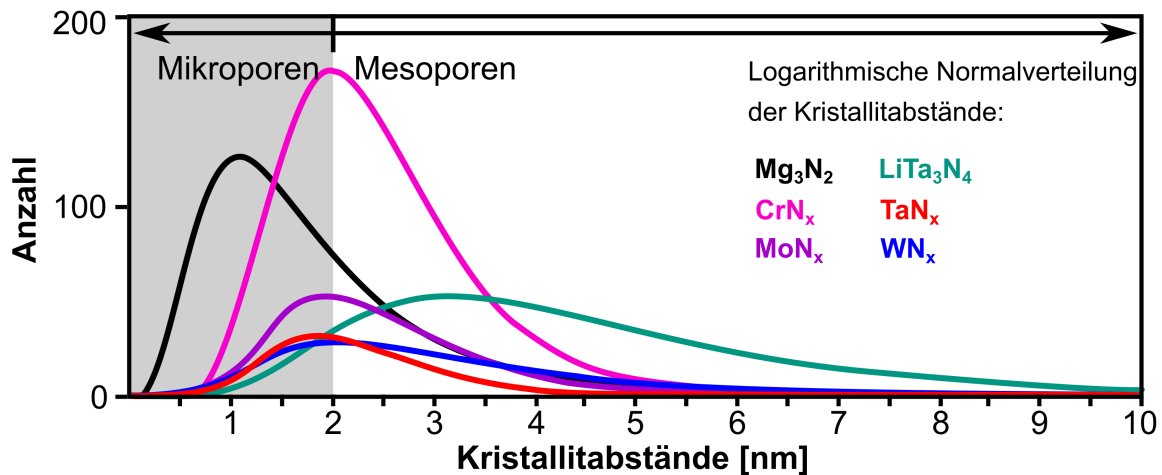


Abbildung 11.2.: Logarithmische Normalverteilung der ermittelten Kristallitabstände der unterschiedlichen nanoporösen Nitride.

Hierin ist zu erkennen, dass Mg_3N_2 die höchsten Anteile an Kristallitabständen im Mikroporenbereich besitzt. CrN_x , MoN_x , TaN_x und in geringen Maße WN_x zeigen untereinander eine sehr ähnliche Verteilung hinsichtlich des Maximums bei etwa 2,0 nm. Größere Kristallitabstände mit einem Maximum bei etwa 3,0 nm sind bei LiTa_3N_4 zu sehen. Die Gassorptionsanalysen zeigen ebenfalls eine Porenstruktur aufgebaut aus variierenden Anteilen an Mikro- und Mesoporen. Hierbei sind vor allem CrN , TaN_x und WN_x dominiert von Mikroporen.

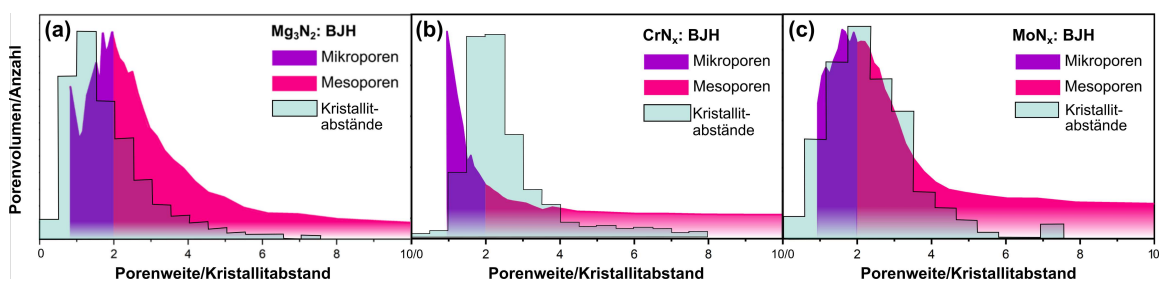


Abbildung 11.3.: Vergleich der Verteilung der Kristallitabstände von (a) Mg_3N_2 (aus Abbildung 4.3(c)), (b) CrN_x (aus Abbildung 6.3(c)) und (c) MoN_x (aus Abbildung 7.3(c)) mit den jeweiligen BJH-Porenweitenverteilungen aus Abbildungen 4.9 6.9 7.7.

Vergleicht man in Abbildung 11.3 die Ergebnisse der Kristallitabstandsverteilung mit der Porenweitenverteilung aus Gassorptionsmessungen, ist eine gute Übereinstimmung mit Ausnahme von CrN_x in (b) zu sehen. Hierbei ist der Unterschied im Maximum im

t-plot in [70] bei 1,2 nm und dem Wertebereich mit der maximalen Anzahl von Kristallitabständen in (b) 1,5 – 2,5 nm zwischen 0,3 – 2,3 nm was eine tolerable Diskrepanz nach [448] darstellt. Für Mg_3N_2 in Abbildung 11.3(a) wurden geringfügig kleinere Werte mit Bildanalyse gegenüber der BJH-Porenweitenverteilung ermittelt. MoN_x zeigt in beiden Methoden eine gleiche Verteilung der Werte.

Diese Übereinstimmung zwischen der Charakterisierung der Porenstruktur mit etablierten Methoden der Gassorption und der Bildauswertung über eine Bestimmung des Kristallitabstands zeigt, dass die angestrebte hohe Porosität erreicht wurde. Zudem verifizieren die Gassorptionsergebnisse, dass realistische Werte für die Porenstruktur hiermit ermittelt werden können, was in Übereinstimmung mit [452] ist.

12. Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese verschiedener reaktiver nanoskaliger Nitride und Samarium Nanopartikel wird durch interessante Anwendungen, wie beispielsweise in der Wasserstoffspeicherung, in der Sauerstoffreduktionskatalyse und als Katalysator in Brennstoffzellen angeregt [37–40, 43–45, 50]. Viele Anwendungen erfordern jedoch ein nanoporöses Material mit einem hohen Reinheitsgrad. Solche hochporösen, homogenen und reinen Nanomaterialien wurden im Falle der Nitride in der Vergangenheit selten erfolgreich synthetisiert [57]. Dies ist hauptsächlich auf die für die konventionelle Synthese erforderliche hohe Temperatur und die sehr hohe Reaktivität des Materials mit Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit zurückzuführen [16, 58, 59]. Darüber hinaus wird die Anwendung dieser Nanomaterialien durch die bisher weitgehend unerforschten physikalischen Eigenschaften behindert, da sich die meisten Literaturdaten fast ausschließlich auf das jeweilige Volumenmaterial beziehen, was sich nicht notwendigerweise auf die nanoskaligen Phasen übertragen lässt [10, 241, 242]. Die Arbeiten im Institut für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Feldmann überwinden jedoch bisherige Hürden hinsichtlich der Synthese mithilfe von neuartigen Methoden wie Ammoniak-in-Öl Mikroemulsionen und lyotroper Phasen. Zur Analyse der komplexen physikalischen Eigenschaften dieser Nanomaterialien wie Form, Kristallstruktur, Zusammensetzung und Porosität sind moderne elektronenmikroskopische und -spektroskopische Methoden essentiell, die in dieser Arbeit genutzt wurden. Als Voraussetzung für die Ergebnisse, die in dieser Arbeit erzielt wurden, mussten aufwendige Transfer- und Schutzgasmaßnahmen implementiert werden, um materialschädigende Reaktionen durch Kontakt mit der Umgebung vermeiden zu können. Mit diesen Methoden gelang es, die Nanostruktur und Nanochemie hochreaktiver nanoporöser Metallnitride (Mg_3N_2 , TaN_x , LiTa_3N_4 , CrN_x , MoN_x und WN_x), Nanoschichten aus WN_x , sowie TiN und Sm Nanopartikel umfassend zu untersuchen. Diese wurden mit unterschiedlichen hochauflösenden Abbildungstechniken (TEM, HRTEM, HAADF-STEM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), sowie mit speziellen Bildsimulationsmethoden (Blochwellen Verfahren, Multislice Methode) charakterisiert. Zudem stellte die Untersuchung materialschädigender Prozesse ein weiteres Ziel dieser Arbeit dar.

Die untersuchten Nanomaterialien können hinsichtlich ihres Gefüges und der Partikelform in die drei Gruppen unterteilt werden: nanoporösen Metallnitride, Nanoschichten aus Wolframnitrid und Nanopartikel, die im Falle von TiN kristallin und im Falle von Sm amorph sind.

Nanoporöse Nitride Die nanoporösen Nitride bestehen grundsätzlich aus einem feinkörnigen, homogenen Gefüge, das aus etwa 1 – 10 nm kleinen Kristalliten aufgebaut

ist. Die Abstände dieser Kristallite zueinander erzeugen eine mikro-mesoporöse Porenstruktur, welche auch mit Gassorptionsmessungen nachgewiesen werden kann.

Mg₃N₂ Für nanoporöse Mg₃N₂ Aggregate, die aus 1 – 6 nm kleinen Kristalliten mit einer kubischen Anti-Bixbyite Kristallstruktur bestehen, ergaben EELS Messungen zusätzlich Einblicke in die Nanochemie des Materials. Die Analyse der N–K und Mg–K Kanten des nanoporösen Materials zeigt im Vergleich zum Volumenreferenzmaterial trotz der ähnlichen Form Verschiebungen und fehlende Peaks. Diese Unterschiede in der Feinstruktur können mit der anisotropen Koordination bedingt durch das hohe Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis im nanoporösen Mg₃N₂ im Vergleich zu Volumenmaterial zusammenhängen. Ferner zeigt die rechteckige Form der Mg–K Kante mit nur geringen Intensitätsschwankungen, dass Mg₃N₂ einen gemischt ionisch-kovalenten Bindungscharakter besitzt.

TaN_x und LiTa₃N₄ Nanoporöse TaN_x Aggregate bestehen aus sehr einheitlichen kleinen Kristalliten mit einem Median von 1,7 nm. Die Kristallitgröße eignet sich für eine Nutzung von Quantisierungseffekten zur positiven Beeinflussung der Redoxeigenschaften als Photokatalysator. Jedoch enthält das Material als Nitridphase σ – TaN und nicht die bevorzugte Ta₃N₅ Phase. Das Lithiumtantalnitrid besitzt eine *Fm $\bar{3}$ m* Kristallstruktur der Stöchiometrien LiTa₃N₄ oder Li_{1,8}Ta_{2,2}N₄, wobei EDXS Messungen eine Tantalärmere Stöchiometrie von Li_{2,7}Ta_{1,3}N₄ ergaben. Verglichen mit TaN_x Kristalliten haben Lithiumtantalnitridkristallite größere Durchmesser mit einem Median von 4,9 nm.

MoN_x Im Vergleich zu anderen nanoporösen Nitriden weisen Kristallite der nanoporösen MoN_x Aggregate einen etwas größeren Kristallitdurchmesserbereich von 1,5 – 13,0 nm auf. Hierbei liegt die dominante γ_1 –Phase in Paragenese mit δ_1 – und γ_2 –Phasen vor. Eine solche Mischungslücke ist im entsprechenden Phasendiagramm nicht enthalten, wahrscheinlich bedingt durch die Diskrepanz physikalischer Eigenschaften zwischen Volumen- und Nanomaterial [10, 241, 242]. Aus EDXS Messungen wurde eine Stöchiometrie von MoN_{0,67} ermittelt.

CrN_x Ein sehr hoher Grad an Homogenität hinsichtlich der Kristallstruktur und Kristallitgröße konnte für nanoporöse CrN_x Aggregate nachgewiesen werden. Das Material besteht aus kubisch flächenzentriertem CrN_x mit Kristallitdurchmessern zwischen 1,1 – 3,7 nm. Solch kleine Kristallitdurchmesser wurden in publizierten Arbeiten noch nicht erzielt [166, 167]. Aus EDXS Quantifizierungen konnte eine Stöchiometrie von CrN_{0,9} ermittelt werden.

WN_x Auch nanoporöse WN_x Aggregate zeichnen sich durch eine hohe Phasenreinheit aus. Sie bestehen aus 0,8 – 7,6 nm kleinen kubischen β –WN Kristalliten. Diese β –WN ist bei variablen Stickstoffkonzentration stabil, weshalb mit EDXS eine Zusammensetzung von WN_{0,6–1,5} ermittelt wurde.

WN_x Nanoschichten Durch zusätzliche Zugabe von langkettigen Alkylaminen in der Synthese werden statt einer nanoporösen Materialstruktur Nanoschichten aus WN_x erzeugt. Diese WN_x Nanoschichten bestehen aus hexagonalem δ –WN und haben

eine laterale Ausdehnung von bis zu 100 nm mit Schichtdicken zwischen 0,5 – 4,5 nm. Hierbei ist die Basalfläche der Nanoschicht die (001) Netzebene. Zum Teil liegen diese Nanoschichten gestapelt mit häufigen Fehlrotationen um 4 – 6° entlang der *c*-Achse vor. Dies verursacht ein auffälliges, bienenwabenförmiges Moiré-Muster in TEM und HRTEM Bildern. Die Häufigkeit dieser kleinen Rotationswinkel deutet darauf hin, dass das System zwischen 4 – 6° noch kommensurabel ist und somit die zusätzliche elastische Energie durch einen Zuwachs in van der Waals Kraft zwischen den Schichten kompensieren kann [354–356]. Zu größeren Rotationen verhält sich das Material in inkommensurabel und Rotationswinkel sind durch zufällige Positionen der Nanoschichten bestimmt. Zusätzlich zu Rotationsdefekten können Stapelfehler identifiziert und mit Mutislice-Simulationen analysiert werden. Besonders die besonderen Gefügeeigenschaften der WN_x Nanoschichten triggern weitere fundamentale Fragen zum Kristallwachstum, der Stapelung und der genauen Rolle der Tenside bei diesen Prozessen.

TiN Nanopartikel TiN Nanopartikel liegen mit Durchmessern zwischen 1,1 – 10,6 nm vor und bestehen aus kubischem TiN. Eine Analyse der Stöchiometrie mit EELS im Niederenergieverlustbereich und der N – K Kante ergab jeweils eine Zusammensetzung von $TiN_{0,8-1,0}$ und $TiN_{0,9-1,0}$. Mit Multislice Simulationen konnten Veränderungen im HRTEM Kontrast von verschiedenen Defekten wie Vakanzen, Poren und Substitutionen evaluiert werden. Hierbei ergab sich eine qualitative Änderung des Kontrasts bei Vakanzen und Poren jedoch nicht bei Substitutionen von N mit C oder O.

Sm Nanopartikel Zusätzlich zu Nitrid-basierten Nanomaterialien wurden auch Sm Nanopartikel analysiert. Die untersuchten Nitride zeigen ausnahmslos eine kristalline Struktur. Im Gegensatz dazu sind die 1,1 – 3,9 nm kleinen Sm Nanopartikel amorph. Nur wenige hexagonale Sm Kristallite konnten identifiziert werden. EELS Messungen der Sm – $M_{4,5}$ Kante ergeben keine eindeutige Indikation der Oxidationsstufe trotz detaillierter Analyse der Spektren und der Verwendung von Referenzmaterialien. Ein Grund hierfür kann eine Oxidation von Sm im Hochvakuum des Mikroskops sein, die aufgrund der hohen Reaktivität des Materials verursacht wird. Hierbei geben die Observationen in EELS Hinweise auf einen Einfluss des Elektronenstrahls bei dieser Reaktion. Denkbar erscheint eine Dissoziation sauerstoffhaltiger Lösungsmittel zu Radikalen, die darauf folgend mit dem Material reagieren.

Vergleicht man die Nanomaterialien miteinander, zeichnen sich die meisten durch einen hohen Reinheitsgrad aus. Sekundäre Oxidphasen sind in der Regel durch wiederholten Proben transfer verursacht und treten in Abhängigkeit des Materials unterschiedlich stark auf. Hierbei sind Samarium und Magnesiumnitrid besonders empfindlich, während Tantalnitrid, Lithiumtantalnitrid und Wolframnitrid weniger vulnerabel erscheinen. Ferner können mit EDXS elektronenstrahlinduzierte Kontaminationen bestehend aus C, O und Si beobachtet werden.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit erscheint die Vermeidung der Verwendung

von sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln kritisch bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von hochreaktiven Nanomaterialien zu sein, da unerwartete Reaktionen bedingt durch eine elektronenstrahlinduzierte Radiolyse stattfinden können. Ist ein Verzicht auf solche Lösungsmittel nicht möglich, ist die Anwendung von Niedrig-Dosis Bedingungen, bei der eine geringe Anzahl an Elektronen pro Beleuchtungsfläche verwendet wird, und kurze Belichtungszeiten ein möglicher Weg, diese materialschädigende Radiolyse zu reduzieren. Dies kann durch den Einsatz moderner, sensitiver und schneller Detektoren realisiert werden. Zudem können aufwendige Bildbearbeitungen mit Hauptkomponentenanalyse eine Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses von Aufnahmen mit kurzen Belichtungszeiten erzielen.

EELS hat sich als wertvolle Analysetechnik für die untersuchten Nanomaterialien erwiesen, da sie es erlaubt, nicht nur chemische, sondern auch strukturabhängige elektronische Eigenschaften zu erfassen. Die beobachteten Veränderungen der $N - K$ und $Mg - K$ Feinstruktur von Mg_3N_2 in Folge einer Nanoskalierung des Materials bestätigen, dass physikalische Eigenschaften des Volumenmaterials nicht ohne weiteres auf das entsprechende Nanomaterial übertragbar sind. Zudem konnte gezeigt werden, dass EELS eine Analyse von Valenzzuständen ermöglicht. Hierbei konnte bei Übergangsmetallen die $L_{2,3}$ Kante Aufschluss geben, welche durch Anregung von p Elektronen in unbesetzte $3d$ Zustände erzeugt wird. Des Weiteren konnten Verschiebungen des Kantenbeginns zur Untersuchung der Oxidationsstufe verwendet werden, da dieser sensitiv gegenüber Änderungen der Bindungsenergie ist.

The synthesis of various reactive nanoscale nitrides and samarium nanoparticles was inspired by a multitude of interesting applications, such as hydrogen storage, oxygen reduction catalysis and catalysis in fuel cells [37–40, 43–45, 50]. Many of these applications require a nanoporous material with a high degree of purity. Such highly porous, homogeneous and pure nitride nanomaterials have rarely been successfully synthesized in the past [57]. This is mainly due to the high temperature required for conventional synthesis and the very high reactivity of the material with atmospheric oxygen and humidity [16, 58, 59]. In addition, the use of these nanomaterials is hampered by the largely unexplored physical properties, since literature data refer almost exclusively to the bulk material, which does not necessarily translate to the nanoscale material [10, 241, 242]. The work at the Institute for Inorganic Chemistry within the group of Prof. C. Feldmann overcome previous hurdles with regard to synthesis using novel methods such as ammonia-in-oil microemulsions and lyotropic phases. Modern electron microscopic and spectroscopic methods are essential for the analysis of the complex physical properties of these nanomaterials such as shape, crystal structure, chemical composition and porosity.

As a prerequisite, complex transfer and protective gas measures had to be implemented in order to avoid reactions that could damage the materials. With these methods, a comprehensive investigation of the nanostructure and nanochemistry of highly reactive nanoporous metal nitrides (Mg_3N_2 , TaN_x , $LiTa_3N_4$, CrN_x , MoN_x and WN_x), nanosheets of WN_x , as well as TiN and Sm nanoparticles was performed. These nanomaterials were characterized with high-resolution imaging (TEM, HRTEM, HAADF-STEM), energy dispersive X-ray spectroscopy

(EDXS) and electron energy loss spectroscopy (EELS), as well as with image simulation (Bloch wave and multislice method). Further, the investigation of material damaging reactions was another aspect of this work.

The studied nanomaterials can be divided into three groups: nanoporous metal nitrides, nanosheets of tungsten nitride and nanoparticles, which in the case of TiN are crystalline and in the case of Sm are amorphous.

nanoporous nitrides The nanoporous nitrides basically consist of a fine-grained, homogeneous structure, which is made up of about 1 – 10 nm small crystallites. The distances between these crystallites builds a micro-mesoporous structure, which is also detectable with gas adsorption measurements.

Mg₃N₂ For nanoporous Mg₃N₂ aggregates, which consist of 1-6 nm small crystallites with a cubic anti-bixbyite crystal structure, EELS measurements gave additional insights into the nanochemistry of the material. The analysis of the N-K and Mg-K edge of the nanoporous material shows shifts and missing peaks compared to the bulk reference material. These differences in the fine structure can be attributed to a higher degree of anisotropic coordination due to the high surface-to-volume ratio in the nanoporous Mg₃N₂ material compared to bulk material. Furthermore, the rectangular shape of the Mg-K edge with only slight intensity oscillations shows that Mg₃N₂ has a mix of ionic and covalent bonding.

TaN_x and LiTa₃N₄ Nanoporous TaN_x aggregates consist of very uniform small crystallites with a median of 1.7 nm. Such small crystallite sizes can show suitable quantization effects, which can be used to positively influence the redox properties in photocatalysis applications. However, the material contains σ-TaN as a nitride phase and not the preferred Ta₃N₅ phase for this use. The lithium tantalum nitride has a Fm $\bar{3}$ m crystal structure of LiTa₃N₄ or the isostructure Li_{1.8}Ta_{2.2}N₄. However a Ta-poor stoichiometry of Li_{2.7}Ta_{1.3}N₄ was measured with EDXS. Compared to TaN_x, the crystallites of lithium tantalum nitride have larger diameters with a median of 4.9 nm.

MoN_x Similarly, the crystallites of the nanoporous MoN_x aggregates have a larger crystallite diameter range of 1.5-13.0 nm. Most of the crystallites occur in the cubic structure of the γ₁-phase, along with the δ₁- and the γ₂-phase. Such a phase mixture does not correspond to the phase diagram, which is probably due to discrepancies in physical properties between bulk and nanomaterial [10, 241, 242]. From EDXS measurements a stoichiometry of MoN_{0.67} was determined.

CrN_x A very high degree of homogeneity in terms of crystal structure and crystallite size is observable for nanoporous CrN_x aggregates. The material consists of cubic face-centered CrN_x with crystallite diameters between 1.1-3.7 nm. Such small crystallites have previously not yet been successfully synthesized [166, 167]. EDXS quantifications give a stoichiometry of CrN_{0.9}.

WN_x A similar high degree of purity with regard to the phase composition characterizes nanoporous aggregates of WN_x. They consist of 0.8-7.6 nm small cubic β-WN

crystallites. This β -phase is stable at variable nitrogen concentrations, which is why a composition of $\text{WN}_{0.6-1.5}$ was found with EDXS.

WN_x nanosheets Adding additional long-chain alkyl amines to the WN_x synthesis changes the material's structure from nanoporous to nanosheets of WN_x . These WN_x nanosheets consist of hexagonal δ -WN and have a lateral size of several 100 nm with thicknesses of 0.5-4.5 nm. The basal plane of the nanosheets is the (001) lattice plane. Some of these nanosheets are stacked with frequent rotations of 4-6° around the c-axis. This causes striking honeycomb Moiré patterns in TEM and HRTEM images. The frequency of these small rotation angles indicates that the system is still commensurable for rotations between 4-6° and can therefore compensate the additional elastic energy by van der Waal's forces between the sheets [354-356]. The material behaves incommensurably for larger rotations and rotation angles are determined by random positions of the nanosheets. In addition to rotation, stacking faults can be identified and analyzed with multislice image simulation. These particular special structural properties of the WN_x nanosheets triggers further fundamental questions concerning crystal growth, stacking of sheets and the role of the surfactants in these processes.

WN_x nanoparticles TiN nanoparticles have diameters of 1.1-10.6 nm and consist of cubic TiN. An analysis of the stoichiometry with EELS in the low energy loss range and the N-K edge yielded a composition of $\text{TiN}_{0.8-1.0}$ and $\text{TiN}_{0.9-1.0}$, respectively. With multislice image simulations, changes in HRTEM contrast were evaluated of various defects such as vacancies, pores and elemental substitutions. This resulted in a qualitative change in the contrast for vacancies and pores, but not for substitutions of N with C or O.

Sm nanoparticles In addition to nitride-based nanomaterials, Sm nanoparticles were also analyzed. The examined nitrides all show a crystalline structure. In contrast, the 1.1-3.9 nm small Sm nanoparticles are amorphous. Only a few hexagonal Sm crystallites could be identified. EELS measurements of the Sm-M_{4,5} edge do not give any clear indication of the oxidation state despite detailed analysis of the spectra and the use of reference materials. This could be caused by an oxidation of Sm in the high vacuum of the microscope due to the high reactivity of the material. The EELS observations provide information on the influence of the electron beam on these reaction. A dissociation of oxygen-containing solvents to radicals, which then react with the material appears likely.

When comparing the nanomaterials with one another, most are characterized by a high degree of purity. Secondary oxide phases are usually caused by repeated sample transfer and occur to different degrees depending on the material. Here, samarium and magnesium nitride are particularly sensitive, while tantalum, lithium tantalum and tungsten nitride appear less vulnerable. Furthermore, electron beam-induced contamination consisting of C, O and Si can be observed with EDXS.

Based on the results of this work, the avoidance of the use of oxygen-containing solvents appears to be critical in the electron microscopic examination of highly reactive nanomaterials, since unexpected reactions due to electron-beam induced radiolysis can take place. If it is not possible to avoid such solvents, the use of low-dose conditions in which a small number of

electrons are used per illuminated area and short exposure times are possible ways to reduce radiolysis. This can be achieved by using modern, sensitive and fast detectors. In addition, complex image processing with principal component analysis can improve the signal-to-noise ratio of images and spectra with short exposure times.

EELS has proven to be a valuable analysis technique for the investigated nanomaterials, as it allows not only chemical, but also structure-dependent properties to be analyzed. The observed changes in the N-K and Mg-K edge fine structure of Mg_3N_2 due to nanoscaling of the material confirms that physical properties of the bulk material are not readily transferable to the corresponding nanomaterial. It was also shown that EELS enables valence states analysis. For transition metal nitrides, the $L_{2,3}$ edge provides information, which is generated by excitation of p electrons in unoccupied $3d$ states. Furthermore, shifts in the beginning of the edge could be used to investigate the oxidation state, since this is sensitive to changes of the binding energy.

Literatur

- [1] F.-H. Lu und H.-Y. Chen. „Phase changes of CrN films annealed at high temperature under controlled atmosphere“. In: *Thin Solid Films* 398 (2001), S. 368–373. ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01346-3.
- [2] L. Xu, S. Li, Y. Zhang und Y. Zhai. „Synthesis, properties and applications of nanoscale nitrides, borides and carbides“. In: *Nanoscale* 4.16 (Juli 2012), S. 4900. ISSN: 2040-3364. DOI: 10.1039/c2nr30598d.
- [3] C. Giordano und M. Antonietti. „Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol–gel chemistry“. In: *Nano Today* 6.4 (Aug. 2011), S. 366–380. ISSN: 17480132. DOI: 10.1016/j.nantod.2011.06.002.
- [4] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr, P. F. McMillan u. a. „High-pressure chemistry of nitride-based materials“. In: *Chemical Society Reviews* 35.10 (Sep. 2006), S. 987. ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/b517778m.
- [5] P. Baldus, Jansen und Sporn. „Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications“. In: *Science* 285.5428 (Juli 1999), S. 699–703. ISSN: 00368075. DOI: 10.1126/science.285.5428.699.
- [6] D. Rafaja, C. Wüstefeld, M. Motylenko, C. Schimpf u. a. „Interface phenomena in (super)hard nitride nanocomposites: from coatings to bulk materials“. In: *Chemical Society Reviews* 41.15 (Juli 2012), S. 5081. ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/c2cs15351c.
- [7] P. Pust, P. J. Schmidt und W. Schnick. „A revolution in lighting“. In: *Nature Materials* 14.5 (Mai 2015), S. 454–458. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat4270.
- [8] M. Zeuner, S. Pagano und W. Schnick. „Nitridosilicates and Oxonitridosilicates: From Ceramic Materials to Structural and Functional Diversity“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 50.34 (Aug. 2011), S. 7754–7775. ISSN: 14337851. DOI: 10.1002/anie.201005755.
- [9] Y. Au, Y. Lin und R. G. Gordon. „Filling Narrow Trenches by Iodine-Catalyzed CVD of Copper and Manganese on Manganese Nitride Barrier/Adhesion Layers“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.5 (Mai 2011), S. D248. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.3556699.
- [10] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat und P. Kurz. *Riedel Moderne Anorganische Chemie*. Hrsg. von E. Riedel und H.-J. Meyer. Berlin, Boston: De Gruyter, Jan. 2018. ISBN: 9783110249019. DOI: 10.1515/9783110441635.
- [11] W. Schnick. *Solid-State Chemistry with Nonmetal Nitrides*. Juni 1993. DOI: 10.1002/anie.199308061.

- [12] F. A. Ponce und D. P. Bour. *Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices*. März 1997. DOI: 10.1038/386351a0.
- [13] M. Takahashi, G. C. Lai, K. Ohta und F. Kanamaru. „Bond Strength and Thermal Stability of Transition Metal Nitrides“. In: *Advances in Quantum Chemistry*. Bd. 29. C. Academic Press Inc., Jan. 1998, S. 253–268. DOI: 10.1016/S0065-3276(08)60273-7.
- [14] D. H. Gregory, A. Bowman, C. F. Baker und D. P. Weston. „Dicalcium nitride, Ca_2N - A 2D 'excess electron' compound; synthetic routes and crystal chemistry“. In: *Journal of Materials Chemistry* 10.7 (Jan. 2000), S. 1635–1641. ISSN: 09599428. DOI: 10.1039/b001911i.
- [15] J. M. Oliva. „Subnitride chemistry: A first-principles study of the NaBa_3N , $\text{Na}_5\text{Ba}_3\text{N}$, and $\text{Na}_{16}\text{Ba}_6\text{N}$ phases“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 178.4 (Apr. 2005), S. 1023–1029. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.12.041.
- [16] D. R. Glasson und S. A. A. Jayaweera. „Formation and reactivity of nitrides II. Calcium and magnesium nitrides and calcium cyanamide“. In: *Journal of Applied Chemistry* 18.3 (Mai 2007), S. 77–83. ISSN: 00218871. DOI: 10.1002/jctb.5010180302.
- [17] J. G. Chen. „Carbide and Nitride Overlayers on Early Transition Metal Surfaces: Preparation, Characterization, and Reactivities“. In: (1996). DOI: 10.1021/CR950232U.
- [18] C. H. de Novion und V. Maurice. „III. – Interstitial Compounds. Order and Disorder in Carbides and Nitrides“. In: *Le Journal de Physique Colloques* 38.C7 (Dez. 1977), S. C7–211–C7–220. DOI: 10.1051/jphyscol:1977740.
- [19] A. I. Gusev. „Disorder and Long-Range Order in Non-Stoichiometric Interstitial Compounds Transition Metal Carbides, Nitrides, and Oxides“. In: *physica status solidi (b)* 163.1 (Jan. 1991), S. 17–54. ISSN: 03701972. DOI: 10.1002/pssb.2221630102.
- [20] V. L. Toth. „Transition Metal Carbides and Nitrides.“ In: *Angewandte Chemie* 84.19 (1971), S. 960–960. ISSN: 00448249. DOI: 10.1002/ange.19720841920.
- [21] S. Clarke. „Nitrides“. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, Jan. 2001, S. 6161–6163. DOI: 10.1016/b0-08-043152-6/01094-9.
- [22] J. M. Holloway und R. A. Dahlgren. „Nitrogen in rock: Occurrences and biogeochemical implications“. In: *Global Biogeochemical Cycles* 16.4 (Dez. 2002), S. 65–1–65–17. ISSN: 08866236. DOI: 10.1029/2002GB001862.
- [23] G. E. Ericksen. *Geology and origin of the Chilean nitrate deposits*. Techn. Ber. 1981. DOI: 10.3133/PP1188.
- [24] E. B. Melchiorre, J. O. Sickman, B. C. Talyn und J. Noblet. „Isotope stratigraphy: Insights on paleoclimate and formation of nitrate deposits in the Atacama Desert, Chile“. In: *Journal of Arid Environments* 148 (Jan. 2018), S. 45–53. ISSN: 0140-1963. DOI: 10.1016/J.JARIDENV.2017.09.013.
- [25] M. Reich und H. Bao. „Nitrate Deposits of the Atacama Desert: A Marker of Long-Term Hyperaridity“. In: *Elements* 14.4 (Aug. 2018), S. 251–256. ISSN: 1811-5217. DOI: 10.2138/gselements.14.4.251.

-
- [26] L. Williams, H. Zantop und R. Reynolds. „Ammonium silicates associated with sedimentary exhalative ore deposits: A geochemical exploration tool“. In: *Journal of Geochemical Exploration* 27.1-2 (Okt. 1987), S. 125–141. ISSN: 0375-6742. DOI: 10.1016/0375-6742(87)90008-2.
 - [27] B. Fegley. „Primordial retention of nitrogen by terrestrial planets and meteorites“. In: *Journal of Geophysical Research* 88.S02 (Feb. 1983), A853. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/JB088iS02p0A853.
 - [28] F. Kaminsky. „Mineralogy of the lower mantle: A review of ‘super-deep’ mineral inclusions in diamond“. In: *Earth-Science Reviews* 110.1-4 (Jan. 2012), S. 127–147. ISSN: 0012-8252. DOI: 10.1016/J.EARSCIREV.2011.10.005.
 - [29] F. Kaminsky und R. Wirth. „Nitrides and carbonitrides from the lowermost mantle and their importance in the search for Earth’s “lost” nitrogen“. In: *American Mineralogist* 102.8 (Aug. 2017), S. 1667–1676. ISSN: 0003-004X. DOI: 10.2138/am-2017-6101.
 - [30] A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hünig, H. Lueken u. a. „Nitrogen ordering and ferromagnetic properties of $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$ ($0.10 \leq x \leq 0.39$) and $\epsilon - \text{Fe}_3(\text{N}_{0.80}\text{C}_{0.20})_{1.38}$ “. In: *Journal of Alloys and Compounds* 316.1-2 (März 2001), S. 21–38. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01435-3.
 - [31] T. Stachel, J. Harris, S. Aulbach und P. Deines. „Kankan diamonds (Guinea) III: $\delta^{13}\text{C}$ and nitrogen characteristics of deep diamonds“. In: *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142.4 (Jan. 2002), S. 465–475. ISSN: 0010-7999. DOI: 10.1007/s004100100297.
 - [32] K. D. Litasov, A. Shatskiy, D. S. Ponomarev und P. N. Gavryushkin. „Equations of state of iron nitrides $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}_x$ and $\gamma - \text{Fe}_4\text{N}_y$ to 30 GPa and 1200 K and implication for nitrogen in the Earth’s core“. In: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 122.5 (Mai 2017), S. 3574–3584. ISSN: 21699313. DOI: 10.1002/2017JB014059.
 - [33] L. F. Dobrzhinetskaya, R. Wirth, J. Yang, I. D. Hutcheon u. a. „High-pressure highly reduced nitrides and oxides from chromitite of a Tibetan ophiolite.“ In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106.46 (Nov. 2009), S. 19233–8. ISSN: 1091-6490. DOI: 10.1073/pnas.0905514106.
 - [34] L. F. Dobrzhinetskaya, R. Wirth, J. Yang, H. W. Green u. a. „Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth’s mantle“. In: *American Mineralogist* 99.4 (Apr. 2014), S. 764–772. ISSN: 0003-004X. DOI: 10.2138/am.2014.4714.
 - [35] J. Yang, W. Bai, Q. Fang, F. Meng u. a. „Diamond and Unusual Minerals Discovered from the Chromitite in Polar Ural: A First Report“. In: *American Geophysical Union, Fall Meeting 2007, abstract id. V43E-05* (2007).
 - [36] J. F. Adler. „A high-pressure X-ray diffraction study of iron nitrides: Implications for Earth’s core“. In: *Journal of Geophysical Research* 110.B1 (2005), B01203. ISSN: 0148-0227. DOI: 10.1029/2004JB003103.

- [37] Z. Li, J. Zhang, S. Wang, L. Jiang u. a. „Mechanochemistry of lithium nitride under hydrogen gas“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.34 (Aug. 2015), S. 21927–21934. ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/C5CP02812D.
- [38] X. Zhang, G. Lian, H. Si, J. Wang u. a. „Novel BN porous-hollow nanorods: synthesis, tunable dimensions, property and formation mechanism“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.38 (Sep. 2013), S. 11992. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/c3ta12447a.
- [39] Q. Liang, G. Brocks, X. Zhang und A. Bieberle-Hütter. „Monolayer Nitrides Doped with Transition Metals as Efficient Catalysts for Water Oxidation: The Singular Role of Nickel“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.43 (Okt. 2019), S. 26289–26298. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06704.
- [40] Y. Feng, X. Yao, M. Wang, Z. Hu u. a. „The atomic structures of carbon nitride sheets for cathode oxygen reduction catalysis“. In: *The Journal of Chemical Physics* 138.16 (Apr. 2013), S. 164706. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.4802188.
- [41] B. Das, M. V. Reddy, G. V. S. Rao und B. V. R. Chowdari. „Synthesis of porous-CoN nanoparticles and their application as a high capacity anode for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22.34 (Aug. 2012), S. 17505. ISSN: 0959-9428. DOI: 10.1039/c2jm31969a.
- [42] D. Tang, R. Yi, M. L. Gordin, M. Melnyk u. a. „Titanium nitride coating to enhance the performance of silicon nanoparticles as a lithium-ion battery anode“. In: *J. Mater. Chem. A* 2.27 (Juni 2014), S. 10375–10378. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C4TA01343C.
- [43] I. Jauberteau, A. Bessaudou, R. Mayet, J. Cornette u. a. „Molybdenum Nitride Films: Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some Other Properties“. In: *Coatings* 5.4 (Okt. 2015), S. 656–687. ISSN: 2079-6412. DOI: 10.3390/coatings5040656.
- [44] S. Kaskel, K. Schlichte und T. Kratzke. „Catalytic properties of high surface area titanium nitride materials“. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 208.1-2 (Feb. 2004), S. 291–298. ISSN: 13811169. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00545-4.
- [45] T. Iqbal, Q. Lu, Z.-X. Zhang, Z. Ali u. a. „Catalytic Fast Pyrolysis of Wheat Stalk with Transition Metal Nitrides to Upgrade the Pyrolytic Products“. In: *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 13.6 (Dez. 2019), S. 870–905. ISSN: 1556-6560. DOI: 10.1166/jbmb.2019.1919.
- [46] J. Zhang, C. Yan, S. Liu, H. Pan u. a. „Preparation of Fe₂Ni₂N and investigation of its magnetic and electromagnetic properties“. In: *Applied Physics Letters* 100.23 (Juni 2012), S. 233104. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.4724100.
- [47] H. Wu und W. Chen. „Copper Nitride Nanocubes: Size-Controlled Synthesis and Application as Cathode Catalyst in Alkaline Fuel Cells“. In: *Journal of the American Chemical Society* 133.39 (Okt. 2011), S. 15236–15239. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja204748u.
- [48] G. M. Whitesides. „Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry“. In: *Small* 1.2 (Feb. 2005), S. 172–179. ISSN: 1613-6810. DOI: 10.1002/smll.200400130.

-
- [49] Y. Nakamori, G. Kitahara und S. Orimo. „Synthesis and dehydriding studies of Mg–N–H systems“. In: *Journal of Power Sources* 138.1-2 (Nov. 2004), S. 309–312. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2004.06.026.
- [50] U. Ash-Kurlander, G. E. Shter, S. Kababya, A. Schmidt u. a. „Playing Hardball with Hydrogen: Metastable Mechanochemical Hydrogenation of Magnesium Nitride“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.3 (Jan. 2013), S. 1237–1246. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp310903k.
- [51] B. Cao, J. C. Neuefeind, R. R. Adzic und P. G. Khalifah. „Molybdenum Nitrides as Oxygen Reduction Reaction Catalysts: Structural and Electrochemical Studies“. In: *Inorganic Chemistry* 54.5 (März 2015), S. 2128–2136. ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic5024778.
- [52] Y. Liu, M. E. Kreider, M. B. Stevens, L. A. King u. a. „Transmission Electron Microscopy (TEM) Studies on Nickel and Molybdenum Nitrides as Oxygen Reduction Reaction Catalysts“. In: *Microscopy and Microanalysis* 25.S2 (Aug. 2019), S. 2072–2073. ISSN: 1431-9276. DOI: 10.1017/S1431927619011097.
- [53] S. Dong, X. Chen, X. Zhang und G. Cui. „Nanostructured transition metal nitrides for energy storage and fuel cells“. In: *Coordination Chemistry Reviews* 257.13-14 (Juli 2013), S. 1946–1956. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/J.CCR.2012.12.012.
- [54] G.-r. Li, F. Wang, Q.-w. Jiang, X.-p. Gao u. a. „Carbon Nanotubes with Titanium Nitride as a Low-Cost Counter-Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 49.21 (Mai 2010), S. 3653–3656. ISSN: 14337851. DOI: 10.1002/anie.201000659.
- [55] I. Narkeviciute, P. Chakthranont, A. J. M. Mackus, C. Hahn u. a. „Tandem Core–Shell Si – Ta₃N₅ Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting“. In: *Nano Letters* 16.12 (Dez. 2016), S. 7565–7572. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b03408.
- [56] C.-T. Ho, K.-B. Low, R. F. Klie, K. Maeda u. a. „Synthesis and Characterization of Semiconductor Tantalum Nitride Nanoparticles“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.3 (Jan. 2011), S. 647–652. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp110105u.
- [57] D. H. Gregory. „Nitride chemistry of the s-block elements“. In: *Coordination Chemistry Reviews* 215.1 (Mai 2001), S. 301–345. ISSN: 00108545. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00320-4.
- [58] I. Parkin und A. Nartowski. „Solid state metathesis routes to Group IIIa nitrides : comparison of Li₃N, NaN₃, Ca₃N₂ and Mg₃N₂ as nitriding agents“. In: *Polyhedron* 17.16 (1998), S. 2617–2622. ISSN: 02775387. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00454-3.
- [59] T. Murata, K. Itatani, F. S. Howell, A. Kishioka u. a. „Preparation of Magnesium Nitride Powder by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76.11 (Nov. 1993), S. 2909–2911. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb04036.x.

- [60] T. Nakamura, H. Hayashi, T.-a. Hanaoka und T. Ebina. „Preparation of Copper Nitride (Cu_3N) Nanoparticles in Long-Chain Alcohols at 130–200 °C and Nitridation Mechanism“. In: *Inorganic Chemistry* 53.2 (Jan. 2014), S. 710–715. ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic4011604.
- [61] P. Afanasiev. „New Single Source Route to the Molybdenum Nitride Mo_2N “. In: (2002). DOI: 10.1021/IC025564D.
- [62] K. Dewangan, S. S. Patil, D. S. Joag, M. A. More u. a. „Topotactical Nitridation of $\alpha - \text{MoO}_3$ Fibers to Mo_2N Fibers and Its Field Emission Properties“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.35 (Sep. 2010), S. 14710–14715. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp103008f.
- [63] F. Gyger, P. Bockstaller, D. Gerthsen und C. Feldmann. „Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsionen und deren Verwendung“. In: *Angewandte Chemie* 125.47 (Nov. 2013), S. 12671–12675. ISSN: 00448249. DOI: 10.1002/ange.201305289.
- [64] F. Gyger, P. Bockstaller, H. Gröger, D. Gerthsen u. a. „Quantum-confined GaN nanoparticles synthesized via liquid-ammonia-in-oil-microemulsions“. In: *Chemical Communications* 50.22 (2014), S. 2939. ISSN: 1359-7345. DOI: 10.1039/c4cc00180j.
- [65] F. Gyger, P. Bockstaller, D. Gerthsen und C. Feldmann. „Liquid-Crystalline Phases with Liquid Ammonia: Synthesis of Porous Si_3N_4 , TiN, VN, and H_2 -Sorption of Si_3N_4 and $\text{Pd}@\text{Si}_3\text{N}_4$ “. In: *Chemistry of Materials* 28.21 (Nov. 2016), S. 7816–7824. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03219.
- [66] S. Wolf und C. Feldmann. „Mikroemulsionen: neue Möglichkeiten zur Erweiterung der Synthese anorganischer Nanopartikel“. In: *Angewandte Chemie* 128.51 (Dez. 2016), S. 15958–15984. ISSN: 00448249. DOI: 10.1002/ange.201604263.
- [67] A. K. Ganguli, A. Ganguly und S. Vaidya. „Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials“. In: *Chem. Soc. Rev.* 39.2 (Jan. 2010), S. 474–485. ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/B814613F.
- [68] H. Rehage. „Selbstorganisation von Tensiden: Biomimetische Synthesen von Nanomaterialien“. In: *Chemie in unserer Zeit* 39.1 (Feb. 2005), S. 36–44. ISSN: 00092851. DOI: 10.1002/ciuz.200400330.
- [69] R. Zana. *Dynamics of surfactant self-assemblies : micelles, microemulsions, vesicles, and lyotropic phases*. Taylor & Francis/CRC Press, 2005, S. 518. ISBN: 9780824758226.
- [70] V. Rein. *Verwendung mizellarer Systeme zur Synthese von Metallphosphat-Nanopartikeln und nanoporösen Metallnitriden*. Cuvillier Verlag, 2019, S. 227. ISBN: 9783736989467.
- [71] Z. Sun, T. Liao, Y. Dou, S. M. Hwang u. a. „Generalized self-assembly of scalable two-dimensional transition metal oxide nanosheets“. In: *Nature Communications* 5.1 (Sep. 2014), S. 3813. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms4813.
- [72] T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda u. a. „Noble-Metal Nanotubes (Pt, Pd, Ag) from Lyotropic Mixed-Surfactant Liquid-Crystal Templates“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 43.2 (Jan. 2004), S. 228–232. ISSN: 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.200352630.

-
- [73] C. Zimmermann, C. Feldmann, M. Wanner und D. Gerthsen. „Nanoscale Gold Hollow Spheres Through a Microemulsion Approach“. In: *Small* 3.8 (Aug. 2007), S. 1347–1349. ISSN: 16136810. DOI: 10.1002/smll.200600658.
 - [74] A. Egeberg, T. Block, O. Janka, O. Wenzel u. a. „Iron Nanoparticles: Lithiumpyridinyl-Driven Synthesis of High-Purity Zero-Valent Iron Nanoparticles and Their Use in Follow-Up Reactions (Small 37/2019)“. In: *Small* 15.37 (Sep. 2019), S. 1970200. ISSN: 1613-6810. DOI: 10.1002/smll.201970200.
 - [75] D. B. Williams und C. B. Carter. „The Transmission Electron Microscope“. In: *Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 2009, S. 3–22. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3_1.
 - [76] F. Krumeich. *Elastic Scattering of Electrons by Atoms*. <https://www.microscopy.ethz.ch/elast.htm>, Abgerufen 17.03.2020. 2018.
 - [77] M. J. Moravcsik. „Coulomb Scattering of Electrons at Very Small Angles“. In: *Physical Review* 100.4 (Nov. 1955), S. 1009–1012. ISSN: 0031-899X. DOI: 10.1103/PhysRev.100.1009.
 - [78] D. Gerthsen. *Elektronenmikroskopie I - Vorlesung (KIT)*. Karlsruhe.
 - [79] J. M. J. M. Cowley. *Electron diffraction techniques*. International Union of Crystallography, 1992. ISBN: 9780198555582.
 - [80] C. Hammond. „The Basics of Crystallography and Diffraction (2nd edn)“. In: *Measurement Science and Technology* 13.2 (Feb. 2002), S. 232–232. ISSN: 0957-0233. DOI: 10.1088/0957-0233/13/2/708.
 - [81] L. Reimer. „Theory of Electron Diffraction“. In: Springer, Berlin, Heidelberg, 1997, S. 275–329. DOI: 10.1007/978-3-662-14824-2_7.
 - [82] A. Rosenauer. *Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Nanostructures: Analysis of Composition and Strain State*. Bd. 182. Springer Tracts in Modern Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. ISBN: 978-3-540-00414-1. DOI: 10.1007/3-540-36407-2.
 - [83] Z. L. Wang. *Elastic and inelastic scattering in electron diffraction and imaging*. Plenum Press, 1995, S. 448. ISBN: 0306449293.
 - [84] J. A. Hoerni. „Multiple Elastic Scattering in Electron Diffraction by Molecules“. In: *Physical Review* 102.6 (Juni 1956), S. 1530–1533. ISSN: 0031-899X. DOI: 10.1103/PhysRev.102.1530.
 - [85] Y. Liao. *Practical Electron Microscopy and Database: Dynamical Scattering of Electrons in Thick TEM Specimen*. <http://www.globalsino.com/EM/page2732.html>, Abgerufen 19.03.2020. 2007.
 - [86] C. J. Humphreys. „The scattering of fast electrons by crystals“. In: *Reports on Progress in Physics* 42.11 (Nov. 1979), S. 1825–1887. ISSN: 0034-4885. DOI: 10.1088/0034-4885/42/11/002.
 - [87] C. Lamberti und G. Agostini. *Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures*. Elsevier Science, 2013, S. 813. ISBN: 9780444595515.

- [88] F. Bloch. „Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern“. In: *Zeitschrift für Physik* 52.7-8 (Juli 1929), S. 555–600. DOI: 10.1007/BF01339455.
- [89] Helmut Föll. *Periodic Potentials and Bloch's Theorem (Semiconductor - Script)*.
- [90] R. Holm und B. Reinfandt. „Auger microanalysis in a conventional scanning electron microscope“. In: *Scanning* 1.1 (Jan. 1978), S. 42–57. ISSN: 19328745. DOI: 10.1002/sca.4950010105.
- [91] R. Kohli und K. L. Mittal. *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. Bd. 10. Elsevier Inc., Nov. 2016, S. 1–175. ISBN: 9780323431736. DOI: 10.1016/c2017-0-03847-8.
- [92] J. Thomas und T. Gemming. *Analytical Transmission Electron Microscopy*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. ISBN: 978-94-017-8600-3. DOI: 10.1007/978-94-017-8601-0.
- [93] D. C. Joy, A. D. Romig und J. I. Goldstein, Hrsg. *Principles of Analytical Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 1986. ISBN: 978-1-4899-2039-3. DOI: 10.1007/978-1-4899-2037-9.
- [94] N. C. MacDonald. „Auger electron spectroscopy in scanning electron microscopy: Potential measurements“. In: *Applied Physics Letters* 16.2 (Jan. 1970), S. 76–80. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.1653107.
- [95] Y. Liao. *Practical Electron Microscopy and Database: Artifacts/Spurious X-rays in EDS Measurements*. <https://www.globalsino.com/EM/page4638.html>, Abgerufen 18.03.2020. 2007.
- [96] Microscopy Australia. *MyScope: EDS spectral artifacts*. <https://myscope.training/legacy/analysis/eds/spectralartefacts/>, Abgerufen 13.03.2020. 2014.
- [97] O. Bourgeois, D. Tainoff, A. Tavakoli, Y. Liu u. a. „Reduction of phonon mean free path: From low-temperature physics to room temperature applications in thermoelectricity“. In: *Comptes Rendus Physique* 17.10 (2016). Mesoscopic thermoelectric phenomena / Phénomènes thermoélectriques mésoscopiques, S. 1154 –1160. ISSN: 1631-0705. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2016.08.008>.
- [98] Y. S. Ju und K. E. Goodson. „Phonon scattering in silicon films with thickness of order 100 nm“. In: *Applied Physics Letters* 74.20 (1999), S. 3005–3007. DOI: 10.1063/1.123994.
- [99] Y. Liao. *Practical Electron Microscopy and Database: Surface and Bulk Plasmon Energy in EELS (Theory)*. <https://www.globalsino.com/EM/page3417.html>, Abgerufen 19.03.2020. 2007.
- [100] M. Jenkins. „Characterisation of radiation-damage microstructures by TEM“. In: *Journal of Nuclear Materials* 216 (Okt. 1994), S. 124–156. ISSN: 0022-3115. DOI: 10.1016/0022-3115(94)90010-8.
- [101] S. R. Cherry, J. A. Sorenson, M. E. Phelps, S. R. Cherry u. a. „Interaction of Radiation with Matter“. In: *Physics in Nuclear Medicine* (Jan. 2012), S. 63–85. DOI: 10.1016/B978-1-4160-5198-5.00006-X.

-
- [102] R. Egerton, P. Li und M. Malac. „Radiation damage in the TEM and SEM“. In: *Micron* 35.6 (Aug. 2004), S. 399–409. ISSN: 0968-4328. DOI: 10.1016/J.MICRON.2004.02.003.
 - [103] M. L. Knotek und P. J. Feibelman. „Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay“. In: *Physical Review Letters* 40.14 (Apr. 1978), S. 964–967. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.40.964.
 - [104] M. McCartney, P. Crozier, J. Weiss und D. J. Smith. „Electron-beam-induced reactions at transition-metal oxide surfaces“. In: *Vacuum* 42.4 (Jan. 1991), S. 301–308. ISSN: 0042-207X. DOI: 10.1016/0042-207X(91)90042-H.
 - [105] P. Citrin. „Interatomic Auger transitions: A survey“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 5.1 (Jan. 1974), S. 273–287. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(74)85019-X.
 - [106] S. Hettler, M. Dries, P. Hermann, M. Obermair u. a. „Carbon contamination in scanning transmission electron microscopy and its impact on phase-plate applications“. In: *Micron* 96 (Mai 2017), S. 38–47. ISSN: 0968-4328. DOI: 10.1016/J.MICRON.2017.02.002.
 - [107] S. Hettler, E. Kano, M. Dries, D. Gerthsen u. a. „Charging of carbon thin films in scanning and phase-plate transmission electron microscopy“. In: *Ultramicroscopy* 184 (Jan. 2018), S. 252–266. ISSN: 03043991. DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.09.009.
 - [108] J.-P. Schermann. „Low-Energy Electron–Molecule Interactions“. In: *Spectroscopy and Modeling of Biomolecular Building Blocks* (Jan. 2008), S. 351–372. DOI: 10.1016/B978-044452708-0.50011-3.
 - [109] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys und R. Beanland. *Electron microscopy and analysis*. 3. Aufl. Hoboken: Taylor und Francis, 2014, S. 251. ISBN: 9780748409686.
 - [110] D. E. Jesson und S. J. Pennycook. „Incoherent Imaging of Crystals Using Thermally Scattered Electrons“. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 449.1936 (Mai 1995), S. 273–293. ISSN: 1364-5021. DOI: 10.1098/rspa.1995.0044.
 - [111] P. Nellist und S. Pennycook. „The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging“. In: *Advances in Imaging and Electron Physics* 113 (Jan. 2000), S. 147–203. ISSN: 1076-5670. DOI: 10.1016/S1076-5670(00)80013-0.
 - [112] JEOL. *Moire fringe, Glossary of TEM Terms*, JEOL. https://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=Moirefringe, Abgerufen 17.03.2020.
 - [113] Y. Liao, W. Cao, J. W. Connell, Z. Chen u. a. „Evolution of Moiré Profiles from van der Waals Superstructures of Boron Nitride Nanosheets“. In: *Scientific Reports* 6.1 (Sep. 2016), S. 26084. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/srep26084.
 - [114] Y. Androussi, T. Benabbas und A. Lefebvre. „Moiré-like fringes in transmission electron microscopy images of coherently strained semiconductor islands“. In: *Ultramicroscopy* 93.2 (Nov. 2002), S. 161–167. ISSN: 03043991. DOI: 10.1016/S0304-3991(02)00156-0.

- [115] C.-C. Lu, Y.-C. Lin, Z. Liu, C.-H. Yeh u. a. „Twisting Bilayer Graphene Superlattices“. In: *ACS Nano* 7.3 (März 2013), S. 2587–2594. ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/nn3059828.
- [116] P. Self, M. O’Keefe, P. Buseck und A. Spargo. „Practical computation of amplitudes and phases in electron diffraction“. In: *Ultramicroscopy* 11.1 (Jan. 1983), S. 35–52. ISSN: 0304-3991. DOI: 10.1016/0304-3991(83)90053-0.
- [117] J. M. Cowley und A. F. Moodie. „The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach“. In: *Acta Crystallographica* 10.10 (Okt. 1957), S. 609–619. ISSN: 0365-110X. DOI: 10.1107/S0365110X57002194.
- [118] I. Lobato, S. Van Aert und J. Verbeeck. „Progress and new advances in simulating electron microscopy datasets using MULTEM“. In: *Ultramicroscopy* 168 (Sep. 2016), S. 17–27. ISSN: 0304-3991. DOI: 10.1016/J.ULTRAMIC.2016.06.003.
- [119] J. M. Cowley, A. F. Moodie und IUCr. „The scattering of electrons by atoms and crystals. II. The effects of finite source size“. In: *Acta Crystallographica* 12.5 (Mai 1959), S. 353–359. ISSN: 0365-110X. DOI: 10.1107/S0365110X59001098.
- [120] E. J. Kirkland. *Advanced Computing in Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 2010. ISBN: 978-1-4419-6532-5. DOI: 10.1007/978-1-4419-6533-2.
- [121] E. Prestat. „Quantitative TEM and STEM Study of Pt-Nanoparticles Coarsening and Ge(Mn)-based Ferromagnetic Nanostructures“. In: (2013). DOI: 10.5445/IR/1000040418.
- [122] K. Ishizuka, N. Uyeda und IUCr. „A new theoretical and practical approach to the multislice method“. In: *Acta Crystallographica Section A* 33.5 (Sep. 1977), S. 740–749. ISSN: 0567-7394. DOI: 10.1107/S0567739477001879.
- [123] P. Stadelmann. „EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science“. In: *Ultramicroscopy* 21.2 (Jan. 1987), S. 131–145. ISSN: 0304-3991. DOI: 10.1016/0304-3991(87)90080-5.
- [124] N. J. Zaluzec. „Quantitative X-Ray Microanalysis: Instrumental Considerations and Applications to Materials Science“. In: *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 1979, S. 121–167. DOI: 10.1007/978-1-4757-5581-7_4.
- [125] J. I. Goldstein. „Principles of Thin Film X-Ray Microanalysis“. In: *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 1979, S. 83–120. DOI: 10.1007/978-1-4757-5581-7_3.
- [126] J. Gilfrich. „Structural and Chemical Analysis of Materials: X-ray, Electron and Neutron Diffraction, X-ray, Electron and Ion Spectrometry, Electron Microscopy“. In: *X-Ray Spectrometry* 22.2 (März 1993), S. 119–120. ISSN: 0049-8246. DOI: 10.1002/xrs.1300220213.
- [127] N. J. Zaluzec. „Detector Solid Angle Formulas for Use in X-Ray Energy Dispersive Spectrometry“. In: *Microscopy and Microanalysis* 15.2 (Apr. 2009), S. 93–98. ISSN: 1431-9276. DOI: 10.1017/S1431927609090217.

-
- [128] L. Strüder, P. Lechner und P. Leutenegger. „Silicon drift detector – the key to new experiments“. In: *The Science of Nature* 85.11 (Nov. 1998), S. 539–543. ISSN: 0028-1042. DOI: 10.1007/s001140050545.
 - [129] H. S. von Harrach, P. Dona, B. Freitag, H. Soltau u. a. „An integrated multiple silicon drift detector system for transmission electron microscopes“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 241.1 (Juli 2010), S. 012015. ISSN: 1742-6596. DOI: 10.1088/1742-6596/241/1/012015.
 - [130] G. Cliff und G. W. Lorimer. „The quantitative analysis of thin specimens“. In: *Journal of Microscopy* 103.2 (März 1975), S. 203–207. ISSN: 00222720. DOI: 10.1111/j.1365-2818.1975.tb03895.x.
 - [131] I. Goldstein. „Quantitative X-ray analysis in the electron microscope“. In: *Scanning Electron Microscopy 1977* (1977), S. 315–324.
 - [132] D. E. Newbury. „Artifacts in Energy Dispersive X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments. Are Things Getting Any Better?“ In: *X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments*. Boston, MA: Springer US, 1995, S. 167–201. DOI: 10.1007/978-1-4615-1825-9_11.
 - [133] R. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Boston, MA: Springer US, 2011. ISBN: 978-1-4419-9582-7. DOI: 10.1007/978-1-4419-9583-4.
 - [134] R. F. Egerton. „Electron energy-loss spectroscopy in the TEM“. In: *Reports on Progress in Physics* 72.1 (Jan. 2009), S. 016502. ISSN: 0034-4885. DOI: 10.1088/0034-4885/72/1/016502.
 - [135] J. Verbeeck, S. Van Aert und G. Berton. „Model-based quantification of EELS spectra: Including the fine structure.“ In: *Ultramicroscopy* 106.11-12 (2006), S. 976–80. ISSN: 0304-3991. DOI: 10.1016/j.ultramic.2006.05.006.
 - [136] W. Sigle. „Analytical Transmission Electron Microscopy“. In: *Annual Review of Materials Research* 35.1 (Aug. 2005), S. 239–314. DOI: 10.1146/annurev.matsci.35.102303.091623.
 - [137] G. Corporate. *EELS Atlas Database, Copper*. <https://eels.info/atlas/copper>, Abgerufen 19.03.2020.
 - [138] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel und E. Zeitler. „EELS as a fingerprint of the chemical co-ordination of light elements“. In: *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2 (1991), S. 159–169. DOI: 10.1051/mm:0199100202-3015900.
 - [139] S. Thompson. „Structural signatures of medium-range order in annealed laboratory silicates“. In: *Astronomy & Astrophysics* 484 (2008), S. 251–265.
 - [140] V. J. Keast, A. J. Scott, R. Brydson, D. B. Williams u. a. „Electron energy-loss near-edge structure - a tool for the investigation of electronic structure on the nanometre scale“. In: *Journal of Microscopy* 203.2 (Aug. 2001), S. 135–175. ISSN: 0022-2720. DOI: 10.1046/j.1365-2818.2001.00898.x.
 - [141] S. D. Berger, D. R. McKenzie und P. J. Martin. „EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films“. In: *Philosophical Magazine Letters* 57.6 (Juni 1988), S. 285–290. ISSN: 0950-0839. DOI: 10.1080/09500838808214715.

- [142] T. Yoshimura, Y. Tamenori, N. Iwasaki, H. Hasegawa u. a. „Magnesium K -edge XANES spectroscopy of geological standards“. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 20.5 (Sep. 2013), S. 734–740. ISSN: 0909-0495. DOI: 10.1107/S0909049513016099.
- [143] N. Trcera, D. Cabaret, S. Rossano, F. Farges u. a. „Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure“. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 36.5 (Mai 2009), S. 241–257. ISSN: 0342-1791. DOI: 10.1007/s00269-008-0273-z.
- [144] T.K. Dennenwaldt. „Electron Energy Loss Spectroscopy of Novel Oxide- and Nitride-based Nanostructured Materials“. Dissertation. Ludwig-Maximilians-Universität München, 2013, S. 153.
- [145] D. Cabaret, P. Saintavit, P. Ildefonse und A.-M. Flank. „Full multiple-scattering calculations on silicates and oxides at the Al K edge“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 8.20 (Mai 1996), S. 3691–3704. ISSN: 0953-8984. DOI: 10.1088/0953-8984/8/20/015.
- [146] A. Mottana, T. Murata, A. Marcelli, Z. Y. Wu u. a. „The local structure of Ca-Na pyroxenes. II. XANES studies at the Mg and Al K edges“. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 27.1 (Nov. 1999), S. 20–33. ISSN: 0342-1791. DOI: 10.1007/s002690050236.
- [147] C. Mays, J. Vermaak und D. Kuhlmann-Wilsdorf. „On surface stress and surface tension: II. Determination of the surface stress of gold“. In: *Surface Science* 12.2 (Okt. 1968), S. 134–140. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(68)90119-2.
- [148] N. Oehl, M. Knipper, J. Parisi, T. Plaggenborg u. a. „Size-Dependent Lattice Distortion in ϵ - Ag₃Sn Alloy Nanoparticles“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* (Juni 2015), S. 150611093527001. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03925.
- [149] J. Weissmüller. „Comment on "lattice contraction and surface stress of fcc nanocrystals". In: *Journal of Physical Chemistry B* 106.4 (2002), S. 889–890. ISSN: 10895647. DOI: 10.1021/jp013381r.
- [150] R. J. Nicholls, A. J. Morris, C. J. Pickard und J. R. Yates. „OptaDOS - A new tool for EELS calculations“. In: *Journal of Physics: Conference Series*. Bd. 371. Institute of Physics Publishing, 2012. DOI: 10.1088/1742-6596/371/1/012062.
- [151] A. E. Ascunce, X. Sastre, S. Estradé und F. Peiró. „EELS simulations in III-Nitride ternary alloys by DFT“. In: *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Dez. 2016, S. 785–786. DOI: 10.1002/\-97835\ -2780\ -8465.emc2016.5709.
- [152] R. H. Petrucci. *General chemistry: principles and modern applications*. Pearson/Prentice Hall, 2007, S. 130. ISBN: 0131493647.
- [153] G. Rodgers. *Descriptive inorganic, coordination, and solid state chemistry*. Belmont CA: Brooks/Cole Cengage Learning, 2012. ISBN: 9781111427153.
- [154] Y. Jean. *Molecular orbitals of transition metal complexes*. Oxford University Press, 2005, S. 275. ISBN: 9780198530930.

-
- [155] R. J. Lancashire, A. Oberor, J. Nuckles, A. Awan u. a. *Introduction to Crystal Field Theory*. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/), Abgerufen 11.03.2020. LibreTexts libraries, 2019.
- [156] Wikipedia The FreeEncyclopedia. *Kristallfeld- und Ligandenfeldtheorie*. https://de.wikipedia.org/wiki/Kristallfeld-_und_Ligandenfeldtheorie, Abgerufen 11.03.2020. Wikimedia Foundation Inc., 2019.
- [157] J. C. Bart. „Near-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy in Catalysis“. In: *Advances in Catalysis* 34.C (Jan. 1986), S. 203–296. ISSN: 03600564. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60593-3.
- [158] R. D. Leapman und J. Silcox. „Orientation dependence of core edges in electron-energy-loss spectra from anisotropic materials“. In: *Physical Review Letters* 42.20 (1979), S. 1361–1364. ISSN: 00319007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.42.1361.
- [159] A. Devi, R. Schmid, J. Müller und R. A. Fischer. „Materials Chemistry of Group 13 Nitrides“. In: *Precursor Chemistry of Advanced Materials*. Springer-Verlag, Okt. 2005, S. 49–80. DOI: 10.1007/b136142.
- [160] D. H. Gregory. „Structural families in nitride chemistry“. In: *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1999), S. 259–270.
- [161] Steven S. Zumdahl und K. Rogers. *Nitride - chemical compound - Britannica*. 2008.
- [162] E. Orhan, S. Jobic, R. Brec, R. Marchand u. a. „Binary nitrides α - M_3N_2 (M = Be, Mg, Ca): atheoretical study“. In: *J. Mater. Chem.* 12.8 (Jan. 2002), S. 2475–2479. ISSN: 0959-9428. DOI: 10.1039/B203500F.
- [163] W. Lengauer. „Nitrides: Transition Metal Solid-State Chemistry“. In: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, März 2015, S. 1–24. DOI: 10.1002/9781119951438.eibc0146.pub2.
- [164] H. O. Pierson. *Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications*. Noyes Publications, 1996, S. 340. ISBN: 0815513925.
- [165] S. Wang, Z. Song, Y. Kong, Z. Xia u. a. „Crystal field splitting of $4f_n$ - $15d$ -levels of Ce^{3+} and Eu^{2+} in nitride compounds“. In: *Journal of Luminescence* 194 (Feb. 2018), S. 461–466. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.10.073.
- [166] P. Cai, J. Zhu, Z. Yang und Y. Qian. „Synthesis of one-dimensional nanostructure of chromium nitride“. In: *Materials Chemistry and Physics* 95.1 (Jan. 2006), S. 1–4. ISSN: 02540584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.04.032.
- [167] J. Ma und Y. Du. „A Thermal Reduction–Nitridation Route to Nanocrystalline Chromium Nitride (CrN)“. In: *Chemistry Letters* 34.1 (Jan. 2005), S. 50–51. ISSN: 0366-7022. DOI: 10.1246/cl.2005.50.
- [168] A. Y. Ganin, L. Kienle und G. V. Vajenine. „Synthesis and characterisation of hexagonal molybdenum nitrides“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 179.8 (Aug. 2006), S. 2339–2348. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.05.025.

- [169] M. Macias-Montero, A. N. Filippin, Z. Saghi, F. J. Aparicio u. a. „Vertically Aligned Hybrid Core/Shell Semiconductor Nanowires for Photonics Applications“. In: *Advanced Functional Materials* 23.48 (Dez. 2013), S. 5981–5989. ISSN: 1616301X. DOI: 10.1002/adfm.201301120.
- [170] Y. Zhao, L. Yang, C. Liu, Q. Zhang u. a. „Kink effects on thermal transport in silicon nanowires“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 137 (Juli 2019), S. 573–578. ISSN: 0017-9310. DOI: 10.1016/J.IJHEATMASTRANSFER.2019.03.104.
- [171] N. Caicedo, R. Leturcq, J.-P. Raskin, D. Flandre u. a. „Detection mechanism in highly sensitive ZnO nanowires network gas sensors“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* (Juni 2019). ISSN: 0925-4005. DOI: 10.1016/J.SNB.2019.05.079.
- [172] P. Jena und Q. Sun. „Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials“. In: *Chemical Reviews* 118.11 (Juni 2018), S. 5755–5870. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00524.
- [173] I. Chakraborty und T. Pradeep. „Atomically Precise Clusters of Noble Metals: Emerging Link between Atoms and Nanoparticles“. In: *Chemical Reviews* 117.12 (Juni 2017), S. 8208–8271. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00769.
- [174] D. Bimberg und U. W. Pohl. „Quantum dots: promises and accomplishments“. In: *Materials Today* 14.9 (Sep. 2011), S. 388–397. ISSN: 1369-7021. DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70183-3.
- [175] P. Tian, L. Tang, K. Teng und S. Lau. „Graphene quantum dots from chemistry to applications“. In: *Materials Today Chemistry* 10 (Dez. 2018), S. 221–258. ISSN: 2468-5194. DOI: 10.1016/J.MTCHEM.2018.09.007.
- [176] . Kenneth J. Klabunde, Jane Stark, Olga Koper, Cathy Mohs u. a. „Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry“. In: (1996). DOI: 10.1021/JP960224X.
- [177] A. H. Lu, E. L. Salabas und F. Schüth. „Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application“. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 46.8 (Feb. 2007), S. 1222–1244. ISSN: 14337851. DOI: 10.1002/anie.200602866.
- [178] T. S. Rodrigues, A. G. Da Silva und P. H. Camargo. „Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: Controlled synthesis for the optimization and understanding of activities“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 7.11 (März 2019), S. 5857–5874. ISSN: 20507496. DOI: 10.1039/c9ta00074g.
- [179] F. Gao und Z. Gu. „Melting temperature of metallic nanoparticles“. In: *Handbook of Nanoparticles*. Springer International Publishing, Sep. 2015, S. 661–690. ISBN: 9783319153384. DOI: 10.1007/978-3-319-15338-4_6.
- [180] E. Roduner. „Size matters: Why nanomaterials are different“. In: *Chemical Society Reviews* 35.7 (Juni 2006), S. 583–592. ISSN: 03060012. DOI: 10.1039/b502142c.
- [181] L. E. Brus. „A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites“. In: *The Journal of Chemical Physics* 79.11 (Dez. 1983), S. 5566–5571. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.445676.

-
- [182] A. I. Ekimov und A. A. Onushchenko. „Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal“. In: *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 40.8 (2005).
- [183] G. A. Ozin. „Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions“. In: *Advanced Materials* 4.10 (Okt. 1992), S. 612–649. ISSN: 15214095. DOI: 10.1002/adma.19920041003.
- [184] Y. Wang und N. Herron. „Nanometer-sized semiconductor clusters: Materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties“. In: *Journal of Physical Chemistry* 95.2 (1991), S. 525–532. ISSN: 00223654. DOI: 10.1021/j100155a009.
- [185] V. Lopez-Dominguez, J. M. Hernández, J. Tejada und R. F. Ziolo. „Colossal Reduction in Curie Temperature Due to Finite-Size Effects in CoFe₂O₄ Nanoparticles“. In: *Chemistry of Materials* 25.1 (Jan. 2013), S. 6–11. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm301927z.
- [186] Y. W. And und Y. Xia. „Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals“. In: (2004). DOI: 10.1021/NL048689J.
- [187] C. Altavilla. *Inorganic Nanoparticles*. CRC Press, Apr. 2016. DOI: 10.1201/b10333.
- [188] C. Dhand, N. Dwivedi, X. J. Loh, A. N. Jie Ying u. a. *Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview*. Nov. 2015. DOI: 10.1039/c5ra19388e.
- [189] W. Wu, J. Xu, X. Tang, P. Xie u. a. „Two-Dimensional Nanosheets by Rapid and Efficient Microwave Exfoliation of Layered Materials“. In: *Chemistry of Materials* 30.17 (Sep. 2018), S. 5932–5940. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01976.
- [190] M.-S. Balogun, W. Qiu, W. Wang, P. Fang u. a. „Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.4 (Dez. 2015), S. 1364–1387. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C4TA05565A.
- [191] F. Aldinger und V. A. Weberruss. *Advanced ceramics and future materials : an introduction to structures, properties, technologies, methods*. Wiley-VCH, 2010, S. 506. ISBN: 9783527321575.
- [192] X. Fan, P. Xu, D. Zhou, Y. Sun u. a. „Fast and Efficient Preparation of Exfoliated 2H MoS₂ Nanosheets by Sonication-Assisted Lithium Intercalation and Infrared Laser-Induced 1T to 2H Phase Reversion“. In: *Nano Letters* 15.9 (Sep. 2015), S. 5956–5960. ISSN: 15306992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02091.
- [193] Y. Ding, Y. P. Chen, X. Zhang, L. Chen u. a. „Controlled Intercalation and Chemical Exfoliation of Layered Metal-Organic Frameworks Using a Chemically Labile Intercalating Agent“. In: *Journal of the American Chemical Society* 139.27 (Juli 2017), S. 9136–9139. ISSN: 15205126. DOI: 10.1021/jacs.7b04829.

- [194] Y. Hancock. „The 2010 Nobel Prize in physics - Ground-breaking experiments on graphene“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.47 (Nov. 2011), S. 473001. ISSN: 00223727. DOI: 10.1088/0022-3727/44/47/473001.
- [195] R. Thiruvengadathan, V. Korampally, A. Ghosh, N. Chanda u. a. „Nanomaterial processing using self-assembly-bottom-up chemical and biological approaches“. In: *Reports on Progress in Physics* 76.6 (Juni 2013), S. 066501. ISSN: 0034-4885. DOI: 10.1088/0034-4885/76/6/066501.
- [196] G. M. Whitesides und B. Grzybowski. „Self-assembly at all scales.“ In: *Science (New York, N.Y.)* 295.5564 (März 2002), S. 2418–21. ISSN: 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1070821.
- [197] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst und L. M. Liz-Marzán. „Directed Self-Assembly of Nanoparticles“. In: *ACS Nano* 4.7 (Juli 2010), S. 3591–3605. ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/nn100869j.
- [198] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger und H. Fan. „Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy“. In: *Advanced Materials* 11.7 (Mai 1999), S. 579–585. ISSN: 0935-9648. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R.
- [199] P. Yang, J. Zheng, Y. Xu, Q. Zhang u. a. „Colloidal Synthesis and Applications of Plasmonic Metal Nanoparticles“. In: *Advanced Materials* 28.47 (Dez. 2016), S. 10508–10517. ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/adma.201601739.
- [200] C. Saldias, S. Bonardd, C. Quezada, D. Radic u. a. „The role of polymers in the synthesis of noble metal nanoparticles: A review“. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 17.1 (2017), S. 87–114. ISSN: 15334899. DOI: 10.1166/jnn.2017.13016.
- [201] D. B. Barbosa, D. R. Monteiro, A. S. Takamyia, E. Rodrigues de Camargo u. a. „Silver and phosphate nanoparticles: Antimicrobial approach and caries prevention application“. In: *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry*. Elsevier, Jan. 2019, S. 225–242. DOI: 10.1016/b978-0-12-815886-9.00009-7.
- [202] K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh und B. A. Grzybowski. „Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly“. In: *Small* 5.14 (Juli 2009), S. 1600–1630. ISSN: 16136810. DOI: 10.1002/smll.200900358.
- [203] K. Margulis-Goshen und S. Magdassi. „Organic nanoparticles from microemulsions: Formation and applications“. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 17.5 (Okt. 2012), S. 290–296. ISSN: 1359-0294. DOI: 10.1016/J.COCIS.2012.06.005.
- [204] M. López-Quintela. „Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control“. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8.2 (Juni 2003), S. 137–144. ISSN: 1359-0294. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00019-0.
- [205] C. Solans und M. J. García-Celma. „Surfactants for microemulsions“. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2.5 (Okt. 1997), S. 464–471. ISSN: 1359-0294. DOI: 10.1016/S1359-0294(97)80093-3.

-
- [206] J. E. Bonevich und L. D. Marks. „The sintering behavior of ultrafine alumina particles“. In: *Journal of Materials Research* 7.6 (Juni 1992), S. 1489–1500. ISSN: 0884-2914. DOI: 10.1557/JMR.1992.1489.
- [207] C. Feldmann. „Preparation of Nanoscale Pigment Particles“. In: *Advanced Materials* 13.17 (Sep. 2001), S. 1301. ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/1521-4095(200109)13:17<1301::AID-ADMA1301>3.0.CO;2-6.
- [208] S. Cheong, J. Watt, B. Ingham, M. F. Toney u. a. „In Situ and Ex Situ Studies of Platinum Nanocrystals: Growth and Evolution in Solution“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.40 (Okt. 2009), S. 14590–14595. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja9065688.
- [209] M. Okrusch, R. Hock, U. Schüssler, A. Brummer u. a. „Intergrown niobian rutile phases with Sc- and W-rich ferrocolumbite: An electron-microprobe and Rietveld study“. In: *American Mineralogist* 88.7 (Juli 2003), S. 986–995. ISSN: 0003-004X. DOI: 10.2138/am-2003-0706.
- [210] A. Amisano-Canesi, G. Chiari, G. Ferraris, G. Ivaldi u. a. „Muscovite- and phengite-3T: crystal structure and conditions of formation“. In: *European Journal of Mineralogy* 6.4 (Juli 1994), S. 489–496. ISSN: 0935-1221. DOI: 10.1127/ejm/6/4/0489.
- [211] E. Ringe, R. P. Van Duyne und L. D. Marks. „Wulff construction for alloy nanoparticles“. In: *Nano Letters* 11.8 (Aug. 2011), S. 3399–3403. ISSN: 15306984. DOI: 10.1021/nl2018146.
- [212] B. Ingham, T. H. Lim, C. J. Dotzler, A. Henning u. a. „How Nanoparticles Coalesce: An in Situ Study of Au Nanoparticle Aggregation and Grain Growth“. In: *Chemistry of Materials* 23.14 (Juli 2011), S. 3312–3317. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm200354d.
- [213] X. Zhang, J. Ge, Y. Xue, B. Lei u. a. „Controlled Synthesis of Ultrathin Lanthanide Oxide Nanosheets and Their Promising pH-Controlled Anticancer Drug Delivery“. In: *Chemistry - A European Journal* 21.34 (Aug. 2015), S. 11954–11960. ISSN: 09476539. DOI: 10.1002/chem.201406470.
- [214] P. Petkova und K. Boubaker. „The Lattice Compatibility Theory (LCT): An attempt to explain Urbach tailing patterns in copper-doped bismuth sillenites (BSO) and germanates (BGO)“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 546 (Jan. 2013), S. 176–179. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.08.086.
- [215] V. R. Akshay, B. Arun, G. Mandal und M. Vasundhara. „Visible range optical absorption, Urbach energy estimation and paramagnetic response in Cr-doped TiO₂ nanocrystals derived by a sol-gel method“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.24 (Juni 2019), S. 12991–13004. ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/c9cp01351b.
- [216] J. H. Nobbs. „Kubelka-Munk Theory and the Prediction of Reflectance“. In: *Review of Progress in Coloration and Related Topics* 15.1 (Okt. 2008), S. 66–75. ISSN: 05579325. DOI: 10.1111/j.1478-4408.1985.tb03737.x.

- [217] J. Tauc. „Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si“. In: *Materials Research Bulletin* 3.1 (Jan. 1968), S. 37–46. ISSN: 0025-5408. DOI: 10.1016/0025-5408(68)90023-8.
- [218] V. Rein, O. Wenzel, R. Popescu, D. Gerthsen u. a. „Liquid-ammonia synthesis of microporous Mg_3N_2 showing intense red-light emission“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 6.16 (Apr. 2018), S. 4450–4456. ISSN: 2050-7526. DOI: 10.1039/C8TC00706C.
- [219] L. Žagar und G. Krause. *Beitrag zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Glaspulvern und deren Beziehung zu den aus der Korngrößenanalyse ermittelten statistischen Parametern*. Wiesbaden: VS Verlag für Sozialwissenschaften, 1966. ISBN: 978-3-663-06202-8. DOI: 10.1007/978-3-663-07115-0.
- [220] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas und M. Thommes. *Characterisation of Porous Solids and Powders*. 2004, S. 347. ISBN: 9789048166336. DOI: 10.1007/978-1-4020-2303-3.
- [221] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier u. a. „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (Okt. 2015), S. 1051–1069. ISSN: 1365-3075. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [222] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin u. a. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*. Elsevier Inc., 2013, S. 1–626. ISBN: 9780080970356. DOI: 10.1016/C2010-0-66232-8.
- [223] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula u. a. „Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials“. In: *Langmuir* 30.44 (Nov. 2014), S. 13266–13274. ISSN: 15205827. DOI: 10.1021/la5026679.
- [224] J. Hao, Y. Li, Q. Zhou, D. Liu u. a. „Structural Phase Transformations of Mg_3N_2 at High Pressure: Experimental and Theoretical Studies“. In: *Inorganic Chemistry* 48.20 (Okt. 2009), S. 9737–9741. ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic901324n.
- [225] H Lorenz, T Peun und I Orgzall. „Kinetic and thermodynamic investigation of cBN formation in the system BN – Mg_3N_2 “. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 65.4-5 (1997), S. 487–495. ISSN: 09478396. DOI: 10.1007/s003390050613.
- [226] K. Schubert. „On the Binding in Two-component Nitrides“. In: *Crystal Research and Technology* 17.5 (Jan. 1982), S. 553–564. ISSN: 02321300. DOI: 10.1002/crat.2170170503.
- [227] Z. Zhang, H. Li, R. Daniel, C. Mitterer u. a. „Insights into the atomic and electronic structure triggered by ordered nitrogen vacancies in CrN “. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 87.1 (Jan. 2013), S. 014104. ISSN: 10980121. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.014104.
- [228] Z. J. Zhang, S. Fan und C. M. Lieber. „Growth and composition of covalent carbon nitride solids“. In: *Applied Physics Letters* 66.26 (Juni 1995), S. 3582–3584. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.113794.

-
- [229] C. M. Fang, R. A. de Groot, R. J. Bruls, H. T. Hintzen u. a. „Ab initio band structure calculations of Mg_3N_2 and MgSiN_2 “. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 11.25 (Juni 1999), S. 4833–4842. ISSN: 0953-8984. DOI: 10.1088/0953-8984/11/25/304.
- [230] M. Moreno Armenta, A. Reyes-Serrato und M. Avalos Borja. „Ab initio determination of the electronic structure of beryllium-, aluminum-, and magnesium-nitrides: A comparative study“. In: *Physical Review B* 62.8 (Aug. 2000), S. 4890–4898. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.4890.
- [231] D. E. Partin, D. J. Williams und M. O’Keeffe. „The Crystal Structures of Mg_3N_2 and Zn_3N_2 “. In: *Journal of Solid State Chemistry* 132 (1997), S. 56–59.
- [232] G Vissokov. „Synthesis of Nanodispersed Magnesium Nitride in Electric-Arc Plasma“. In: *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 40.3 (2005), S. 193–198.
- [233] C. Niu, K. Yang, Y. Lv, W. Wei u. a. „Electronic and magnetic properties of C-doped Mg_3N_2 : A density functional theory study“. In: *Solid State Communications* 150.45–46 (Dez. 2010), S. 2223–2226. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/J.SSC.2010.09.039.
- [234] A. M. Heyns, L. C. Prinsloo, K.-J. Range und M. Stassen. „The Vibrational Spectra and Decomposition of Calcium Nitride (Ca_3N_2) and Magnesium Nitride (Mg_3N_2)“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 137 (1998), S. 33–41.
- [235] W. I. O. Lenc John F, Miller William E. „Process for recovering uranium and plutonium from irradiated nuclear fuel oxides“. In: *Patent US3867510 A* (1973).
- [236] T. Ichikawa, H. Leng, S. Isobe, N. Hanada u. a. „Recent development on hydrogen storage properties in metal–N–H systems“. In: *Journal of Power Sources* 159.1 (Sep. 2006), S. 126–131. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2006.04.003.
- [237] S. R. Römer, T. Dörfler, P. Kroll und W. Schnick. „Group II element nitrides M_3N_2 under pressure: a comparative density functional study“. In: *physica status solidi (b)* 246.7 (Juli 2009), S. 1604–1613. ISSN: 03701972. DOI: 10.1002/pssb.200945011.
- [238] G. Soto, J. Díaz, W. de la Cruz, A. Reyes u. a. „Amorphous magnesium nitride films produced by reactive pulsed laser deposition“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 342.1–3 (Aug. 2004), S. 65–69. ISSN: 0022-3093. DOI: 10.1016/J.JNONCRY SOL.2004.06.002.
- [239] K. Toyoura, T. Goto, K. Hachiya und R. Hagiwara. „Structural and optical properties of magnesium nitride formed by a novel electrochemical process“. In: *Electrochimica Acta* 51.1 (2005), S. 56–60. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.04.004.
- [240] O. Reckeweg, J. C. Molstad und F. J. DiSalvo. „ChemInform Abstract: Magnesium Nitride Chemistry.“ In: *ChemInform* 32.20 (Mai 2001), no–no. ISSN: 09317597. DOI: 10.1002/chin.200120019.
- [241] P. Wang, E. Lombi, F.-J. Zhao und P. M. Kopittke. „Nanotechnology: A New Opportunity in Plant Sciences“. In: *Trends in Plant Science* 21.8 (Aug. 2016), S. 699–712. ISSN: 1360-1385. DOI: 10.1016/J.TPLANTS.2016.04.005.
- [242] F. L. Deepak, Hrsg. *Metal Nanoparticles and Clusters*. Cham: Springer International Publishing, 2018. ISBN: 978-3-319-68052-1. DOI: 10.1007/978-3-319-68053-8.

- [243] T. Épicier, J.-C. Le Bossé, P. Perriat, S. Roux u. a. „A strategy for simulating Electron Energy-Loss Near-Edge Structures of nanoparticles: application to size effects in Gd_2O_3 “. In: *The European Physical Journal Applied Physics* 54.3 (Juni 2011), S. 33511. ISSN: 1286-0042. DOI: 10.1051/epjap/2011100440.
- [244] J. Hu, Y. Bando, J. Zhan, C. Zhi u. a. „Carbon Nanotubes as Nanoreactors for Fabrication of Single-Crystalline Mg_3N_2 Nanowires“. In: *Nano Letters* 6.6 (Juni 2006), S. 1136–1140. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl060245v.
- [245] M. Nezafati, A. Giri, C. Hofmeister, K. Cho u. a. „Atomistic study on the interaction of nitrogen and Mg lattice and the nitride formation in nanocrystalline Mg alloys synthesized using cryomilling process“. In: *Acta Materialia* 115.115 (Aug. 2016), S. 295–307. ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.06.012.
- [246] J. V. Elp, O. C. Mullins, S. P. Cramer und S. Mitra-Kirtley. „Molecular Structure of Nitrogen in Coal from XANES Spectroscopy“. In: *Applied Spectroscopy, Vol. 47, Issue 8, pp. 1268-1275* 47.8 (1993), S. 1268–1275.
- [247] J. W. Smith, R. K. Lam, O. Shih, A. M. Rizzuto u. a. „Properties of aqueous nitrate and nitrite from x-ray absorption spectroscopy“. In: *The Journal of Chemical Physics* 143.8 (Aug. 2015), S. 084503. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.4928867.
- [248] P. Leinweber, J. Kruse, F. L. Walley, A. Gillespie u. a. „Nitrogen *K*-edge XANES – an overview of reference compounds used to identify ‘unknown’ organic nitrogen in environmental samples“. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 14.6 (Nov. 2007), S. 500–511. ISSN: 0909-0495. DOI: 10.1107/S0909049507042513.
- [249] A Ziegler, J. C. Idrobo, M. K. Cinibulk, C Kisielowski u. a. „Interface structure and atomic bonding characteristics in silicon nitride ceramics.“ In: *Science (New York, N.Y.)* 306.5702 (Dez. 2004), S. 1768–70. ISSN: 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1104173.
- [250] A. Feldhoff, E. Pippel und J. Woltersdorf. „Structure and composition of ternary carbides in carbonfibre reinforced Mg-Al alloys“. In: *Philosophical Magazine A* 79.6 (Juni 1999), S. 1263–1277. ISSN: 0141-8610. DOI: 10.1080/01418619908210360.
- [251] K Nakanishi und T Ohta. „Verification of the FEFF simulations to *K*-edge XANES spectra of the third row elements“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.10 (März 2009), S. 104214. ISSN: 0953-8984. DOI: 10.1088/0953-8984/21/10/104214.
- [252] O. Wenzel, V. Rein, R. Popescu, C. Feldmann u. a. „Structural Properties and ELNES of Polycrystalline and Nanoporous Mg_3N_2 “. In: *Microscopy and Microanalysis* 26.1 (2019), S. 102–111. ISSN: 14358115. DOI: 10.1017/S1431927619015307.
- [253] S. Sasaki, K. Fujino und Y. Takeuchi. „X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms“. In: *Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences* 55.2 (1979), S. 43–48. ISSN: 0386-2208. DOI: 10.2183/pjab.55.43.
- [254] U. Berger und W. Schnick. „Syntheses, crystal structures, and vibrational spectroscopic properties of MgCN_2 , SrCN_2 , and BaCN_2 “. In: *Journal of Alloys and Compounds* 206.2 (Mai 1994), S. 179–184. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/0925-8388(94)90032-9.

-
- [255] Petukhov, Lambrecht und Segall. „Electronic structure of wide-band-gap ternary pnictides with the chalcopyrite structure.“ In: *Physical review. B, Condensed matter* 49.7 (Feb. 1994), S. 4549–4558. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/physrevb.49.4549.
 - [256] J. Wong, G. George, I. Pickering, Z. Rek u. a. „New opportunities in XAFS investigation in the 1–2 keV region“. In: *Solid State Communications* 92.7 (Nov. 1994), S. 559–562. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/0038-1098(94)00607-5.
 - [257] J. Melsheimer und D. Ziegler. „Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide“. In: *Thin Solid Films* 129.1-2 (Juli 1985), S. 35–47. ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/0040-6090(85)90092-6.
 - [258] B. Pejova. „Optical absorption of semiconductor quantum dot solids“. In: *Semiconductor Science and Technology* 29.4 (Apr. 2014), S. 045007. ISSN: 0268-1242. DOI: 10.1088/0268-1242/29/4/045007.
 - [259] O. van der Straten, Y. Zhu, K. Dunn, E. T. Eisenbraun u. a. „Atomic layer deposition of tantalum nitride for ultrathin liner applications in advanced copper metallization schemes“. In: *Journal of Materials Research* 19.2 (Feb. 2004), S. 447–453. ISSN: 0884-2914. DOI: 10.1557/jmr.2004.19.2.447.
 - [260] M. H. Tsai, S. C. Sun, C. P. Lee, H. T. Chiu u. a. „Metal-organic chemical vapor deposition of tantalum nitride barrier layers for ULSI applications“. In: *Thin Solid Films* 270.1-2 (Dez. 1995), S. 531–536. ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/0040-6090(95)06752-3.
 - [261] M. X. Seutter, Sean M. Yang und M. Xi. *Formation of a tantalum-nitride layer - Google Patents*. 2001.
 - [262] L. Wang, N. T. Nguyen, X. Zhou, I. Hwang u. a. „Enhanced Charge Transport in Tantalum Nitride Nanotube Photoanodes for Solar Water Splitting“. In: *ChemSusChem* 8.16 (Aug. 2015), S. 2615–2620. ISSN: 18645631. DOI: 10.1002/cssc.201500632.
 - [263] X. Yang, E. Aydin, H. Xu, J. Kang u. a. „Tantalum Nitride Electron-Selective Contact for Crystalline Silicon Solar Cells“. In: *Advanced Energy Materials* 8.20 (Juli 2018), S. 1800608. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.201800608.
 - [264] A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara u. a. „Electrochemical Behavior of Thin Ta₃N₅ Semiconductor Film“. In: (2004). DOI: 10.1021/JP048802U.
 - [265] D. Choi und P. N. Kumta. „Synthesis, Structure, and Electrochemical Characterization of Nanocrystalline Tantalum and Tungsten Nitrides“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 90.10 (Okt. 2007), S. 3113–3120. ISSN: 0002-7820. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01873.x.
 - [266] J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer und R. Kieffer. „Das kubische Tantalmononitrid (B 1-Typ) und seine Mischbarkeit mit den isotypen Übergangsmetallnitriden und -carbiden“. In: *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* 106.5 (Sep. 1975), S. 1137–1147. ISSN: 0026-9247. DOI: 10.1007/BF00906226.
 - [267] I. P. Parkin und A. T. Rowley. „Solid-state routes to tantalum nitrides (Ta₃N₅)“. In: *Advanced Materials* 6.10 (Okt. 1994), S. 780–782. ISSN: 0935-9648. DOI: 10.1002/adma.19940061015.

- [268] H. Wang, Z. Wu, J. Kong, Z. Wang u. a. „ChemInform Abstract: Synthesis of Transition Metal Nitride by Nitridation of Metastable Oxide Precursor.“ In: *ChemInform* 43.49 (Dez. 2012), no–no. ISSN: 09317597. DOI: 10.1002/chin.201249018.
- [269] C. H. Winter, K. C. Jayaratne und J. W. Proscia. „Single-Source Precursors to Niobium Nitride and Tantalum Nitride Films“. In: *MRS Proceedings* 327 (Feb. 1993), S. 103. ISSN: 0272-9172. DOI: 10.1557/PROC-327-103.
- [270] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen u. a. „Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation“. In: *APL Materials* 1.1 (2013). ISSN: 2166532X. DOI: 10.1063/1.4812323.
- [271] G. He, J. F. Herbst, T. N. Ramesh, F. E. Pinkerton u. a. „Investigation of hydrogen absorption in Li_7VN_4 and Li_7MnN_4 “. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.19 (Mai 2011), S. 8889–8893. ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/c0cp02892d.
- [272] R. Juza und F. Hund. „Die ternären Nitride LiMgN und LiZnN . 16. Mitteilung über Metallamide und Metallnitride“. In: *Zeitschrift für anorganische Chemie* 257.1-3 (Aug. 1948), S. 1–12. ISSN: 03727874. DOI: 10.1002/zaac.19482570101.
- [273] R. Juza, K. Langer und K. Von Benda. „Ternary Nitrides, Phosphides, and Arsenides of Lithium“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 7.5 (Mai 1968), S. 360–370. ISSN: 0570-0833. DOI: 10.1002/anie.196803601.
- [274] J. D. Houmes und H. C. Zur Loye. „Microwave Synthesis of Ternary Nitride Materials“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 130.2 (Mai 1997), S. 266–271. ISSN: 00224596. DOI: 10.1006/jssc.1997.7303.
- [275] B. Vaidhyanathan und K. J. Rao. „Synthesis of Ti, Ga, and V Nitrides: Microwave-Assisted Carbothermal Reduction and Nitridation“. In: *Chemistry of Materials* 9.5 (Mai 1997), S. 1196–1200. ISSN: 08974756. DOI: 10.1021/cm9605835.
- [276] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau. „Ternäre Nitride des Lithiums mit den Elementen Cr, Mo und W“. In: *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* 45.2 (Feb. 1990), S. 111–120. ISSN: 18657117. DOI: 10.1515/znb-1990-0203.
- [277] K. Nakamura und M. Yashima. „Crystal structure of NaCl-type transition metal monocarbides MC (M = V, Ti, Nb, Ta, Hf, Zr), a neutron powder diffraction study“. In: *Materials Science and Engineering: B* 148.1-3 (Feb. 2008), S. 69–72. ISSN: 0921-5107. DOI: 10.1016/J.MSEB.2007.09.040.
- [278] P. M. Budd, S. M. Makhseed, B. S. Ghanem, K. J. Msayib u. a. „Microporous polymeric materials“. In: *Materials Today* 7.4 (Apr. 2004), S. 40–46. ISSN: 1369-7021. DOI: 10.1016/S1369-7021(04)00188-9.
- [279] T. Brokamp und H. Jacobs. „Darstellung und Struktur einiger Gemischtvalenter ternärer Tantalnitride mit Lithium und Magnesium“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 183 (Mai 1992), S. 325–344. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90756-Y.

-
- [280] A.-M. C. Zieschang. „Nanopartikuläre 3d-Übergangsmetallnitride aus flüssigem Ammoniak“. <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/9268/>. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2019.
- [281] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover u. a. „Tuning the crystallographic and electronic properties of chromium oxynitride films“. In: *Journal of Applied Physics* 109.5 (März 2011), S. 053720. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.3549115.
- [282] N. Selvakumar, S. Santhoshkumar, S. Basu, A. Biswas u. a. „Spectrally selective CrMoN/CrON tandem absorber for mid-temperature solar thermal applications“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 109 (Feb. 2013), S. 97–103. ISSN: 0927-0248. DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2012.10.003.
- [283] M. Marín-Suárez, L. L. Alzate-Vargas, J. David, M. Arroyave-Franco u. a. „Electronic and Topological Analysis for New Phases of Chromium Nitride“. In: *physica status solidi (a)* 215.1 (Jan. 2018), S. 1700576. ISSN: 18626300. DOI: 10.1002/pssa.201700576.
- [284] P. Wan, Z. Zhang, D. Holec, R. Daniel u. a. „Nitrogen atom shift and the structural change in chromium nitride“. In: *Acta Materialia* 98 (Okt. 2015), S. 119–127. ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2015.07.019.
- [285] K Volz, M Kiuchi und W Ensinger. „Structural investigations of chromium nitride films formed by ion beam- assisted deposition“. In: *Surface and Coatings Technology* 108/109 (1998), S. 303–307.
- [286] B. Kothari und P. Goel. „Total nitrogen in meteorites“. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38.10 (Okt. 1974), S. 1493–1507. ISSN: 0016-7037. DOI: 10.1016/0016-7037(74)90170-7.
- [287] H. J. Axon, J. Kinder, C. W. Haworth und J. W. Horsfield. „Carlsbergite, CrN, in troilite, FeS, of the Sikhote Alin meteoritic iron“. In: *Mineralogical Magazine* 44.333 (März 1981), S. 107–109. ISSN: 0026-461X. DOI: 10.1180/minmag.1981.44.333.18.
- [288] V. F. BUCHWALD und E. R. D. SCOTT. „First Nitride (CrN) in Iron Meteorites“. In: *Nature Physical Science* 233.41 (Okt. 1971), S. 113–114. ISSN: 0300-8746. DOI: 10.1038/physci233113a0.
- [289] S. Murty, P. Goel, D. Minh und Y. Shukolyukov. „Nitrogen and xenon in acid residues of iron meteorites“. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47.6 (Juni 1983), S. 1061–1068. ISSN: 0016-7037. DOI: 10.1016/0016-7037(83)90236-3.
- [290] G Wei, A Rar und J. Barnard. „Composition, structure, and nanomechanical properties of DC-sputtered CrN_x (0 ≤ x ≤ 1) thin films“. In: *Thin Solid Films* 398-399 (Nov. 2001), S. 460–464. ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01388-8.
- [291] M. Widenmeyer, E. Meissner, A. Senyshyn und R. Niewa. „On the Formation Mechanism of Chromium Nitrides: An *in situ* Study“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 640.14 (Nov. 2014), S. 2801–2808. ISSN: 00442313. DOI: 10.1002/zaac.201400246.

- [292] E. S. Etz und Microbeam Analysis Society. *Microbeam analysis 1995 : proceedings of the 29th annual conference of the Microbeam Analysis Society, Breckenridge, Colo., August 6-11, 1995*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995, S. 461. ISBN: 9781560819196.
- [293] G. Gassner, J. Patscheider, P. H. Mayrhofer, E. Hegedus u. a. „Structure of sputtered nanocomposite CrC_x / a-C:H thin films“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 24.4 (2006), S. 1837. DOI: 10.1116/1.2216713.
- [294] Q. Chen, Y. Cao, Z. Xie, T. Chen u. a. „Tribocorrosion behaviors of CrN coating in 3.5 wt% NaCl solution“. In: *Thin Solid Films* 622 (Jan. 2017), S. 41–47. ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/J.TSF.2016.12.023.
- [295] C Mitterbauer, C Hébert, G Kothleitner, F Hofer u. a. „Electron energy loss-near edge structure as a fingerprint for identifying chromium nitrides“. In: *Solid State Communications* 130.3-4 (2004), S. 209–213. ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/j.ssc.2004.01.045.
- [296] P. Wilhartitz, S. Dreer und P. Ramminger. „Can oxygen stabilize chromium nitride? - Characterization of high temperature cycled chromium oxynitride“. In: *Thin Solid Films*. Bd. 447-448. Elsevier, Jan. 2004, S. 289–295. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01066-6.
- [297] K. S. W. Sing. „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 57.4 (Jan. 1985), S. 603–619. ISSN: 1365-3075. DOI: 10.1351/pac198557040603.
- [298] M. B. Kanoun, S. Goumri-Said und M. Jaouen. „Structure and mechanical stability of molybdenum nitrides: A first-principles study“. In: *Physical Review B* 76.13 (Okt. 2007), S. 134109. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.134109.
- [299] B. Demczyk, J.-G. Choi und L. Thompson. „Surface structure and composition of high-surface-area molybdenum nitrides“. In: *Applied Surface Science* 78.1 (Mai 1994), S. 63–69. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/0169-4332(94)90032-9.
- [300] J.-G. Choi, J. R. Brenner, C. W. Colling, B. G. Demczyk u. a. „Synthesis and characterization of molybdenum nitride hydrodenitrogenation catalysts“. In: *Catalysis Today* 15.2 (Juni 1992), S. 201–222. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/0920-5861(92)80176-N.
- [301] V. Haase und H. Keller-Rudek. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry Supplement Volume C5, Uranium Dioxide*. 1986, S. 391. ISBN: 3662063271.
- [302] F. F. Klimashin, N. Koutná, H. Euchner, D. Holec u. a. „The impact of nitrogen content and vacancies on structure and mechanical properties of Mo-N thin films“. In: *Journal of Applied Physics* 120.18 (Nov. 2016), S. 185301. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.4966664.
- [303] Z. Troitskaya, N.V.; Pinsker. „On the cubic nitride of molybdenum“. In: *Kristallografiya; Soviet physics, crystallography* 4 (1959), S. 28–41.

-
- [304] H. Jehn und P. Ettmayer. „The molybdenum-nitrogen phase diagram“. In: *Journal of the Less Common Metals* 58.1 (März 1978), S. 85–98. ISSN: 0022-5088. DOI: 10.1016/0022-5088(78)90073-5.
- [305] L. Stöber, J. P. Konrath, V. Haberl, F. Patocka u. a. „Nitrogen incorporation in sputter deposited molybdenum nitride thin films“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 34.2 (März 2016), S. 021513. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.4941141.
- [306] S. Wang, D. Antonio, X. Yu, J. Zhang u. a. „The Hardest Superconducting Metal Nitride“. In: *Scientific Reports* 5.1 (Nov. 2015), S. 13733. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/srep13733.
- [307] Y. Zhang, N. Haberkorn, F. Ronning, H. Wang u. a. „Epitaxial Superconducting δ -MoN Films Grown by a Chemical Solution Method“. In: *Journal of the American Chemical Society* 133.51 (Dez. 2011), S. 20735–20737. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja208868k.
- [308] D. Papaconstantopoulos, W. Pickett, B. Klein und L. Boyer. „Superconductivity: Nitride offers 30K transition?“ In: *Nature* 308.5959 (Apr. 1984), S. 494–495. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/308494a0.
- [309] J. Valli, U. Mäkelä und H. T. G. Hentzell. „Tribological properties of MoN_x coatings in contact with copper“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4.6 (Nov. 1986), S. 2850–2854. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.573689.
- [310] U. Ikhlaiq, R. Ahmad, M. Shafiq, S. Saleem u. a. „Nitriding molybdenum: Effects of duration and fill gas pressure when using 100-Hz pulse DC discharge technique“. In: *Chinese Physics B* 23.10 (Okt. 2014), S. 105203. ISSN: 1674-1056. DOI: 10.1088/1674-1056/23/10/105203.
- [311] J.-C. Chuang, S.-L. Tu und M.-C. Chen. „Sputter-deposited Mo and reactively sputter-deposited Mo-N films as barrier layers against Cu diffusion“. In: *Thin Solid Films* 346.1-2 (Juni 1999), S. 299–306. ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01728-3.
- [312] W. Tillmann, D. Kokalj und D. Stangier. „Influence of the deposition parameters on the texture and mechanical properties of magnetron sputtered cubic MoN_x thin films“. In: *Materialia* 5 (März 2019), S. 100186. ISSN: 2589-1529. DOI: 10.1016/J.MTLA.2018.100186.
- [313] S. Wang, H. Ge, W. Han, Y. Li u. a. „Synthesis of Onion-Like δ -MoN Catalyst for Selective Hydrogenation“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.35 (Sep. 2017), S. 19451–19460. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05460.
- [314] S. Hofmann. „Target and substrate surface reaction kinetics in magnetron sputtering of nitride coatings“. In: *Thin Solid Films* 191.2 (Okt. 1990), S. 335–348. ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/0040-6090(90)90384-P.

- [315] E. Jeong, J. Park, S. Choi, J. Kang u. a. „Surface Characteristics of MoN_x Thin Films Obtained by Reactive rf Magnetron Sputtering in UHV System“. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society* 36.10 (Okt. 2015), S. 2446–2450. ISSN: 12295949. DOI: 10.1002/bkcs.10470.
- [316] A. Roy, A. Serov, K. Artyushkova, E. L. Brosha u. a. „Facile synthesis of high surface area molybdenum nitride and carbide“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 228 (Aug. 2015), S. 232–238. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.05.007.
- [317] R. Wise und E. Markel. „Synthesis of High Surface Area Molybdenum Nitride in Mixtures of Nitrogen and Hydrogen“. In: *Journal of Catalysis* 145.2 (Feb. 1994), S. 344–355. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1006/JCAT.1994.1043.
- [318] L. Volpe und M. Boudart. „Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: I. Nitrides“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 59.3 (Okt. 1985), S. 332–347. ISSN: 0022-4596. DOI: 10.1016/0022-4596(85)90301-9.
- [319] J. Hargreaves. „Heterogeneous catalysis with metal nitrides“. In: *Coordination Chemistry Reviews* 257.13-14 (Juli 2013), S. 2015–2031. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/J.CCR.2012.10.005.
- [320] D. McKay, J. Hargreaves, J. Rico, J. Rivera u. a. „The influence of phase and morphology of molybdenum nitrides on ammonia synthesis activity and reduction characteristics“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 181.2 (Feb. 2008), S. 325–333. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.12.001.
- [321] K. Page, J. Li, R. Savinelli, H. N. Szumila u. a. „Reciprocal-space and real-space neutron investigation of nanostructured Mo₂C and WC“. In: *Solid State Sciences* 10.11 (Nov. 2008), S. 1499–1510. ISSN: 12932558. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.03.018.
- [322] A. N. Christensen, H. Kvande, P. G. Wahlbeck und E. Näsäkkälä. „A Neutron Diffraction Investigation on a Crystal of α -Mo₂C.“ In: *Acta Chemica Scandinavica* 31a (1977), S. 509–511. ISSN: 0904-213X. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.31a-0509.
- [323] C. I. Sathish, Y. Shirako, Y. Tsujimoto, H. L. Feng u. a. „Superconductivity of δ -MoC_{0.75} synthesized at 17 GPa“. In: *Solid State Communications* 177 (Jan. 2014), S. 33–35. ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/j.ssc.2013.09.024.
- [324] X. Zhao und K.-J. Range. „High pressure synthesis of molybdenum nitride MoN“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 296.1-2 (Jan. 2000), S. 72–74. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00496-X.
- [325] C. L. Bull, P. F. McMillan, E. Soignard und K. Leinenweber. „Determination of the crystal structure of δ -MoN by neutron diffraction“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 177.4-5 (Apr. 2004), S. 1488–1492. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2003.11.033.
- [326] L. Kihlborg. „Least squares refinement of the crystal structure of molybdenum trioxide“. In: *Arkiv Kemi* 21 (1963), S. 357–364.

-
- [327] K. S. Sing und R. T. Williams. „Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials“. In: *Adsorption Science & Technology* 22.10 (Dez. 2004), S. 773–782. ISSN: 0263-6174. DOI: 10.1260/0263617053499032.
- [328] C. Yang, J. Zhang, S. Han, X. Wang u. a. „Compositional controls on pore-size distribution by nitrogen adsorption technique in the Lower Permian Shanxi Shales, Ordos Basin“. In: *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 34 (Aug. 2016), S. 1369–1381. ISSN: 1875-5100. DOI: 10.1016/J.JNGSE.2016.08.026.
- [329] J. S. Becker und R. G. Gordon. „Diffusion barrier properties of tungsten nitride films grown by atomic layer deposition from bis (tert -butylimido) bis (dimethylamido) tungsten and ammonia“. In: *Applied Physics Letters* 82.14 (Apr. 2003), S. 2239–2241. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1565699.
- [330] J. H. Kim und K. L. Kim. „A study of preparation of tungsten nitride catalysts with high surface area“. In: *Applied Catalysis A: General* 181.1 (Mai 1999), S. 103–111. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00411-6.
- [331] M. Takeyama und A. Noya. „Preparation of WN_x films and their diffusion barrier properties in Cu/Si contact systems“. In: *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 36.4 A (Apr. 1997), S. 2261–2266. ISSN: 00214922. DOI: 10.1143/jjap.36.2261.
- [332] Y. Dong und J. Li. „Tungsten nitride nanocrystals on nitrogen-doped carbon black as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions“. In: *Chemical Communications* 51.3 (Dez. 2015), S. 572–575. ISSN: 1359-7345. DOI: 10.1039/C4CC07137A.
- [333] Yong Tae Kim, Chang Woo Lee, Chul Soon Kwon, Suk-Ki Min u. a. „Characteristics of amorphous tungsten nitride diffusion barrier for metal-organic chemical vapor deposited Cu metallization“. In: *International Electron Devices and Materials Symposium*. IEEE, 1994, S. 8–6–21–8–6–24. DOI: 10.1109/EDMS.1994.771274.
- [334] Y.-M. Sun, E. Engbrecht, T. Bolom, C. Cilino u. a. „Ultra thin tungsten nitride film growth on dielectric surfaces“. In: *Thin Solid Films* 458.1-2 (Juni 2004), S. 251–256. ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/J.TSF.2003.11.303.
- [335] B. H. Lee und K. Yong. „Diffusion barrier properties of metalorganic chemical vapor deposition - WN_x compared with other barrier materials“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 22.5 (Sep. 2004), S. 2375–2379. ISSN: 10711023. DOI: 10.1116/1.1792239.
- [336] C. Giordano und M. Antonietti. „Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry“. In: *Nano Today* 6.4 (Aug. 2011), S. 366–380. ISSN: 17480132. DOI: 10.1016/j.nantod.2011.06.002.
- [337] R. B. Levy und M Boudart. „Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis.“ In: *Science (New York, N.Y.)* 181.4099 (Aug. 1973), S. 547–9. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.181.4099.547.
- [338] H. A. Wriedt. „The N-W (nitrogen-tungsten) system“. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 10.4 (Aug. 1989), S. 358–367. ISSN: 0197-0216. DOI: 10.1007/BF02877592.

- [339] S. Wang, X. Yu, Z. Lin, R. Zhang u. a. „Synthesis, Crystal Structure, and Elastic Properties of Novel Tungsten Nitrides“. In: *Chemistry of Materials* 24.15 (Aug. 2012), S. 3023–3028. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm301516w.
- [340] N. Schönberg. „The tungsten carbide and nickel arsenide structures“. In: *Acta Metallurgica* 2.3 (Mai 1954), S. 427–432. ISSN: 0001-6160. DOI: 10.1016/0001-6160(54)90062-0.
- [341] Wikipedia The FreeEncyclopedia. *MAX phases*. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=MAX_phases&oldid=940491658, Abgerufen 21.02.2020. Wikimedia Foundation Inc.
- [342] S. Wang, L. Li, Y. Shao, L. Zhang u. a. „Transition-Metal Oxynitride: A Facile Strategy for Improving Electrochemical Capacitor Storage“. In: *Advanced Materials* (Jan. 2019), S. 1806088. ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/adma.201806088.
- [343] H. Yu, X. Yang, X. Xiao, M. Chen u. a. „Atmospheric-Pressure Synthesis of 2D Nitrogen-Rich Tungsten Nitride“. In: *Advanced Materials* 30.51 (Dez. 2018), S. 1805655. ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/adma.201805655.
- [344] V. Khitrova. „An electron-diffraction study of cubic tungsten nitride“. In: *Soviet Physics, Crystallography (Kristallografiya)* 4 (159), S. 513–520.
- [345] D. J. Palmer und P. G. Dickens. „Tungsten dioxide: structure refinement by powder neutron diffraction“. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 35.9 (Sep. 1979), S. 2199–2201. ISSN: 0567-7408. DOI: 10.1107/s0567740879008785.
- [346] R. Diehl, G. Brandt und E. Salje. „The crystal structure of triclinic WO₃“. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 34.4 (Apr. 1978), S. 1105–1111. ISSN: 0567-7408. DOI: 10.1107/s0567740878005014.
- [347] E. Salje. „The orthorhombic phase of WO₃“. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 33.2 (Feb. 1977), S. 574–577. ISSN: 0567-7408. DOI: 10.1107/s0567740877004130.
- [348] T. H. Courtney. *Mechanical behavior of materials*. McGraw Hill, 2000, S. 733. ISBN: 1577664256.
- [349] D. Barba, E. Alabort, S. Pedrazzini, D. Collins u. a. „On the microtwinning mechanism in a single crystal superalloy“. In: *Acta Materialia* 135 (Aug. 2017), S. 314–329. ISSN: 1359-6454. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.05.072.
- [350] R. Sarkar, P. Ghosal, K. S. Prasad, T. K. Nandy u. a. „An FCC phase in a metastable β -titanium alloy“. In: *Philosophical Magazine Letters* 94.5 (Mai 2014), S. 311–318. ISSN: 13623036. DOI: 10.1080/09500839.2014.903005.
- [351] Y. Koizumi, S. Suzuki, K. Yamanaka, B. S. Lee u. a. „Strain-induced martensitic transformation near twin boundaries in a biomedical Co-Cr-Mo alloy with negative stacking fault energy“. In: *Acta Materialia* 61.5 (März 2013), S. 1648–1661. ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.11.041.

-
- [352] Z. He, J. L. Maurice, Q. Li und D. Pribat. „Direct evidence of 2H hexagonal Si in Si nanowires“. In: *Nanoscale* 11.11 (März 2019), S. 4846–4853. ISSN: 20403372. DOI: 10.1039/c8nr10370d.
- [353] M. S. Bakshi. „How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials“. In: *Crystal Growth & Design* 16.2 (Feb. 2016), S. 1104–1133. ISSN: 1528-7483. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01465.
- [354] C. R. Woods, L. Britnell, A. Eckmann, R. S. Ma u. a. „Commensurate–incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride“. In: *Nature Physics* 10.6 (Juni 2014), S. 451–456. ISSN: 1745-2473. DOI: 10.1038/nphys2954.
- [355] C. R. Woods, F. Withers, M. J. Zhu, Y. Cao u. a. „Macroscopic self-reorientation of interacting two-dimensional crystals“. In: *Nature Communications* 7.1 (Apr. 2016), S. 10800. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms10800.
- [356] M. Holwill. *Nanomechanics in van der Waals Heterostructures*. Springer Theses. Cham: Springer International Publishing, 2019. ISBN: 978-3-030-18528-2. DOI: 10.1007/978-3-030-18529-9.
- [357] W. Yao, E. Wang, C. Bao, Y. Zhang u. a. „Quasicrystalline 30 degree twisted bilayer graphene as an incommensurate superlattice with strong interlayer coupling“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115.27 (Juli 2018), S. 6928–6933. ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1720865115.
- [358] S. C. Fain, M. D. Chinn und R. D. Diehl. „Commensurate-incommensurate transition of solid krypton monolayers on graphite“. In: *Physical Review B* 21.9 (Mai 1980), S. 4170–4172. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.4170.
- [359] L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, G. L. Yu, D. C. Elias u. a. „Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices“. In: *Nature* 497.7451 (Mai 2013), S. 594–597. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature12187.
- [360] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres und A. H. Castro Neto. „Graphene Bilayer with a Twist: Electronic Structure“. In: *Physical Review Letters* 99.25 (Dez. 2007), S. 256802. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.256802.
- [361] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud und J.-Y. Veuillen. „Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H – SiC(000 $\bar{1}$): A scanning tunneling microscopy study“. In: *Physical Review B* 77.16 (Apr. 2008), S. 165415. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.165415.
- [362] C. R. Dean, L. Wang, P. Maher, C. Forsythe u. a. „Hofstadter’s butterfly and the fractal quantum Hall effect in moiré superlattices“. In: *Nature* 2013 497:7451 497.7451 (Mai 2013), S. 598. ISSN: 1476-4687. DOI: 10.1038/nature12186.
- [363] B. Hunt, J. D. Sanchez-Yamagishi, A. F. Young, M. Yankowitz u. a. „Massive Dirac Fermions and Hofstadter Butterfly in a van der Waals Heterostructure“. In: *Science* 340.6139 (Juni 2013), S. 1427–1430. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1237240.

- [364] X. Ni, K. Chen, M. Weiner, D. J. Apigo u. a. „Observation of Hofstadter butterfly and topological edge states in reconfigurable quasi-periodic acoustic crystals“. In: *Communications Physics* 2.1 (Dez. 2019), S. 55. ISSN: 2399-3650. DOI: 10.1038/s42005-019-0151-7.
- [365] L. Bindi. „When minerals become complex: an elementary introduction to super-space crystallography to describe natural-occurring incommensurately modulated structures“. In: *Rendiconti Lincei* 19.1 (Apr. 2008), S. 1–16. ISSN: 1120-6349. DOI: 10.1007/s12210-008-0001-0.
- [366] L. P. Carr und C. T. Pillinger. „Nitrogen Isotopic Composition of Osbornite from the Bustee Meteorite“. In: *Lunar and Planetary Science Conference* (März 1984), S. 129.
- [367] R. Halama, G. E. Bebout, T. John und M. Scambelluri. „Nitrogen recycling in subducted mantle rocks and implications for the global nitrogen cycle“. In: *International Journal of Earth Sciences* 103.7 (Okt. 2014), S. 2081–2099. ISSN: 1437-3254. DOI: 10.1007/s00531-012-0782-3.
- [368] I. M. Speelmanns, M. W. Schmidt und C. Liebske. „The almost lithophile character of nitrogen during core formation“. In: *Earth and Planetary Science Letters* 510 (März 2019), S. 186–197. ISSN: 0012-821X. DOI: 10.1016/J.EPSL.2019.01.004.
- [369] A. L. Zerkle, S. W. Poulton, R. J. Newton, C. Mettam u. a. „Onset of the aerobic nitrogen cycle during the Great Oxidation Event“. In: *Nature* 542.7642 (Feb. 2017), S. 465–467. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature20826.
- [370] B. Mysen. „Nitrogen in the Earth: abundance and transport“. In: *Progress in Earth and Planetary Science* 6.1 (Dez. 2019), S. 38. ISSN: 2197-4284. DOI: 10.1186/s40645-019-0286-x.
- [371] W. H. Baur. „Effective Ionic Radii in Nitrides“. In: *Crystallography Reviews* 1.1 (Jan. 1987), S. 59–83. ISSN: 0889-311X. DOI: 10.1080/08893118708081679.
- [372] S. Simakov. „Nano- and micron-sized diamond genesis in nature: An overview“. In: *Geoscience Frontiers* 9.6 (Nov. 2018), S. 1849–1858. ISSN: 1674-9871. DOI: 10.1016/J.GSF.2017.10.006.
- [373] S. Oyama. „Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides“. In: *Catalysis Today* 15.2 (Juni 1992), S. 179–200. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/0920-5861(92)80175-M.
- [374] S. Veprek. „Recent search for new superhard materials: Go nano!“ In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 31.5 (Sep. 2013), S. 050822. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.4818590.
- [375] C. A. Dimitriadis, S. Logothetidis und I. Alexandrou. „Schottky barrier contacts of titanium nitride on n-type silicon“. In: *Applied Physics Letters* 66.4 (Jan. 1995), S. 502–504. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.114070.
- [376] L. Lima, J. Diniz, I. Doi und J. Godoy Fo. „Titanium nitride as electrode for MOS technology and Schottky diode: Alternative extraction method of titanium nitride work function“. In: *Microelectronic Engineering* 92 (Apr. 2012), S. 86–90. ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/J.MEE.2011.04.059.

-
- [377] G. Xu, Q. Yan, P. Bai, H. Dou u. a. „Nano-sized Titanium Nitride Functionalized Separator Improves Cycling Performance of Lithium Sulfur Batteries“. In: *Chemistry-Select* 4.2 (Jan. 2019), S. 698–704. ISSN: 2365-6549. DOI: 10.1002/slct.201803285.
- [378] W. Lim, C. Jo, A. Cho, J. Hwang u. a. „Approaching Ultrastable High-Rate Li-S Batteries through Hierarchically Porous Titanium Nitride Synthesized by Multiscale Phase Separation“. In: *Advanced Materials* 31.3 (Jan. 2019), S. 1806547. ISSN: 0935-9648. DOI: 10.1002/adma.201806547.
- [379] M. Kaur, S. Ishii, S. L. Shinde und T. Nagao. „All-Ceramic Solar-Driven Water Purifier Based on Anodized Aluminum Oxide and Plasmonic Titanium Nitride“. In: *Advanced Sustainable Systems* 3.2 (Feb. 2019), S. 1800112. ISSN: 23667486. DOI: 10.1002/adsu.201800112.
- [380] U. Guler, S. Suslov, A. V. Kildishev, A. Boltasseva u. a. „Colloidal Plasmonic Titanium Nitride Nanoparticles: Properties and Applications“. In: *Nanophotonics* 4.3 (Jan. 2015), S. 269–276. ISSN: 2192-8614. DOI: 10.1515/nanoph-2015-0017.
- [381] S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar und T. Nagao. „Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar Heat Transducers“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.4 (Feb. 2016), S. 2343–2348. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09604.
- [382] S. L. Shinde, S. Ishii, T. D. Dao, R. P. Sugavaneshwar u. a. „Enhanced Solar Light Absorption and Photoelectrochemical Conversion Using TiN Nanoparticle-Incorporated C₃N₄ – C Dot Sheets“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.3 (Jan. 2018), S. 2460–2468. ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/acsami.7b15066.
- [383] G. Qiu, A. Thakur, C. Xu, S.-P. Ng u. a. „Detection of Glioma-Derived Exosomes with the Biotinylated Antibody-Functionalized Titanium Nitride Plasmonic Biosensor“. In: *Advanced Functional Materials* 29.9 (Feb. 2019), S. 1806761. ISSN: 1616301X. DOI: 10.1002/adfm.201806761.
- [384] W. He, K. Ai, C. Jiang, Y. Li u. a. „Plasmonic titanium nitride nanoparticles for in vivo photoacoustic tomography imaging and photothermal cancer therapy“. In: *Biomaterials* 132 (Juli 2017), S. 37–47. ISSN: 0142-9612. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2017.04.007.
- [385] C. Jiang, Z. Lin und Y. Zhao. „Thermodynamic and Mechanical Stabilities of Tantalum Nitride“. In: *Physical Review Letters* 103.18 (Okt. 2009), S. 185501. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.185501.
- [386] G. Gagnon, J. F. Currie, G. Béique, J. L. Brebner u. a. „Characterization of reactively evaporated TiN layers for diffusion barrier applications“. In: *Journal of Applied Physics* 75.3 (Feb. 1994), S. 1565–1570. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.356392.
- [387] X. Yang, C. Li, L. Yang, Y. Yan u. a. „Reduction-Nitridation Synthesis of Titanium Nitride Nanocrystals“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86.1 (Jan. 2003), S. 206–208. ISSN: 00027820. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03308.x.
- [388] S. Kaskel, K. Schlichte, G. Chaplais und M. Khanna. „Synthesis and characterisation of titanium nitride based nanoparticles“. In: *Journal of Materials Chemistry* 13.6 (Mai 2003), S. 1496. ISSN: 0959-9428. DOI: 10.1039/b209685d.

- [389] K. Aigner, W. Lengauer, D. Rafaja und P. Ettmayer. „Lattice parameters and thermal expansion of $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$, $\text{Zr}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$, $\text{Hf}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ and TiN_{1-x} from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 215.1-2 (Nov. 1994), S. 121–126. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/0925-8388(94)90828-1.
- [390] A. N. Christensen, V. Romano, R. Hesse, A. F. Andresen u. a. „A Neutron Diffraction Investigation on Single Crystals of Titanium Carbide, Titanium Nitride, and Zirconium Nitride.“ In: *Acta Chemica Scandinavica* 29a (1975), S. 563–564. ISSN: 0904-213X. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.29a-0563.
- [391] A. K. Podshivalova und I. K. Karpov. „Thermodynamic analysis of the stability of titanium oxides in the TiO - TiO_2 range“. In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 52.7 (2007), S. 1147–1150. ISSN: 00360236. DOI: 10.1134/S0036023607070273.
- [392] D. Koch und S. Manzhos. „On the Charge State of Titanium in Titanium Dioxide“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8.7 (Apr. 2017), S. 1593–1598. ISSN: 1948-7185. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00313.
- [393] The Editors of Encyclopaedia Britannica. *Titanium - Compounds | Britannica*. 2019.
- [394] M. Pedio, J. Fuggle, J. Somers, E. Umbach u. a. „Covalency in oxygen chemisorption as probed by x-ray absorption“. In: *Physical Review B* 40.11 (Okt. 1989), S. 7924–7927. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.7924.
- [395] L. Soriano, M. Abbate, H. Pen, M. Czyżyk u. a. „The interaction of N with Ti and the oxidation of TiN studied by soft X-ray absorption spectroscopy“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 62.1-2 (März 1993), S. 197–206. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(93)80015-E.
- [396] Y. Kihn, C. Mirguet und L. Calmels. „EELS studies of Ti-bearing materials and ab initio calculations“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 143.2-3 (Mai 2005), S. 117–127. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/J.ELSPEL.2004.02.170.
- [397] K. Nakamura-Messenger, S. J. Clemett, A. E. Rubin, B.-G. Choi u. a. „Wassonite: A new titanium monosulfide mineral in the Yamato 691 enstatite chondrite“. In: *American Mineralogist* 97.5-6 (Mai 2012), S. 807–815. ISSN: 0003-004X. DOI: 10.2138/am.2012.3946.
- [398] J. Pflüger, J. Fink, G. Crecelius, K. Bohnen u. a. „Electronic structure of unoccupied states of TiC , TiN , and VN by electron-energy-loss-spectroscopy“. In: *Solid State Communications* 44.4 (1982), S. 489–492. ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/0038-1098(82)90130-2.
- [399] A. Niesen, M. Glas, J. Ludwig, J.-M. Schmalhorst u. a. „Titanium nitride as a seed layer for Heusler compounds“. In: *Journal of Applied Physics* 118.24 (Dez. 2015), S. 243904. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.4938388.

-
- [400] S. Stemmer, T. Höche, R. Keding, C. Rüssel u. a. „Oxidation states of titanium in bulk barium titanates and in (100) fiber-textured $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{3+z}$ thin films“. In: *Applied Physics Letters* 79.19 (Nov. 2001), S. 3149–3151. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1418036.
 - [401] E. O. Filatova, A. S. Konashuk, S. S. Sakhonenkov, A. A. Sokolov u. a. „Re-distribution of oxygen at the interface between $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ and TiN“. In: *Scientific Reports* 7.1 (Dez. 2017), S. 4541. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-017-04804-4.
 - [402] M. Okada, P. Jin, Y. Yamada, M. Tazawa u. a. „Low-energy electron energy loss spectroscopy of rutile and anatase TiO_2 films in the core electron excitation regions“. In: *Surface Science* 566-568 (Sep. 2004), S. 1030–1034. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/J.SUSC.2004.06.049.
 - [403] G. Levi, W. D. Kaplan und M. Bamberger. „Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)“. In: *Materials Letters* 35.5-6 (Juni 1998), S. 344–350. ISSN: 0167-577X. DOI: 10.1016/S0167-577X(97)00276-0.
 - [404] A. Adjaottor, E. Meletis, S. Logothetidis, I. Alexandrou u. a. „Effect of substrate bias on sputter-deposited TiC_x , TiN_y and TiC_xN_y thin films“. In: *Surface and Coatings Technology* 76 (1995), S. 142–148. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02594-4.
 - [405] J.-M. Chappé, N. Martin, J. Lintymer, F. Sthal u. a. „Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process“. In: *Applied Surface Science* 253.12 (Apr. 2007), S. 5312–5316. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2006.12.004.
 - [406] B. Avasarala und P. Haldar. „Electrochemical oxidation behavior of titanium nitride based electrocatalysts under PEM fuel cell conditions“. In: *Electrochimica Acta* 55.28 (Dez. 2010), S. 9024–9034. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2010.08.035.
 - [407] C. L. Jia, M. Lentzen und K. Urban. „Atomic-resolution imaging of oxygen in perovskite ceramics.“ In: *Science (New York, N.Y.)* 299.5608 (Feb. 2003), S. 870–3. ISSN: 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1079121.
 - [408] M. Lentzen, B. Jahnen, C. L. Jia, A. Thust u. a. „High-resolution imaging with an aberration-corrected transmission electron microscope.“ In: *Ultramicroscopy* 92.3-4 (Aug. 2002), S. 233–42. ISSN: 0304-3991. DOI: 10.1016/S0304-3991(02)00139-0.
 - [409] B. Gamm, H. Blank, R. Popescu, R. Schneider u. a. „Quantitative high-resolution transmission electron microscopy of single atoms“. In: *Microscopy and Microanalysis*. Bd. 18. 1. Feb. 2012, S. 212–217. DOI: 10.1017/S1431927611012232.
 - [410] J. Kotakoski, C. H. Jin, O. Lehtinen, K. Suenaga u. a. „Electron knock-on damage in hexagonal boron nitride monolayers“. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 82.11 (Sep. 2010). ISSN: 10980121. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.113404.
 - [411] D. L. Medlin und D. G. Howitt. „Radiation Damage Processes Affecting Electron Beam Lithography of Inorganic Materials“. In: *Scanning* 14 (1992), S. 86–90.

- [412] L. R. Morss. „Chapter 122 Comparative thermochemical and oxidation-reduction properties of lanthanides and actinides“. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 18 (Jan. 1994), S. 239–291. ISSN: 0168-1273. DOI: 10.1016/S0168-1273(05)80045-5.
- [413] S. A. Cotton. *Lanthanides and actinides*. Macmillan Education, 1991, S. 192. ISBN: 0333536037.
- [414] H. C. Aspinall. *Chemistry of the f-Block Elements*. Routledge, Dez. 2018. ISBN: 9781315139258. DOI: 10.1201/9781315139258.
- [415] A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani und M. Kato. „Structural Change of C-Rare Earth Sesquioxides Yb_2O_3 and Er_2O_3 as a Function of Temperature“. In: *Journal of the Ceramic Association, Japan* 93.1082 (1985), S. 649–654. ISSN: 1884-2127. DOI: 10.2109/jcersj1950.93.1082_649.
- [416] T. Moller. „The chemistry of the lanthanides“. In: *Pergamon Texts in Inorganic Chemistry* 26 (), S. 111.
- [417] M. T. McCulloch und G. J. Wasserburg. „Sm-Nd and Rb-Sr Chronology of Continental Crust Formation“. In: *Science* 200.4345 (Juni 1978), S. 1003–1011. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/SCIENCE.200.4345.1003.
- [418] A. D. Pollington und E. F. Baxter. „High resolution Sm–Nd garnet geochronology reveals the uneven pace of tectonometamorphic processes“. In: *Earth and Planetary Science Letters* 293.1-2 (Apr. 2010), S. 63–71. ISSN: 0012-821X. DOI: 10.1016/J.EPSL.2010.02.019.
- [419] A. P. Dickin. *Radiogenic isotope geology*. Cambridge University Press, 2005, S. 492. ISBN: 0521530172.
- [420] K. Binnemans und P. T. Jones. „Rare Earths and the Balance Problem“. In: *Journal of Sustainable Metallurgy* 1.1 (März 2015), S. 29–38. ISSN: 2199-3823. DOI: 10.1007/s40831-014-0005-1.
- [421] D. Das. „Twenty million energy product samarium-cobalt magnet“. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 5.3 (Sep. 1969), S. 214–216. ISSN: 0018-9464. DOI: 10.1109/TMAG.1969.1066489.
- [422] C. Pandurangappa und B. Lakshminarasappa. „Optical studies of samarium-doped fluoride nanoparticles“. In: *Philosophical Magazine* 91.35 (Dez. 2011), S. 4486–4494. ISSN: 1478-6435. DOI: 10.1080/14786435.2011.610376.
- [423] A. Mierzejewski, G. Saunders, H. Sidek und B. Bridge. „Vibrational properties of samarium phosphate glasses“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 104.2-3 (Sep. 1988), S. 323–332. ISSN: 0022-3093. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90403-6.
- [424] H. A. A. Sidek, G. A. Saunders, R. N. Hampton, R. C. J. Draper u. a. „Samarium-ion valence instability in a glassy matrix“. In: *Philosophical Magazine Letters* 57.1 (Jan. 1988), S. 49–53. ISSN: 0950-0839. DOI: 10.1080/09500838808227797.
- [425] H. A. A. Sidek, I. T. Collier, R. N. Hampton, G. A. Saunders u. a. „Electrical conductivity and dielectric constant of samarium phosphate glasses“. In: *Philosophical Magazine B* 59.2 (Feb. 1989), S. 221–232. ISSN: 1364-2812. DOI: 10.1080/13642818908220173.

-
- [426] T. Yousefi, M. T. Mostaedi, M. Ghasemi und A. Ghadirifar. „A Simple Way to Synthesize of Samarium Oxide Nanoparticles: Characterization and Effect of pH on Morphology“. In: *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 46.1 (Jan. 2016), S. 137–142. ISSN: 1553-3174. DOI: 10.1080/15533174.2014.900795.
 - [427] J. A. Ascencio, A. C. Rincon und G. Canizal. „Synthesis and Theoretical Analysis of Samarium Nanoparticles: Perspectives in Nuclear Medicine“. In: (2005). DOI: 10.1021/JP0460083.
 - [428] K Gupta, P. S. Mukherjee, A. K. Meikap und P. C. Jana. „Effect of samarium nanoparticles on the electrical transport properties of polyaniline“. In: *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 5.2 (März 2014), S. 025003. ISSN: 2043-6262. DOI: 10.1088/2043-6262/5/2/025003.
 - [429] K. Castkova, A. Matousek, E. Bartonickova, J. Cihlar u. a. „Sintering of Ce, Sm, and Pr Oxide Nanorods“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 99.4 (Apr. 2016). Hrsg. von R. Hay, S. 1155–1163. ISSN: 00027820. DOI: 10.1111/jace.14087.
 - [430] G. K. Hodgson, S. Impellizzeri und J. C. Scaiano. „Single molecule study of samarium oxide nanoparticles as a purely heterogeneous catalyst for one-pot aldehyde chemistry“. In: *Catalysis Science & Technology* 6.19 (Sep. 2016), S. 7113–7121. ISSN: 2044-4753. DOI: 10.1039/C6CY00894A.
 - [431] A. Rosengren und B. Johansson. „Valence instability of the samarium metal surface“. In: *Physical Review B* 26.6 (Sep. 1982), S. 3068–3078. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.3068.
 - [432] I. Yakovkin. „Density of states and the problem of Sm valence“. In: *Surface Science* 601.4 (Feb. 2007), S. 1001–1007. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/J.SUSC.2006.11.040.
 - [433] G. K. Wertheim und G. Creclius. „Divalent Surface State on Metallic Samarium“. In: *Physical Review Letters* 40.12 (März 1978), S. 813–816. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.40.813.
 - [434] A. Nakaue. „Studies on the pressure-temperature phase diagram of Nd, Sm, Gd and Dy“. In: *Journal of the Less Common Metals* 60.1 (Juli 1978), S. 47–58. ISSN: 0022-5088. DOI: 10.1016/0022-5088(78)90088-7.
 - [435] A. B. Altman, J. I. Pacold, J. Wang, W. W. Lukens u. a. „Evidence for $5d - \sigma$ and $5d - \pi$ covalency in lanthanide sesquioxides from oxygen K -edge X-ray absorption spectroscopy“. In: *Dalton Transactions* 45.24 (Juni 2016), S. 9948–9961. ISSN: 1477-9226. DOI: 10.1039/C6DT00358C.
 - [436] M. Schwotzer. „Zur Wechselwirkung zementgebundener Werkstoffe mit Wässern unterschiedlicher Zusammensetzung am Beispiel von Trinkwasserbehälterbeschichtungen“. In: (2008). DOI: 10.5445/IR/1000008464.
 - [437] L. Alarcon-Ruiz, G. Platret, E. Massieu und A. Ehrlicher. „The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste“. In: *Cement and Concrete Research* 35.3 (März 2005), S. 609–613. ISSN: 00088846. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.015.

- [438] S. Tsivilis, G. Kakali, E. Chaniotakis und A. Souvaridou. „A Study on the Hydration of Portland Limestone Cement by Means of TG“. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 52.3 (1998), S. 863–870. ISSN: 14182874. DOI: 10.1023/A:1010139312958.
- [439] S. Le Caër. „Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation“. In: *Water* 3.1 (Feb. 2011), S. 235–253. ISSN: 2073-4441. DOI: 10.3390/w3010235.
- [440] B. Ambrožič, A. Prašnikar, N. Hodnik, N. Kostevšek u. a. „Controlling the radical-induced redox chemistry inside a liquid-cell TEM“. In: *Chemical Science* 10.38 (Okt. 2019), S. 8735–8743. ISSN: 2041-6520. DOI: 10.1039/C9SC02227A.
- [441] N. M. Schneider, M. M. Norton, B. J. Mendel, J. M. Grogan u. a. „Electron–Water Interactions and Implications for Liquid Cell Electron Microscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.38 (Sep. 2014), S. 22373–22382. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp507400n.
- [442] M. S. A. Asghar, B. J. Inkson und G. Möbus. „Giant Radiolytic Dissolution Rates of Aqueous Ceria Observed in Situ by Liquid-Cell TEM“. In: *ChemPhysChem* 18.10 (Mai 2017), S. 1247–1251. ISSN: 14394235. DOI: 10.1002/cphc.201601398.
- [443] Dejiong Zhang, Chuanhong Jin, He Tian, Yalin Xiong u. a. „An In situ TEM study of the surface oxidation of palladium nanocrystals assisted by electron irradiation“. In: *Nanoscale* 9.19 (Mai 2017), S. 6327–6333. DOI: 10.1039/C6NR08763A.
- [444] J. H. Baxendale, D. Beaumont und M. A. J. Rodgers. „Electrons, ions and excited states in the pulse radiolysis of tetrahydrofuran“. In: *Transactions of the Faraday Society* 66.0 (Jan. 1970), S. 1996. ISSN: 0014-7672. DOI: 10.1039/tf9706601996.
- [445] M. Matsui und M. Imamura. „The Radiolysis of Binary Mixtures of Tetrahydrofuran with Benzene, Thiophene, Pyridine, and Nitrobenzene“. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 51.8 (Aug. 1978), S. 2191–2194. ISSN: 0009-2673. DOI: 10.1246/bcsj.51.2191.
- [446] A. A. Kadhum und G. Salmon. „Electron scavenging in the γ -radiolysis of tetrahydrofuran“. In: *Radiation Physics and Chemistry* (1977) 23.1-2 (Jan. 1984), S. 67–71. ISSN: 0146-5724. DOI: 10.1016/0146-5724(84)90094-3.
- [447] A. A. Sayari und M. Jaroniec. *Nanoporous Materials III : proceedings of the 3rd International Symposium on Nanoporous Materials, Ottawa, Ontario, Canada, June 12-15, 2002*. Elsevier, 2002, S. 691. ISBN: 9780444511133.
- [448] M. Luisa Ojeda, J. Marcos Esparza, A. Campero, S. Cordero u. a. „On comparing BJH and NLDFT pore-size distributions determined from N₂ sorption on SBA-15 substrata“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5.9 (Apr. 2003), S. 1859. ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/b300821e.
- [449] J. C. Groen, L. A. Pfeffer und J. Pérez-Ramírez. „Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis“. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 60.1 (2003), S. 1–17. ISSN: 13871811. DOI: 10.1016/S1387-1811(03)00339-1.

-
- [450] K. Sing. „The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188 (Aug. 2001), S. 3–9. ISSN: 0927-7757. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00612-4.
- [451] K. S. Sing. „The use of gas adsorption for the characterization of porous solids“. In: *Colloids and Surfaces* 38.1 (Jan. 1989), S. 113–124. ISSN: 0166-6622. DOI: 10.1016/0166-6622(89)80148-9.
- [452] O. Wenzel, M. Schwotzer, E. Müller, V. S. K. Chakravadhanula u. a. „Investigating the pore structure of the calcium silicate hydrate phase“. In: *Materials Characterization* 133 (Nov. 2017), S. 133–137. ISSN: 10445803. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.09.035.
- [453] F. Zigan und R. Rothenbauer. „Neutronenbeugungsmessungen am Brucit“. In: *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte* (1967), S. 137–143.

A. Publikationsliste

Artikel in Fachzeitschriften

- O. Wenzel, M. Schwotzer, E. Müller, V. S. K. Chakravadhanula u. a. „Investigating the pore structure of the calcium silicate hydrate phase“. In: *Materials Characterization* 133 (Nov. 2017), S. 133–137. ISSN: 10445803. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.09.035
- O. Wenzel, V. Rein, R. Popescu, C. Feldmann u. a. „Structural Properties and ELNES of Polycrystalline and Nanoporous Mg_3N_2 “. In: *Microscopy and Microanalysis* 26.1 (2019), S. 102–111. ISSN: 14358115. DOI: 10.1017/S1431927619015307
- V. Rein, O. Wenzel, R. Popescu, D. Gerthsen u. a. „Liquid-ammonia synthesis of microporous Mg_3N_2 showing intense red-light emission“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 6.16 (Apr. 2018), S. 4450–4456. ISSN: 2050-7526. DOI: 10.1039/C8TC00706C
- A. Egeberg, T. Block, O. Janka, O. Wenzel u. a. „Iron Nanoparticles: Lithiumpyridinyl-Driven Synthesis of High-Purity Zero-Valent Iron Nanoparticles and Their Use in Follow-Up Reactions (Small 37/2019)“. In: *Small* 15.37 (Sep. 2019), S. 1970200. ISSN: 1613-6810. DOI: 10.1002/sml.201970200

Konferenzbeiträge

- O. Wenzel, R. Rein, R. Popescu, C. Feldmann, D. Gerthsen “Structural Properties and ELNES of Polycrystalline and Nanoporous Mg_3N_2 “. Vortrag bei: *Microscopy Conference - Dreiländertagung*, Lausanne 21.-25. August 2017
- O. Wenzel, R. Rein, R. Popescu, C. Feldmann, D. Gerthsen “Structural properties of novel tungsten nitride nanosheets“. Vortrag bei: *International Microscopy Congress*, Sydney 09.-14. September 2018
- O. Wenzel, R. Rein, R. Popescu, C. Feldmann, D. Gerthsen “Structural properties and ELNES of nanoporous high-purity Mg_3N_2 “. Poster bei: *International Microscopy Congress*, Sydney 09.-14. September 2018
- O. Wenzel, D. Bartenbach, R. Popescu, C. Feldmann, D. Gerthsen “Synthesis and Analysis of Highly Reactive Sm Nanoparticles“. Poster bei: *Microscopy Conference*, Berlin 01.-05. September 2019
- O. Wenzel, D. Bartenbach, R. Popescu, C. Feldmann, D. Gerthsen “Synthesis and Analysis of Highly Reactive Sm Nanoparticles“. Poster bei: *IAMNano*, Düsseldorf 27.-30. Oktober 2019

B. Anhang

B.1. Methoden

B.1.1. Analyse der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur der verschiedenen nanoskaligen Nitride und der Samarium Nanopartikel wurde mit zwei Methoden im TEM untersucht. In HRTEM Bildern sichtbare Gitterstrukturen, welche nach Kapitel 2.1.4 einer Projektion des periodischen Kristallpotentials entsprechen, wurden mit Fourier-transformierten (FT) Bildern untersucht. Dies kann Aufschluss über die Kristallstruktur sowie die Orientierung eines einzelnen Kristalls geben. Zur Analyse der mittleren Kristallstruktur wurden Feinbereichsbeugungsbilder aufgenommen und ausgewertet.

B.1.1.1. Auswertung der Feinbereichsbeugungsbilder

Durch die Positionierung einer Feinbereichsbeugungsblende auf den zu untersuchenden Bereich kann ein ortsspezifisches Beugungsbild (SAED-Bild) generiert werden. Bei einem feinkörnigen, texturfreien Gefüge sind diese Braggreflexe radial um den Nullstrahl verteilt und bilden Debye-Ringe mit verschiedenen reziproken Abständen zum Nullstrahl. Diese SAED-Bilder können als azimuthal integrierte Radialprofile dargestellt werden. Hierfür wird das SAED-Bild im Programm ImageJ geöffnet und die Pixelgröße an den Maßstab balken des Bilds mit `Analyze > Set Scale` kalibriert. Danach kann ein Kreis über den zu integrierenden Bereich mit dem Auswahlwerkzeug `*oval*` + `STRG` + `Shift` gezogen werden. Dieser Kreis kann mit einem institutsintern programmierten Plugin `Plugin > LEM > e CircleOnMax` genau mittig über dem Nullstrahl positioniert werden. Mithilfe des Plugins von P. Baggethun (2009) werden die Intensitäten innerhalb des Auswahlkreises mit `Plugins > Radial Profile + Use Spatial Calibration` integriert. Hierbei öffnet sich ein Fenster mit einem normalisiertem integrierten Intensitätsprofil (`Radial Profile Plot`) entlang des Radius. Dieses Radialprofil kann analog zu einem Röntgenpulverdiffraktogramm betrachtet werden. Jedes lokale Maximum korrespondiert mit einem Debye-Ring im SAED-Bild und kann mit Reflexen einer Kristallstruktur indiziert werden. Die Position der Reflexe ist in JEMS tabellarisch unter `Draw X-Ray powder pattern` zu finden.

B.1.1.2. Analyse Fourier-transformierter Bilder

Zur Untersuchung der Kristallstruktur einzelner Kristalle oder Kristallite wurden HRTEM Bilder nach Kapitel 3.2.2 aufgenommen. In den Bildern lassen sich kristalline Bereiche mit Interferenzmustern des projizierten Kristallpotentials erkennen. In günstigen Fällen in denen ein Kristallit in einer niedrig indizierten Zonenachse orientiert vorliegt, ist

ein periodisches Interferenzmuster in mehreren Richtungen sichtbar. FT-Bilder dieser Bereiche können zur Kristallstrukturanalyse genutzt werden, da man aus der Symmetrie des FT Musters die Punktgruppe und die Gitterabstände ermitteln kann. Hierfür wurde das HRTEM Bild im Bildauswertungsprogramm ImageJ bearbeitet. Falls das HRTEM Bild keine Rohdatei (zum Beispiel .dm3) war, musste die Pixelgröße anhand des Maßstabbalkens kalibriert werden. Nun wurde mit dem Rechteckwerkzeug *Rectangular* + STRG + Shift ein Quadrat nur über das zu untersuchende Interferenzmuster gezogen und alle Bildbereiche außerhalb des Quadrats mit Edit > Clear Outside gefüllt. Im Anschluss konnte das Bild mit Process > FFT > FFT Fourier-transformiert werden. Dadurch wurde das FT-Bild mit einer sogenannten "Fast Fourier Transformation" welches noch unkalibriert ist, generiert. Für einen korrekten reziproken Maßstab musste die Pixelgröße des FT-Bilds durch den Abstand in Pixel welcher in Analyze > Set scale > Distance in Pixel steht, dividiert werden. Mit diesem Wert war der Abstand in Pixel in Analyze > Set scale > Distance in Pixel zu ersetzen und die Einheit konnte auf 1/nm mit Analyze > Set scale > Unit in length gesetzt werden. Diesem kalibrierten FT-Bild musste zur weiteren Analyse mit Analyze > Tool > Scale bar ein Maßstab hinzugefügt werden. Mit JEMS wurde das Punktmuster des FT-Bilds vektorisiert und mit einer Datenbank von Kristallstrukturen verglichen.¹ Hierfür wurde mit Indexing > Spot pattern das FT-Bild geöffnet und kalibrierte den Maßstabbalken des Programms am Maßstabbalken im Bild mit Scale > Scale. Nun wurde der rote und grüne Vektorpfeil auf zwei Punkte im FT-Bild gezogen. Über Options > Show mask wurde ein periodisches Kreismuster, welches abhängig von der Länge und der Winkel der Pfeile ist, dargestellt. Dieses Maskenmuster sollte nun das gesamte Punktmuster des FT-Bilds überlappen. Mit Crystals > ++ & selected konnten beliebig viele Kristallstrukturen mit denen das FT-Bild indiziert werden sollte, ausgewählt werden. Anhand der Maske suchte das Programm geeignete Zonenachsen aller ausgewählten Kristallstrukturen, welche ein Punktmuster innerhalb der Maskenkreise besitzen. Durch Auswahl und Vergleich der verschiedenen Lösungen konnte nun die geeignetste Kristallstruktur in der jeweiligen Zonenachse festgestellt werden.

B.1.2. EELS Kollektionswinkeltabelle

Tabelle B.1.: EELS Kollektionswinkel (Halbwinkel) für das GIF Tridiem 865 Quantum.

GIF-Blende	Kameralänge [mm]												
	30	37	46	58	73	91	115	145	185	230	285	360	460
1 µm	8,117	6,582	5,294	4,199	3,336	2,676	2,118	1,679	1,316	1,059	0,854	0,676	0,529
2,5 µm	20,293	16,454	13,235	10,496	8,340	6,690	5,294	4,199	3,291	2,647	2,136	1,691	1,323
5 µm	40,586	32,908	26,469	20,993	16,679	13,380	10,588	8,397	6,582	5,294	4,272	3,382	2,647

¹Das Programm kann bei der automatisierten Suche nicht reguläre .cif Dateien, sondern nur .txt Dateien in einem JEMS spezifischen Format verwenden. Man erhält dieses Dateiformat durch Import von .cif Dateien (File > Import CIF) und Export von .txt Dateien (File > Save)

B.2. Nanoporöse Magnesiumnitrid Aggregate

B.2.1. Kristallstrukturanalyse

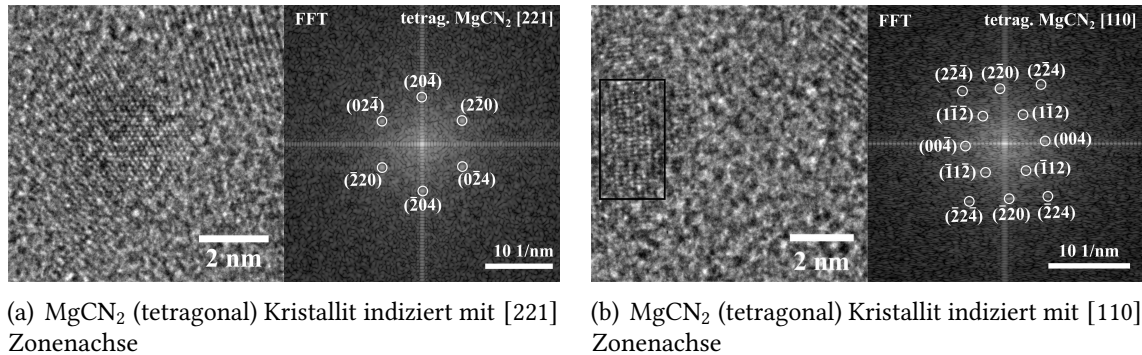


Abbildung B.1.: HRTEM Aufnahmen von zwei MgCN₂ Kristalliten mit jeweiligen indizierten FT Abbildungen.

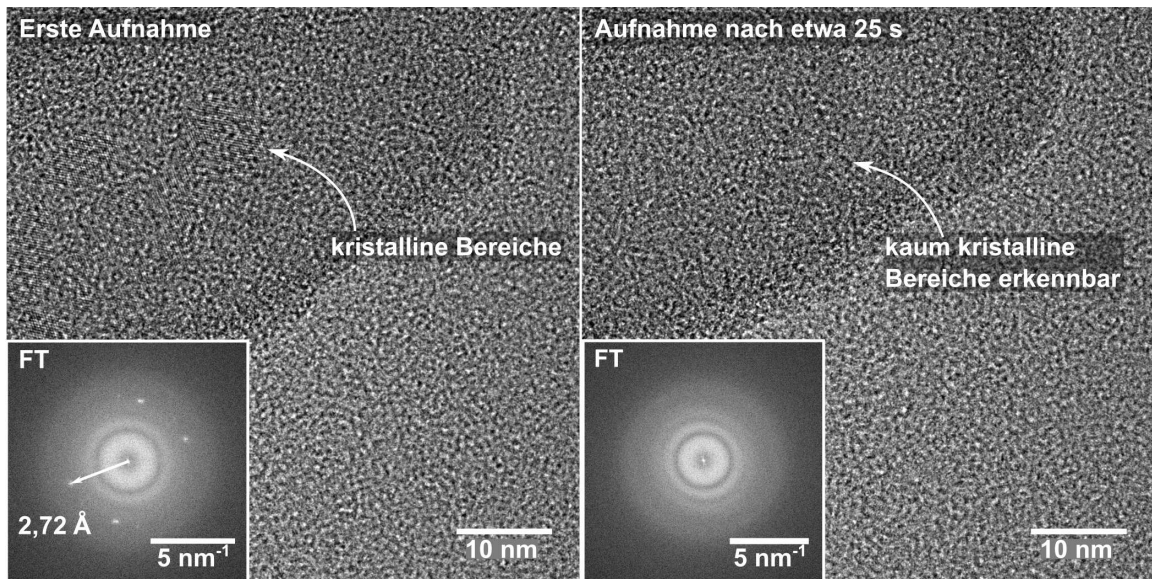


Abbildung B.2.: Zwei TEM Aufnahmen eines Aggregats. Reflexe in der ersten Aufnahme in (a) können nach etwa 25 s in (b) nicht gesehen werden. Reflexe in (a) haben einen Abstand von umgerechnet 2,72 Å die dem [100] Abstand von Mg(OH)₂ [453] zugeordnet werden können.

B.2.2. Chemische Zusammensetzung

B.2.2.1. EDXS

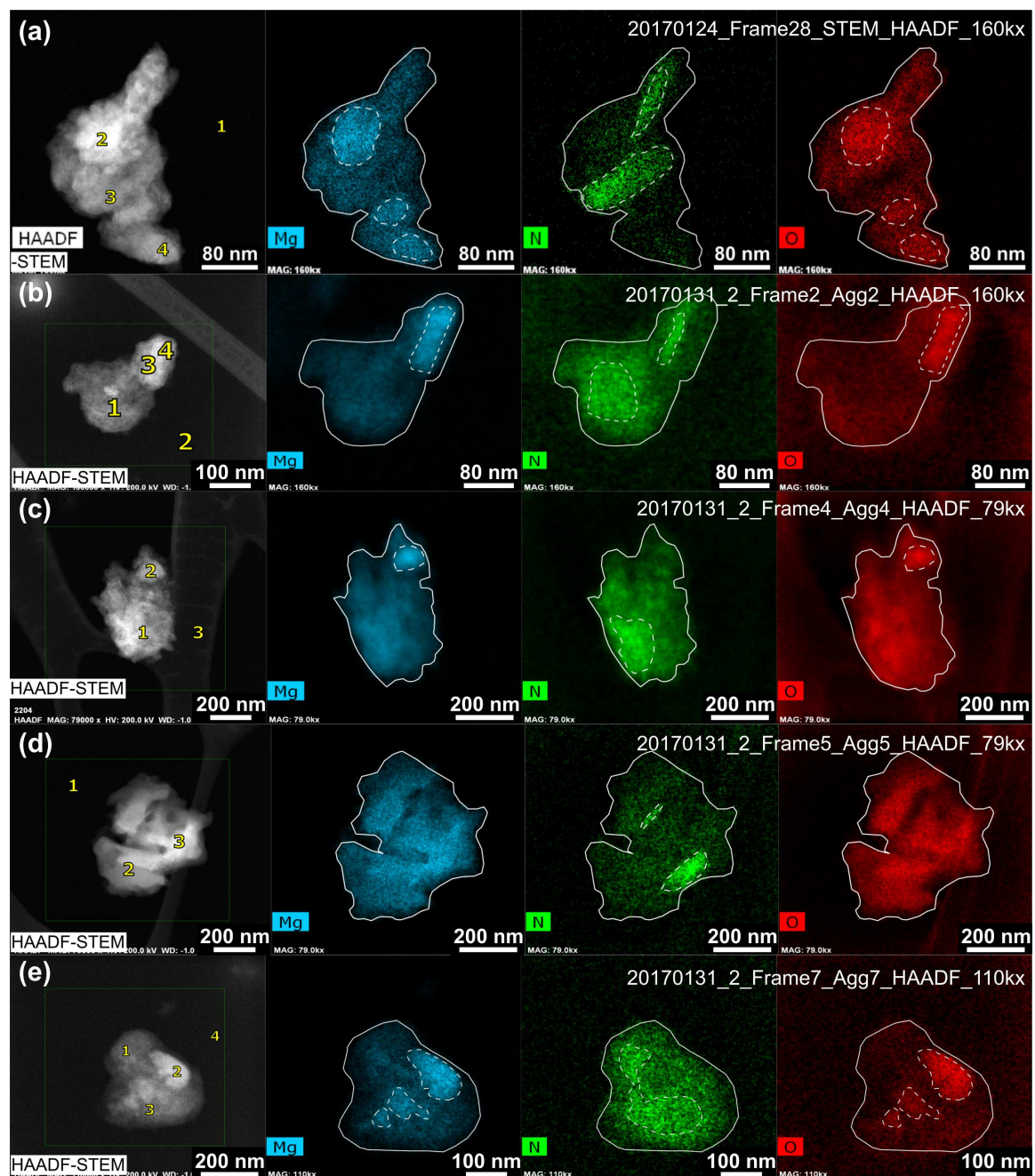


Abbildung B.3.: Verteilung von O in rot, N in grün und Mg in türkis mit entsprechenden HAADF-STEM Abbildungen der Aggregate. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Tabelle B.2.: Quantitative Auswertung der Mg_3N_2 Elementverteilungsbilder (s. Abbildung B.3).

Messstelle		Elemente in Atom-%								
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Si	Cl	Cu	Mg	I	Al
Abbildung B.3 (a)	1	88	2	9	1	-	0,0	-	-	-
	2	22	3	46	0,0	0,0	0,0	25	0,0	3
	3	42	21	18	0,0	2	0,0	14	0,0	2
	4	23	3	45	0,0	0,0	0,0	25	0,0	3
Abbildung B.3 (b)	1	50	8	23	9	0,0	0,0	9	0,0	1
	2	55	-	28	15	-	1	-	-	-
	3	45	8	28	10	1	1	7	0,0	1
	4	43	1	37	8	1	3	7	0,0	1
Abbildung B.3 (c)	1	55	7	24	5	1	1	7	0,0	2
	2	33	4	36	4	0,0	0,0	20	0,0	2
	3	63	1	22	14	-	0,0	-	-	-
Abbildung B.3 (d)	1	65	2	24	7	-	2	1	-	-
	2	52	2	32	1	0,0	0,0	11	0,0	2
	3	50	11	22	1	0	0	14	0,0	2
Abbildung B.3 (e)	1	50	13	16	5	0,0	1	14	0,0	1
	2	32	7	35	3	1	2	20	0,0	0,0
	3	50	12	18	5	0,0	1	14	0,0	1
	4	64	1	23	9	-	2	-	-	-

B.2.2.2. EELS

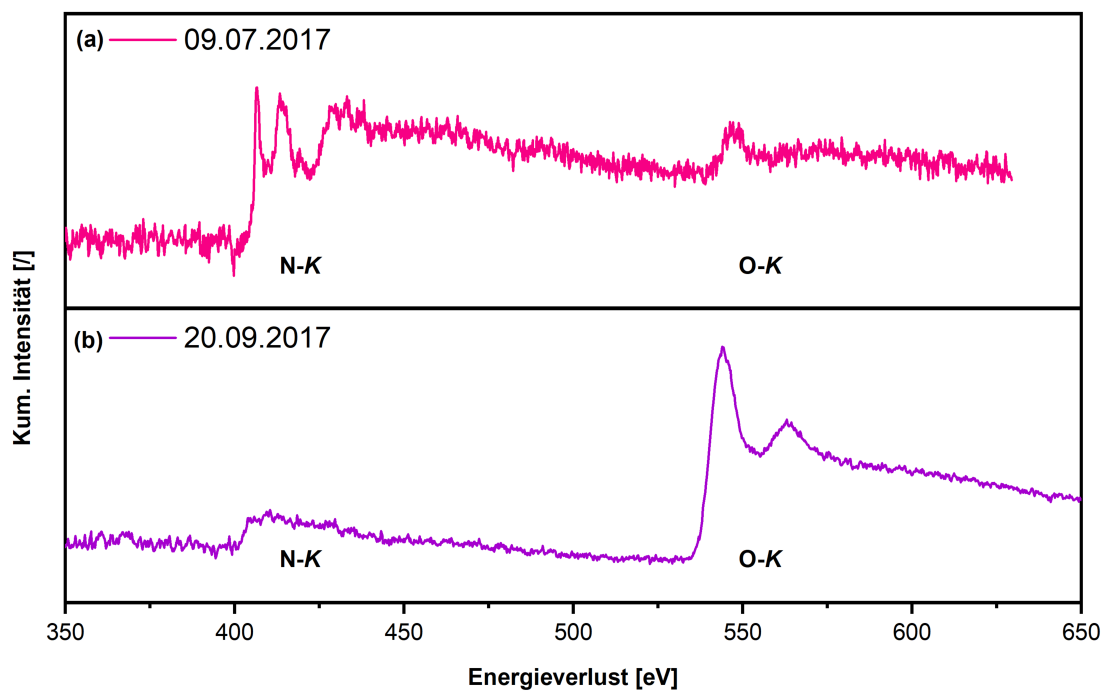


Abbildung B.4.: EELS Analyse der N – K und O – K Kante der VFV 98 Probe. In (a) ist das Spektrum der ersten Messung am 09.07.2017, während in (b) eine wiederholte Messung am 20.09.2019 dargestellt ist.

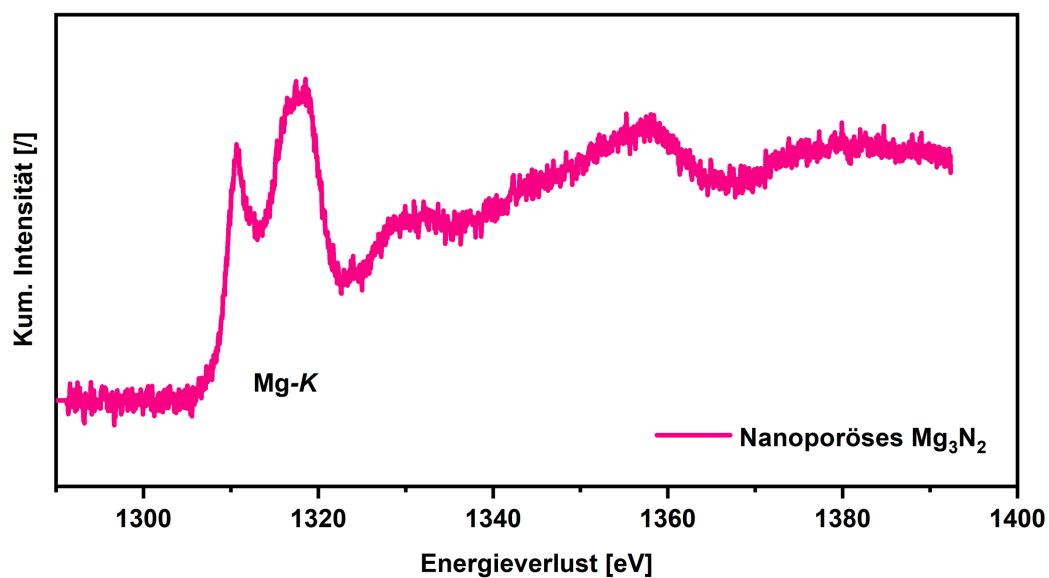


Abbildung B.5.: EELS Analyse der Mg – K Kante die eine ELNES welche MgO von [143, 250] ähnelt.

B.2.3. Gassorption

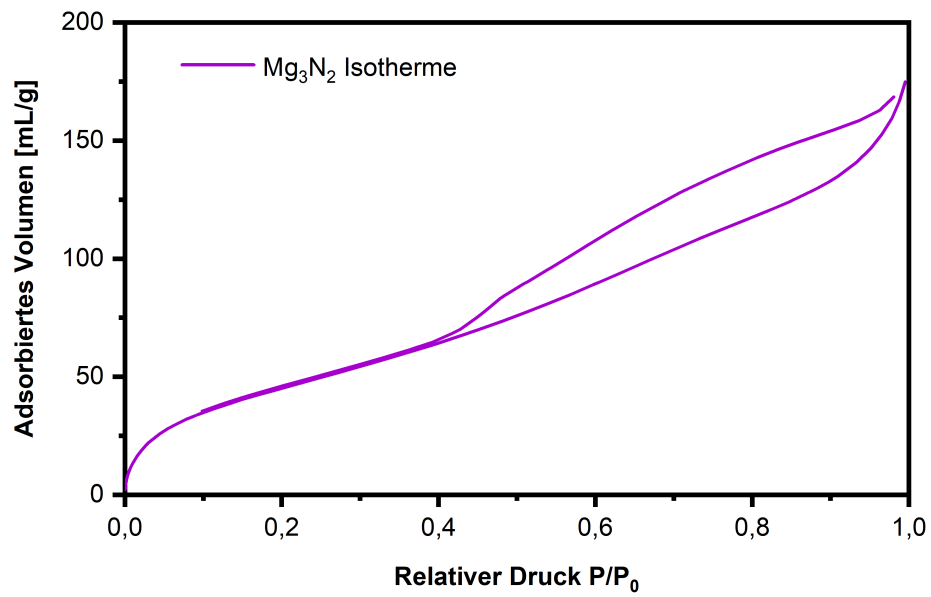


Abbildung B.6.: Isotherme der nanoporösen Mg_3N_2 Aggregate von [70].

B.3. Nanoporöse Tantalnitrid und Lithiumtantalnitrid Aggregate

B.3.1. HRTEM Gefüge

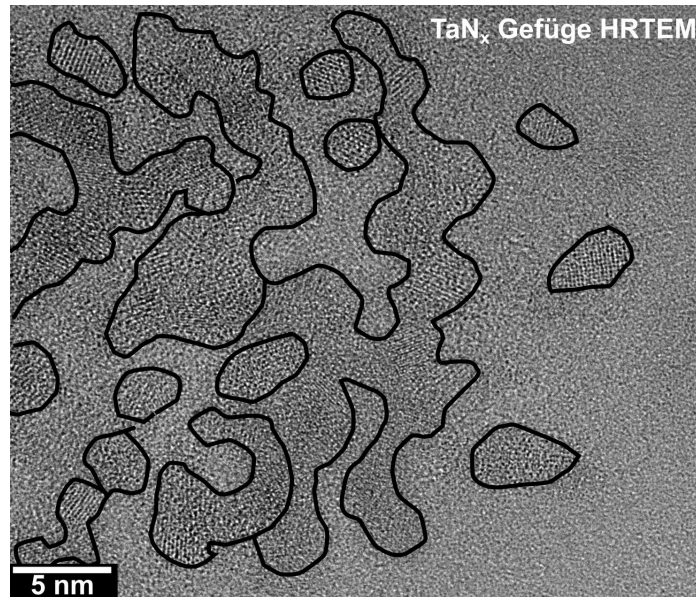


Abbildung B.7.: Gefüge der TaN_x Aggregate mit sichtbaren Kristalliten in HRTEM.

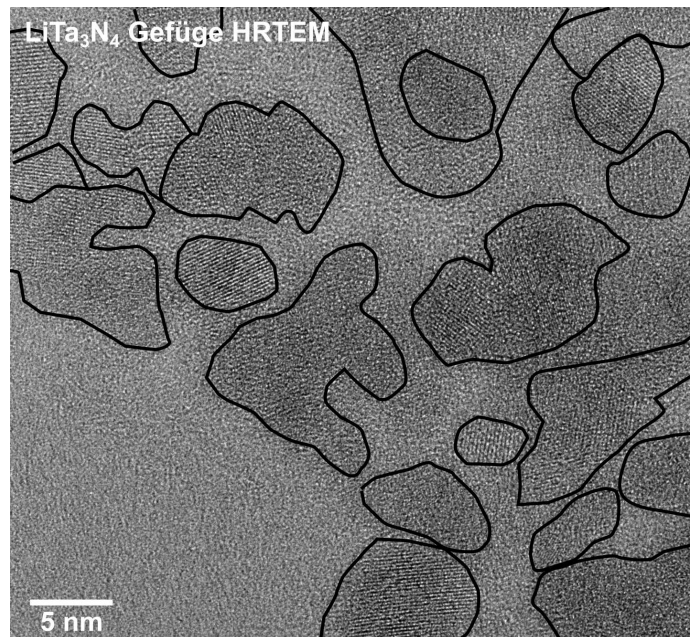
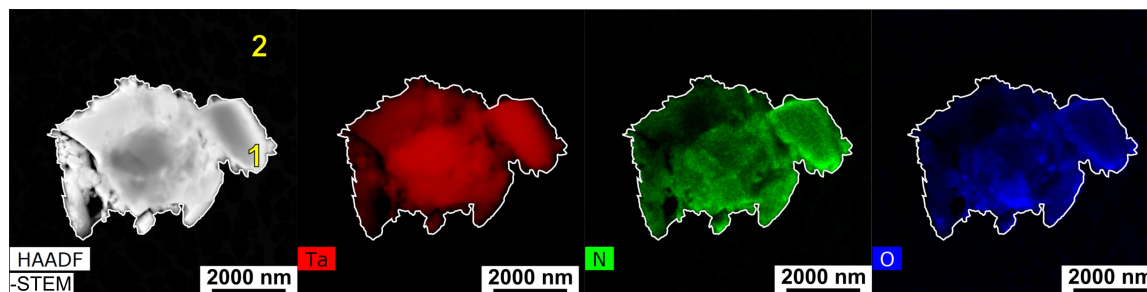
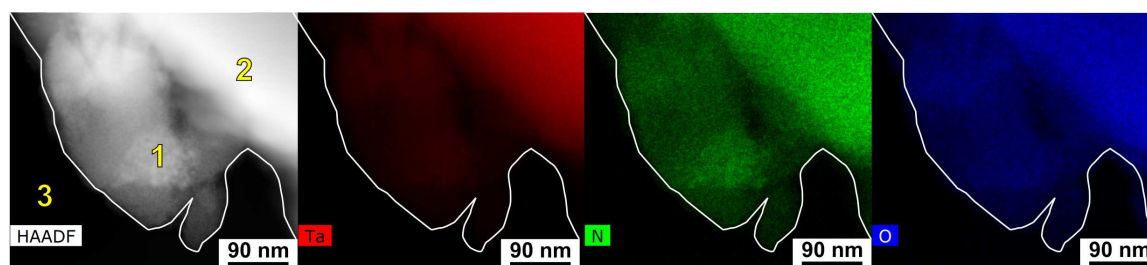


Abbildung B.8.: HRTEM-Aufnahme des feinkörnigen Gefüges der LiTa_3N_4 Aggregate, welches aus rundlichen Kristalliten aufgebaut ist.

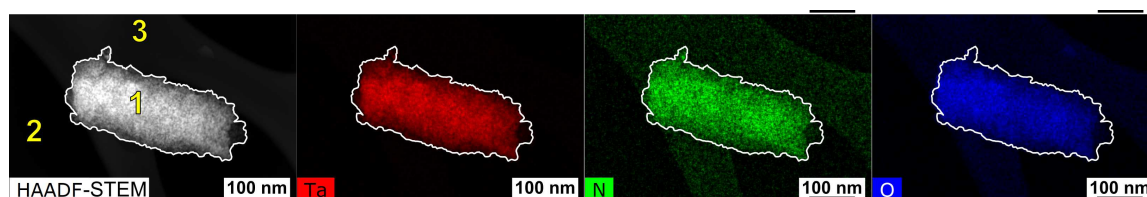
B.3.2. Chemische Zusammensetzung - EDXS



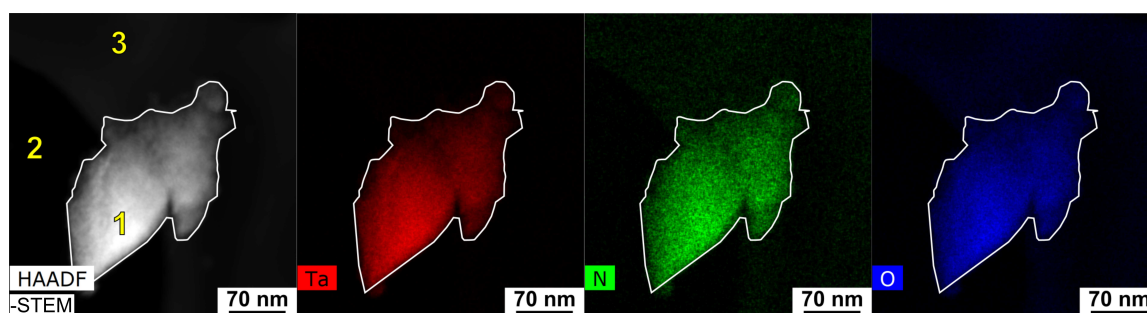
(a) Elementverteilungen von TaN_x siehe Laborbuch 5 S.64-66



(b) Elementverteilungen von TaN_x siehe Laborbuch 5 S.64-66



(c) Elementverteilungen von TaN_x siehe Laborbuch 5 S.80-84



(d) Elementverteilungen von TaN_x siehe Laborbuch 5 S.80-84

Abbildung B.9.: Verteilung von O in blau, N in gelb und Ta in rot mit entsprechenden HAADF-STEM Abbildungen der TaN Aggregate. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Tabelle B.3.: Quantitative Auswertung der TaN_x Elementverteilungsbilder (s. Abbildung B.9).

Messstelle		Elemente in Atom-%										
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Si	Cu	Ta	Cl	Fe	I	Zr	
Abb. B.9 (a)	1	31	4	6	9	25	23	0,0	0,0	1		
	2	93	1	5	1	1	-	-	-	-	-	-
Abb. B.9 (b)	1	46	7	10	4	17	14	0,0	0,0	1	1	
	2	35	5	7	5	24	21	1	1	1	1	
	3	75	1	14	6	4	-	-	-	-	-	-
Abb. B.9 (c)	1	74	1	9	2	8	5	0,0	0,0	-	-	
	2	92	1	3	0,0	4	-	-	-	-	-	
	3	96	1	2	0,0	1	-	-	-	-	-	
Abb. B.9 (d)	1	44	4	18	6	15	11	1	0,0	0,0	-	
	2	91	1	3	1	5	-	-	-	-	-	
	3	96	1	3	0,0	1	-	-	-	-	-	

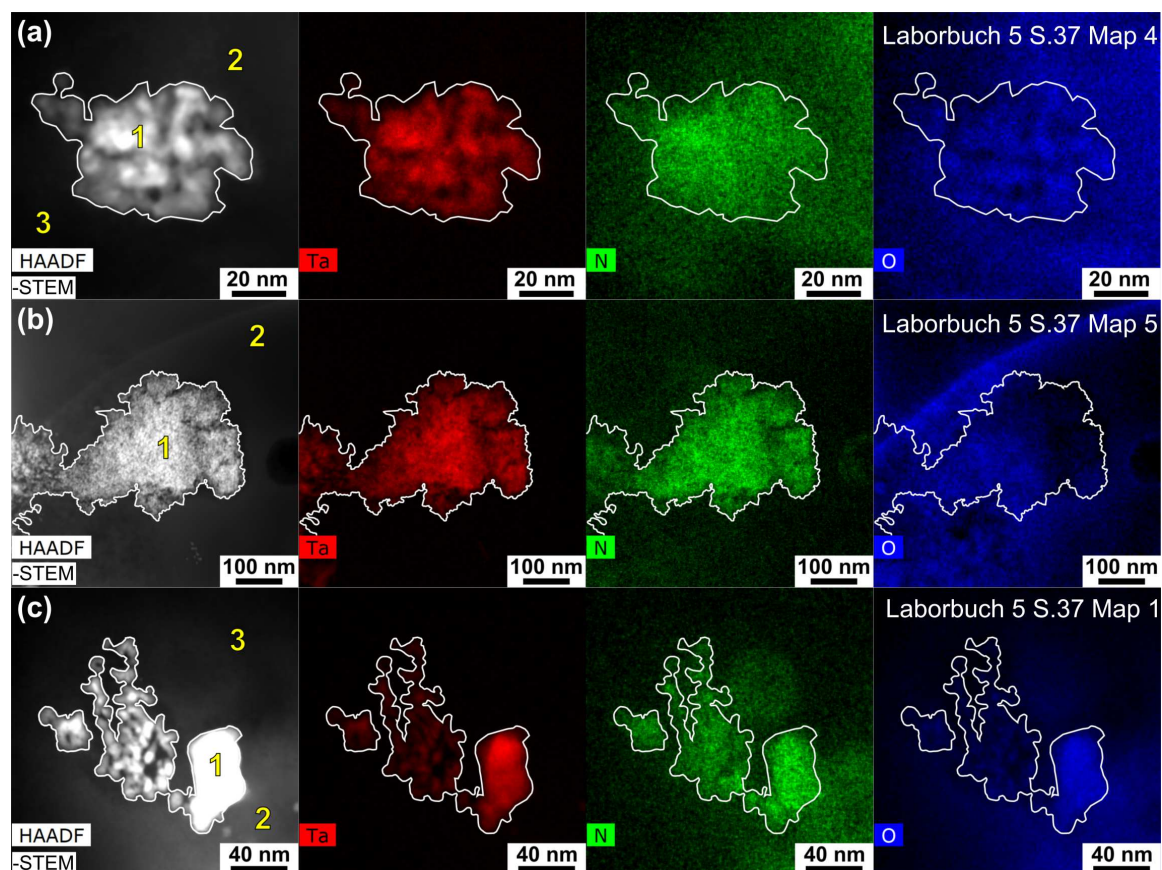


Abbildung B.10.: Verteilung von O in blau, N in gelb und Ta in rot mit entsprechenden HAADF-STEM Abbildungen der TaLiN Aggregate. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Tabelle B.4.: Quantitative Auswertung der Elementverteilungsbilder von LiTa_3N_4 (s. Abbildung B.10).

Messstelle		Elemente in Atom-%										
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Si	Cu	Ta	Fe	Cl	K	P	Na
Abb. B.10 (a)	1	33	11	43	4	3	5	0,0	0,0	0,0	-	-
	2	49	25	7	5	0,0	-	-	0,0	0,0	14	-
	3	32	5	46	4	1	-	0,0	0,0	0,0	8	4
Abb. B.10 (b)	1	51	9	27	5	4	3	0,0	0,0	-	-	-
	2	51	2	32	13	2	-	0,0	-	-	-	-
Abb. B.10 (c)	1	40	6	50	1	2	2	0,0	0,0	-	-	-
	2	34	2	52	1	5	-	0,0	0,0	0,0	5	-
	3	67	2	24	6	2	-	0,0	0,0	-	-	-

B.3.3. Gassorption

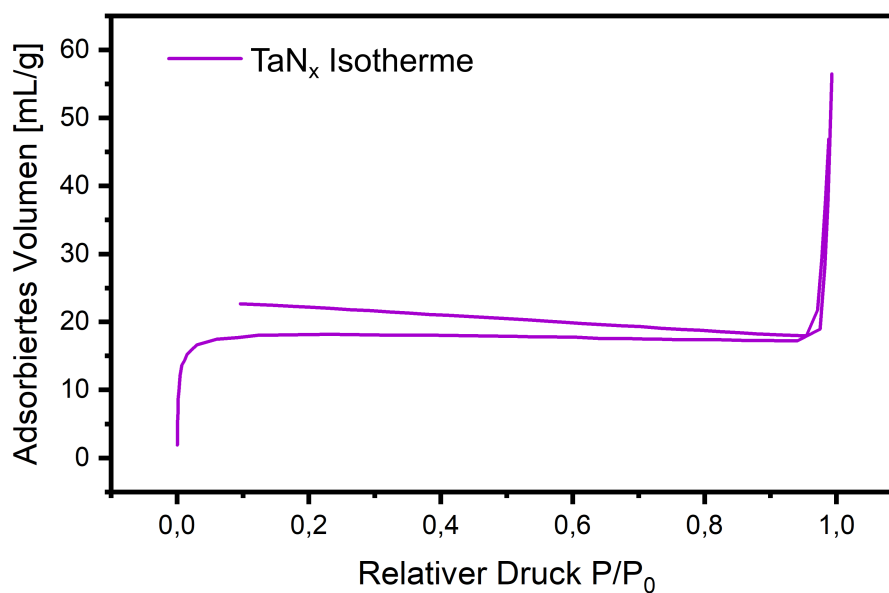


Abbildung B.11.: Isotherme der nanoporösen TaN_x Aggregate von [70].

B.4. Nanoporöse Chromnitrid Aggregate

B.4.1. Chemische Zusammensetzung - EDXS

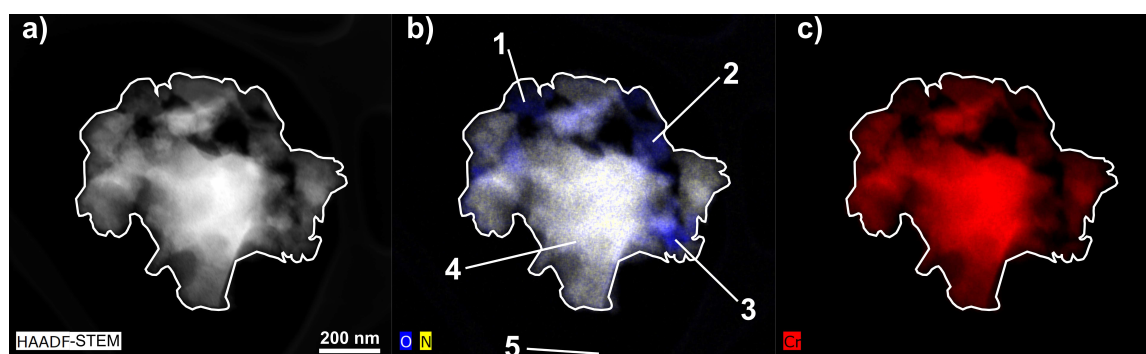


Abbildung B.12.: Verteilung von O in blau, N in gelb und Cr in rot mit entsprechenden HAADF-STEM Abbildungen der CrN Aggregate. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Tabelle B.5.: Quantitative Auswertung der CrN_x Elementverteilungsbilder (s. Abbildung B.12).

Messstelle		Elemente in Atom-%								
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Si	Cu	Cr	F	Cl	Al
Abb. B.12 (a)	1	59	3	19	0	2	16	1	1	0,0
	2	51	5	21	1	1	18	2	1	0,0
	3	45	5	34	6	1	4	3	1	2
	4	25	21	18	0,0	2	31	1	2	-
	5	93	1	3	1	2	-	0,0	-	-

B.4.2. Gassorption

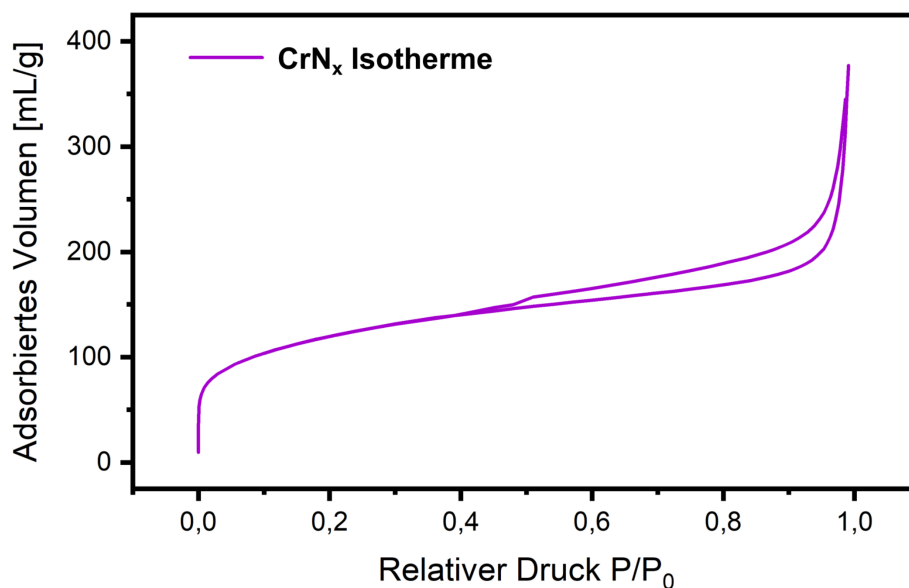


Abbildung B.13.: Isotherme der nanoporösen CrN_x Aggregate von [70].

B.5. Nanoporöse Molybdännitrid Aggregate

B.5.1. Kristallstrukturanalyse

Nach wiederholten Messungen der gleichen Probe können sekundäre Oxidphasen anhand von Kristallitindizierungen mit MoO_3 mit Kihlborg et al. [326] (ICSD 35076) identifiziert werden, was in Abbildung B.14 gezeigt ist.

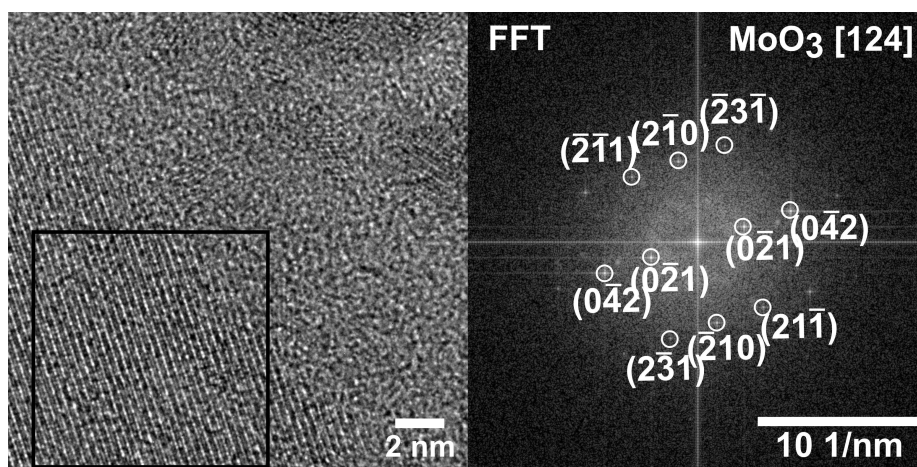
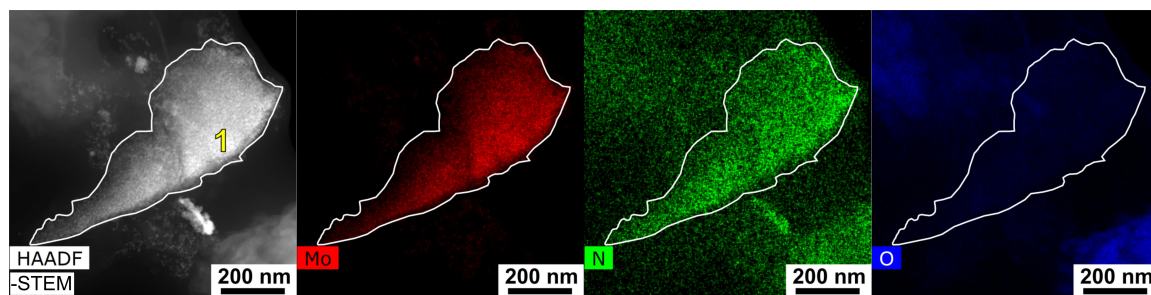
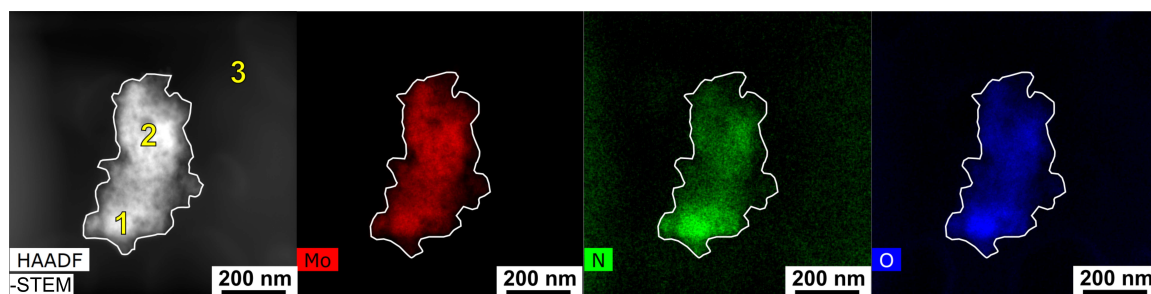


Abbildung B.14.: HRTEM Abbildung mit indizierten Fourier Transformationen eines MoO_3 Kristallits.

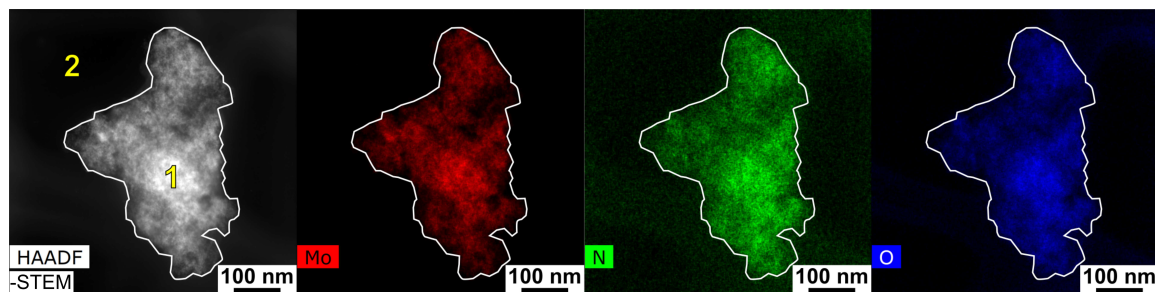
B.5.2. Chemische Zusammensetzung - EDXS



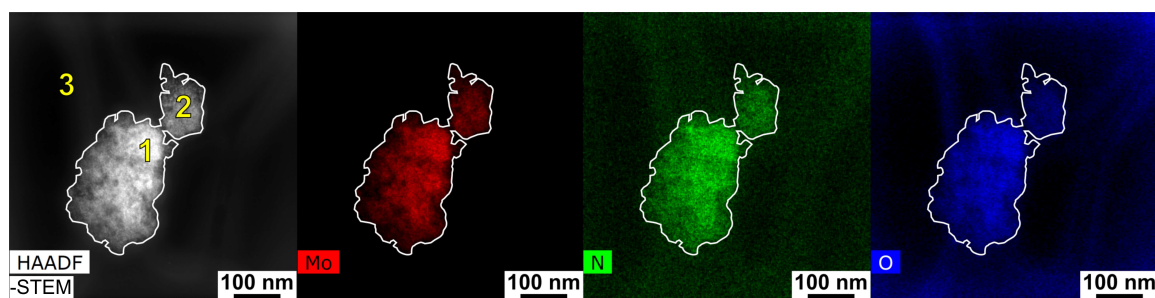
(a) EDX-Mapping der VFV164 Probe siehe Laborbuch 5 S.1



(b) EDX-Mapping von Aggregat 11 der VFV132 Probe siehe Laborbuch 6 S.94 und 103



(c) EDX-Mapping von Aggregat 9 der VFV132 Probe siehe Laborbuch 6 S.94 und 103



(d) EDX-Mapping von Aggregat 7 der VFV132 Probe siehe Laborbuch 6 S.94 und 103

Abbildung B.15.: Verteilung von O in blau, N in grün und Mo in rot mit entsprechenden HAADF-STEM Abbildungen der MoN_x Aggregate. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Tabelle B.6.: Quantitative Auswertung der MoN Elementverteilungsbilder (s. Abbildung B.15).

EDX-Map	Messstelle		Elemente in Atom-%						
	Messpunkt	C	N	O	Si	Cl	Cu	Mo	Fe
Abbildung B.15 (a)	1	74	4	18	0,0	0,0	1	3	-
	2	92	1	3	0,0	0,0	1	2	-
Abbildung B.15 (b)	2	90	0,0	3	0,0	1	2	4	0,0
	3	99	0,0	1	0,0	-	1	-	-
Abbildung B.15 (c)	1	91	3	3	0,0	0,0	1	3	-
	2	97	0,0	2	1	-	1	-	-
Abbildung B.15 (d)	1	87	1	6	1	0,0	1	4	-
	2	88	1	5	2	0,0	1	4	-
	3	92	0,0	4	3	-	-	-	-

B.5.3. Gassorption

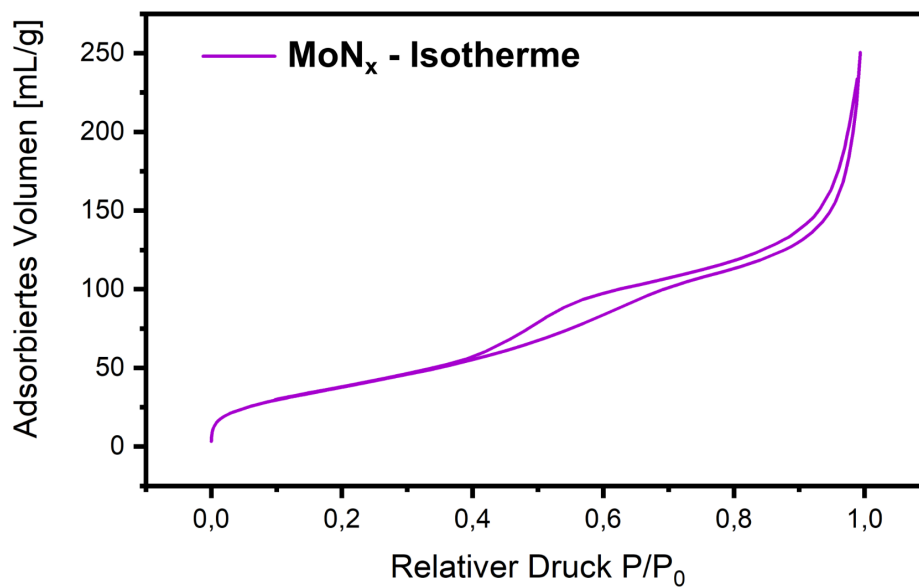


Abbildung B.16.: Isotherme der nanoporösen MoN Aggregate von [70].

B.5.4. Bildsimulation

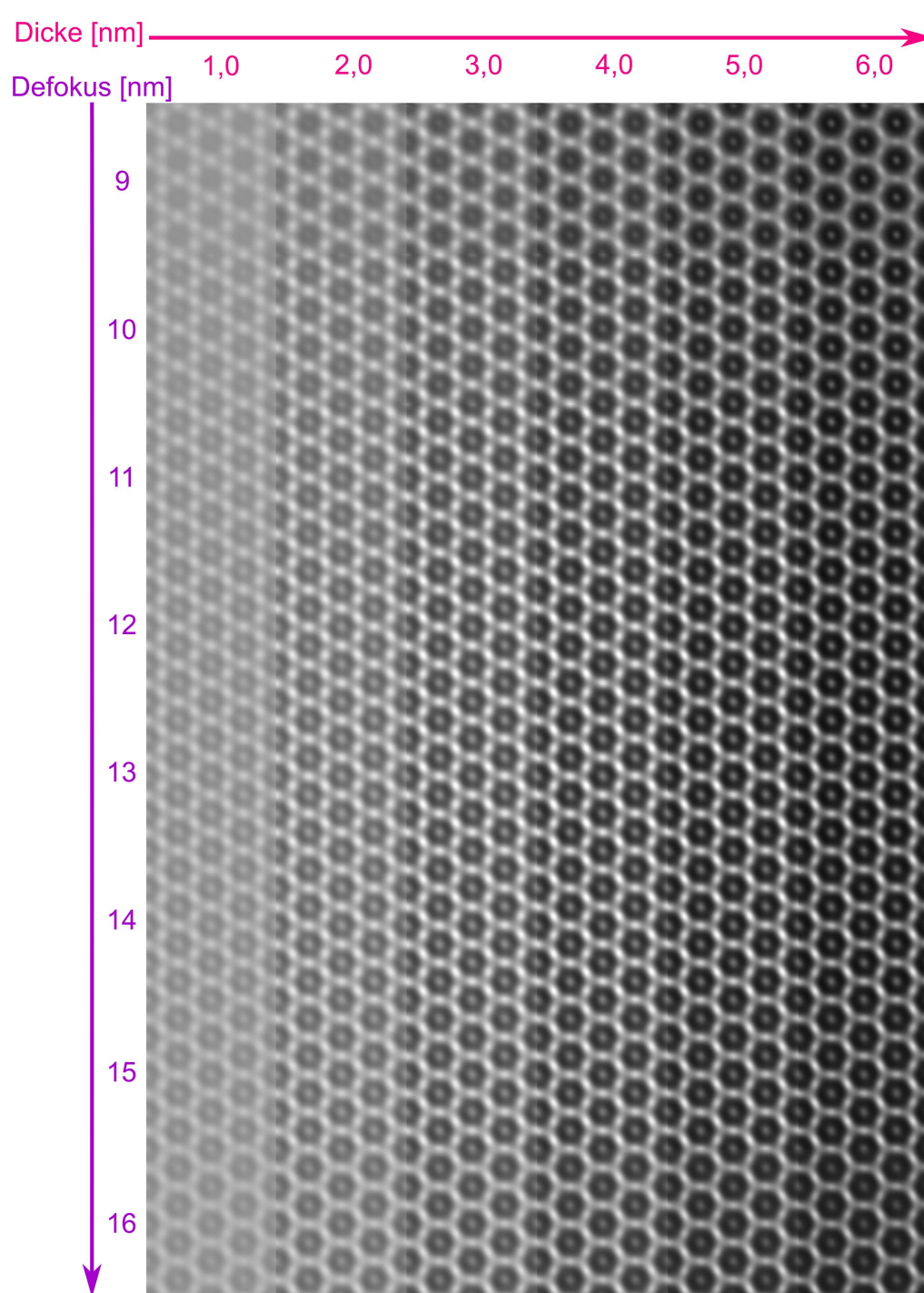


Abbildung B.17.: Defokus-Dicken Tableau simuliert mit kubischen $\gamma_2 - \text{Mo}_3\text{N}_2$ nach Schönberg [340] in [111], C_s : $-0,041$ mm, TM Noise: 30,1 pm, Defokus spread: 4,6 nm und Drift: 0,108 nm/s.

B.6. Nanoporöse Wolframnitrid Aggregate

B.6.1. Chemische Zusammensetzung - EDXS

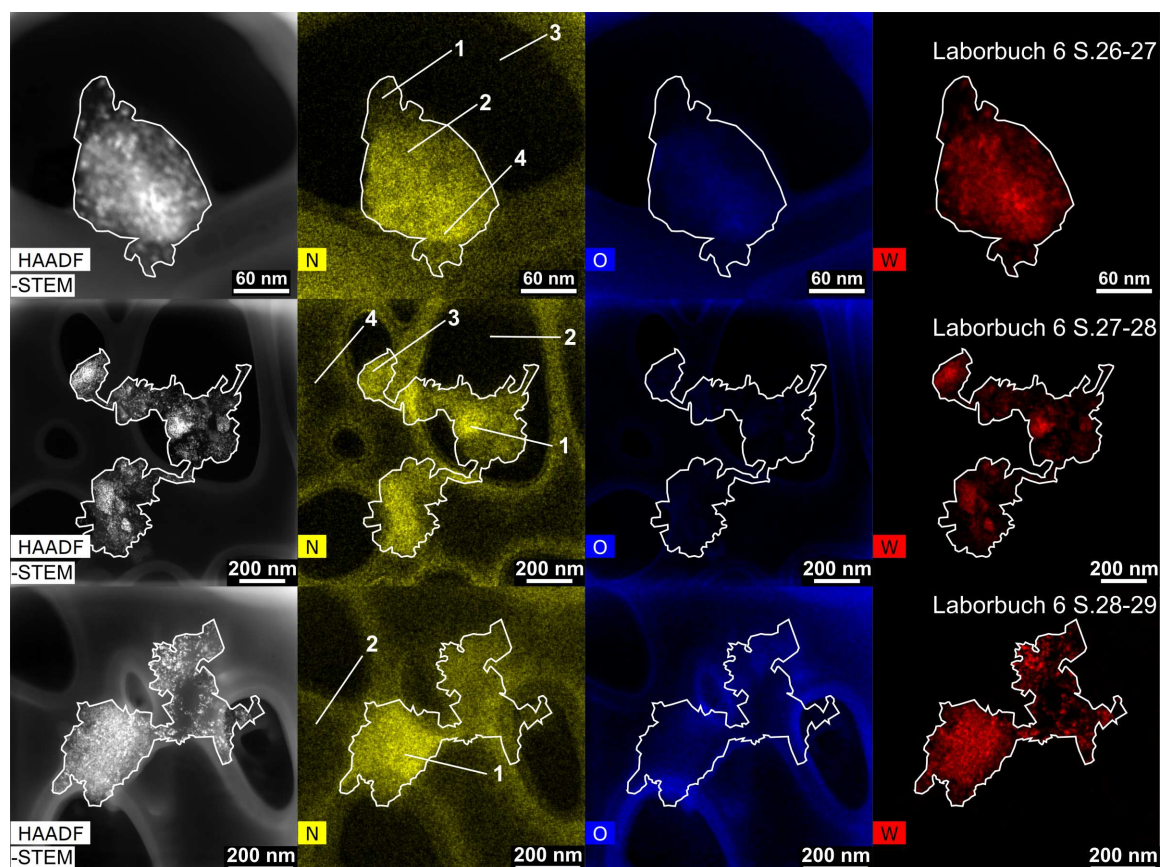


Abbildung B.18.: Verteilung von O in blau, N in grün/gelb W in rot mit entsprechenden HAADF-STEM Abbildungen der nanoporösen WN Aggregate. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Tabelle B.7.: Quantitative Auswertung der WN Elementverteilungsbilder (s. Abbildung B.18).

Messstelle		Elemente in Atom-%							
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	W	Cu	Si	Fe	Cl
Abbildung B.18 (a)	1	63	3	14	2	4	6	-	-
	2	52	4	23	6	4	3	0,0	-
	3	74	-	15	-	3	7	-	-
	4	51	4	24	5	3	3	0,0	0,0
Abbildung B.18 (b)	1	52	7	11	11	8	-	0,0	0,0
	2	80	1	15	-	4	7	-	-
	3	57	5	11	10	7	1	0,0	0,0
	4	88	1	6	-	1	2	-	-
Abbildung B.18 (c)	1	63	5	14	2	2	7	0,0	0,0
	2	80	1	11	-	1	7	-	-

B.6.2. Gassorption

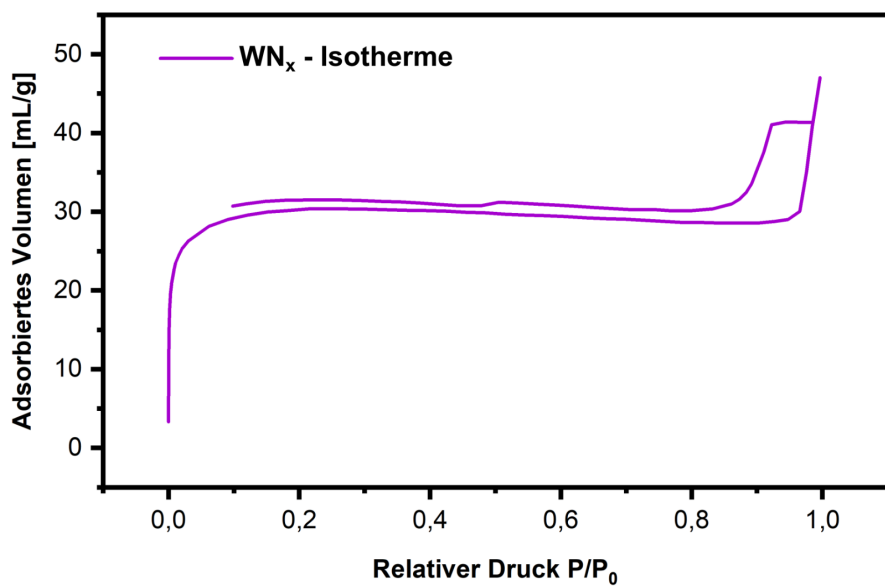
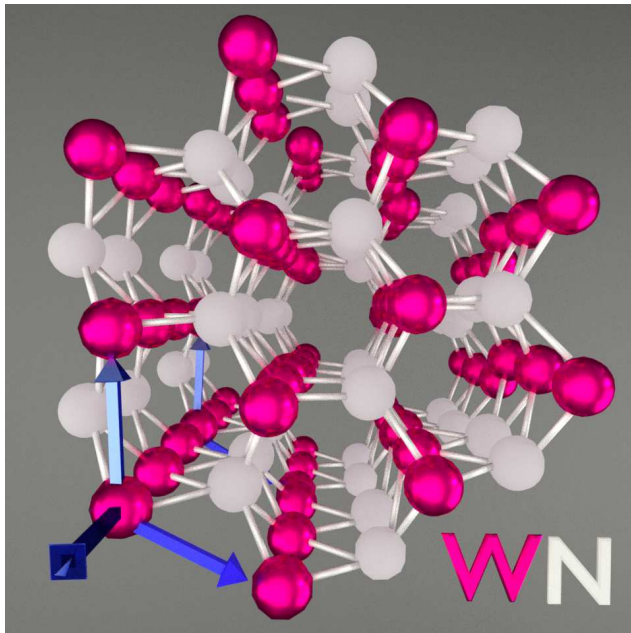


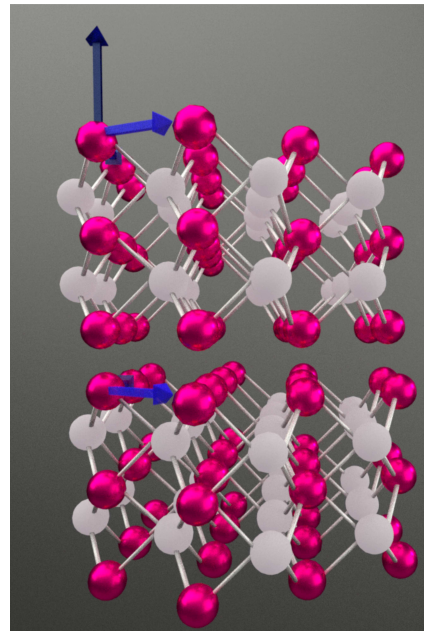
Abbildung B.19.: Isotherme der nanoporösen WN Aggregate von [70].

B.7. Wolframnitrid Nanoschichten

B.7.1. Stapelung der Wolframnitrid Nanoschichten



(a) Fehlrotierte Schichten entlang c-Achse



(b) Fehlrotierte Schichten senkrecht zur c-Achse

Abbildung B.20.: Modell der Kristallstruktur zweier um 5° fehlrotierten Schichten in (a) in Blickrichtung auf die Basalebene entlang der c-Achse und in (b) in seitlicher Perspektive.

B.7.2. Kristallstrukturanalyse

B.7.2.1. Defektstrukturen

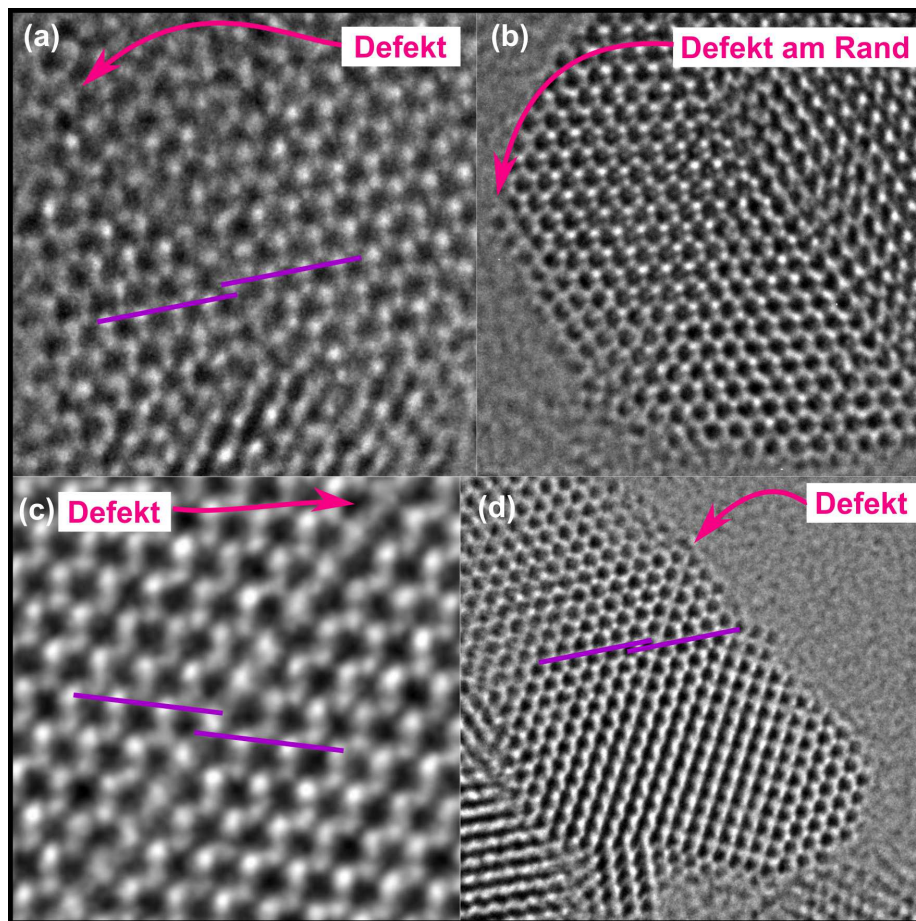


Abbildung B.21.: Weitere HRTEM Abbildungen von Defekten (rosa Pfeile) sichtbar in (001) Orientierung der WN Nanoschichten. In (a), (c) und (d) kann der Defekt als Stapelfehler bedingt durch den Versatz der Netzebenen (violette Linien) identifiziert werden.

B.7.2.2. Amorphe Nanopartikel

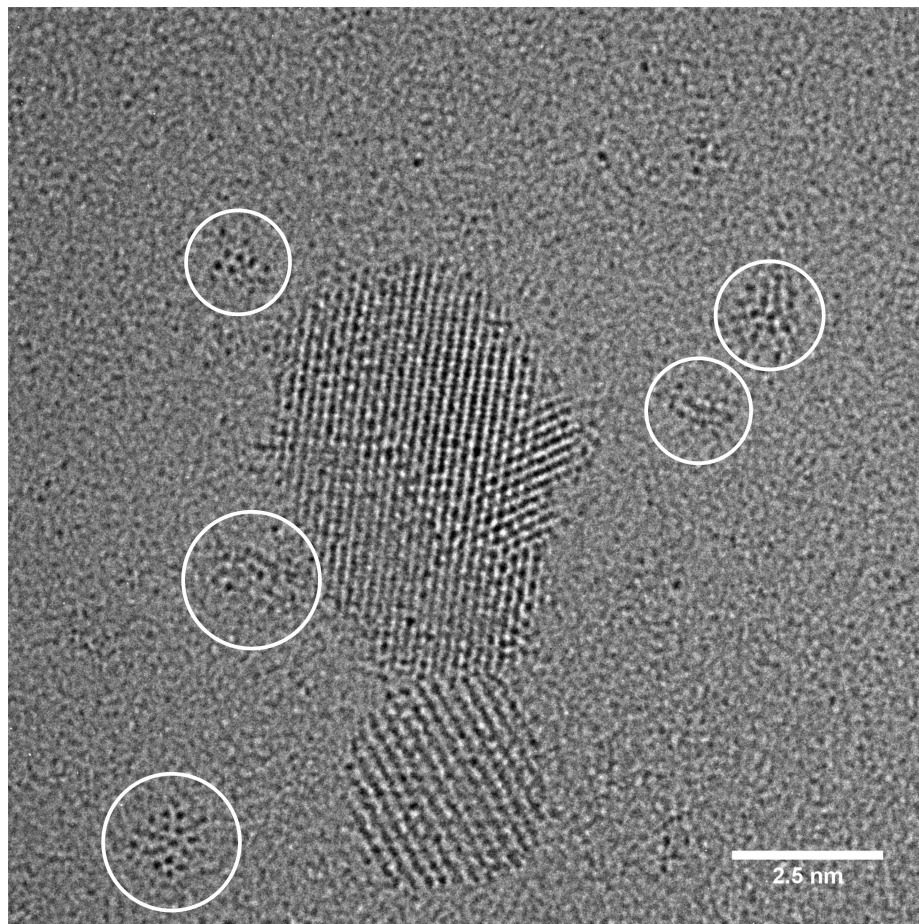


Abbildung B.22.: HRTEM-Abbildung der WN Nanoschicht-Aggregat Probe mit fünf amorphen Nanopartikeln die mit weißen Kreisen hervorgehoben, dargestellt sind.

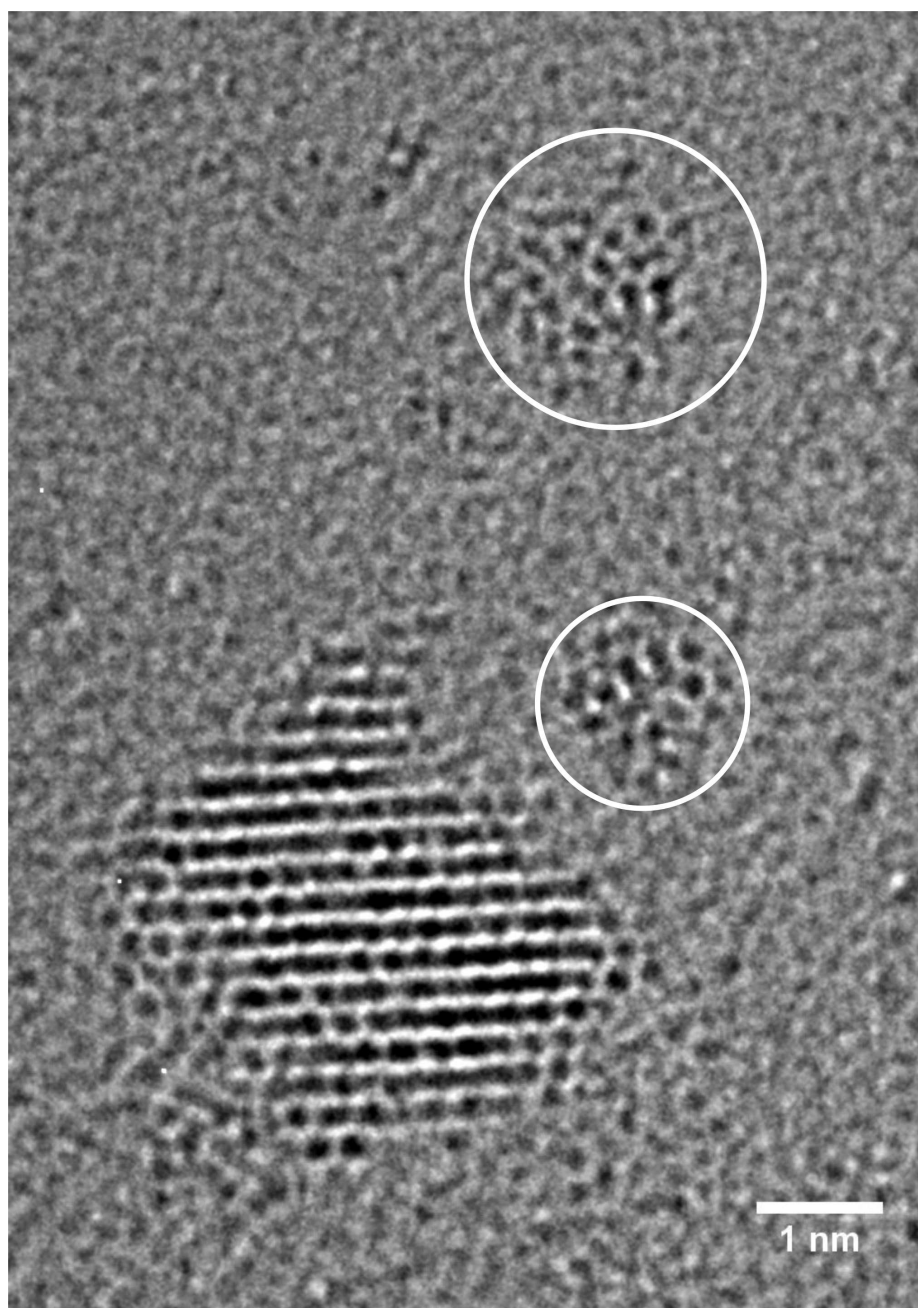
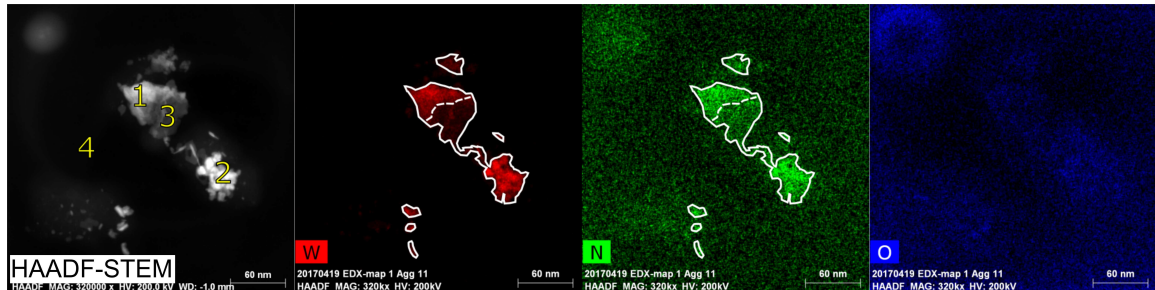
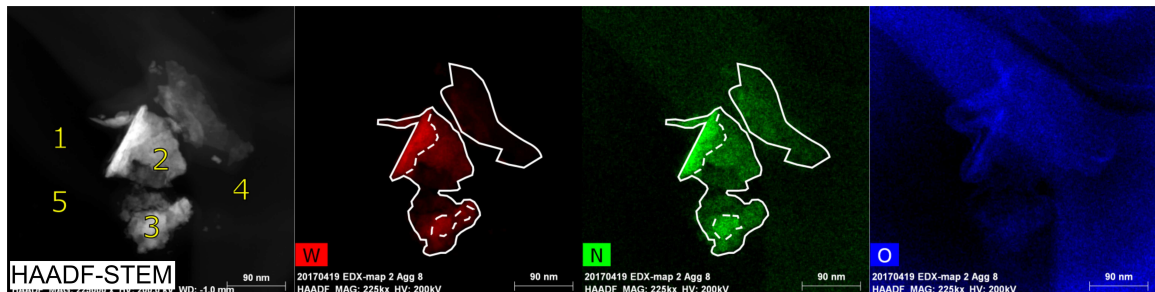


Abbildung B.23.: HRTEM-Abbildung der WN Nanoschicht-Aggregat Probe mit zwei amorphen Nanopartikeln die mit weißen Kreisen hervorgehoben, dargestellt sind.

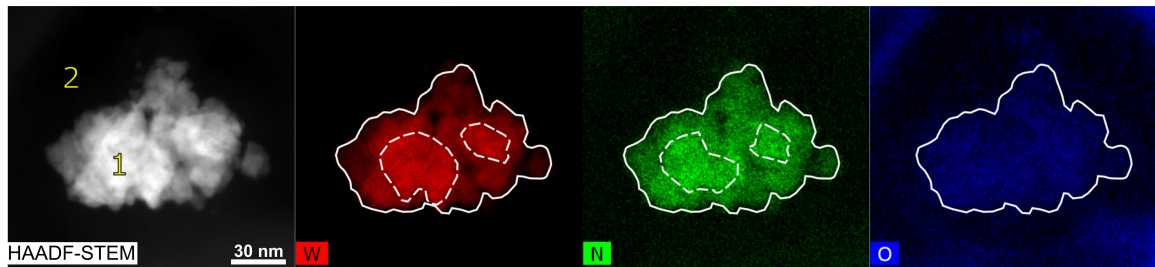
B.7.3. Chemische Zusammensetzung - EDXS



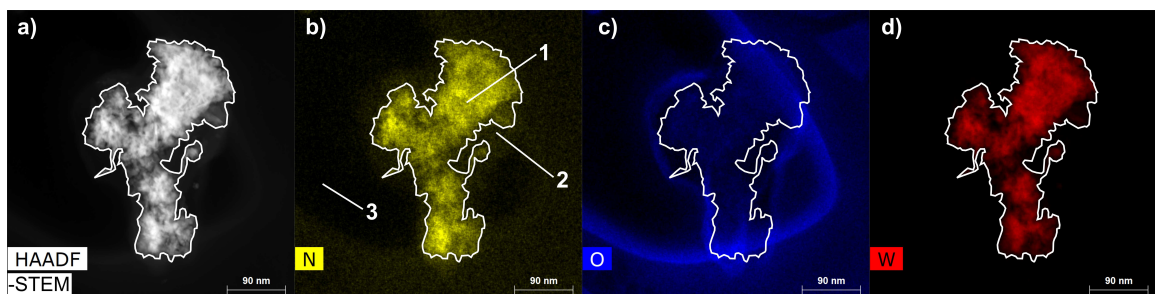
(a) EDX-Mapping von Aggregat 11 der VFV45 Probe siehe Laborbuch 5 S.9-11



(b) EDX-Mapping von Aggregat 8 der VFV45 Probe siehe Laborbuch 5 S.9-11



(c) EDX-Mapping von Aggregat 6 der VFV45 Probe siehe Laborbuch 5 S.9-11



(d) EDX-Mapping der VFV127 Probe

Abbildung B.24.: Verteilung von O in blau, N in grün/gelb W in rot mit entsprechenden HAADF-STEM Abbildungen der WN Aggregate. C, I, Cl und Cu sind nicht gezeigt.

Tabelle B.8.: Quantitative Auswertung der Dünnschicht WN Elementverteilungsbilder (s. Abbildung B.24).

EDX-Map	Messstelle	Elemente in Atom-%							
	Messpunkt	C	N	O	W	Cu	Si	Fe	Cl
Abbildung B.24 (a)	1	93	2	4	1	1	0,0	-	-
	2	91	3	5	1	0,0	-	-	-
	3	93	2	5	0,0	0,0	-	-	-
	4	93	-	4	-	3	-	-	-
Abbildung B.24 (b)	1	70	10	10	6	5	-	0,0	-
	2	83	7	8	1	1	-	-	0,0
	3	67	13	11	5	4	-	0,0	0,0
	4	91	1	8	-	0,0	-	-	-
	5	89	1	9	-	1	1	-	0,0
Abbildung B.24 (c)	1	67	11	16	3	3	-	-	0,0
	2	78	1	16	-	2	3	-	-
Abbildung B.24 (d)	1	66	1	4	16	11	-	0,0	1
	2	79	0,0	11	-	1	9	-	0,0
	3	80	1	12	-	2	-	-	-

B.7.4. Bildsimulation

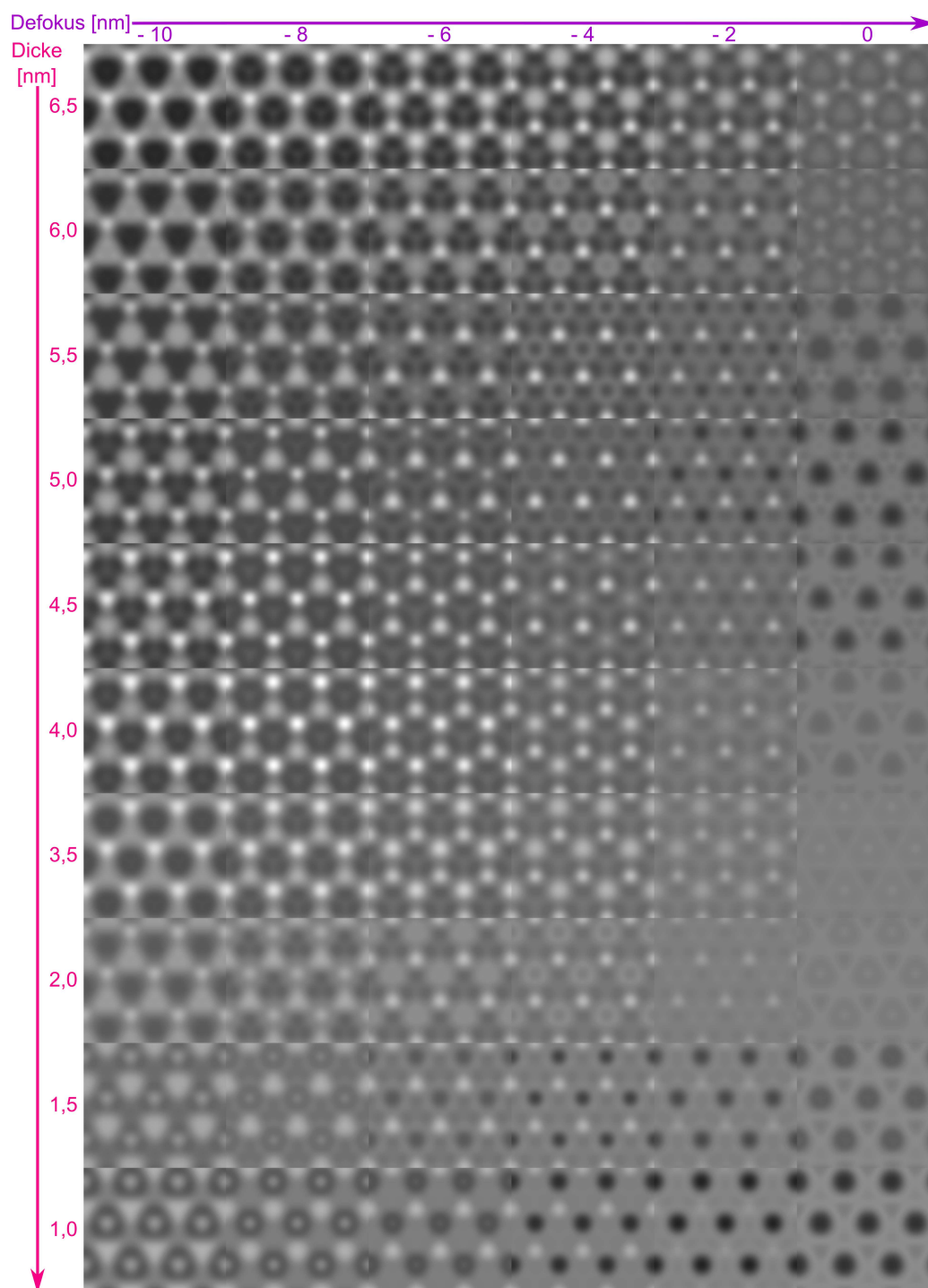


Abbildung B.25.: Defokus-Dicken Tableau simuliert mit hexagonalem WN nach Schönberg [340], C_s : $-0,0014$ mm, TM Noise: 40 pm, Defokusspread: 2,7 nm.

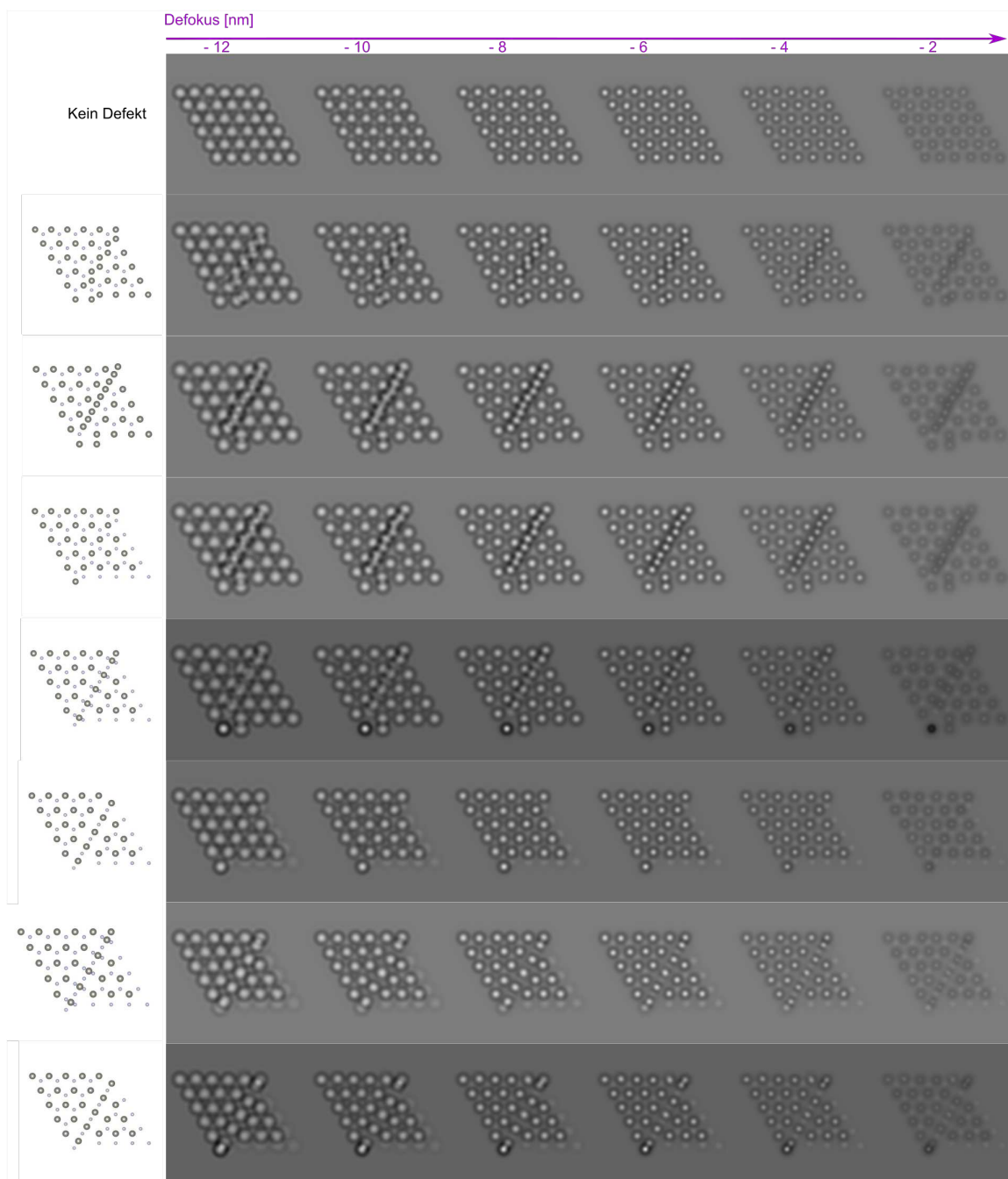


Abbildung B.26.: Defokus Tableau simuliert mit verschiedenen Defektmodellen basierend auf hexagonalem WN nach Schönberg [340], Dicke: 2,72 nm, C_s : -0,14 mm, TM Noise: 40 pm, Defokusspread: 2,7 nm.

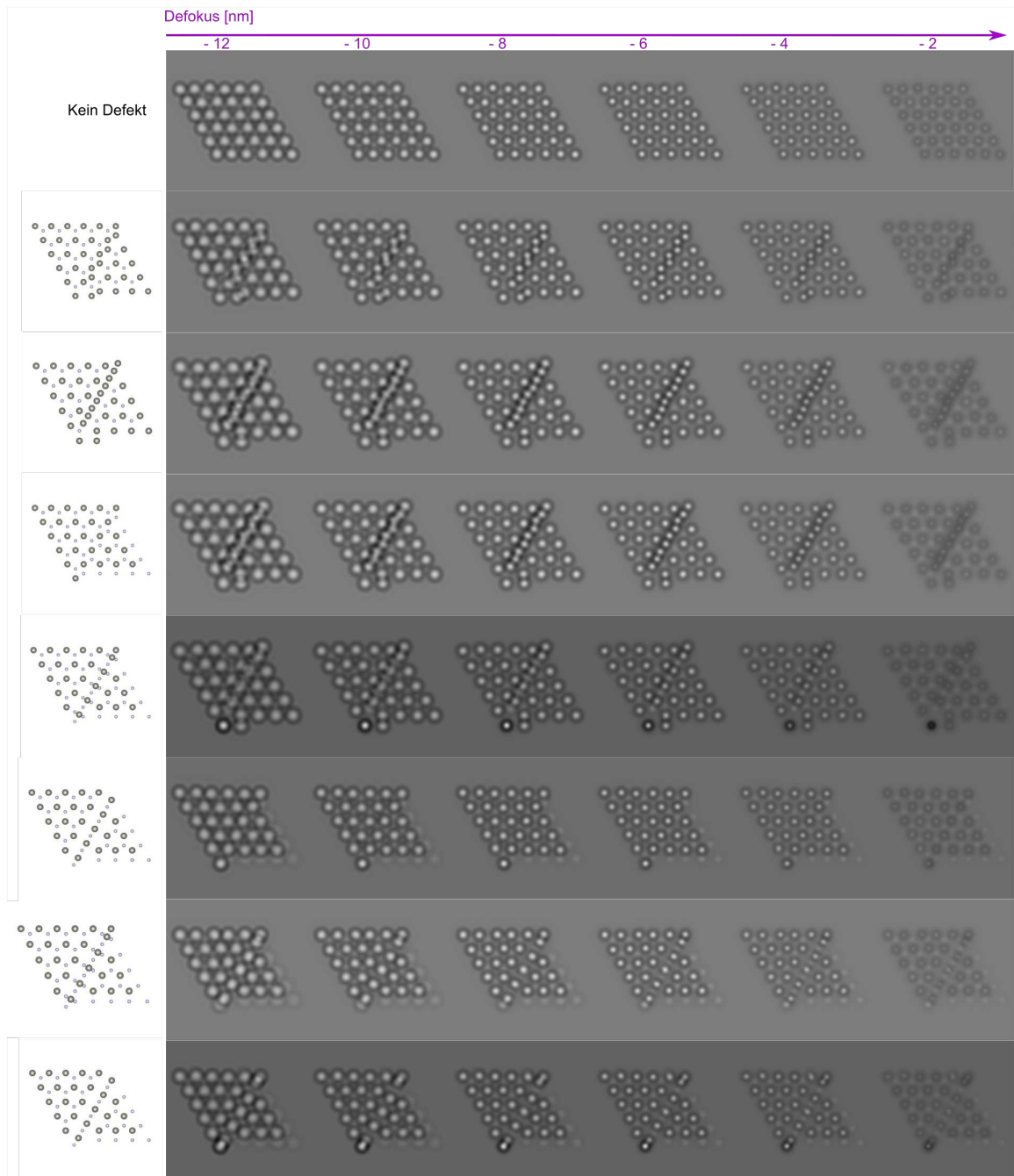


Abbildung B.27.: Defokus Tableau simuliert mit verschiedenen Defektmodellen basierend auf hexagonalem WN nach Schönberg [340], Dicke: 2,72 nm, C_s : -0,14 mm, TM Noise: 40 pm, Defokusspread: 2,7 nm.

B.8. Titannitrid

B.8.1. Chemische Zusammensetzung - EELS

In Abbildung B.28 ist eine O – K Kante im Probenmaterial messbar. Sie ist ebenfalls deutlich im Untergrund zu sehen. Dabei zeigen beide keine ausgeprägte Feinstruktur. Unterschiede der O – K Kanten hinsichtlich ihrer Form zwischen Untergrund (schwarzes Spektrum) und Probenmaterial (rosa Spektrum) ist eventuell bedingt durch die signifikant geringere Dicke des Messbereichs des Untergrunds im Gegensatz zum Probenmaterial, sowie potentielle Überlagerung des O – K Kante mit dem fernen Feinstruktur des Energieverlusts der Ti – $L_{2,3}$ Kante.

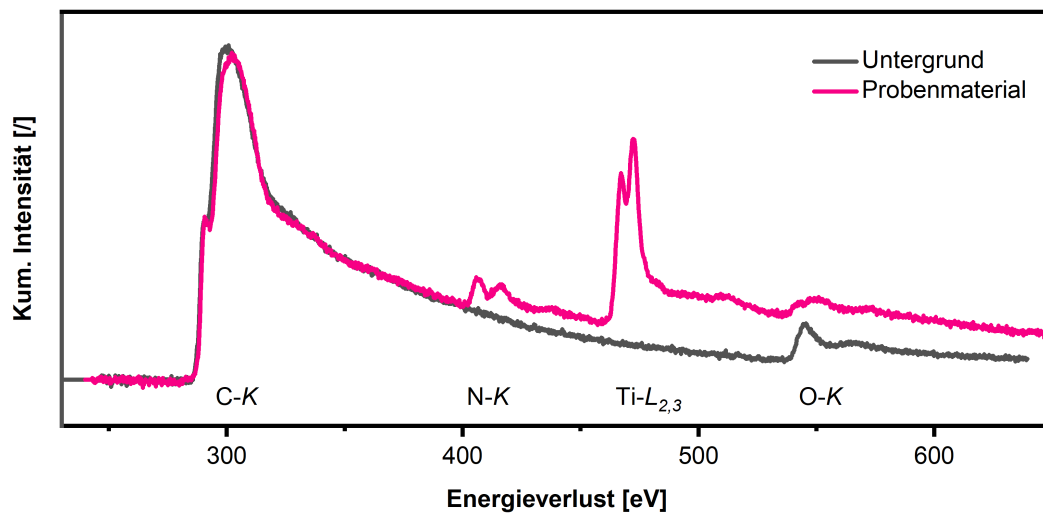


Abbildung B.28.: EELS Spektren des Untergrunds gegenüber des Probenmaterials mit erkennbarer O – K Kante in beiden Messgebieten.

B.8.2. Bildsimulation

Bildsimulationen wurden mit Parametern $C_s = -0,003$ mm, Defokus spread von 3,0 nm und bei -8 nm bis 6 nm Defokus simuliert.

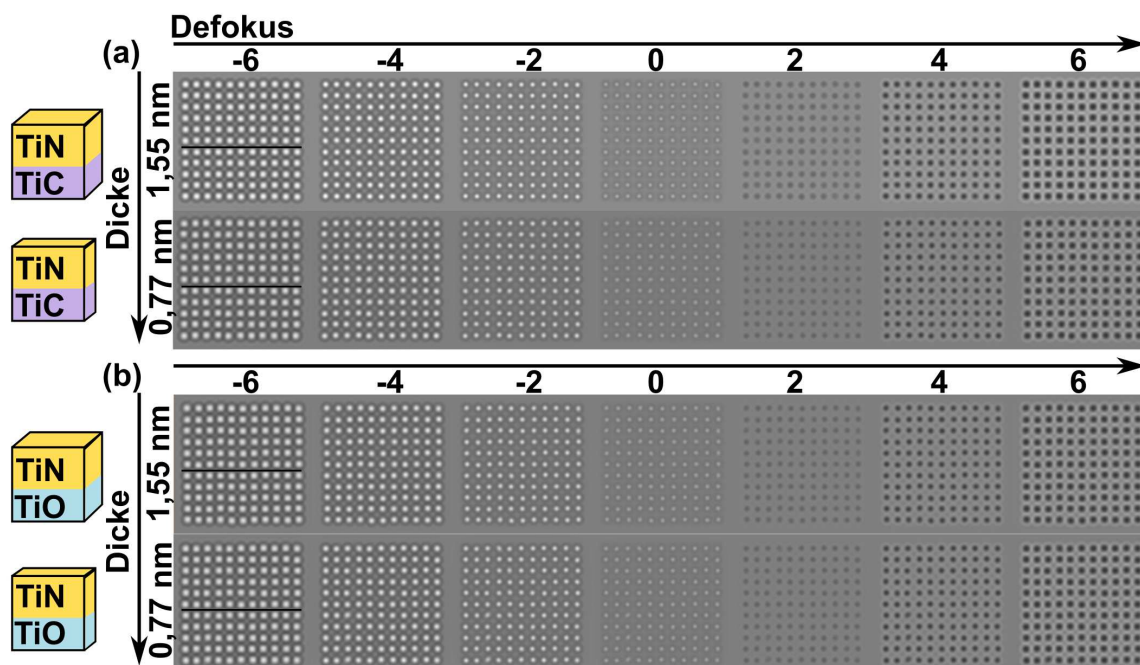


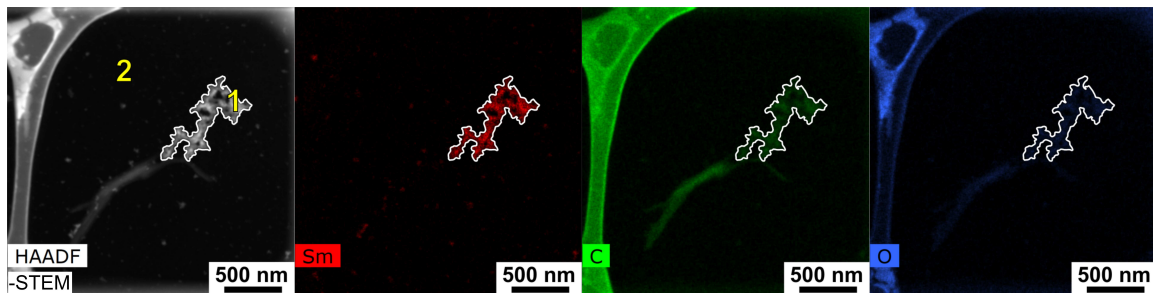
Abbildung B.29.: Simulation von (a) in TiN – TiC und (b) in TiN – TiO bei zwei unterschiedlichen Dicken bei 1,55 nm und 0,77 nm.

B.9. Samarium Nanopartikel

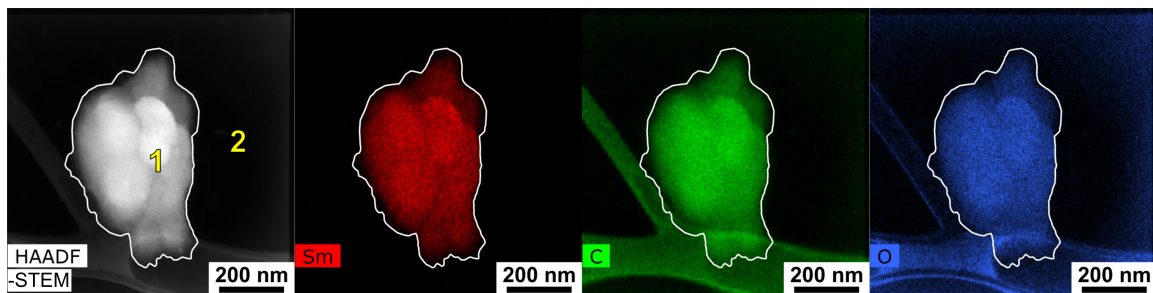
B.9.1. Chemische Zusammensetzung - EDXS

Tabelle B.9.: Quantitative Auswertung der Sm Elementverteilungsbilder (s. Abbildung B.30).

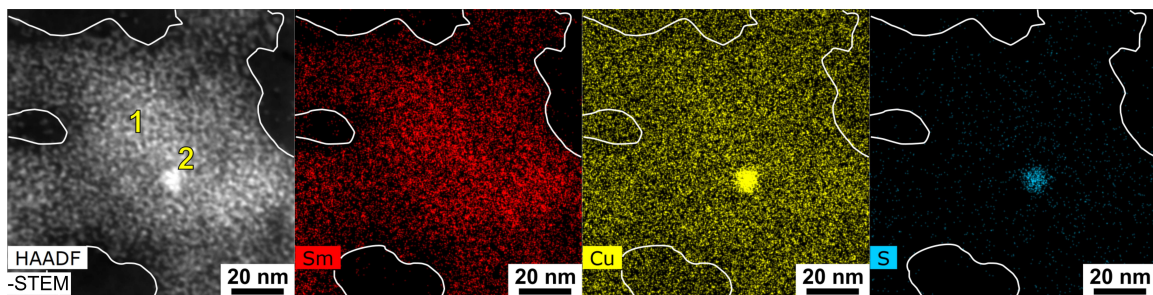
Messstelle		Elemente in Atom-%							
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Sm	Cu	Si	Cl	F
Abbildung B.30 (a)	1	83	2	9	2	2	1	0	0
	2	84	1	9	0	4	2	0	0
Abbildung B.30 (b)	1	87	0	8	3	1	0	0	0
	2	69	1	17	0	3	10	0	0,0
EDX-Map	Messpunkt	C	N	O	Sm	Cu	S	Si	
Abbildung B.30 (c)	1	80	1	9	2	6	2	1	
	2	84	1	8	2	3	0	1	



(a) EDX-Mapping siehe Laborbuch 6 S.90



(b) EDX-Mapping siehe Laborbuch 6 S.90



(c) EDX-Mapping siehe Laborbuch 6 S.90

Abbildung B.30.: Elementverteilungsbilder von Agglomerationen amorpher Sm Partikel mit Sm in rot, C in grün und O in blau für (a-b) und Cu in gelb und S in hellblau für (c) mit den entsprechenden HAADF-STEM Abbildungen der untersuchten Bereiche.