

# Untersuchungen von Halbleiter-Nanokristallen

mit Hilfe von

**Photoelektronenspektroskopie**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
im Fachbereich Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Holger Borchert**

aus Hamburg

Juni 2003

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Horst Weller angefertigt.

1. Gutachter : Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter : Prof. Dr. Klaus Nagorny

Datum der Disputation : 11. Juli 2003

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit strukturellen Untersuchungen von Nanokristallen, die in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Horst Weller hergestellt worden sind. Im Vordergrund steht dabei die Charakterisierung von Oberflächenstrukturen mit Hilfe von Photoelektronen-Spektroskopie unter Einsatz von Synchrotronstrahlung. Die XPS-Experimente sind im Rahmen des SFB 508 in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn PD Dr. Thomas Möller am HASYLAB/DESY durchgeführt worden.

Die interdisziplinäre Natur des Forschungsgebietes der Nanowissenschaften sowie der äußere Rahmen dieser Arbeit bedingen teilweise eine enge Verflechtung mit der Arbeit von Kollegen. Der Schwerpunkt meiner Arbeit liegt in Strukturuntersuchungen von Halbleiter-Nanokristallen, die Herstellung und Vorcharakterisierung der Proben ist weitgehend durch Kollegen erfolgt. Die Motivation Experimente zur Aufklärung von Oberflächenstrukturen durchzuführen ist dabei aus Beobachtungen und Fragestellungen bezüglich der einzelnen nanokristallinen Materialien erwachsen.

Um jenen Fragestellungen gerecht zu werden und die getätigten Experimente und Ergebnisse in ihrem jeweiligen Zusammenhang darzustellen, ist es an vielen Stellen erforderlich, auch die Grundzüge der Synthese, optische Meßdaten oder andere Leistungen von Arbeitskollegen zu präsentieren.

Ebenso haben selbstverständlich die Kollegen aus der Arbeitsgruppe von Herrn PD Dr. Möller bedeutende Anteile an den XPS-Untersuchungen.

Alle Leistungen, welche größtenteils von Kollegen erbracht worden sind, sind in der vorliegenden Arbeit als solche gekennzeichnet. Ich möchte schon an dieser Stelle allen Personen herzlich danken, die durch ihre Kooperationsbereitschaft zu einer erfolgreichen Arbeit beigetragen haben.

Hamburg, im Juni 2003

Holger Borchert

# Inhaltsverzeichnis

---

## Teil A Grundlagen

<b>1. Halbleiter-Nanokristalle</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Einleitung</b>	<b>15</b>
<b>1.2 Das Bändermodell und der Größenquantisierungseffekt</b>	<b>15</b>
<b>1.3 Grundlegende Konzepte zur Synthese von Nanokristallen</b>	<b>16</b>
<b>1.4 Das Wachstum von Halbleiter-Nanokristallen</b>	<b>18</b>
<b>1.5 Anwendungspotentiale</b>	<b>19</b>
<b>2. Untersuchungsmethoden</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Optische Spektroskopie</b>	<b>21</b>
2.1.1 Absorptionsspektroskopie	21
2.1.2 Fluoreszenzspektroskopie	21
<b>2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Transmissions-Elektronenmikroskopie</b>	<b>24</b>
<b>2.4 Photoelektronen-Spektroskopie</b>	<b>24</b>
2.4.1 Prinzip	25
2.4.2 Generelle Charakteristika der Spektren	25
2.4.3 Oberflächenempfindlichkeit	27
2.4.4 Synchrotron - XPS	28
2.4.5 Hochauflösende Spektroskopie	29
2.4.6 Schichtdickenbestimmung	30
2.4.7 Apparative Details	32
2.4.8 Kalibrierung der Energieskala	34
<b>2.5 Hochdruck-Untersuchungen</b>	<b>35</b>

---

## Teil B Ergebnisse

<b>3. Beschichtung von CdSe mit ZnS</b>	<b>39</b>
<b>3.1 Einleitung</b>	<b>39</b>
<b>3.2 Synthese und optische Charakterisierung</b>	<b>39</b>
<b>3.3 Elektronenmikroskopie</b>	<b>41</b>
<b>3.4 Photoelektronen-Spektroskopie</b>	<b>41</b>
3.4.1 Cd 3d-Spektren der CdSe-Nanokristalle	42
3.4.2 Se 3d-Spektren der CdSe-Nanokristalle	43
3.4.3 Das P 2p-Niveau und das N 1s-Niveau der Liganden	45
3.4.4 Hochauflösende Spektren der CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle	46
3.4.5 Charakterisierung der Schalenstruktur	48
3.4.6 Zur Genauigkeit des Verfahrens	52
<b>3.5 Zusammenfassung</b>	<b>55</b>
<b>4. Stark lumineszierende InP-Nanokristalle</b>	<b>57</b>
<b>4.1 Einleitung</b>	<b>57</b>
<b>4.2 Beschichtung mit ZnS</b>	<b>57</b>
4.2.1 Synthese und Elektronenmikroskopie	57
4.2.2 Schichtdickenbestimmung mittels Synchrotron-XPS	58
<b>4.3 Ätzen mit HF</b>	<b>60</b>
4.3.1 Der photochemische Prozeß des Ätzens	60
4.3.2 Photoelektronen-Spektroskopie	60
<b>4.4 Zusammenfassung</b>	<b>62</b>

<b>5. „Quantum Dot Quantum Well“ – Strukturen aus CdS und HgS</b>	<b>63</b>
5.1 <i>Einleitung</i>	63
5.2 <i>Synthese</i>	63
5.3 <i>Elektronenmikroskopie und optische Spektroskopie</i>	64
5.4 <i>Photoelektronen-Spektroskopie</i>	64
5.4.1 Cd 3d <sub>5/2</sub> -Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle	65
5.4.2 S 2p-Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle	66
5.4.3 Hg 4f-Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle	66
5.4.4 Hochauflösende Spektren der CdS/HgS-2323-Nanokristalle	67
5.4.5 Bestimmung der Schichtdicken	68
5.5 <i>Zusammenfassung</i>	70
<b>6. Sb-dotierte SnO<sub>2</sub>-Kolloide</b>	<b>73</b>
6.1 <i>Einleitung</i>	73
6.2 <i>Synthese</i>	73
6.3 <i>Dotierungsprofil</i>	74
6.3.1 Das Prinzip der Untersuchungen	75
6.3.2 Simulationsrechnungen	75
6.3.3 Verlässlichkeit der Simulationsrechnungen	77
6.3.4 Untersuchung weiterer getemperter Proben	78
6.3.5 Dotierungsprofile bei der Hydrothermalsynthese	79
6.4 <i>Zusammenfassung</i>	80
<b>7. CdTe-Nanokristalle : Lumineszenz und Oberflächenstruktur</b>	<b>83</b>
7.1 <i>Einleitung</i>	83
7.2 <i>Optische Charakterisierung und Röntgendiffraktometrie</i>	84
7.3 <i>Hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie</i>	85
7.3.1 Übersichtsspektren	85
7.3.2 Cd 3d-Spektren	85
7.3.3 Te 4d-Spektren	87
7.3.4 Te 3d-Spektren	89
7.3.5 S 2p-Spektren der Liganden	90

7.4	<i>Oberflächenstruktur und Lumineszenzeigenschaften</i>	90
7.5	<i>Zusammenfassung</i>	92
<b>8.</b>	<b>CePO<sub>4</sub>:Tb/LaPO<sub>4</sub>-Kern-Schale-Nanokristalle</b>	<b>93</b>
8.1	<i>Einleitung</i>	93
8.2	<i>Nachweis der Beschichtung</i>	93
8.3	<i>Zusammenfassung</i>	94
<b>9.</b>	<b>ZnO : Nanokugeln und Nanostäbchen</b>	<b>95</b>
9.1	<i>Einleitung</i>	95
9.2	<i>Synthese und optische Spektroskopie</i>	95
9.3	<i>Hochdruckuntersuchungen</i>	96
9.4	<i>Elektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie</i>	97
9.4.1	Sphärische ZnO-Nanokristalle	97
9.4.2	Stäbchenförmige ZnO-Nanokristalle	101
9.5	<i>Zusammenfassung</i>	106
<b>10.</b>	<b>Zusammenfassung und Schlußfolgerung / Summary</b>	<b>107</b>

## Teil C Anhang

<b>11.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>
<b>12.</b>	<b>Danksagung</b>	<b>123</b>
<b>13.</b>	<b>Publikationsliste</b>	<b>125</b>
<b>14.</b>	<b>Sicherheitshinweise</b>	<b>127</b>
14.1	<i>Stoffliste</i>	127
14.2	<i>Gefahrstoffsymbole, R- und S-Sätze</i>	128
<b>15.</b>	<b>Simulationsprogramme</b>	<b>133</b>





## Abkürzungen und häufig verwendete Symbole

Abb.	Abbildung
$d$	von Photoelektronen zu durchdringende Schichtdicke
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HDA	Hexadecylamin
HOMO	highest occupied molecular orbital / höchstes besetztes Molekülorbital
HPL	hohe Photolumineszenz
$I$	Intensität
$I_{norm}$	normierte Intensität
ICSD	Inorganic crystal structure database
IR	infrared / infraroter Spektralbereich
LED	light emitting diode / Leuchtdiode
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital / niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
NIR	near infrared / naher Infrarotbereich
'O'	Oberflächenkomponente
SFB	Sonderforschungsbereich
SPL	schwache Photolumineszenz
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TGA	thioglycolic acid / Thioglycolsäure
TOP	Trioctylphosphan
TOPO	Trioctylphosphanoxid
TPP-2M	von Tanuma, Powell und Penn entwickelte Formel zur Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge <sup>155</sup>
UV	ultravioletter Spektralbereich
'V'	Volumenkomponente
Vis	visible / sichtbarer Spektralbereich
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy / Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie



*Pour quelqu'un  
qui aurait certainement bien aimé  
accomplir une thèse de doctorat  
aussi*

Für jemanden, der sicher auch gern eine Doktorarbeit angefertigt hätte



## **Teil A – Grundlagen**



## 1. Halbleiter-Nanokristalle

### 1.1. Einleitung

Kristalle mit einer Ausdehnung weniger Nanometer bestehen aus nur etwa 1000 Atomen und liegen damit im Grenzbereich zwischen kleinen Molekülverbänden und makroskopischen Festkörpern. In diesem Übergangsbereich ergeben sich physikalische und chemische Eigenschaften, welche von der Kristallitgröße abhängen.<sup>1-4</sup> Eines der eindrucksvollsten Beispiele ist der sogenannte **Größenquantisierungseffekt** :

Die Bandlücke von Halbleiter-Nanokristallen hängt von der Teilchengröße ab. Halbleiter-Nanokristalle absorbieren daher Licht nur bis zu einer von ihrer Ausdehnung abhängigen Wellenlänge.

Bei der Absorption von Licht wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. In der Regel gehen die photogenerierten Ladungsträger durch strahlungslose Prozesse in Energiezustände nahe dem Minimum des Valenzbandes bzw. dem Maximum des Leitungsbandes über. Bei Rekombination von Elektron und Loch aus diesen Zuständen spricht man von der **bandkantennahen Fluoreszenz**. Die Wellenlänge der emittierten Photonen entspricht dann im wesentlichen der Bandlücke der Halbleiter-Nanokristalle. Liegt die Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich, so erscheinen Lösungen von Nanokristallen unterschiedlicher Größe verschiedenfarbig. Abb. 1.1 zeigt Lösungen von stark lumineszierenden InP-Nanokristallen, welche sich lediglich in der Teilchengröße unterscheiden.†

Dieses Beispiel für den Größenquantisierungseffekt demonstriert in eindrucksvoller Weise die Änderung von Materialeigenschaften beim Übergang in den Nanometerbereich.



**Abb. 1.1** – Die Photolumineszenz mit HF geätzter InP-Nanokristalle unterschiedlicher Teilchengröße

### 1.2. Das Bändermodell und der Größenquantisierungseffekt

Der soeben rein phänomenologisch beschriebene Größenquantisierungseffekt soll hier noch etwas genauer betrachtet werden.

Beim Übergang vom makroskopischen Festkörper zu Nanopartikeln mit einer vergleichsweise kleinen Anzahl von Atomen spalten die Energiebänder in diskrete Niveaus auf. Aufgrund der kleinen Ausdehnung von Nanokristallen können die Ladungsträger quantenmechanisch als Teilchen im Potentialkasten betrachtet werden. Ferner begrenzt die Größe der Teilchen den Radius von Mott-Wannier-Exzitonen. Eine der einfachsten quantenmechanischen Behandlungen liefert folgenden Ausdruck für die größenabhängige Änderung der Bandlücke<sup>5,6</sup> :

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8 \cdot e^2}{4\pi \epsilon} \cdot \frac{1}{R}$$

Dabei bezeichnet  $R$  den Radius der Teilchen und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante;  $m_e$  und  $m_h$  sind die effektiven Massen von Elektron und Lochzustand. Das Modell

† Die in Abb. 1.1 gezeigten InP-Nanokristalle sind von Herrn Dr. D. V. Talapin hergestellt worden.

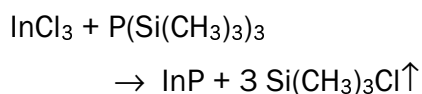
verwendet ferner ein Kastenpotential mit unendlich hohen Wänden und berücksichtigt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch.<sup>5,6</sup>

Darüber hinausgehend sind genauere und aufwendigere Modelle zur Beschreibung der Bandstrukturen von Halbleiter-Nanokristallen entwickelt worden.<sup>7-11</sup>

### 1.3. Grundlegende Konzepte zur Synthese von Nanokristallen

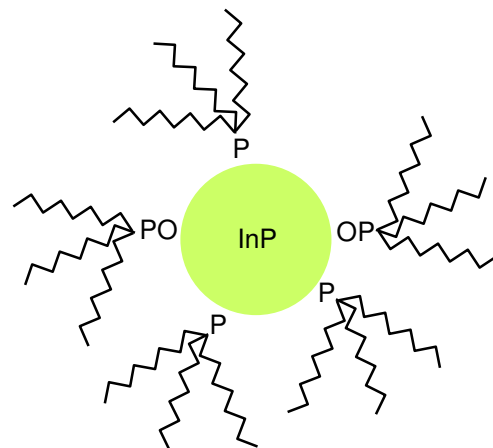
Nanostrukturierte Materialien lassen sich grundsätzlich mit verschiedenen Verfahren herstellen. Physikalische Methoden wie die Lithographie erfordern einen vergleichsweise hohen technischen Aufwand, um immer kleinere Strukturen zu erzeugen. Im Bereich unterhalb von etwa 100 nm stoßen diese sogenannten „top-down“-Verfahren derzeit an ihre Grenzen. Die Alternative stellen „bottom-up“-Verfahren dar, bei welchen komplexe Nanostrukturen auf chemischem Wege aus molekularen Einheiten synthetisiert werden sollen.<sup>12</sup>

Hierbei werden Halbleitermaterialien in Lösung aus geeigneten Ausgangssubstanzen hergestellt. Die Synthese der in Abb. 1.1 gezeigten InP-Nanokristalle basiert beispielsweise auf einer Reaktion von Indiumchlorid mit Tris-trimethylsilylphosphan:



Würde diese Reaktion ohne spezielle Vorkehrungen ablaufen, so würden sich in der Lösung zunächst Kristallisationskeime bilden, diese würden im weiteren Verlauf der Reaktion zusammenwachsen und man erhielte schließlich makroskopisches InP. Zur Herstellung von Nanokristallen ist es grundsätzlich nötig, das Kristallwachstum zu kontrollieren und insbesondere eine Agglomeration aller gebildeten Cluster zu verhindern.

Hierzu werden im allgemeinen **Stabilisatoren** verwendet. Häufig sind dies organische Moleküle. Im Falle obiger Reaktion für die Herstellung von InP werden beispielsweise Trioctylphosphan (TOP) und Trioctylphosphanoxid (TOPO) eingesetzt. TOP und TOPO besitzen Kopfgruppen, welche an die Oberfläche gebildeter Cluster binden können, und langkettige Kohlenwasserstoffreste, welche die Löslichkeit der Kristalle in einem unpolaren Lösungsmittel gewährleisten. Durch die Bedeckung der Nanokristalle mit Liganden wird daher ein Ausfallen der Cluster aus der Lösung und deren Agglomeration zu makroskopischem Material verhindert. Abb. 1.2 zeigt schematisch die Stabilisierung von InP-Nanokristallen in Lösung durch TOP und TOPO.



**Abb. 1.2** – Schematische Darstellung der Stabilisierung von Nanokristallen durch organische Liganden

Die Wahl geeigneter Stabilisatoren sowie deren Konzentrationen sind wichtige Syntheseparameter zur Herstellung von Nanokristallen mit enger Größenverteilung.

Häufig dienen die Liganden aber nicht nur zur Stabilisierung der Nanokristalle in Lösung sondern bewirken gleichzeitig eine **Passivierung** der Oberfläche. An der Oberfläche auftretende freie Bindungswalenzen sowie Defektstellen im Kristallaufbau können zu energetischen Zuständen führen, welche innerhalb der

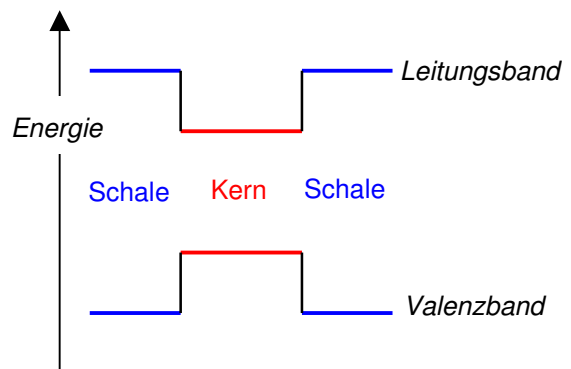


Bandlücke der Halbleiter-Nanokristalle liegen. Solche Zustände fungieren dann als „Fallen“ für photogenerierte Ladungsträger und führen zu strahlungslosen Rekombinationsprozessen.<sup>13</sup> Die Photolumineszenz, wie sie beispielsweise in Abb. 1.1 zu erkennen war, kann dann nahezu vollständig unterdrückt werden. Dies ist für viele Anwendungen unerwünscht. Durch die Bedeckung der Teilchenoberfläche mit Liganden werden freie Bindungsvalezen an der Oberfläche abgesättigt. Die potentiellen Ladungsträgerfallen werden hierdurch passiviert.

Die Möglichkeiten der Passivierung durch Liganden sind jedoch begrenzt. Große Moleküle wie TOP und TOPO beanspruchen relativ viel Raum, so daß gar nicht alle Oberflächenplätze bedeckt werden können. Außerdem sind die Bindungen von Liganden an die Oberfläche mitunter vergleichsweise schwach, wodurch ebenfalls eine vollständige Passivierung verhindert wird.

Eine Alternative stellt die Beschichtung der Oberfläche mit einem anderen Material größerer Bandlücke dar. InP-Nanokristalle können beispielsweise mit ZnS beschichtet werden. Man spricht von **Kern-Schale-Nanokristallen** (*core-shell nanocrystals*). Durch das epitaktische Aufwachsen einer Hülle auf die Nanokristalle werden im Idealfall alle freien Bindungsvalezen an der Oberfläche abgesättigt. Hinzu kommt eine bessere Lokalisierung der Ladungsträger im Inneren der Nanokristalle. Abb. 1.3 zeigt schematisch die Bandstruktur von Kern-Schale-Nanokristallen. Die aufgewachsene Schale stellt einen Potentialwall dar, welcher die Aufenthaltswahrscheinlichkeit photogenerierter Ladungsträger an der Oberfläche der zusammengesetzten Nanokristalle stark reduziert. Derartige Beschichtungsverfahren ermöglichen daher eine sehr effektive Passivierung der Oberfläche von Nanokristallen.

Auf der Basis der hier nur kurz vorgestellten Konzepte sind vielfältige Synthesewege zur Herstellung hochwertiger



**Abb. 1.3** – Schematische Darstellung der Bandstruktur von Kern-Schale-Nanokristallen

II-VI- und III-V-Halbleiter-Nanokristalle entwickelt worden.

Als Beispiele für II-VI-Verbindungen seien hier Herstellungsverfahren für CdS-,<sup>14</sup> CdSe-,<sup>15,16</sup> CdTe-,<sup>17-19</sup> ZnS-<sup>20</sup> oder ZnO-Nanokristalle<sup>21</sup> genannt. Im Bereich der III-V-Halbleiter sind InAs-<sup>22</sup> und InP-Nanokristalle<sup>23-26</sup> zu nennen, welche sich in hoher Qualität herstellen lassen.

Weiter sind diverse Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Nanokristallen entwickelt worden. So wurden beispielsweise CdS/Cd(OH)<sub>2</sub>,<sup>27</sup> CdSe/CdS-,<sup>28,29</sup> CdSe/ZnS-<sup>16,30,31</sup> und InP/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle<sup>32</sup> sowie mit verschiedenen II-VI- und III-V-Halbleitern beschichtete InAs-Nanokristalle<sup>33</sup> erfolgreich hergestellt. Durch mehrfache Beschichtung lassen sich noch komplexere Strukturen erzeugen. Hier sind vor allem schalenförmig aufgebaute Nanokristalle aus CdS und HgS zu nennen.<sup>34-37</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Manipulation von Materialeigenschaften stellen Dotierungsverfahren dar. So können, um hier nur einige Beispiele zu nennen, Sb-dotiertes SnO<sub>2</sub>,<sup>38</sup> Eu-dotiertes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>39</sup> Eu-dotiertes YVO<sub>4</sub>,<sup>40</sup> Eu-dotiertes LaPO<sub>4</sub><sup>41</sup> oder auch Tb-dotiertes CePO<sub>4</sub><sup>41</sup> in nanokristalliner Form hergestellt werden.

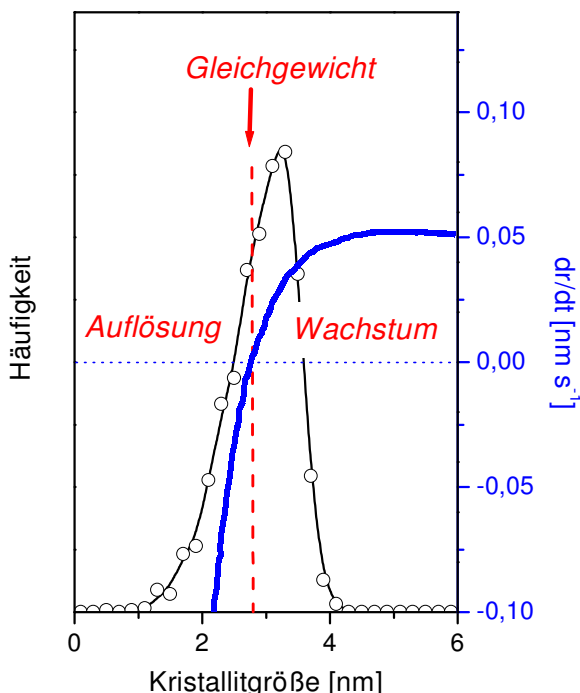
### 1.4. Das Wachstum von Halbleiter-Nanokristallen

Für viele Eigenschaften von Halbleiter-Nanokristallen ist der Wachstumsprozeß von besonderer Bedeutung. Die Wachstumsbedingungen bestimmen nicht nur die Größe der Nanokristalle, sondern haben auch maßgeblichen Einfluß auf die Beschaffenheit der Oberfläche.

Ein grundlegender Mechanismus des Kristallwachstums ist in der Kolloidchemie die **Ostwaldreifung**.<sup>42</sup> Das Wachstum von Nanokristallen in Lösung ist ein dynamischer Prozeß. Einerseits lagert sich nach erfolgter Nukleation ständig neues Ausgangsmaterial an bereits bestehende Kristallite an, andererseits löst sich ständig Material von der Oberfläche der Kristallite ab und geht wieder in Lösung. Aus der Differenz der Wachstums- und Auflösungsrate ergibt sich die **effektive Wachstumsrate**.

Die Gesamtheit der Nanokristalle in einer Lösung weist stets eine gewisse Größenverteilung auf. Da die Wachstums- und Auflösungsrate von der Kristallitgröße abhängen, ergibt sich für die Gesamtheit der Nanokristalle zu jedem Zeitpunkt der Synthese eine bestimmte Verteilung der effektiven Wachstumsraten. Für kleine Kristallite ist die effektive Wachstumsrate negativ, d. h. die Kristallite lösen sich auf. Für große Kristallite ist die effektive Rate positiv. Die größeren Nanokristalle in der Lösung wachsen also auf Kosten kleinerer Kristallite. Zu jedem Zeitpunkt der Synthese existiert eine bestimmte Kristallitgröße, für welche die Wachstums- und Auflösungsrate gleich groß sind, so daß sich eine effektive Wachstumsrate von null ergibt.<sup>43</sup> Diese Zusammenhänge sind in Abb. 1.4 illustriert.

Die Verteilung der Wachstums- und Auflösungsrate hat einen dynamischen Charakter. Insbesondere ändert sich im zeitlichen Verlauf einer Synthese auch die Kristallitgröße, für welche Wachstum und Auflösung im Gleichgewicht stehen. Die komplexe Dynamik des Wachstums von Nanokristallen in Lösung ist von Herrn Dr.

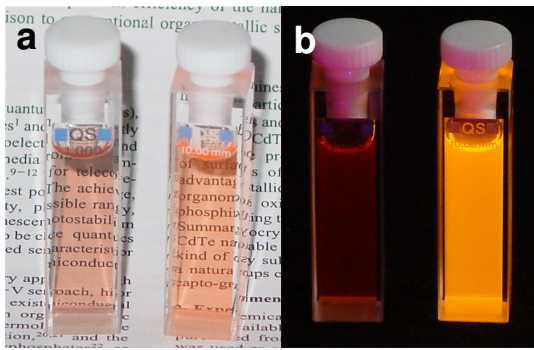


**Abb. 1.4** – Größenverteilung in einer Gesamtheit von Nanokristallen (schwarze Kurve). Die effektive Wachstumsrate (blaue Kurve) ist für kleine Kristallite negativ und für große positiv. Nur für eine bestimmte Kristallitgröße herrscht Gleichgewicht zwischen Wachstum und Auflösung.

Talpin auf der Basis theoretischer Modelle untersucht worden.<sup>44</sup>

Die Dynamik des Kristallwachstums ist von entscheidender Bedeutung für verschiedene Eigenschaften der Nanokristalle. Aus der Gesamtheit der Nanokristalle in einer Lösung lassen sich mit geeigneten Verfahren Fraktionen isolieren, welche nur Nanokristalle einer bestimmten Größe enthalten. Dies wird als **größen-selektive Trennung** bezeichnet. Selbstverständlich weisen auch solche Fraktionen noch eine gewisse Größenverteilung auf, die Standardabweichung kann jedoch auf typischerweise 5% reduziert werden.

Durch derartige Fraktionierung ist es möglich Nanokristalle zu separieren, welche sich in ihren effektiven Wachstumsraten zu Ende der Synthese unterscheiden. Detaillierte Untersuchungen von InAs-, CdSe- und CdTe-Nanokristallen haben



**Abb. 1.5** – Vergleich zweier Lösungen von CdTe-Nanokristallen gleicher Kristallitgröße, welche aber bei unterschiedlichen effektiven Wachstumsraten gebildet worden sind. Für die jeweils rechte Lösung war ein Gleichgewicht zwischen Wachstum und Auflösung realisiert, für die linke Lösung nicht. Aus (a) ist ersichtlich, daß die Konzentrationen der Lösungen vergleichbar sind. (b) zeigt die Lösungen unter UV-Bestrahlung. Es ist ein drastischer Unterschied in der Stärke der Photolumineszenz zu verzeichnen.

ergeben, daß diejenigen Nanokristalle, für welche Wachstum und Auflösung im Gleichgewicht standen, die höchsten Fluoreszenz-Quantenausbeuten und die höchste Photostabilität aufweisen.<sup>44</sup>

Unter Ausnutzung der Dynamik des Prozesses lassen sich ferner Fraktionen von Nanokristallen gleicher Kristallitgröße gewinnen, welche sich aber in der effektiven Wachstumsrate zu Ende der Synthese unterscheiden. Abb. 1.5 zeigt zwei Lösungen derartiger CdTe-Nanokristalle. Unter UV-Bestrahlung ist für die Lösungen bei vergleichbarer Konzentration an Nanokristallen ein drastischer Unterschied in der Stärke der Photolumineszenz zu beobachten.<sup>§</sup>

Dieses Verhalten wird einer unterschiedlichen Beschaffenheit der Oberfläche zugeschrieben. Für Nanokristalle, welche relativ langsam im Gleichgewicht zwischen

Wachstum und Auflösung gebildet worden sind, wird eine vergleichsweise wohlgeordnete Oberfläche erwartet. Nanokristalle, welche unter abweichenden Bedingungen relativ schnell gebildet worden sind, sollten eine rauhere Oberfläche aufweisen. Mit der Beschaffenheit der Oberfläche korrelieren Eigenschaften wie die Photolumineszenz und die Photostabilität.<sup>44</sup>

Das Beispiel zeigt damit die Bedeutung des Wachstumsprozesses auf und stellt klar heraus, wie wichtig die Oberfläche für die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanokristallen ist. Das Studium von Oberflächenstrukturen ist daher von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis nanokristalliner Materialien.

Aus dieser Motivation heraus bildet die Untersuchung der Oberflächenstrukturen von Halbleiter-Nanokristallen den Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation. Methodisch bietet sich die Photoelektronen-Spektroskopie an, deren Stärken in Abschnitt 2.4 noch ausführlich beschrieben werden.

### 1.5. Anwendungspotentiale

Da sich in der Nanochemie verschiedenste physikalische und chemische Eigenschaften der Kolloide beispielsweise durch Variation der Kristallitgröße oder durch Modifikation der Oberfläche gezielt manipulieren lassen, eröffnet sich ein breites Feld an Anwendungsmöglichkeiten.

Ein potentieller Einsatzbereich ist der Elektroniksektor. Mit Hilfe von „bottom-up“-Verfahren wird die Herstellung miniaturisierter elektronischer Bauteile aus selbstorganisierten Überstrukturen von Nanokristallen angestrebt.<sup>12,45,46</sup> Wenngleich sich vieles noch um Zukunftsprojekte handelt, sind doch anfängliche Schritte bereits gelungen.

Beispielsweise haben sogenannte DNA-Templatsynthesen die Herstellung von Silber-Nanodrähten zur Kontaktierung von Elektroden ermöglicht.<sup>47</sup> Dabei wird

<sup>§</sup> Die in Abb. 1.5 gezeigten CdTe-Nanokristalle sind von Herrn Dr. N. Gaponik hergestellt worden.

zunächst ein DNA-Strang an eine Elektrode mit geeigneter Oberflächenbeschichtung angebunden, und anschließend werden Silber-Nanokristalle an dem immobilisierten DNA-Strang abgeschieden. Bei derartigen Templatsynthesen wird die hohe Spezifität biologischer Moleküle ausgenutzt, um zunächst durch Selbstorganisation der Biomoleküle ein Gerüst für die gewünschte Struktur aufzubauen. An diesem Gerüst werden dann in einem zweiten Schritt die Nanokristalle angeordnet.

Auch die Herstellung optoelektronischer Bauteile wie Leuchtdioden (LEDs) eröffnet Anwendungsgebiete für Halbleiter-Nanokristalle.<sup>48-52</sup> Für den Bau von  $\gamma$ -Strahlungsdetektoren, Photodioden und Solarzellen sind insbesondere CdTe-Nanokristalle vielversprechende Materialien.<sup>53</sup>

Im Bereich der Telekommunikation stellen Halbleiter-Nanokristalle attraktive Materialien für Verstärker dar.<sup>54</sup> Insbesondere durch die manipulierbaren Lagen der Fluoreszenzbanden ergeben sich hier Möglichkeiten, das Verstärkerprofil optimal an die für die Telekommunikation relevanten Frequenzbereiche anzupassen.

Als besonders interessant für den Elektroniksektor könnte sich auch nanostrukturiertes Silizium erweisen.<sup>55,56</sup>

Eine weitere Anwendung ist der Einsatz lumineszierender Nanokristalle als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen.<sup>57-60</sup> Durch geeignete Oberflächenmodifikation lassen sich lumineszierende Nanokristalle an biologische Moleküle anbinden. Beispielsweise kann die Oberfläche der Nanopartikel mit biologischen Rezeptorgruppen versehen werden, so daß eine lumineszierende Sonde mit hoher Spezifität für zur Rezeptorgruppe passende Substanzen entsteht.<sup>61</sup>

Ferner ergeben sich Applikationen in der Katalyse chemischer Reaktionen.<sup>62-64</sup> Hier ist häufig das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis nanostrukturierter Materialien von Vorteil. Und darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften des Katalysators zum Beispiel durch

Oberflächenmodifikation an die jeweiligen Bedürfnisse anzupassen.

Als letztes Beispiel seien noch Sb-dotierte SnO<sub>2</sub>-Nanokristalle angeführt, welche einen elektrochromen Effekt zeigen.<sup>65</sup> Durch Aufladung läßt sich eine spontane Änderung der Absorption erreichen. Hieraus ergeben sich bei Kopplung an entsprechende Sensoren potentiell Möglichkeiten Glasscheiben zu entwickeln, welche bei Sonneneinstrahlung automatisch abgetönt werden können.

Die Vielfalt der hier getroffenen Auswahl von Beispielen zeigt, welch hohes Anwendungspotential nanostrukturierte Materialien in den verschiedensten Bereichen moderner Technik besitzen. Insbesondere durch die Möglichkeiten die physikalischen und chemischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen erlangt das Forschungsgebiet der Nanochemie heute ständig wachsende Aufmerksamkeit.

## 2. Untersuchungsmethoden

### 2.1. Optische Spektroskopie

#### 2.1.1. Absorptionsspektroskopie

Die Absorption klarer Lösungen von Nanokristallen kann in Transmission gemessen werden. Licht bekannter spektraler Intensitätsverteilung wird auf die Probe eingestrahlt, und ein geeigneter Detektor registriert die transmittierte Intensität als Funktion der Wellenlänge. Auf diese Weise entsteht ein charakteristisches Spektrum, welches Aufschluß über vorhandene Absorptionsbanden gibt.

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt für die Intensitätsabnahme  $-dI$  bei der Durchstrahlung einer Probe der Dicke  $dx$  und der Konzentration  $c$ :

$$dI = -\varepsilon_n(\lambda) \cdot c \cdot I \cdot dx$$

Die stoffspezifische, von der Wellenlänge abhängige Größe  $\varepsilon_n(\lambda)$  ist der *molare natürliche Extinktionskoeffizient*.<sup>66</sup> Nach Integration ergibt sich für eine Probe der Dicke  $d$ :

$$\ln\left(\frac{I_0}{I(d)}\right) = \varepsilon_n(\lambda) \cdot c \cdot d = A_n(\lambda)$$

Die Größe  $A_n(\lambda)$  heißt *natürliche Extinktion*. Unter Verwendung des dekadischen Logarithmus sind entsprechend der *molare dekadische Extinktionskoeffizient*  $\varepsilon(\lambda)$  und die *dekadische Extinktion*  $A(\lambda)$  definiert<sup>66</sup>:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I(d)}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d = A(\lambda)$$

Zur Messung der Absorptionsspektren sind ein Cary 50 und ein Cary 500 UV-Vis-NIR-Spektrophotometer der Firma Varian benutzt worden. Meßgröße ist stets die dekadische Extinktion  $A(\lambda)$ .

#### 2.1.2. Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren sind mit einem FluroMax-2 der Firma Instruments S.A. gemessen worden. Zur Bestimmung von Fluoreszenz-Quantenausbeuten ist ein Standard bekannter Quantenausbeute (Rhodamin 6G) als Referenz herangezogen worden.

### 2.2. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

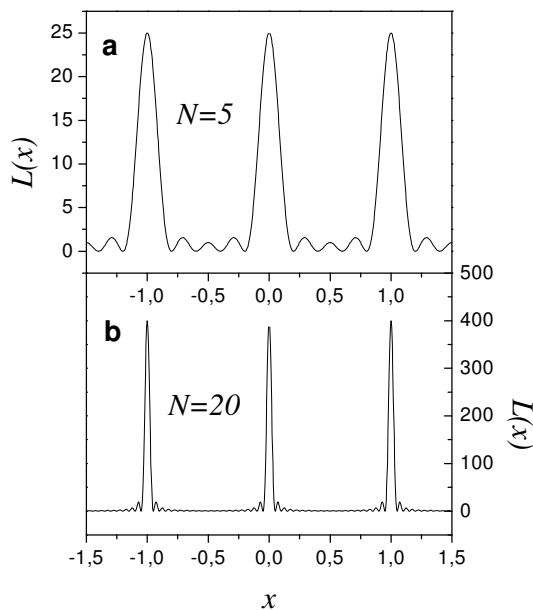
Durch Eintrocknen lassen sich Pulver nanokristalliner Substanzen für die Röntgen-diffraktometrie herstellen. An Geräten sind ein Philips Xpert und ein Bruker AXS D8 Advance verwendet worden.

Neben der allgemeinen Analyse der Kristallstruktur erlaubt die Röntgen-Pulverdiffraktometrie insbesondere eine Abschätzung der Kristallitgröße.

Das Linienprofil der Reflexe wird in der Röntgenbeugung unter anderem durch den **Formfaktor des Kristalls** bestimmt. Hier gehen die **Laue-Funktionen** ein<sup>67</sup>:

$$L(x) = \frac{\sin^2(N\pi x)}{\sin^2(\pi x)}$$

Dabei ist  $x$  das Skalarprodukt aus dem Beugungsvektor und einem der Basisvektoren des Kristalls.  $N$  bezeichnet die Anzahl der Elementarzellen im Kristall in Richtung des betreffenden Basisvektors.



**Abb. 2.1** – Darstellung der Lauefunktion für  $N=5$  (a) bzw.  $N=20$  (b)

Abb. 2.1 zeigt den Verlauf der Lauefunktion für  $N = 5$  und für  $N = 20$ . Es ist deutlich zu erkennen, daß die Intensitätsverteilung bei größerem  $N$ , also bei weiter ausgedehnten Kristallen, in schmäleren Reflexen konzentriert ist. Die Reflexbreite hängt also mit der Ausdehnung der Kristallite zusammen.

Der Zusammenhang wird von der **Scherrer-Formel** wiedergegeben<sup>67</sup> :

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{d \cdot \cos \theta}$$

Dabei ist  $\theta$  der Beugungswinkel des betreffenden Reflexes und  $B(2\theta)$  die Breite des Reflexes bei Darstellung gegen  $2\theta$ .  $\lambda$  bezeichnet die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $d$  die Kristallitausdehnung.

Die Konstante  $K$  hängt von der Definition der Reflexbreite und der Kristallitausdehnung ab. Bei  $K = 1$  ist für  $B(2\theta)$  die volle Breite bei halber Höhe des Reflexes (FWHM) einzusetzen, und  $d$  entspricht einer mittleren Ausdehnung der Kristallite in der zu dem betreffenden Reflex gehörigen Raumrichtung.<sup>67</sup>

Die Scherrer-Formel ist geeignet, um aus den Reflexbreiten die Teilchengröße nanokristalliner Proben abzuschätzen.

Eine weitergehende Möglichkeit zur Auswertung von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen stellt die Durchführung einer **Rietveld-Verfeinerung** dar.<sup>68-70</sup>

Dabei wird das gesamte Diffraktogramm simuliert und durch Variation verschiedener Parameter an die experimentellen Daten angepaßt.

In der Kristallographie dient die Rietveld-Methode beispielsweise der genauen Bestimmung der Gitterparameter, der Koordinaten einzelner Atome in der Elementarzelle oder auch der Temperaturfaktoren, etc.

Nanokristalline Proben weisen grundsätzlich stark verbreiterte Reflexe auf. Derart detaillierte Informationen wie für makroskopische Proben lassen sich aus den Diffraktogrammen nicht extrahieren.

Jedoch können zur Analyse nanokristalliner Proben Parameter wie die Gitterkonstanten, Atompositionen und Temperaturfaktoren aus Festkörperuntersuchungen übernommen werden. Die Verbreiterung der Reflexe wird dann im wesentlichen zwei Effekten zugeschrieben. Zum einen trägt wie bereits ausgeführt die begrenzte Kristallitgröße zu einer Verbreiterung bei. Das zugehörige Linienprofil sollte lorentzförmig sein. Zum anderen tragen Verspannungen des Gitters zu einer gaußförmigen Verbreiterung bei. Aus der Faltung des Lorentz- und des Gaußprofils ergibt sich insgesamt ein **Voigtprofil**.

Die Diffraktogramme können also mit voigtförmigem Linienprofil simuliert werden. Aus dem Gauß- und Lorentzanteil lassen sich dann Informationen über Gitterverspannungen und die Kristallitausdehnung extrahieren.<sup>71</sup>

Viele Halbleiter-Nanokristalle können näherungsweise als sphärisch betrachtet werden. Jedoch gibt es auch stark elongierte Formen, beispielsweise stäbchenförmige ZnO-Nanokristalle.<sup>21</sup> Die Simulation von Diffraktogrammen elongierter

Kristallite erfordert dann die Verwendung anisotroper Modelle für die Kristallausdehnung. Ein geeignetes Modell ist hier das **Popa-Modell**.<sup>72</sup>

Die Kristallitform wird dabei mit Hilfe von Kugelfunktionen modelliert. Zumindest für Strukturen, welche in Richtung der z-Achse des Koordinatensystems elongiert sind, in welchem die Kugelfunktionen definiert sind, läßt sich die elongierte Form durch Einführung nur weniger Parameter simulieren.

Das Modell ist im Rahmen dieser Arbeit auf ZnO-Nanostäbchen angewendet worden und wird an entsprechender Stelle noch etwas detaillierter ausgeführt.

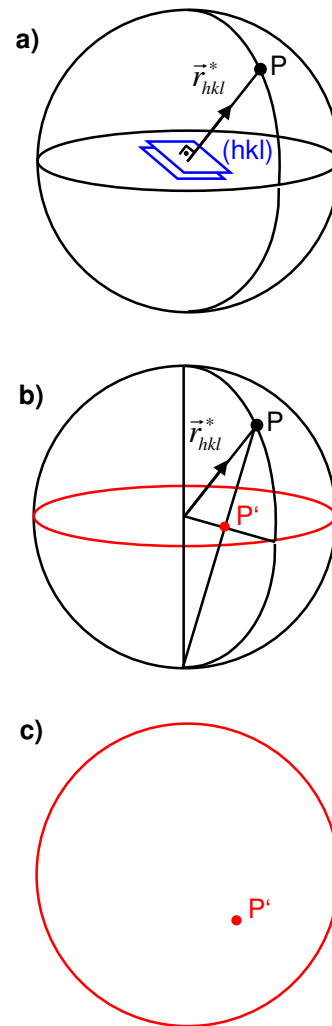
In engem Zusammenhang mit der Simulation anisotroper Kristallausdehnung steht die Behandlung von **Textur-Effekten**, also Vorzugsrichtungen für die Orientierung der Kristallite auf dem Probenträger. So werden elongierte Kristallite vorzugsweise auf dem Probenträger *liegen*.

Textur-Effekte lassen sich ebenfalls mit Hilfe von Kugelfunktionen modellieren.<sup>73</sup> Dabei wird eine Reihenentwicklung der räumlichen Häufigkeitsverteilung der Pole der zu betrachtenden Netzebenen vorgenommen.

Zum Verständnis ist die Erläuterung von **Polfiguren** und der stereographischen Projektion erforderlich.<sup>67,74</sup>

Man stelle sich die Flächennormalenvektoren der Netzebenenscharen eines Kristalls in der Weise parallel verschoben vor, daß sie alle vom Zentrum einer Kugel ausgehen. Verlängert man die Vektoren, so durchstoßen sie die Oberfläche der Kugel. Der Punkt, an welchem der Flächennormalenvektor einer Netzebenenschar die Kugeloberfläche durchstößt ist der **Pol** der betreffenden Netzebenenschar. Abb. 2.2a illustriert diesen Zusammenhang.

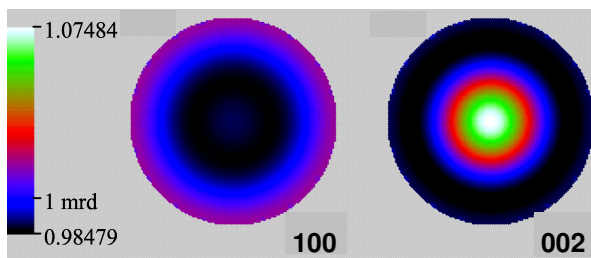
Die stereographische Projektion bildet nun die Pole auf eine äquatoriale Ebene ab, in welcher sich die sogenannten Polfiguren ergeben. Dies ist in Abb. 2.2b und c illustriert.



**Abb. 2.2** – Zur Erläuterung von Polfiguren. Der Punkt  $P$  ist der Pol der  $(hkl)$ -Ebenen (a). Die stereographische Projektion bildet den Pol  $P$  auf  $P'$  in der Äquatorialebene ab (b). In der Äquatorialebene ergibt sich schließlich die Polfigur (c).

Dabei ergeben sich verschiedene Darstellungsmöglichkeiten. Entweder können die Pole vieler verschiedener  $(hkl)$ -Ebenen eines Kristalls abgebildet werden, oder es werden für sämtliche Kristalle des Pulvers die Pole einer  $(hkl)$ -Ebene abgebildet.

Zur Repräsentation von Vorzugsorientierungen eignet sich die zweite Art der Darstellung. Die Äquatorialebene wird parallel zum Probenträger gewählt. Für eine auszuwählende Netzebenenschar werden dann die entsprechenden Pole der einzelnen Kristallite abgebildet, so daß in



**Abb. 2.3** – Polfiguren der (100)- und (002)-Ebenen für ein Pulverdiffraktogramm einer Substanz mit hexagonaler Kristallstruktur. Die hellen Bereiche entsprechen einer hohen Häufigkeit, die schwarzen Bereiche einer niedrigen Häufigkeit der Verteilung.

der Äquatorialebene eine Häufigkeitsverteilung entsteht, welche farblich dargestellt werden kann.

Abb. 2.3 zeigt hierzu ein Beispiel. Dargestellt sind Polfiguren der (100)- und der (002)-Ebenen für ein Pulverdiffraktogramm einer Substanz mit hexagonaler Kristallstruktur. In den hellen Bereichen erlangt die Häufigkeitsverteilung ihr Maximum. In dem gezeigten Beispiel liegt also eine Vorzugsorientierung vor, bei welcher die (002)-Ebenen vorzugsweise parallel zum Probenträger ausgerichtet sind. Denn dann durchstoßen die Flächennormalenvektoren der (002)-Ebenen vieler Kristallite des Pulvers die Kugeloberfläche nahe dem Punkt, welcher in der Projektion das Zentrum der Polfiguren bildet.

Die Flächennormalenvektoren der (100)-Ebenen stehen im hexagonalen Kristallsystem senkrecht zu denen der (002)-Ebenen und liegen daher bevorzugt in der Äquatorialebene. Daher ist in der entsprechenden Polfigur das Maximum der Häufigkeitsverteilung auf dem Umkreis der Figur zu beobachten.

Derartige Polfiguren werden zur Untersuchung der bereits erwähnten ZnO-Nanostäbchen von Nöten sein.

Rietveld-Analysen unter Verwendung des Popa-Modells für die anisotrope Kristallitausdehnung sowie des behandelten Texturmodells sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit dem Programm MAUD durchgeführt worden.<sup>75</sup>

### 2.3. Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie<sup>76</sup> erlaubt eine direkte Abbildung kristalliner Strukturen mit atomarer Auflösung und stellt somit eine unentbehrliche Untersuchungsmethode in den Nanowissenschaften dar.

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten TEM-Aufnahmen sind mit einem Elektronenmikroskop der Firma Philips (Modell CM 300 UT) aufgenommen worden. Eine LaB<sub>6</sub>-Kathode sowie eine Beschleunigungsspannung von 300 kV dienen zur Erzeugung des Elektronenstrahls. Die Proben werden auf mit amorphem Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze aufgebracht.

Hochauflösende Bilder werden durch ein Phasenkontrastverfahren erhalten. Aufgrund der Energieerhaltung erfahren die Elektronen beim Durchdringen der Probe im Kristallfeld eine Modulation ihrer kinetischen Energie. Wegen der de Broglie Beziehung führt dies im Wellenbild zu einer Phasenverschiebung. Aus der Interferenz gestreuter und ungestreuter Elektronenwellen ergibt sich dann das Bild, welches von einer CCD-Kamera (Gatan 694) aufgenommen wird. Das verwendete Mikroskop erreicht eine Punktauflösung von 0,17 nm.

Zusätzlich ist das Gerät mit einem EDX-Detektor der Firma EDAX ausgestattet. Die EDX-Analyse (**energy dispersive X-ray analysis**) ermöglicht eine grobe Bestimmung der Zusammensetzung der Probe.

Für die Auswertung hochauflösender elektronenmikroskopischer Bilder spielen mitunter Simulationsverfahren eine wichtige Rolle.<sup>76</sup>

### 2.4. Photoelektronen-Spektroskopie

Wie bereits dargelegt wird eine Vielzahl der physikalischen und chemischen Eigenschaften nanokristalliner Materialien durch die Beschaffenheit der Oberfläche bestimmt. Daher ist das Studium der Oberflächenstruktur von Nanokristallen von



besonderer Wichtigkeit. Eine fundamentale Untersuchungsmethode stellt hierzu die Photoelektronen-Spektroskopie dar.<sup>77,78</sup>

### 2.4.1. Prinzip

Trifft Röntgenstrahlung auf eine Probe, so können bei ausreichender Energie der Photonen Innerschalen-Elektronen aus den Atomen der Probe herausgeschlagen werden. Die **Photoelektronen** erhalten dabei eine kinetische Energie, welche bis auf die Austrittsarbeit der Differenz aus der Energie der Photonen und der Bindungsenergie des betreffenden Niveaus entspricht. Ein geeigneter Detektor registriert die Zählrate der Photoelektronen als Funktion der kinetischen Energie. Photoelektronen, die aus dem gleichen Innerschalenniveau stammen, erreichen den Detektor, wenn sie auf dem Weg dorthin keinen Streuprozessen unterliegen, alle mit der gleichen Energie und tragen dann zu einem scharfen Peak bei. Elektronen, die bei Streuprozessen Energie verlieren, führen zu einem Untergrund auf

Seiten niedrigerer kinetischer Energie der Peaks. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 2.4 anhand des Spektrums eines Goldträgers veranschaulicht.

Die Bindungsenergie der Elektronen in den Innerschalen-Niveaus ist nun nicht nur charakteristisch für jedes Element, sondern hängt zusätzlich von der chemischen Umgebung ab, in welcher sich die Atome befinden. Man spricht von der **chemischen Verschiebung**,<sup>79-81</sup> welche bis zu einige eV betragen kann. Bei hinreichender Auflösung lassen sich im Spektrum eines Niveaus häufig verschiedene Komponenten erkennen, welche dann Atomen in unterschiedlicher Umgebung zugeordnet werden können. Dies ist das grundlegende Prinzip der hochauflösenden Photoelektronen-Spektroskopie.

### 2.4.2. Generelle Charakteristika der Spektren

Abb. 2.5 zeigt ein detaillierteres Spektrum des Au 4f-Niveaus, aufgenommen von einem Probenträger, und läßt

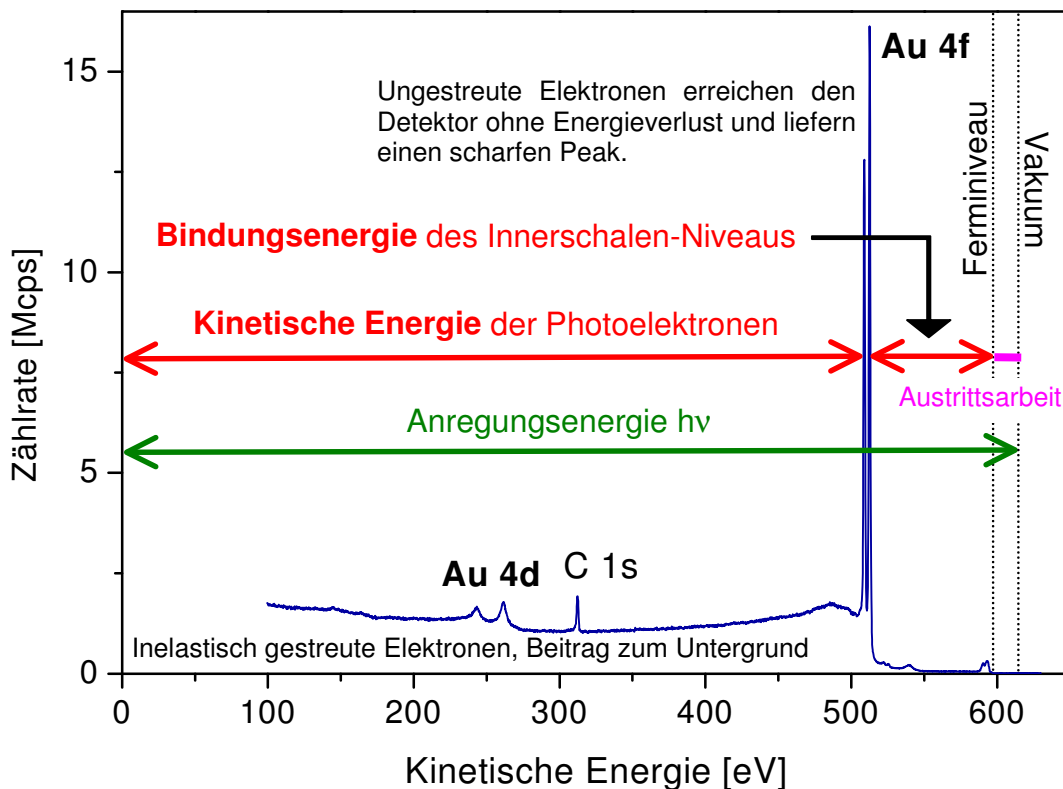


Abb. 2.4 – Spektrum eines Goldträgers zur Veranschaulichung einiger elementarer Zusammenhänge

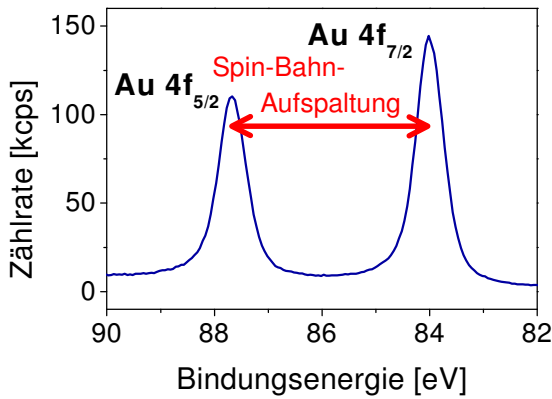


Abb. 2.5 – Au 4f-Spektrum eines Proben-trägers

neben der Bindungsenergie weitere grund-legende Charakteristika hochauflösender Spektren erkennen. Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung sind alle  $p$ -,  $d$ - und  $f$ -Niveaus in zwei Unterniveaus mit den Quantenzahlen  $j_+=l+1/2$  und  $j_-=l-1/2$  aufgespalten. Die Werte für die **Spin-Bahn-Aufspaltung** hängen von den Innerschalen-Niveaus ab und erstrecken sich über einen weiten Bereich. So beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung beispielsweise 0,85 eV im Se 3d-, 3,7 eV im Au 4f- und 23,1 eV im Zn 2p-Niveau.

Mit der Spin-Bahn-Aufspaltung ver-bunden ist das sogenannte **Verzweigungs-verhältnis**. Dieses gibt das Intensitäts-verhältnis der beiden Teilpeaks an und ist dadurch bestimmt, wieviele Elektronen in den beiden Unterniveaus vorhanden sind.

Ein vollbesetztes Niveau mit der Quantenzahl  $j$  enthält  $2j+1$  Elektronen. Somit ergeben sich folgende Verzweigungs-verhältnisse :

Niveau	$p$	$d$	$f$
Verzweigungsverhältnis	0,5	0,67	0,75

Da zu einem  $p$ -,  $d$ - oder  $f$ -Niveau also grundsätzlich 2 Teilpeaks mit fester Spin-Bahn-Aufspaltung und festem Verzwei-gungsverhältnis gehören, werden diese Teilpeaks im folgenden meist zusammen-gefaßt und als „**eine Komponente**“ bezeich-net.

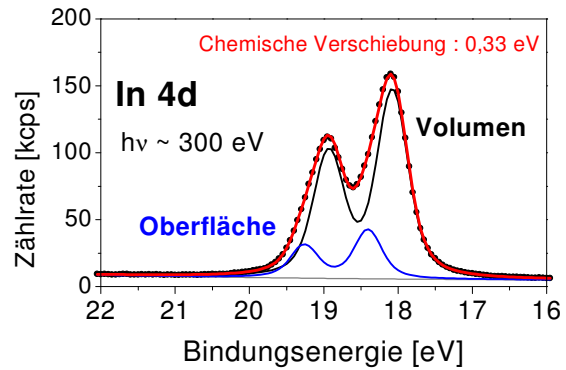


Abb. 2.6 – In 4d-Spektrum einer InP(110)-Oberfläche

Wie bereits angedeutet können hoch-auflösende Spektren von Proben, welche gleiche Atome in unterschiedlicher che-mischer Umgebung besitzen, auch mehrere Komponenten aufweisen. Abb. 2.6 zeigt hierzu als Beispiel ein In 4d-Spektrum einer InP(110)-Oberfläche. Das Spektrum (Daten-punkte, rot gezeichnete Kurve) setzt sich aus einem Signal von In-Atomen aus dem Probenvolumen (schwarz gezeichnete Komponente) und einem Signal von In-Atomen an der Probenoberfläche (blau gezeichnete Komponente) zusammen. Beide Komponenten umfassen wegen der Spin-Bahn-Aufspaltung zwei Teilpeaks. Die chemische Verschiebung zwischen der Oberflächen- und der Volumenkomponente beträgt in dem gezeigten Beispiel etwa 0,3 eV.

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Beschreibung von Spektren ist die Breite der Peaks. Verschiedene Faktoren tragen zur Verbreiterung bei. Zunächst besitzt jedes Niveau eine natürliche Linien-verbreiterung aufgrund der Lebensdauer der Elektronen in den Niveaus. Diese natürliche Linienverbreiterung wird durch ein Lorentzprofil beschrieben.<sup>82,83</sup>

Jedes Spektrometer hat eine be-grenzte experimentelle Auflösung, welche ebenfalls zu einer Verbreiterung der Spektren führt. Diese apparativ bedingte Verbreiterung wird durch ein Gaußprofil beschrieben. Schließlich gibt es noch Verbreiterungen, die auf Inhomogenitäten in der Probe zurückzuführen sind. Solche

inhomogenen Verbreiterungen werden ebenfalls durch ein Gaußprofil beschrieben.

Insgesamt ergibt sich das Linienprofil eines Peaks aus der Faltung der Lorentz- und der beiden Gaußverteilungen. Es resultiert ein sogenanntes **Voigtprofil**. Dieses ist charakterisiert durch seine **Lorentzbreite** und seine **Gaußbreite**. Zur Anpassung von Spektren mit Hilfe von Voigtfunktionen ist ein geeignetes Computerprogramm verwendet worden.<sup>84</sup> Während die Lorentzbreite direkt der natürlichen Linienverbreiterung zuzuordnen ist, resultiert die Gaußbreite aus der Faltung der beiden oben genannten Gaußverteilungen. Die Gaußbreite eines Peaks ist damit das geometrische Mittel aus der experimentellen Verbreiterung und der durch die Probe bedingten Verbreiterung:

$$\Delta E_{\text{Gauß, gesamt}} = \sqrt{(\Delta E_{\text{Gauß, Apparat}})^2 + (\Delta E_{\text{Gauß, Probe}})^2}$$

### 2.4.3. Oberflächenempfindlichkeit

Photoelektronen haben in kondensierter Materie eine mittlere freie Weglänge in der Größenordnung von 1 nm. Dies bedeutet, daß das Signal von Elektronen, die tief im Probeninneren freigesetzt werden, stark abgeschwächt wird. Daher ist die Photoelektronen-Spektroskopie zur Charakterisierung von Oberflächen geeignet. Genauer gilt für die Signalabschwächung folgender Zusammenhang (siehe Abb. 2.7):

$$I = I_0 \cdot e^{-d/\lambda}$$

Bezeichnet  $I_0$  den Intensitätsbeitrag von an der Oberfläche freigesetzten Elektronen, so ist der Beitrag  $I$  von

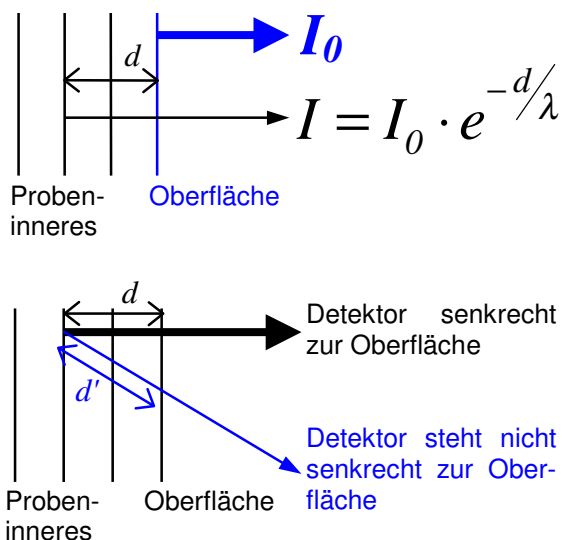


Abb. 2.7 – Schematische Darstellungen zur Abschwächung der Signale

Photoelektronen aus dem Probeninneren im Vergleich hierzu exponentiell abgeschwächt. In den Exponenten gehen einerseits die Dicke  $d$  der zu durchdringenden Schicht und andererseits die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Photoelektronen ein.

Verändert man den Winkel des Detektors zur Oberfläche der Probe, so läßt sich die Schichtdicke  $d$  variieren, welche die Photoelektronen vor ihrer Detektion zu durchdringen haben. Steht der Detektor senkrecht zur Oberfläche, so ist  $d$  und damit die Abschwächung der Signale aus dem Probeninneren minimal. Steht der Detektor nicht senkrecht zur Oberfläche, so wird  $d$  größer und damit die Abschwächung stärker (siehe Abb. 2.7). Bei ebenen Oberflächen läßt sich somit die Empfindlichkeit für die Oberfläche durch Variation der Stellung des Detektors steuern. Dies ist das Prinzip der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie (**angle resolved photoelectron spectroscopy**). Durch Vergleich der Intensitätsverhältnisse in Spektren bei verschiedenen Winkeln lassen sich einzelne Komponenten dem Probeninneren oder der Probenoberfläche zuordnen.

Dieses Prinzip ist in zahlreichen Untersuchungen von Festkörper-Oberflächen erfolgreich angewendet worden. Beispiele, in welchen durch Variation des

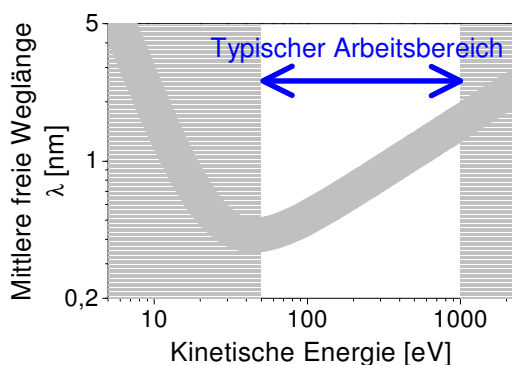
Winkels eine energetische Verschiebung für die Oberflächenatome gefunden wurde, sind Untersuchungen von InAs(110)<sup>85</sup> oder InP(110).<sup>86</sup>

Die Oberflächenempfindlichkeit läßt sich jedoch nur dann durch Variation des Winkels zum Detektor verändern, wenn es sich um ebene Oberflächenstrukturen handelt. Im Falle näherungsweise sphärischer Nanokristalle läßt sich über den Winkel zum Detektor keine Variation der zu durchdringenden Schichtdicke  $d$  erreichen. Der alternative Ansatz besteht in der Variation des zweiten Parameters, welcher die exponentielle Abschwächung bestimmt – nämlich in der Variation der mittleren freien Weglänge. Dies wird durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung möglich.

#### 2.4.4. Synchrotron - XPS

Die Verwendung von Synchrotronstrahlung hat neben hohen Strahlintensitäten den großen Vorteil, daß die Anregungsenergie variabel ist. Dadurch wird es möglich, die Oberflächenempfindlichkeit der Methode zu steuern, denn die mittlere freie Weglänge hängt von der kinetischen Energie der Photoelektronen ab. Diese Abhängigkeit ist für alle Materialien sehr ähnlich und in Abb. 2.8 schematisch dargestellt.

Bei niedriger Energie der Photoelektronen sind nur wenige Anregungsprozesse in Wechselwirkung mit der zu



**Abb. 2.8** – Schematisch dargestellter Verlauf der mittleren freien Weglänge als Funktion der kinetischen Energie

durchdringenden Materie möglich. Daher ist die mittlere freie Weglänge zunächst hoch und fällt stark ab, wenn die kinetische Energie größer wird. Bei hoher Energie steigt die Wahrscheinlichkeit die Materie ungehindert zu durchdringen wieder an. Es ergibt sich ein Minimum der mittleren freien Weglänge bei etwa 50 eV kinetischer Energie.<sup>87</sup>

Wird die Anregungsenergie für einen gegebenen Photoemissionspeak nun so gewählt, dass die freie Weglänge minimal ist, so gelangen vorwiegend Elektronen zum Detektor, welche an der Probenoberfläche freigesetzt werden. Erhöht man dann die Anregungsenergie, so steigen die kinetische Energie und damit die freie Weglänge an, so daß nun auch zunehmend das Probeninnere zum detektierten Signal beiträgt.

Im Gegensatz zu einer Röntgenröhre mit fester Wellenlänge bietet die Verwendung von Synchrotronstrahlung damit insbesondere die Möglichkeit, die Anregungsenergie auf ein Innerschalenniveau abzustimmen, so daß maximale Oberflächenempfindlichkeit erreicht wird.

Es ergeben sich zwei grundlegende Einsatzmöglichkeiten für die Photoelektronen-Spektroskopie. Zum einen ermöglicht Synchrotron-XPS die Aufnahme von Spektren mit vergleichsweise hoher Auflösung. In einem Peak lassen sich häufig verschiedene Komponenten erkennen. Und die Untersuchung relativer Intensitäts-Verhältnisse in Abhängigkeit von der Oberflächenempfindlichkeit ermöglicht dann eine Zuordnung einzelner Komponenten zum Probeninneren oder zur Oberfläche.

Ein anderes Feld eröffnet sich bei der Untersuchung von Strukturen, welche ein Tiefenprofil aufweisen, d. h. in welchen die chemische Zusammensetzung mit dem Abstand von der Oberfläche variiert. In den folgenden Abschnitten seien diese Anwendungsmöglichkeiten an einem Beispiel demonstriert.

### 2.4.5. Hochauflösende Spektroskopie

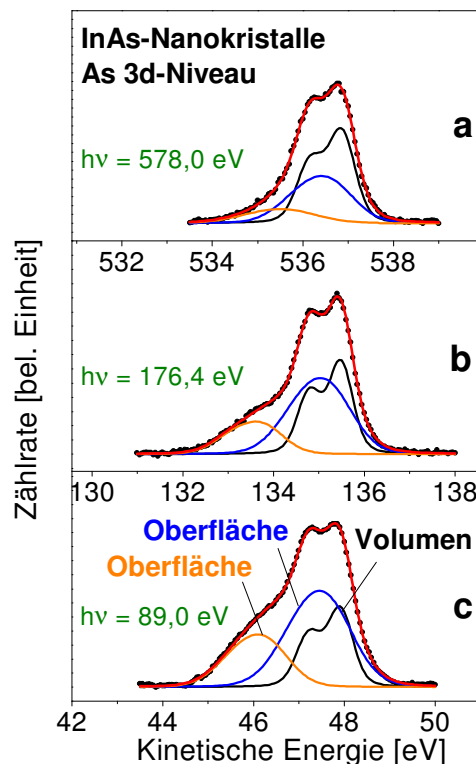
Die experimentelle Auflösung eines konventionellen Spektrometers unter Verwendung von Al  $K_{\alpha}$ - oder Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung liegt typischerweise im Bereich von 0,5 eV. In der Photoelektronen-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung lassen sich bei niedrigen Anregungsenergien deutlich bessere Auflösungen erzielen. Als ein Beispiel für eine hochauflösende Studie sei an dieser Stelle eine im Kooperationsprojekt durchgeführte Untersuchung von InAs<sup>88</sup> und InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristallen<sup>89</sup> angeführt.\*\*

Abb 2.9 zeigt As 3d-Spektren von nanokristallinem InAs. Die Nanokristalle haben einen mittleren Durchmesser von 4,3 nm und sind mit Trioctylphosphan-Liganden (TOP) umgeben.

Die Spektren weisen drei Komponenten auf, welche verschiedenen Umgebungen der As-Atome entsprechen. Man beachte, daß der Begriff „Komponente“ hier, wie in Abschnitt 2.4.2 erläutert, für ein Dublett von Voigt-Funktionen verwendet wird. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt 0,69 eV für das As 3d-Niveau. Die in schwarz gezeichnete Komponente läßt deutlich die beiden Unterniveaus erkennen. Die anderen zwei Komponenten sind stark verbreitert, so dass die mit 0,69 eV vergleichsweise geringe Spin-Bahn-Aufspaltung kaum noch zu sehen ist. Dennoch handelt es sich auch hier um Dubletts von Voigt-Funktionen.

Die Abbildungen a-c zeigen Spektren mit zunehmender Oberflächenempfindlichkeit. In Abbildung c ist die Anregungsenergie so gewählt, daß sich für das As 3d-Niveau eine kinetische Energie nahe der Extremwertstelle der mittleren freien Weglänge ergibt. Somit ergibt sich hier die höchstmögliche Empfindlichkeit für die

\*\* Die hier gezeigten Ergebnisse zu den InAs-Nanokristallen sind im wesentlichen von Herrn Dr. M. Riedler erbracht worden. Die hochauflösenden Spektren der InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristalle hat Herr Dr. C. McGinley ausgewertet.



**Abb. 2.9** – As 3d-Spektren von InAs-Nanokristallen. Die Oberflächenempfindlichkeit steigt von (a) nach (c) an.

Oberfläche. Es ist deutlich zu erkennen, daß die relativen Intensitäten der blau und orange gezeichneten Komponenten mit steigender Oberflächenempfindlichkeit zunehmen. Daher können diese Komponenten As-Atomen an der Oberfläche der Nanokristalle zugeordnet werden, während die schwarz gezeichnete Komponente Atomen im Inneren der Nanokristalle entspricht.

Für diese Zuordnung spricht ferner die Tatsache, daß die blau und orange gezeichneten Komponenten stark verbreitert sind. An der Oberfläche von Nanokristallen ist generell ein höherer Grad an Unordnung zu verzeichnen als im Inneren der Teilchen. Faktoren, welche zu Unordnung an der Oberfläche führen, sollen an späterer Stelle noch ausführlich erläutert werden. Hier sei nur auf kleine Variationen von Bindungslängen und -winkeln sowie auf leicht unterschiedliche Bindungsmöglichkeiten der organischen Liganden hingewiesen.

Aufgrund der chemischen Verschiebung kann die blau gezeichnete Komponente entweder leicht oxidierten As-Atomen oder aber As-As-Dimeren an der Oberfläche zugeordnet werden.<sup>90-93</sup> Eine eindeutige Aussage ist hier nicht möglich. Die orange gezeichnete Komponente weist mit etwa 1,4 eV eine deutlich stärkere Verschiebung auf. Diese Komponente wird As-Atomen mit einer Bindung an die organischen TOP-Liganden zugeordnet.<sup>88</sup>

Abb. 2.10 zeigt As 3d-Spektren von InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristallen. Es ist hier eine CdSe-Hülle auf die InAs-Kerne aufgewachsen. In der Tat sind die zuvor beobachteten Oberflächenkomponenten jetzt nicht mehr vorhanden. Dies ist auch als weitere Bestätigung der getroffenen Zuordnung zu verstehen.

Statt der im InAs beobachteten Komponenten tritt nun eine neue Komponente auf, welche in violett gezeichnet ist. Die Abbildungen a-c zeigen wiederum Spektren mit steigender Oberflächenempfindlichkeit. Es ist deutlich zu erkennen, daß die violette Komponente bei oberflächenempfindlicher Energie stärker hervortritt. Die Komponente kann somit der Grenzfläche zwischen dem InAs-Kern und der CdSe-Hülle zugeordnet werden. Aufgrund der Verschiebung ist anzunehmen, daß es sich um As-Se Bindungen an der Grenzfläche handelt.<sup>94,95</sup>

Das ausgeführte Beispiel zeigt wie mit Hilfe hochauflösender Photoelektronen-Spektroskopie strukturelle Informationen über die Beschaffenheit von Oberflächen und Grenzflächen gewonnen werden können.

Andere Beispiele, in welchen durch Variation der Anregungsenergie einzelne Komponenten hochauflösender Spektren der Oberfläche bzw. dem Volumen der Probe zugeordnet werden konnten, finden sich in Untersuchungen an einkristallinem GaAs(110),<sup>96</sup> GaSb(110)<sup>96</sup> und CdS(100).<sup>97</sup>

Als Beispiele für hochauflösende XPS-Studien von Nanokristallen seien hier noch Untersuchungen von CdS-<sup>98-100</sup> und ZnS-Nanokristallen<sup>101</sup> angeführt.

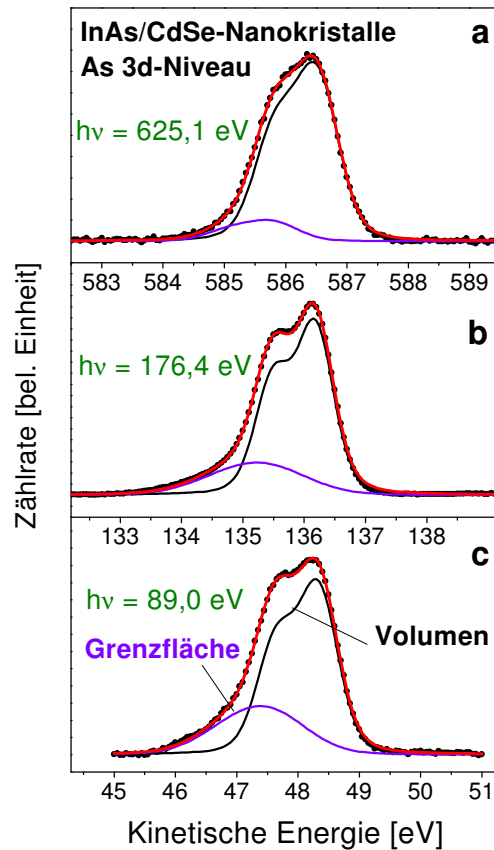


Abb. 2.10 – As 3d-Spektren von InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristallen. Die Oberflächenempfindlichkeit steigt von (a) nach (c).

### 2.4.6. Schichtdickenbestimmung

Eine zweite Einsatzmöglichkeit der Photoelektronen-Spektroskopie ergibt sich zur Bestimmung von Schichtdicken.<sup>102,103</sup> Dies kann zur Charakterisierung schalenförmiger Strukturen genutzt werden. Die grundlegende Idee besteht dabei in der quantitativen Auswertung der Intensitäten von Peaks, welche dem Kern bzw. der Hülle von Kern-Schale-Nanokristallen zuzuordnen sind. Aufgrund der energieabhängigen Signalabschwächung zeigen die Intensitäten der Peaks eine starke Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die Analyse dieser Abhängigkeit ermöglicht Rückschlüsse auf die Probenstruktur. Auf diese Weise läßt sich die mittlere Dicke der auf den Kern aufgewachsenen Hülle bestimmen.

Bezeichnet  $El\ nlj$  das Niveau mit den Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $j$  eines Elementes  $El$  (beispielsweise  $Cd\ 3d_{5/2}$ ), so gilt für die Intensität des Peaks näherungsweise nachfolgender Ausdruck :

$$I(El\ nlj) \propto I_{Strahl} \cdot \sigma_{El, nlj}(h\nu) \cdot A_{El, nlj}(h\nu) \cdot S_{Det}(E_{kin}) \cdot \int_{Probe} dV \cdot \rho_{El} \cdot e^{-d/\lambda(E_{kin})}$$

Dabei bezeichnet :

- $I_{Strahl}$  die Intensität des Photonenstrahls,
- $\sigma_{El, nlj}$  den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation für das Niveau  $El\ nlj$ ,
- $A_{El, nlj}$  einen Asymmetrieterm für das Niveau  $El\ nlj$ ,
- $S_{Det}$  die Empfindlichkeit des Detektors,
- $\rho_{El}$  die atomare Dichte, also die Zahl der Atome pro Volumen, des Elementes  $El$  in der Probe,
- $d$  die von den Photoelektronen in der Probe zu durchdringende Strecke und
- $\lambda$  die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen.

Die Faktoren vor dem Integralausdruck sind prinzipiell zugänglich. Die Strahlintensität kann über ein im Strahlengang befindliches Kupfernetz gemessen werden. Der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation ist Tabellenwerken zu entnehmen,<sup>104,105</sup> wobei Rechnungen für freie Atome zugrunde gelegt werden. Der Asymmetrieterm berücksichtigt die Anisotropie der Photoemission. Bei der verwendeten Apparatur bilden der Photonenstrahl und der Detektor einen Winkel von  $45^\circ$ . Der Asymmetrieterm kann über folgende Formel berechnet werden<sup>106</sup>:

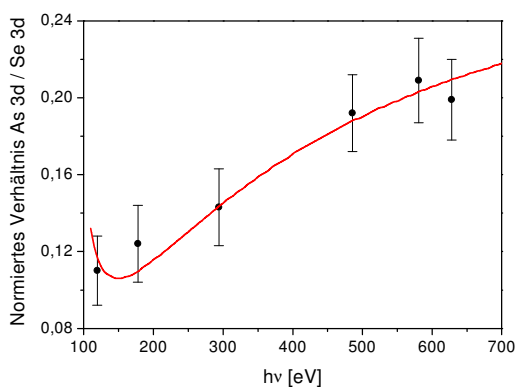
$$A_{El, nlj} = (1 - 0,125 \cdot \beta_{El, nlj})$$

Der von der Energie abhängige Asymmetrieparameter  $\beta$  kann ebenfalls der Literatur entnommen werden.<sup>105</sup> Die Empfindlichkeit des Detektors ist vom Hersteller untersucht worden.<sup>107</sup> Werden die experimentellen Peakintensitäten auf

diese Faktoren normiert, so ergeben sich normierte Intensitäten, welche nun unmittelbar von der Probenstruktur abhängen :

$$I_{norm}(El\ nlj) \propto \int_{Probe} dV \cdot \rho_{El} \cdot e^{-d/\lambda(E_{kin})}$$

Es ist nun möglich in einer Modellrechnung theoretische Intensitäten zu simulieren. Es sei an dieser Stelle auf das Beispiel der InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristalle<sup>89</sup> aus dem vorigen Abschnitt zurückgegriffen. Bei verschiedenen Anregungsenergien sind die Intensitäten des As 3d- und des Se 3d-Peaks bestimmt und auf die genannten Faktoren normiert worden. Sodann wurde das normierte Intensitäts-Verhältnis von As zu Se gebildet. Das As/Se-Verhältnis als Funktion der Anregungsenergie ist in Abb. 2.11 dargestellt.



**Abb. 2.11** – Abhängigkeit des normierten Intensitätsverhältnisses As/Se von der Anregungsenergie

Der mittlere Radius der InAs-Kerne wurde aus TEM-Aufnahmen zu 2,9 nm bestimmt. Es ist nun ein kugelsymmetrisches Modell angenommen worden, bestehend aus dem InAs-Kern mit vorgegebenem Radius sowie einer CdSe-Hülle und einer organischen Ligandenhülle aus Trioctylphosphan (TOP). Die Schichtdicken der CdSe- und TOP-Hülle stellen die Variablen der Simulationsrechnung dar.

Für eine gegebene Kombination von Schichtdicken können mit Hilfe des genannten Integralausdruckes theoretische Intensitätsverhältnisse berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen werden.

Durch Minimierung der Fehlerquadrate lassen sich die Schichtdickenparameter bestimmen, welche zu den geringsten Abweichungen der simulierten Intensitätsverhältnisse von den Meßdaten führen. Für die InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristalle ergab sich auf diese Weise eine Dicke von etwa 0,9 nm für die CdSe-Schale.<sup>89</sup> Die entsprechende simulierte Kurve ist ebenfalls in Abb. 2.11 dargestellt. Es sei noch kurz angemerkt, daß sich der komplizierte Verlauf der Kurve dadurch ergibt, daß sich die kinetischen Energien der Photoelektronen vom As 3d- und Se 3d-Niveau bei gegebener Anregungsenergie leicht unterscheiden.<sup>89</sup>

Das Beispiel zeigt in stark verkürzter Form, wie durch Aufnahme von Spektren

bei verschiedenen Energien eine Bestimmung der Schichtdicken in schalenförmig aufgebauten Nanokristallen erfolgen kann. Die Simulationsrechnungen werden an späterer Stelle noch ausführlich beschrieben.

### 2.4.7. Apparative Details

Die XPS-Untersuchungen sind am Meßplatz BW3 des HASYLAB am DESY in Hamburg durchgeführt worden. Die Anlage umfaßt verschiedene Bestandteile. Als wichtigste sind hier zu nennen :

- **Der Synchrotronstrahl:** Es sind zwei Undulatoren verfügbar, welche Photonen im Bereich von etwa 20 eV bis 1700 eV liefern. Im Strahlengang folgen ein Gitter als Monochromator und ein Spalt zur Regelung von Intensität und Auflösung.<sup>108</sup> Die Intensität der Strahlung kann näherungsweise mit Hilfe eines im Strahlengang befindlichen Kupfernetzes bestimmt werden. Die Energieauflösung wird durch das Gitter festgelegt. Es gilt für die Experimente in der vorliegenden Arbeit folgende empirische Formel :

$$\Delta E_{\text{Photon}} [eV] = 2,08 \cdot 10^{-4} \cdot E[eV]^{1,5} \cdot ds[mm]$$

wobei allerdings eine Reduktion der Spaltbreite  $ds$  auf weniger als 0,08 mm zu keiner weiteren Verbesserung der Auflösung führt. Die Möglichkeiten hochauflösender Spektroskopie sind bei hohen Energien stark eingeschränkt, da das Auflösungsvermögen mit steigender Energie abnimmt.

- **Die Probenkammer:** Die Apparatur für die XPS-Untersuchungen ist in der Gruppe von Herrn PD Dr. Möller am HASYLAB im wesentlichen von Herrn Dr. Riedler aufgebaut worden. Die XPS-Messungen erfordern Ultrahochvakuum. Typischerweise wurde ein



stabiler Kammerdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar erreicht. Ein geeignetes Schleusensystem ermöglicht einen einfachen Probenwechsel. Da auch luftempfindliche Proben untersucht worden sind, sei an dieser Stelle angemerkt, daß beim Transfer der Proben aus einer Schutzgasatmosphäre ins Vakuum der XPS-Apparatur ein kurzer Luftkontakt von 1-2 min nicht zu vermeiden war.

- **Der Analysator:** Die Photoelektronen werden von einem hemisphärischen Mehrkanal-Elektronen-Analysator mit einem Radius von 125 mm registriert (Omicron EA 125). Abb. 2.12 illustriert schematisch den Vorgang der Detektion.

Die mit der kinetischen Energie  $E_{kin}$  in den Raumwinkel  $\Omega_{Em}$  emittierten Photoelektronen passieren ein komplexes Linsensystem und werden von einem angelegten Verzögerungspotential  $V$  abgebremst. Die Elektronen treten dann aus dem Raumwinkel  $\Omega_{An}$  mit der Energie  $E_{kin} - e \cdot V$  in den hemisphärischen Analysator ein.

An den Kugelhalbschalen des Analysators liegt eine konstante Potentialdifferenz an. Damit können nur Elektronen einer bestimmten Paßenergie  $E_p$  den Analysator passieren und die Photomultiplier erreichen.

Die Aufnahme des Spektrums erfolgt also durch Variation der Verzögerungsspannung  $V$ . Denn jedem Wert der Verzögerungsspannung entsprechen Photoelektronen einer definierten kinetischen Energie  $E_{kin}$ , welche dann gerade auf die benötigte Paßenergie abgebremst werden.

Elektronen, deren kinetische Energie bei der Photoemission geringer ist als die Paßenergie, werden entsprechend durch eine Spannung  $V$  umgekehrter Polarität auf die Paßenergie des Analysators beschleunigt.

Zweck eines solchen Aufbaus ist eine gute und vor allem konstante absolute Auflösung  $\Delta E$ .<sup>109</sup> Allgemein gilt für die Auflösung des hemisphärischen Elektronenanalysators:

$$\Delta E = E \cdot \left( \frac{d}{2R} + \alpha^2 \right)$$

Dabei ist  $R$  der Radius des Analysators und  $d$  die effektive Spaltbreite, d.h. der Mittelwert der Spaltbreiten am Eingang und Ausgang des Analysators.  $\alpha$  bezeichnet den ebenen Öffnungswinkel, unter welchem der Detektor Elektronen akzeptiert.

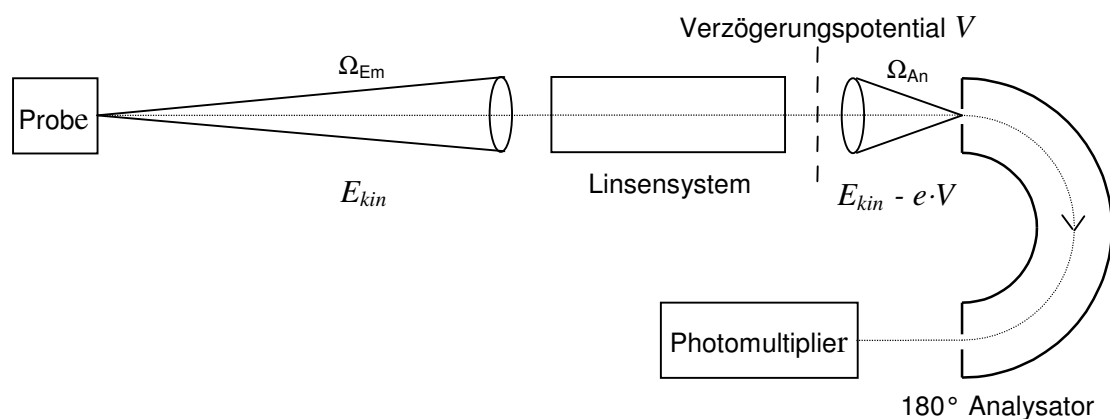


Abb. 2.12 – Schema zur Funktionsweise des Elektronen-Analysators

Die absolute Auflösung ist proportional zur Energie und wird daher bei hohen Energien schnell unzureichend für die Analyse kleiner chemischer Verschiebungen. Durch die Einführung der Paßenergie wird diese Problematik umgangen und eine konstante Auflösung erzielt :

$$\Delta E_{\text{Analysator}} = E_{\text{Paß}} \cdot \left( \frac{d}{2R} + \alpha^2 \right)$$

Das Gerät stellt verschiedene Spalte zur Verfügung. Für die meisten Spektren wurde eine effektive Spaltbreite von  $d = 3,5 \text{ mm}$  gewählt.  $\alpha$  beträgt etwa  $3^\circ$ . Bei Paßenergien zwischen  $5 \text{ eV}$  und  $50 \text{ eV}$  werden somit Auflösungen zwischen  $\Delta E_{\text{Analysator}} = 0,1 \text{ eV}$  und  $\Delta E_{\text{Analysator}} = 0,8 \text{ eV}$  erzielt.

Die experimentelle Verbreiterung insgesamt setzt sich dann zusammen aus dem durch den Photonenstrahl bedingten Anteil und dem durch den Analysator bedingten Anteil:

$$\Delta E_{\text{Gauß, Apparatur}} = \sqrt{(\Delta E_{\text{Photon}})^2 + (\Delta E_{\text{Analysator}})^2}$$

Neben der Auflösung interessiert natürlich auch die Zählrate. Diese hängt von der kinetischen Energie der Photoelektronen ab. Im allgemeinen sind verschiedene Regime zu unterscheiden, je nach Beschaffenheit von Linsensystem und Analysator. Es ergeben sich Energieabhängigkeiten der Form  $I(E_{\text{kin}}) \propto E^{-\gamma}$ , wobei der Exponent  $\gamma$  zwischen  $0$  und  $1$  variiert.

Der verwendete Analysator ist vom Hersteller ausführlich charakterisiert worden.<sup>107</sup> Die Abhängigkeit der Zählrate von der Energie richtet sich

nach dem verwendeten Eintrittsspalt und der Paßenergie.<sup>107,110</sup> Beispielsweise ist bei Verwendung einer Lochblende mit  $6 \text{ mm}$  Durchmesser als Eintrittsspalt obiger Parameter  $\gamma=1$ , wenn die kinetische Energie mindestens das 5-fache der Paßenergie beträgt. Unter diesen Bedingungen ergibt sich dann eine einfache Abhängigkeit für die Empfindlichkeit des Analysators von der kinetischen Energie :

$$S_{\text{Det}}(E_{\text{kin}}) \propto E_{\text{kin}}^{-1}$$

Für quantitative Experimente zur Bestimmung von Schichtdicken ist in der Regel unter diesen Bedingungen gearbeitet worden. Auch unter abweichenden Bedingungen läßt sich aber die Energieabhängigkeit der Empfindlichkeit des Analysators ermitteln.<sup>107</sup>

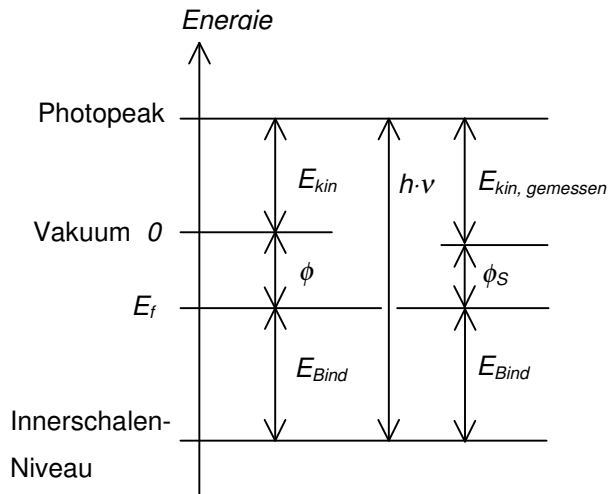
#### 2.4.8. Kalibrierung der Energieskala

Abb. 2.13 zeigt ein Energieschema zur Messung der Energie der Photoelektronen für eine metallische Probe im Kontakt mit dem Spektrometer. Zwischen der auf das Fermi-niveau bezogenen Bindungsenergie und der kinetischen Energie der Elektronen besteht folgender Zusammenhang :

$$E_{\text{Bind}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi$$

$\phi$  bezeichnet hierbei die Austrittsarbeit für die Photoelektronen aus der Probe.

Es ist nun anzumerken, daß der Analysator nicht die reale kinetische Energie der Photoelektronen mißt, sondern die Größe  $E_{\text{kin,gemessen}}$  mit welcher die Elektronen den Analysator passieren.<sup>111</sup> Für eine metallische Probe im Kontakt mit dem Spektrometer ergibt sich wegen der



**Abb. 2.13** – Energieschema zur Photoemission für metallische Proben im Kontakt mit dem Spektrometer

Angleichung der Fermienergie folgender Zusammenhang (vgl. Abb. 2.13) :

$$E_{kin, gemessen} = E_{kin} + \phi - \phi_s ,$$

wobei  $\phi_s$  die Austrittsarbeit des Spektrometers kennzeichnet. Für die Bindungsenergie folgt :

$$E_{Bind} = h\nu - E_{kin, gemessen} - \phi_s$$

Für die verwendete Apparatur konnte  $\phi_s$  mit 4,5 eV spezifiziert werden. Die Software zur Aufnahme der Spektren rechnet diesen Wert zur gemessenen kinetischen Energie hinzu, so daß sich schließlich folgender einfacher Zusammenhang ergibt<sup>111</sup> :

$$E_{Bind} = h\nu - E_{kin, Software} ,$$

$$\text{mit } E_{kin, Software} = E_{kin, gemessen} + \phi_s$$

Für Halbleiter und Isolatoren ist die Situation komplizierter, da sich die Lage des Fermienergie gegenüber dem Spektro-

meter verschieben kann und aus den Spektren auch nicht direkt ersichtlich ist.<sup>112</sup>

Daher werden die Bindungsenergien für Halbleiter und Isolatoren häufig auf das in den Spektren zu beobachtende Valenzbandmaximum bezogen.

Auch dies ist jedoch nicht immer möglich. Für dünne Filme halbleitender oder isolierender Substanzen auf einem metallischen Substrat können die Valenzbänder von Probe und Substrat in den Spektren überlappen, so daß ein eindeutiger Bezugspunkt für die Bindungsenergie fehlt.

Wegen dieser Schwierigkeiten werden Bindungsenergien für halbleitende Substanzen in der Praxis häufig auf deutlich sichtbare Bestandteile der Spektren wie die  $4f_{7/2}$ -Peaks der verwendeten Gold- bzw. Platinträger bei 84,0 eV bzw. 71,1 eV kalibriert.<sup>113</sup> Auch in der vorliegenden Arbeit sind die Bindungsenergien in dieser Weise bestimmt worden.

## 2.5. Hochdruck-Untersuchungen

Wie bereits ausgeführt zeigen Nanokristalle vielfach ein Verhalten, das von den Eigenschaften makroskopischen Materials abweicht. Dies bezieht sich auch Phasenübergänge. Daher ist es von Interesse, die Übergänge zwischen verschiedenen kristallinen Phasen von Halbleiter-Nanokristallen in Hochdruck-Experimenten zu untersuchen.

Vom Verhalten makroskopischen Materials abweichende Phasenumwandlungsdrücke sind beispielsweise für PbS,<sup>114</sup> ZnS,<sup>115</sup> ZnO<sup>116</sup> und  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanokristalle<sup>117</sup> beobachtet worden.

Besonders interessante Phänomene lassen sich im InP beobachten. InP kann bei hohem Druck einen Übergang vom direkten zum indirekten Halbleiter vollziehen. In makroskopischem Material kann der Übergang jedoch nur ansatzweise beobachtet werden, da eine strukturelle Phasenumwandlung die Transformation maskiert. Wegen der Abhängigkeit des Phasenumwandlungsdruckes von der Kris-

tallitgröße läßt sich der Übergang vom direkten zum indirekten Halbleiter in nanokristallinem Material jedoch beobachten.<sup>118-123</sup> Halbleiter-Nanokristalle können somit bei hohen Drücken Eigenschaften aufweisen, welche in makroskopischem Material sonst nicht zu beobachten sind.

Weitere Beispiele für Hochdruck-Studien von Halbleiter-Nanokristallen sind Arbeiten über InAs<sup>124</sup> und CdSe.<sup>125</sup>

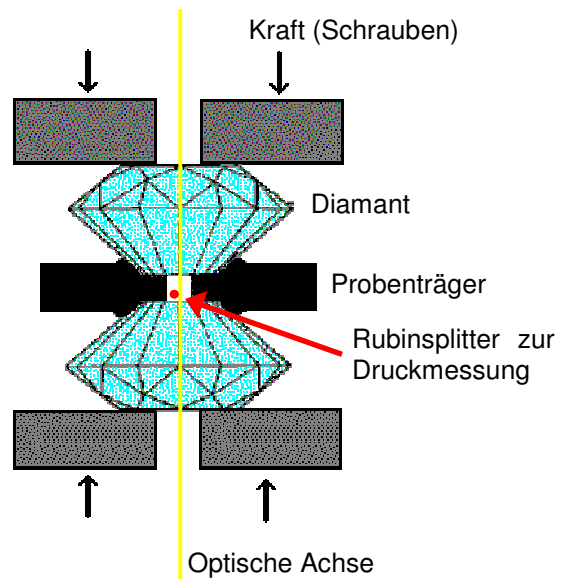
Hochdruck-Untersuchungen können in speziell konzipierten Diamant-Stempelzellen durchgeführt werden.<sup>126-130</sup> Dabei werden zwei in besonderer Weise geschliffene Diamanten mit einer Külle von typischerweise nur 500 µm Durchmesser von einer geeigneten Halterung stark gegeneinander gepreßt. Zwischen den beiden Diamanten befindet sich ein dünner Probenträger<sup>131</sup> mit einem kleinen Probenvolumen. Je nach Konstruktion der Zelle können im Probenvolumen Drücke bis zu mehreren hundert *kbar* erzeugt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind mit Hilfe dieser Technik anfängliche Versuche unternommen worden, um die Druckabhängigkeit der Absorption von nanokristallinem ZnO zu untersuchen.

Es standen zwei Diamantstempelzellen der Firma *D'Anvils* zur Verfügung. Abb. 2.14 gibt schematisch den Aufbau der Zellen wieder. Der Druck kann über 6 kleine Schrauben ausgeübt werden, mit welchen die Diamanten gegeneinander gepreßt werden können. Die Külle der Diamanten, also die geschliffenen Flächen im Kontakt mit dem Probenträger haben Durchmesser von 600 µm bzw. 400 µm. Damit sollten Drücke bis zu 20 GPa bzw. 65 GPa zu erreichen sein. Eine detaillierte Konstruktionsbeschreibung der verwendeten Zellen findet sich in der Literatur.<sup>132</sup>

Die Probenträger sind etwa 100 µm dick und werden mit Bohrungen von 200 - 300 µm Durchmesser versehen, so daß sich Probenvolumina von nur etwa 5 Nanolitern ergeben.

Die Untersuchung von Nanokristallen in Lösung erfordert die Verwendung von



**Abb. 2.14** – Schematische Skizze zur Konstruktion der verwendeten Diamantstempelzellen

Lösungsmitteln, welche auch bei hohem Druck noch hydrostatisches Verhalten aufweisen. Hier haben sich besonders Methanol-Ethanol-Wasser-Mischungen etabliert,<sup>126,127,130</sup> jedoch sind auch andere Lösungsmittel wie Ethylcyclohexan erfolgreich verwendet worden.<sup>123</sup>

Die Messung des Drucks kann über die Fluoreszenz eines kleinen Rubinsplitters erfolgen, welcher der Probe beigefügt wird. Rubin weist bei etwa 700 nm eine starke Lumineszenz auf, deren Druckabhängigkeit bekannt ist. Eine Verschiebung der Fluoreszenz um 1 nm entspricht einer Druckerhöhung um 2,7 GPa.<sup>126,133</sup>

Absorptionsspektren der ZnO-Nanokristalle sowie Fluoreszenzspektren der kleinen Rubinsplitters sind mit einem CAS 140 Kompakt-Array-Spektrometer der Firma *Instrument Systems* aufgenommen worden. Zur Anregung der Rubin-Fluoreszenz diente eine Halogenlampe, für die Absorptionsspektren ist eine Deuteriumlampe verwendet worden.

## **Teil B – Ergebnisse**



### 3. Beschichtung von CdSe mit ZnS

#### 3.1. Einleitung

CdSe-Nanokristalle können mit gut etablierten Syntheseverfahren in ausgesprochen hoher Qualität hergestellt werden.<sup>16,134,135</sup> Über einen ausgedehnten Größenbereich lassen sich Nanokristalle mit sehr engen Größenverteilungen erzielen. Hohe Kristallinität, kontrollierbare Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit sowie die Erzielung hoher Lumineszenz-Quantenausbeuten zählen zu den weiteren Charakteristika.<sup>15,29</sup>

Die Quantenausbeute der Photolumineszenz läßt sich, wie im Einführungskapitel bereits erläutert, insbesondere durch das epitaktische Aufwachsen einer ZnS-Hülle um die CdSe-Kerne herum deutlich steigern. Abb. 3.1 zeigt CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle verschiedener Größe unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe. Die Proben sind von Herrn Dr. Talapin hergestellt worden und liefern ein eindrucksvolles Beispiel für den Größenquantisierungseffekt.

Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich beispielsweise zum Bau von Leuchtdioden<sup>48-51</sup> und als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen.<sup>57,58</sup>

In Analogie zu dem in Teil A angeführten Beispiel der InAs- und InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristalle stellt sich die Frage, ob die CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle vergleichbare strukturelle Eigenschaften an der Oberfläche und insbesondere an der Grenzfläche zeigen. Zur Beantwortung dieser Fragen ist eine hochauflösende XPS-Studie angefertigt worden.<sup>136</sup>



**Abb. 3.1** – Stark lumineszierende CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle unterschiedlicher Größe

#### 3.2. Synthese und optische Charakterisierung<sup>††</sup>

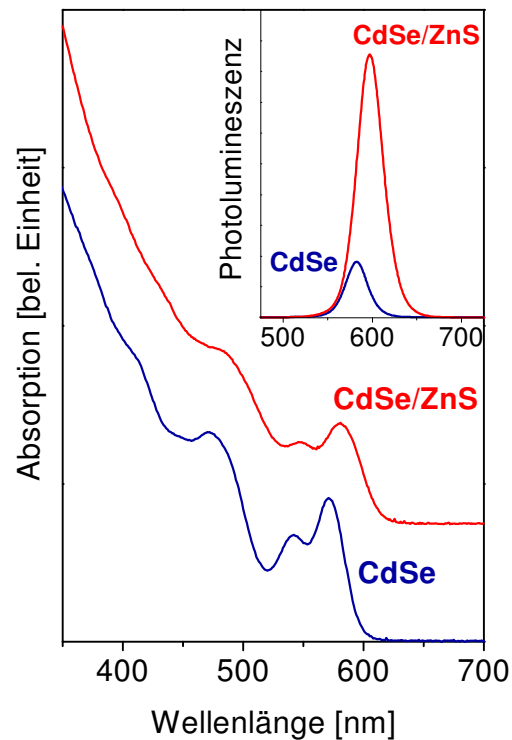
In der vorliegenden Arbeit sind CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle untersucht worden, welche an der Oberfläche mit einer Mischung aus Trioctylphosphan (TOP), Trioctylphosphanoxid (TOPO) und Hexadecylamin (HDA) stabilisiert sind.

Die Synthese der CdSe-Nanokristalle ist in der Literatur beschrieben.<sup>16</sup> Im wesentlichen werden TOPSe und Cd(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in TOP gelöst und dann unter starkem Rühren bei einer Temperatur von etwa 300 °C in eine Mischung aus TOPO und HDA injiziert. Unmittelbar nach der Injektion erfolgt eine Nukleation. Auf der Zeitskala einiger Stunden wachsen die Nanokristalle nach dem Prinzip der Ostwaldreifung. Durch schnelles Abkühlen kann der Wachstumsprozeß gestoppt werden. Enge Größenverteilungen lassen sich hier ohne zusätzliche größenselektive Trennungsvorgänge erzielen.<sup>16</sup>

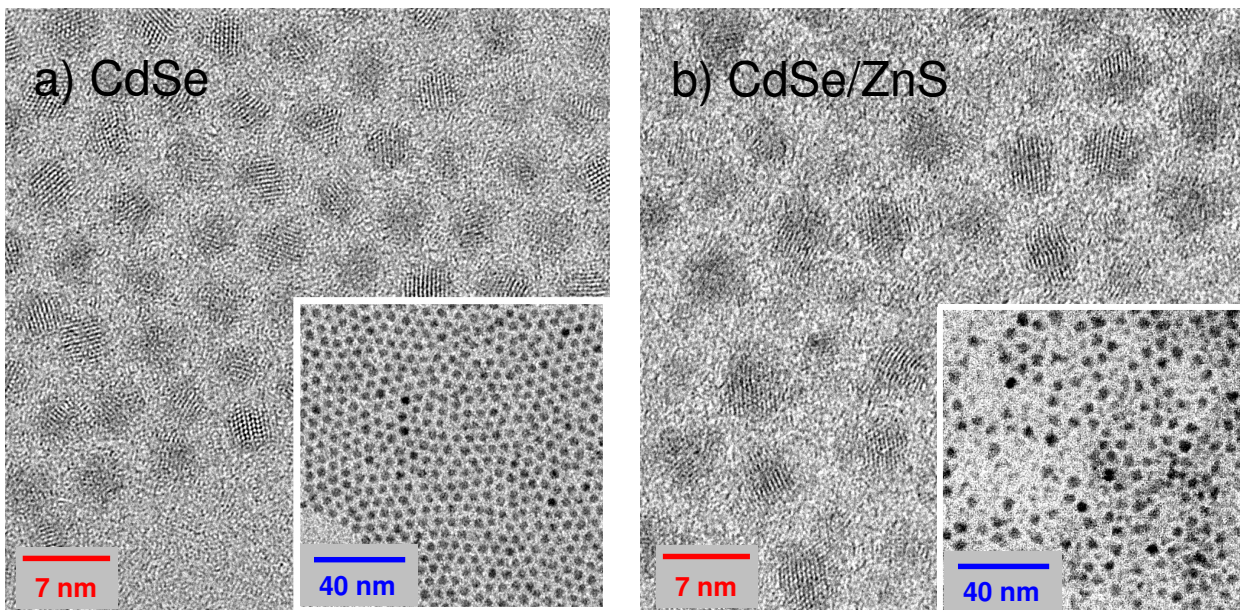
<sup>††</sup> Die hier untersuchten CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle sind von Herrn Dr. D. V. Talapin hergestellt worden, welcher auch die optische Charakterisierung vorgenommen hat.

Abb. 3.2 zeigt Absorptions- und Fluoreszenzspektren der für die XPS-Untersuchung ausgewählten CdSe-Probe. Das Absorptionsspektrum lässt deutlich aufgelöst fünf verschiedene elektronische Übergänge erkennen. Dies zeugt von einer sehr engen Größenverteilung und hoher Qualität der CdSe-Nanokristalle.

Zum Aufwachsen der ZnS-Hülle wird eine Lösung von Zn- und S-haltigen Ausgangsverbindungen in TOP zu einer auf etwa 220 °C erhitzten Mischung aus CdSe-Nanokristallen und einer TOP/TOPO/HDA-Mischung gegeben.<sup>16</sup> Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der für die XPS-Messungen selektierten CdSe/ZnS-Probe sind ebenfalls in Abb. 3.2. dargestellt. Es ist eine drastische Steigerung der Photolumineszenz zu verzeichnen. Desweiteren ist eine leichte Verschiebung der Spektren zu höheren Wellenlängen zu erkennen. Aufgrund der endlichen Potentialbarriere dringt die Wellenfunktion in die ZnS-Hülle ein. Somit wird der Exzitonenradius durch die Beschichtung etwas größer.



**Abb. 3.2** – Absorptions- und Fluoreszenzspektren der CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle



**Abb. 3.3** – Hochauflösende und Übersicht-TEM-Aufnahmen der CdSe- (a) und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle (b)

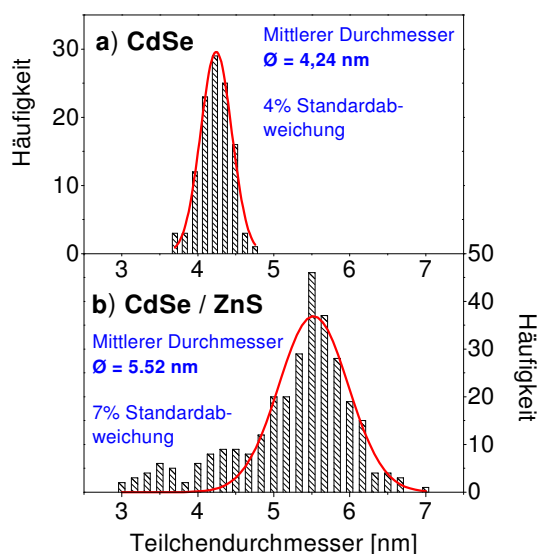


### 3.3. Elektronenmikroskopie

Abb. 3.3 zeigt Übersichts- und hochauflösende TEM-Aufnahmen der CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle. Die CdSe-Nanokristalle bilden eine regelmäßige zweidimensionale Anordnung auf dem Substrat. Abb. 3.4a zeigt ein Histogramm zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße vor der Beschichtung. Die Auszählung von insgesamt 112 Teilchen liefert einen mittleren Durchmesser von 4,24 nm mit einer Standardabweichung von nur 4%. Es liegt also eine sehr enge Größenverteilung vor.

Nach der Beschichtung mit ZnS ergibt sich in den TEM-Aufnahmen eine etwas unregelmäßigere Anordnung. Das zugehörige Histogramm ist in Abb. 3.4b dargestellt. Die Auszählung von insgesamt 300 Teilchen liefert hier einen mittleren Durchmesser von 5,52 nm und eine Standardabweichung von 7%. Die Größenverteilung ist nach der Beschichtung etwas breiter.

Man beachte auch das Auftreten einer leichten Asymmetrie. Die Präsenz einiger sehr kleiner Teilchen zeigt an, daß die Beschichtung nicht perfekt verläuft. Da insbesondere einige Teilchen zu verzeich-



**Abb. 3.4** – Histogramme zur Bestimmung des mittleren Durchmessers der CdSe- (a) und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle (b)

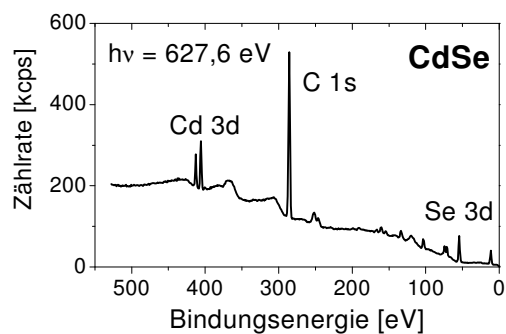
nen sind, welche kleinere Durchmesser aufweisen als in der unbeschichteten CdSe-Probe, liegt die Vermutung nahe, daß einige separate kleine ZnS-Nanokristalle gebildet worden sind.

Dennoch läßt sich die Verteilung grob durch eine Gaußverteilung nähern. Aus den TEM-Aufnahmen ergibt sich damit eine mittlere Schichtdicke von 0,65 nm für die aufgewachsene ZnS-Hülle.

### 3.4. Photoelektronen-Spektroskopie

Die Untersuchung des CdSe/ZnS-Systems mit der Methode der Photoelektronen-Spektroskopie ist unter zwei Gesichtspunkten von Interesse. Zum einen besteht die Frage, ob hochauflösende Spektren ähnliche Ergebnisse liefern wie im Falle der bereits angeführten InAs- und InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristalle. Zum anderen ist die strukturelle Charakterisierung der Beschichtung ein Ziel der XPS-Untersuchungen.

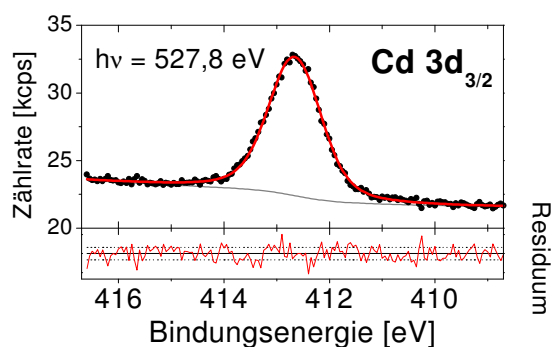
Abb. 3.5 zeigt ein Übersichtsspektrum über die CdSe-Nanokristalle. Es sind Cd- und Se-Signale sowie aufgrund der organischen Ligandenhülle ein starkes C-Signal zu erkennen. Ferner treten auch Phosphor und Stickstoff von den Liganden und ein Pt-Signal vom Probenträger auf. Das Pt  $4f_{7/2}$ -Niveau bei 71,1 eV kann zur Kalibrierung der Energieskala genutzt werden.



**Abb. 3.5** – Übersichtsspektrum über die CdSe-Nanokristalle

### 3.4.1. Cd 3d-Spektren der CdSe-Nanokristalle

Eine Serie von Cd 3d-Spektren ist bei Anregungsenergien im Bereich von 465 eV bis 720 eV aufgenommen worden. Abb. 3.6 zeigt ein Cd 3d<sub>3/2</sub>-Spektrum bei oberflächenempfindlicher Energie. Die Anpassung der Spektren erforderte nur eine einzelne Voigt-Funktion. Für den stufenartigen Untergrund ist eine Kombination aus einer Shirley-Funktion<sup>137,138</sup> und einem Polynom verwendet worden.



**Abb. 3.6** – Cd 3d<sub>3/2</sub>-Spektrum der CdSe-Nanokristalle bei oberflächenempfindlicher Energie

Die Lorentzbreite beträgt 0,41 eV und die Gaußbreite 0,95 eV. Die Lorentzbreite ist auf die Lebensdauer der Elektronen in den Innerschalenniveaus zurückzuführen und steht in gutem Einklang mit Literaturwerten für das Cd 3d-Niveau.<sup>139</sup>

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 erläutert setzt sich die Gaußbreite zusammen aus der experimentellen Verbreiterung einerseits und einem durch Inhomogenitäten in der Probe bedingten Anteil andererseits. Die experimentelle Auflösung beträgt für das in Abb. 3.6 gezeigte Spektrum etwa 0,3 eV und kann folglich die beobachtete Breite von 0,95 eV nicht allein erklären. Man beachte ferner, daß beispielsweise eine Studie über Cd(Zn)Te(100), also die Untersuchung makroskopischen Materials, eine deutlich geringere Gaußbreite von nur 0,5 eV für das Cd 3d-Niveau aufgezeigt hat.<sup>139</sup>

Im Falle nanokristalliner Proben können verschiedene Faktoren zu einer zusätzlichen inhomogenen Verbreiterung führen. Ein grundlegender Aspekt ist strukturelle Unordnung in kleinen Nanokristallen. Hamad et al. haben in einer Studie von InAs- und CdSe-Nanokristallen sorgfältig die Verbreiterung von XANES-Spektren untersucht.<sup>140</sup> Kleine Variationen von Bindungslängen und -winkeln führten dort zu einer zunehmenden Verbreiterung der Spektren mit abnehmender Teilchengröße. Kleine Abweichungen von der idealen Struktur eines makroskopischen Festkörpers traten verstärkt an der Oberfläche auf, wurden jedoch auch im Inneren der Nanokristalle vermutet.<sup>140</sup> Variationen von Bindungslängen sind außerdem auch in EXAFS-Studien von CdS-Nanokristallen beobachtet worden.<sup>141</sup>

Neben den XANES-Spektren haben Hamad et al. auch Photoemissions-Spektren des In3d-Niveaus der InAs-Nanokristalle gezeigt. Auch dort wurde eine zunehmende Verbreiterung mit abnehmender Teilchengröße beobachtet.<sup>140</sup> Insofern ist auch in der vorliegenden Untersuchung der Cd 3d-Spektren eine inhomogene Verbreiterung zu erwarten, welche auf kleine Variationen von Bindungslängen und -winkeln aufgrund der kleinen Teilchengröße zurückzuführen ist.

In ähnlicher Weise kann die Facettierung der Oberflächen zu einer inhomogenen Verbreiterung führen. Die energetische Verschiebung von Oberflächenkomponenten gegenüber der Volumenkomponente ist im allgemeinen für verschiedene Netzebenen unterschiedlich.<sup>142</sup> Wie beispielsweise eine hochauflösende TEM-Studie gezeigt hat,<sup>143</sup> können CdSe-Nanokristalle eine Vielzahl verschiedener Oberflächen aufweisen. Reicht die experimentelle Auflösung nicht aus, um kleine Verschiebungen zwischen Oberflächenkomponenten aufzulösen, welche verschiedenen Netzebenen entsprechen, so ist stattdessen eine inhomogene Verbreiterung zu erwarten.

Ebenso können die organischen Liganden zu einer Verbreiterung der Cd 3d-Spektren führen. Es ist anzunehmen, daß die Liganden in einer Vielzahl leicht unterschiedlicher Weisen an die Oberflächen-Cd-Atome binden. Hinzu kommt, daß in der untersuchten Probe drei verschiedene Arten von Liganden vorliegen. Dies führt zu einer großen Zahl leicht unterschiedlicher Bindungsmöglichkeiten zwischen den Liganden und Oberflächen-Cd-Atomen. Lassen sich die daraus resultierenden kleinen energetischen Verschiebungen nicht auflösen, so wird stattdessen eine inhomogene Verbreiterung beobachtet.

Grundsätzlich ist auch eine partielle Aufladung, d. h. die Aufladung einzelner Nanokristalle auf dem Substrat, als Quelle inhomogener Verbreiterung zu nennen. Dies ist hier jedoch unwahrscheinlich. Um Aufladungseffekte auszuschließen, sind einige der zuerst gemessenen Spektren gegen Ende der Messungen erneut aufgenommen worden. Es wurden jedoch keine Anzeichen für eine Aufladung gefunden. Man beachte in diesem Zusammenhang ferner, daß in anderen Studien von nanokristallinem CdS die Verbreiterung der Cd 3d-Spektren ebenfalls deutlich über der experimentellen Auflösung lag, obwohl Aufladungseffekte auch dort ausgeschlossen werden konnten.<sup>98-100</sup>

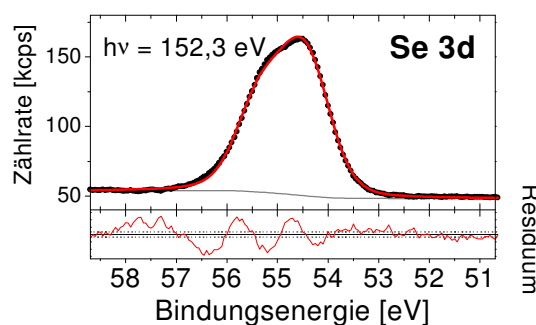
Zusammenfassend ist festzuhalten, daß vermutlich kleine Variationen der Bindungslängen und -winkel in den Nanokristallen, das Auftreten verschiedener Netzebenen an der Oberfläche sowie die Präsenz dreier Arten von Liganden hier zu einer inhomogenen Verbreiterung beitragen, da sich eine Vielzahl leicht unterschiedlicher Bindungsenergien ergibt.

Es bleibt noch anzumerken, daß die Möglichkeit zur Auflösung spezifischer Oberflächenkomponenten von den experimentellen Bedingungen und der Beschaffenheit der untersuchten Proben abhängt. In verschiedenen Untersuchungen von nanokristallinem CdS konnten in Cd 3d-Spektren Oberflächenkomponenten aufgelöst werden<sup>98,99</sup> oder auch nicht.<sup>100</sup> Winkler

et al. konnten bei vergleichbarer experimenteller Auflösung von etwa 0,25 eV in CdS-Nanokristallen eine Oberflächenkomponente identifizieren.<sup>98,99</sup> Jedoch waren die Nanokristalle mit nur einer Art von Liganden (Mercaptopropionsäure) stabilisiert. Nanda et al. haben ebenfalls mit Thiolen stabilisierte CdS-Nanokristalle untersucht.<sup>100</sup> Jedoch konnte bei Verwendung von Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Auflösung von etwa 0,5 eV keine Oberflächenkomponente aufgelöst werden.

### 3.4.2. Se 3d-Spektren der CdSe-Nanokristalle

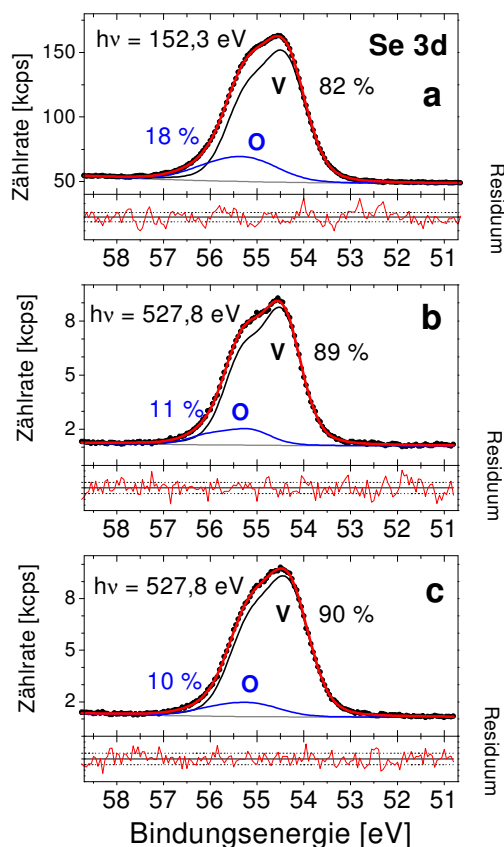
Se 3d-Spektren sind bei Anregungsenergien im Bereich von 110 eV bis 530 eV aufgenommen worden. Abb. 3.7 zeigt den Versuch ein Spektrum bei oberflächenempfindlicher Energie mit nur einem Dublett von Voigt-Funktionen anzupassen. Das Residuum zeigt jedoch starke Abweichungen an. Zwei Komponenten sind zur Anpassung in akzeptabler Qualität erforderlich.



**Abb. 3.7** – Se 3d-Spektrum der CdSe-Nanokristalle. Die Anpassung mit nur einer Komponente ist unzulänglich.

Abb. 3.8a und b zeigen Spektren bei unterschiedlicher Oberflächenempfindlichkeit. Die konsistente Anpassung der Spektren mit zwei Komponenten erfolgte in mehreren Schritten.

Zunächst waren die Werte für die Lorentzbreite, die Gaußbreite, die Spin-Bahn-Aufspaltung, die chemische Verschiebung zwischen den Komponenten und selbstverständlich die Intensitäten variabel. Alle aufgenommenen Spektren wurden nun



**Abb. 3.8** – Se 3d-Spektren der CdSe-Nanokristalle. In (a) ist die Oberflächenempfindlichkeit größer als in (b). (c) ist eine Wiederholung von (b) und zeigt einen geringen Grad von Strahlenschäden an.

angepaßt. Einschränkend wurde nur angenommen, daß beide Komponenten die gleiche Lorentzbreite aufzuweisen haben. Der Untergrund wurde durch ein Polynom approximiert.

Die Werte für die Lorentzbreite variierten zwischen 0,18 eV und 0,29 eV mit einem Mittelwert von 0,21 eV. In allen Spektren der aufgenommenen Serie war die Gaußbreite dominant, so daß kleine Variationen der Lorentzbreite keinen großen Einfluß auf die Anpassung hatten. Für die Spin-Bahn-Aufspaltung ergab sich ein Wert von  $0,855 \text{ eV} \pm 0,01 \text{ eV}$ . Die chemische Verschiebung variierte zwischen 0,57 eV und 0,87 eV.

Da die Variationen der Werte für die Lorentzbreite und die Spin-Bahn-Aufspaltung als klein anzusehen waren, sind die Werte in einem zweiten Schritt auf die

Mittelwerte fixiert worden. Alle Spektren wurden nun mit diesen Mittelwerten erneut angepaßt. Dies war noch immer in guter Qualität möglich. Für die chemische Verschiebung ergab sich schließlich ein Wert von  $0,69 \text{ eV} \pm 0,15 \text{ eV}$  in Richtung höherer Bindungsenergie für die zweite Komponente. Die Variationen der chemischen Verschiebung zeigten keinerlei Korrelation mit der Anregungsenergie oder der zeitlichen Abfolge der Spektren und können daher als statistisch bedingt angesehen werden.

Um schließlich das relative Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten auswerten zu können, wurden in einem dritten Schritt in allen Spektren die Werte für die chemische Verschiebung auf den Mittelwert von 0,69 eV festgesetzt. Erneute Anpassung der Spektren ergab schließlich die Ergebnisse, von denen einige in Abb. 3.8 dargestellt sind.

Das  $3d_{5/2}$ -Niveau der Komponente 'V' hat eine Bindungsenergie von 54,4 eV. Dies steht weitgehend in Einklang mit Werten für das Se  $3d_{5/2}$ -Niveau in makroskopischem CdSe.<sup>144</sup> Der Vergleich der Spektren in Abb. 3.8a und b zeigt, daß die Komponente 'O' bei niedrigerer Anregungsenergie, also bei höherer Oberflächenempfindlichkeit, stärker hervortritt. Daher kann diese Komponente Se-Atomen an der Oberfläche der Nanokristalle zugeordnet werden. Es handelt sich vermutlich um Se-Atome mit einer Bindung an die organischen Liganden. In einer früheren XPS-Studie von CdSe-Nanokristallen, welche mit TOPO und Tributylphosphan (TBP) stabilisiert waren, ist bereits vermutet worden, daß die Liganden nicht nur an die Cd-Atome der Oberfläche binden, sondern daß auch einige Oberflächen-Se-Atome durch die Liganden, vermutlich durch TBP, passiviert werden.<sup>145</sup> Diese Vermutung scheint nun durch hochauflösende Spektren bestätigt. Eine Aussage, welche der drei Liganden an das Se binden, kann jedoch auch hier nicht getroffen werden.

Zwecks Überprüfung auf Strahlenschäden sind einige der zuerst gemess-

senen Spektren gegen Ende des Experiments erneut aufgenommen worden. Abb. 3.8c zeigt eine solche Wiederholungsmessung zu dem Spektrum in Abb. 3.8b. Tatsächlich ist ein leichter Grad von Strahlenschädigung zu verzeichnen. Die Peaks sind etwas stärker verbreitert, und die relative Intensität der Oberflächenkomponente 'O' hat leicht abgenommen. Ferner ist eine geringe Verschiebung des gesamten Spektrums um 0,2 eV zu höherer kinetischer Energie zu beobachten. Dies kann nicht durch Aufladung erklärt werden, da Aufladung stets zu einer Verschiebung in Richtung niedrigerer kinetischer Energie führt. Möglicherweise bricht die Synchrotronstrahlung einige Bindungen der Liganden an die Oberfläche. Das genaue Verständnis der Strahlenschäden ist jedoch kompliziert, eine eindeutige Erklärung kann hier nicht gegeben werden. Der Grad der Schädigung erscheint allerdings recht gering. Man beachte auch, daß das Spektrum in Abb. 3.8b zeitlich vor dem Spektrum in Abb. 3.8a aufgenommen worden ist. Selbst wenn also einige Liganden aufgrund der Strahlung die Oberfläche verlassen sollten, so ist die relative Intensität der Komponente 'O' dennoch höher in Abb. 3.8a. Die Interpretation, daß es sich hier um eine Oberflächenkomponente handelt, ist also auch unter Berücksichtigung der leichten Strahlenschäden gerechtfertigt.

### 3.4.3. Das P 2p-Niveau und das N 1s-Niveau der Liganden

Es sind auch P 2p-Spektren der TOP- und TOPO-Liganden aufgenommen worden. Abb. 3.9 zeigt ein solches Spektrum. Es sind deutlich zwei Komponenten zu erkennen. Die Bindungsenergien betragen  $130,8 \text{ eV} \pm 0,15 \text{ eV}$  und  $133,5 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$  für die P 2p<sub>3/2</sub>-Niveaus. In der bereits zitierten früheren XPS-Studie von CdSe-Nanokristallen wurde ein P 2p-Peak bei 133,7 eV beobachtet und TOPO-Liganden zugeordnet, welche an Oberflächen-Cd-Atome binden.<sup>145</sup> Eine solche Komponente ist auch hier zu beobachten. Ferner haben Katari et al. in ihrer Untersuchung eine

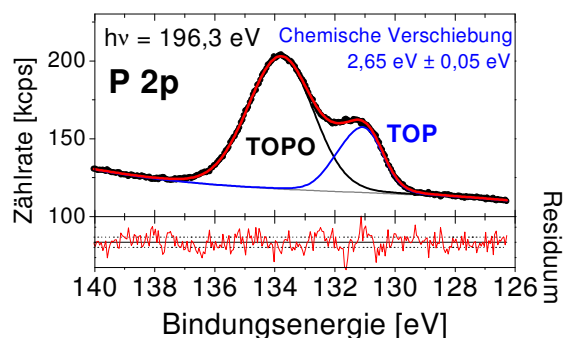
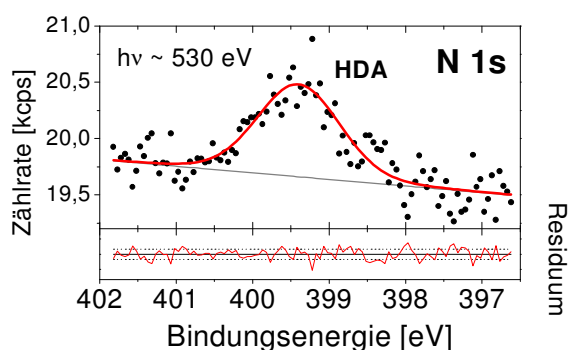


Abb. 3.9 – P 2p-Spektrum der TOP/TOPO-Liganden

Bindungsenergie von etwa 131 eV für TBP-Liganden mit Bindung an Oberflächen-Cd-Atome vorhergesagt, auch wenn eine solche Komponente dort nicht zu beobachten war.<sup>145</sup> Die vorliegende Arbeit zeigt jedoch eine Komponente mit entsprechender Bindungsenergie auf. Daher kann die zweite Komponente TOP-Liganden mit Bindung an Oberflächen-Cd-Atome zugeordnet werden. Man beachte, daß sich TBP und TOP nur in der Länge der Kohlenstoffkette unterscheiden. Ein nennenswerter Einfluß auf die Bindungsenergie des 2p-Niveaus in den Phosphor-Atomen ist nicht zu erwarten.

Die Voigt-Funktionen in Abb. 3.9 sind so stark verbreitert, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung, welche aus einer InP-Festkörperstudie als 0,88 eV übernommen wurde,<sup>146</sup> nicht mehr zu erkennen ist. Die starke inhomogene Verbreiterung ist typisch für organische Liganden, welche in einer Vielzahl leicht unterschiedlicher Möglichkeiten an die Oberfläche der Nanokristalle binden können. Aufgrund dieser starken Verbreiterung und der Tatsache, daß die Elektronendichte liefernden Liganden bevorzugt an das Cd binden dürften, ist es nicht möglich, eine Komponente aufzulösen, welche speziell Bindungen der TOP- oder TOPO-Liganden an Oberflächen-Se-Atome entsprechen würde.

Unabhängig von der Anregungsenergie beträgt das Intensitätsverhältnis von TOPO zu TOP etwa 3:1. Dieser Wert liegt deutlich über dem ursprünglich für die



**Abb. 3.10** – N 1s-Spektrum der HDA-Liganden

Synthese eingesetzten Verhältnis von 3:4. Zum einen ist denkbar, daß bevorzugt die TOPO-Liganden an die Clusteroberfläche binden, zum anderen könnte das TOP während der Synthese teilweise zu TOPO oxidiert worden sein.

Abb. 3.10 zeigt ein N 1s-Spektrum der HDA-Liganden. Das Signal ist vergleichsweise schwach. Eine stark verbreiterte Voigt-Funktion ist zur Anpassung ausreichend. Die Qualität der Spektren läßt keine Analyse auf mehrere Komponenten zu.

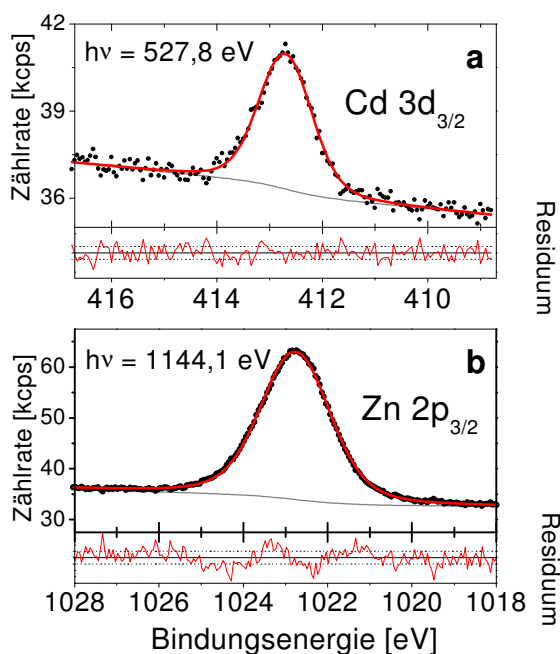
In der Literatur findet sich für HDA eine Bindungsenergie von 398,6 eV,<sup>147</sup> wobei als Referenz das C 1s-Niveau der Alkylkette diente, welchem eine Bindungsenergie von 285,0 eV zugewiesen worden ist. Wird die Bindungsenergie in gleicher Weise bestimmt, so ergibt sich ein Wert von 399,4 eV  $\pm$  0,3 eV. Die Verschiebung gegenüber reinem HDA beträgt also 0,8 eV in Richtung höherer Bindungsenergie. Wird Ladungsdichte von den Stickstoffatomen auf Cd-Atome an der Clusteroberfläche übertragen, so ist auch eine Verschiebung in Richtung höherer Bindungsenergie für das N 1s-Niveau zu erwarten.

Das Mengenverhältnis der TOP/TOPO-Liganden zu den HDA-Liganden kann aus den Peakintensitäten grob abgeschätzt werden und beträgt etwa 5:1. Für die Synthese wurde ursprünglich ein Verhältnis von 3,5:1 eingesetzt. Offenbar scheint im Verhältnis etwas weniger HDA als TOP/TOPO tatsächlich an die Cluster-

oberfläche anzubinden. Dies ist insofern überraschend, als die Einführung von HDA in die TOP/TOPO-Synthese erhebliche Verbesserungen in Bezug auf die Erzielung engerer Größenverteilungen und höherer Photolumineszenz mit sich gebracht hat.<sup>16</sup> Vermutlich genügen schon geringe Mengen an HDA, um durch Passivierung einiger für die größeren TOP/TOPO-Moleküle nicht zugänglicher Oberflächenatome eine Verbesserung genannter Eigenschaften zu erreichen.

#### 3.4.4. Hochauflösende Spektren der CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle

Von den CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristallen sind Spektren der Cd 3d-, Zn 2p- und Se 3d-Niveaus aufgenommen worden. Abb. 3.11a zeigt ein Spektrum des Cd 3d-Niveaus bei oberflächenempfindlicher Anregungsenergie. Wiederum wird nur eine Komponente zur Anpassung benötigt. Wird die Lorentzbreite auf den bei den unbeschichteten CdSe-Nanokristallen beobachteten Wert von 0,41 eV festgesetzt, so ergibt sich eine Gaußbreite von 0,98 eV.



**Abb. 3.11** – Cd 3d<sub>3/2</sub>- (a) und Zn 2p<sub>3/2</sub>-Spektren (b) der CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle bei oberflächenempfindlichen Energien

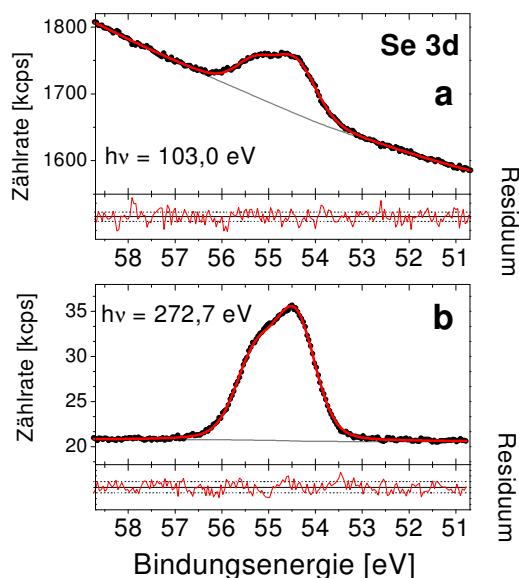
Zwei gegenläufige Effekte sind hier zu beachten. Zum einen sollte die Gaußbreite im Vergleich zu den unbeschichteten Nanokristallen kleiner werden, da aufgrund der Beschichtung Facettierungseffekte und die organischen Liganden nicht mehr zur inhomogenen Verbreiterung beitragen können. Andererseits unterscheiden sich aber die Gitterparameter von CdSe und ZnS um etwa 10%. Daher sind insbesondere an der Grenzfläche Verzerrungen des Gitters zu erwarten, welche eine weitere Ursache inhomogener Verbreiterung liefern. Die beiden Effekte scheinen sich in etwa zu kompensieren.

Eine spezifische Komponente für die Grenzfläche konnte hier nicht aufgelöst werden.

Aufgrund der hohen Bindungsenergie des Zn 2p-Niveaus war die experimentelle Auflösung hier auf etwa 0,7 eV beschränkt. Alle aufgenommenen Spektren ließen sich mit einer einzigen breiten Voigt-Funktion anpassen. Abb. 3.11b zeigt ein Spektrum bei oberflächenempfindlicher Energie. Es sei angemerkt, daß sich die Abweichungen im Residuum als zu schwach ausgeprägt erwiesen haben, um die Einführung einer zweiten Komponente zu rechtfertigen. Bei Verwendung von zwei Komponenten war die Konvergenz unzureichend, es konnte keine konsistente Anpassung aller aufgenommenen Zn 2p-Spektren erzielt werden.

Das S 2p-Niveau ist nicht untersucht worden, da es mit dem Se 3p-Niveau überlappt.

Von besonderem Interesse ist die Analyse des Se 3d-Niveaus der CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle. Abb. 3.12 zeigt zwei Spektren bei oberflächenempfindlicher und leicht angehobener Energie. Die Anpassung in akzeptabler Qualität erfordert nur eine Komponente. Die Lorentzbreite beträgt hier 0,22 eV und die Gaußbreite ist ebenfalls vergleichbar mit den Werten für die unbeschichteten Nanokristalle. Analog zu der in Abschnitt 2.4.5 ausgeführten Untersuchung von InAs- und InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristallen ist auch hier



**Abb. 3.12** – Se 3d-Spektren der CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle bei oberflächenempfindlicher (a) und leicht höherer Energie (b)

die zuvor beobachtete Oberflächenkomponente nach der Beschichtung nicht mehr vorhanden. Dies ist auch als eine Bestätigung der zuvor gegebenen Interpretation als Oberflächenkomponente anzusehen.

Wie bereits ausgeführt ließen die InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristalle im As 3d-Niveau eine Grenzflächenkomponente erkennen, welche auf As-Se-Bindungen hingedeutet haben. Eine derartige Grenzflächenkomponente ist für die CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle nicht zu beobachten. Offenbar liegen an der Grenzfläche, wie dies prinzipiell auch zu erwarten ist, nur Cd-S- und Se-Zn-Bindungen vor. Die Bindungsenergien für das Se 3d-Niveau in makroskopischem CdSe und ZnSe unterscheiden sich nicht signifikant.<sup>144</sup> Insofern ist es nicht verwunderlich, daß hier nur eine Komponente beobachtet wird.

Zur Verbreiterung tragen wie schon im Falle der Cd 3d-Spektren auch hier Verzerrungen des Gitters an der Grenzfläche bei, welche aus den um 10% unterschiedlichen Gitterparametern des Kern- und des Schalenmaterials resultieren.

### 3.4.5. Charakterisierung der Schalenstruktur

Wie in Abschnitt 2.4.6 angedeutet kann mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie die mittlere Dicke der auf den Kern aufgewachsenen Hülle bestimmt werden. Dazu sind bei einer Serie von Anregungsenergien die Intensitäten der Cd 3d<sub>3/2</sub>- und Zn 2p<sub>3/2</sub>-Peaks bestimmt und auf die in Abschnitt 2.4.6 genannten Faktoren normiert worden. Die normierten Intensitäten sind in Abb. 3.13a und b als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen dargestellt. Theoretisch gilt nun :

$$I_{norm}(Cd\ 3d_{3/2}) = c \cdot \int_{Probe} dV \cdot \rho_{Cd} \cdot e^{-d/\lambda(E_{kin})}$$

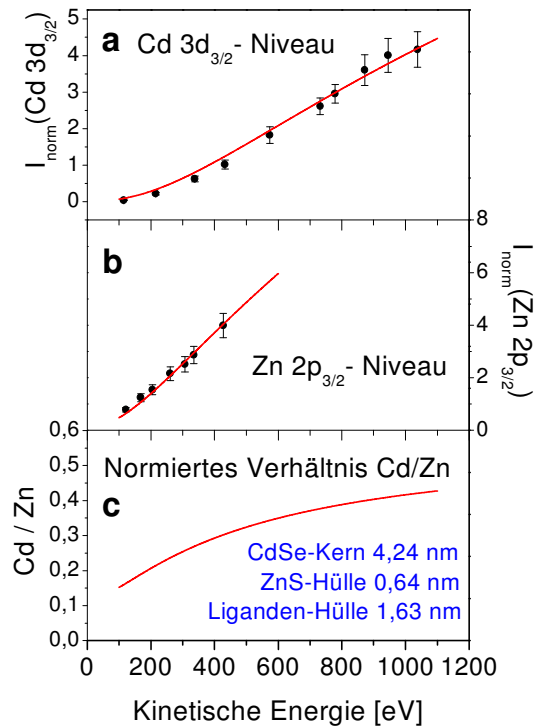
und

$$I_{norm}(Zn\ 2p_{3/2}) = c \cdot \int_{Probe} dV \cdot \rho_{Zn} \cdot e^{-d/\lambda(E_{kin})}$$

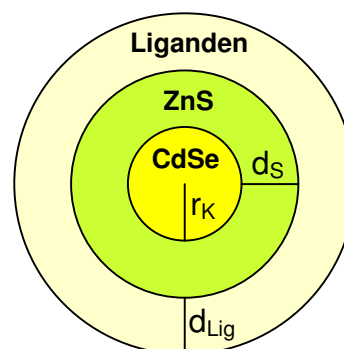
Hierbei ist *c* eine Proportionalitätskonstante.

Es wird nun wie in Abb. 3.14 dargestellt ein sphärisches Schalenmodell angenommen. Der Radius *r<sub>K</sub>* des CdSe-Kerns, die Dicke *d<sub>S</sub>* der ZnS-Schale und die Dicke *d<sub>Lig</sub>* der äußeren Ligandenhülle stellen die Variablen des Modells dar.

In diesem sphärischen Modell können die Volumenintegrale für die normierten Intensitäten nun numerisch berechnet werden. Dabei kann wegen der Rotations-symmetrie um die Verbindungsachse zwischen Probe und Detektor die Integration über den Azimutalwinkel *φ* sofort ausgeführt werden.



**Abb. 3.13** – Experimentelle und simulierte normierte Intensitäten der Cd 3d- (a) und Zn 2p-Peaks (b). (c) zeigt das normierte Verhältnis von Cd zu Zn. Die Intensität des Cd-Signals ist von der ZnS-Hülle abgeschirmt und nimmt mit steigender Ausdringtiefe der Photoelektronen langsam zu.



**Abb. 3.14** – Das sphärische Schalenmodell

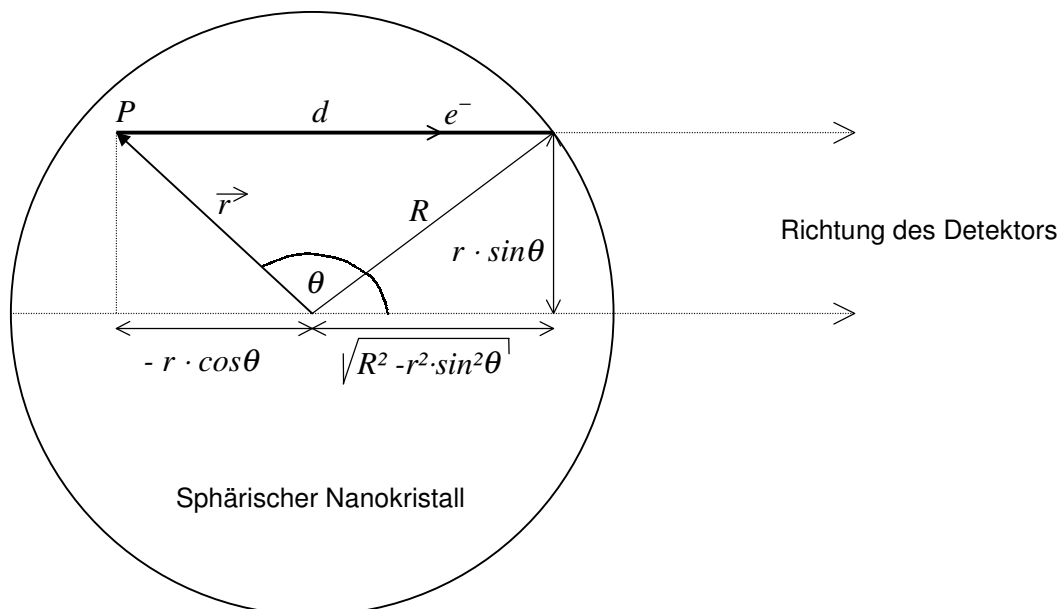


$$I_{norm}(Cd3d_{3/2}) = c \cdot 2\pi \cdot \int_0^{r_K} \int_0^\pi dr d\theta \cdot r^2 \sin\theta \cdot \rho_{Cd} \cdot e^{-d/\lambda(E_{kin})}$$

$$I_{norm}(Zn2p_{3/2}) = c \cdot 2\pi \cdot \int_{r_K}^{r_K+d_S} \int_0^\pi dr d\theta \cdot r^2 \sin\theta \cdot \rho_{Zn} \cdot e^{-d/\lambda(E_{kin})}$$

Wie Abb. 3.15 zu entnehmen ist, ergibt sich für die Strecke  $d$ , welche ein am Punkt  $P$  ausgesandtes Photoelektron zu durchdringen hat, geometrisch folgender Zusammenhang:

$$d = \sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta$$



**Abb. 3.15** – Zur geometrischen Berechnung der zu durchdringenden Schichtdicke  $d$

Die Berechnung der Integralausdrücke erfordert nun noch die Kenntnis der mittleren freien Weglänge als Funktion der kinetischen Energie. Wie bereits in Abb. 2.8 dargestellt, ist diese Abhängigkeit für alle kondensierte Materie relativ ähnlich. Genauere Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß die Vorstellung von einer universellen Kurve<sup>87,148</sup> für die mittlere freie Weglänge nur eine grobe Näherung ist. Tanuma, Powell und Penn haben auf der Grundlage theoretischer Berechnungen<sup>149</sup> eine semiempirische Formel entwickelt, welche verschiedene Materialeigenschaften berücksichtigt.<sup>150</sup> Die ursprüngliche

Formel ist im Laufe der Zeit weiterentwickelt worden.<sup>151-154</sup> Grundlage für die Berechnung der mittleren freien Weglänge in der vorliegenden Arbeit bildet die sogenannte „**TPP-2M-Formel**“.<sup>155</sup> Im Bereich von 50 eV bis 2000 eV kinetischer Energie erlaubt diese Formel eine Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge unter Berücksichtigung folgender Materialeigenschaften, welche die freie Weglänge beeinflussen:

- die Dichte  $\rho$  des Materials
- das Molekulargewicht  $M$  pro Formel-einheit

- die Zahl der Valenzelektronen  $N_V$  pro Formeleinheit
- die Bandlücke  $\Delta E$  des Materials

Die Berechnung kann nicht nur für anorganische Festkörpermateriale durchgeführt werden, sondern ist auch auf kondensierte organische Substanzen angewendet worden, wobei dann die HOMO-LUMO-Aufspaltung an die Stelle der Bandlücke tritt.<sup>155</sup>

Es sei noch angemerkt, daß die TPP-2M-Formel die inelastische mittlere freie Weglänge berechnet. Prinzipiell wäre es besser, auch elastische Streuung zu berücksichtigen, dazu ist jedoch kein einfacher Formalismus vorhanden.<sup>156</sup> Die Berechnungen in der vorliegenden Arbeit beschränken sich daher auf die Näherung inelastischer Streuung.

Für die Berechnung der theoretischen Intensitäten kann mit Hilfe der TPP-2M-Formel berücksichtigt werden, daß die mittlere freie Weglänge in den einzelnen Schichten der Schalenstruktur etwas unterschiedlich ist. Die Dicke  $d$  der zu durchdringenden Schicht wird daher unterteilt in die Strecken  $s_K$ ,  $s_S$  und  $s_{Lig}$ , welche die Photoelektronen in den einzelnen Schalen zurückzulegen haben. Es ergeben sich rein geometrisch folgende Zusammenhänge:

$$s_K = \begin{cases} \sqrt{r_K^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta, & \text{für } r \leq r_K \\ 2\sqrt{r_K^2 - r^2 \sin^2 \theta}, & \text{für } r > r_K \wedge r \sin \theta < r_K \\ & \wedge \theta > \frac{\pi}{2} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$s_S = \sqrt{(r_K + d_S)^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta - s_K$$

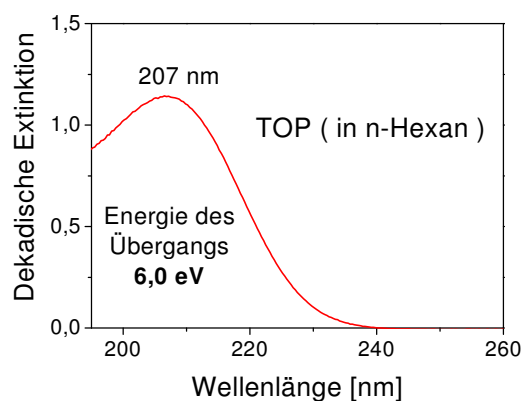
$$s_{Lig} = \sqrt{(r_K + d_S + d_{Lig})^2 - r^2 \sin^2 \theta} - r \cos \theta - s_K - s_S$$

Der Exponentialterm in den Integralausdrücken läßt sich nun faktorisieren:

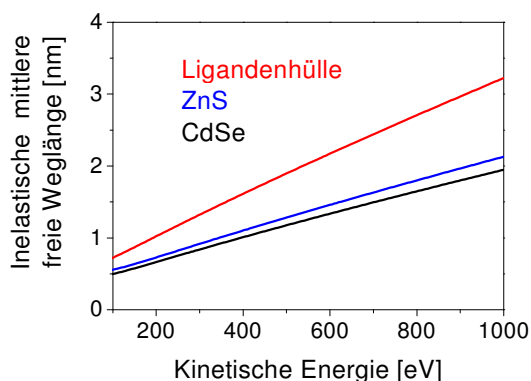
$$e^{-d / \lambda(E_{kin})} = e^{-s_K / \lambda_K(E_{kin})} \cdot e^{-s_S / \lambda_S(E_{kin})} \cdot e^{-s_{Lig} / \lambda_{Lig}(E_{kin})}$$

Hierbei bezeichnen  $\lambda_K$ ,  $\lambda_S$  und  $\lambda_{Lig}$  die mittlere freie Weglänge in den einzelnen Schalen.

Die Berechnung von  $\lambda_{Lig}$  erfordert die Kenntnis der HOMO-LUMO-Aufspaltung für die verwendeten organischen Liganden. Dazu sind Absorptionsspektren aufgenommen worden. Abb. 3.16 zeigt exemplarisch ein Absorptionsspektrum von TOP in n-Hexan. Für die HOMO-LUMO-Aufspaltung wurden 6,0 eV für TOP, 5,9 eV für TOPO und 6,05 eV für HDA gemessen.



**Abb. 3.16** – Absorptionsspektrum von Trioctylphosphan in n-Hexan



**Abb. 3.17** – Berechnung der mittleren freien Weglänge in CdSe, ZnS und der Ligandenhülle gemäß der TPP-2M-Formel

Abb. 3.17 zeigt nach der TPP-2M-Formel berechnete mittlere freie Weglängen in CdSe, ZnS und der organischen Ligandenhülle. Die nachfolgende Tabelle faßt die verwendeten Materialparameter zusammen :

Material	$\rho$	$M$	$N_V$	$\Delta E$
	$g/cm^3$	$g/mol$		$eV$
CdSe	5,66	191,4	18	1,74
ZnS	4,09	97,5	18	3,67
Ligandenhülle	1,0	352,5	145	6,0

Für die Liganden sind dabei deren Mengenverhältnissen entsprechende Mittelwerte gebildet worden. Die Berechnung der freien Weglänge nach der TPP-2M-Formel hat sich aber ohnehin als relativ unempfindlich gegenüber kleinen Variationen der Parameter erwiesen.

Ein nur schwer zugänglicher Parameter ist die Dichte der in der Ligandenhülle kondensierten organischen Substanzen. Aus einer XPS-Untersuchung von TOP-stabilisierten InAs-Nanokristallen läßt sich grob abschätzen, daß etwa jedes zweite bis vierte Oberflächenatom durch TOP passiviert ist.<sup>88</sup> Und in einer NMR-Studie mit TOPO stabilisierter InP-Nanokristalle wurde ein Bedeckungsgrad von etwa 20%

gefunden.<sup>157</sup> Unter Annahme ähnlicher Verhältnisse läßt sich die Dichte dann grob abschätzen. Detailliertere Angaben hierzu folgen noch an späterer Stelle.

Wie Abb. 3.17 zeigt, ist die mittlere freie Weglänge in CdSe und ZnS recht ähnlich, in der organischen Ligandenhülle ergeben sich deutlich höhere Werte.

Mit Kenntnis der freien Weglänge können nun schließlich die gewünschten Integralausdrücke numerisch berechnet werden. Für jede Kombination von Parametern  $r_K$ ,  $d_S$  und  $d_{Lig}$  läßt sich durch Minimierung der Fehlerquadrate die Proportionalitätskonstante  $c$  berechnen, welche zur besten Anpassung an die experimentellen Daten führt.

Das Prinzip der Simulationsrechnungen besteht nun darin, systematisch die Parameter  $r_K$ ,  $d_S$  und  $d_{Lig}$  zu variieren, um zu ermitteln, mit welcher Kombination sich die beste Übereinstimmung mit den Meßdaten erzielen läßt.

Hierbei hat sich herausgestellt, daß kein eindeutiges Ergebnis zu erhalten ist, wenn alle drei Schichtdickenparameter variiert werden. Zu jedem Wert für den Radius des Kerns finden sich Werte für die Schichtdicken der äußeren Schalen, welche in nahezu gleicher Qualität eine Anpassung an die Meßdaten ermöglichen.

Daher ist der Radius des Kerns auf den aus den TEM-Aufnahmen erhaltenen Wert von 2,21 nm fixiert worden. Nur die Parameter  $d_S$  und  $d_{Lig}$  sind nun variiert worden. Die beste Anpassung an die experimentellen Daten wurde mit folgenden Werten erzielt :

$$d_S = 0,64 \text{ nm} \quad \text{und} \quad d_{Lig} = 1,63 \text{ nm}$$

Die entsprechenden theoretischen Kurvenverläufe für die Intensität als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen sind in Abb. 3.13 mit eingezeichnet und geben die experimentellen Daten gut wieder. Das Ergebnis für die Dicke der aufgewachsenen ZnS-

Schicht stimmt sehr gut mit dem aus den TEM-Aufnahmen erhaltenen Mittelwert von 0,65 nm überein. Der Wert für die Dicke der Ligandenhülle erscheint ebenfalls sinnvoll in seiner Größenordnung.

Es sei darauf hingewiesen, daß bezüglich der Ligandenhülle durch eine iterative Vorgehensweise auf Konsistenz zwischen Bedeckungsgrad der Oberfläche, Dichte und Dicke der Schicht geachtet worden ist.

In Abb. 3.13c ist das theoretische Verhältnis der Intensitäten als Funktion der kinetischen Energie dargestellt. Für eine homogene Legierung wäre hier eine horizontale Gerade zu erwarten. Der Kurvenverlauf zeigt jedoch deutlich, daß bei niedriger Energie, also bei niedriger Ausdringtiefe der Photoelektronen, die relative Intensität des Cd-Signals sehr klein ist, da der CdSe-Kern durch die ZnS-Hülle abgeschirmt ist. Bei steigender Ausdringtiefe nimmt das Cd/Zn-Verhältnis dann langsam zu. Im Grenzwert strebt das Intensitätsverhältnis dem Verhältnis der atomaren Zusammensetzung der Nanokristalle entgegen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die XPS-Untersuchungen die schalenförmige Struktur bestätigen und die Angabe einer mittleren Schichtdicke der ZnS-Hülle ermöglichen.

### 3.4.6. Zur Genauigkeit des Verfahrens

Zur Präzision des vorgestellten Verfahrens sei allgemein angemerkt, daß alle Rechnungen nur aus technischen Gründen mit einer Schrittweite von 0,01 nm für die Parameter durchgeführt worden sind. Die Fehlergrenzen der Methode liegen selbstverständlich deutlich höher.

Die Genauigkeit und Aussagekraft der Schichtdickenbestimmung wird im wesentlichen durch drei Fehlerquellen limitiert :

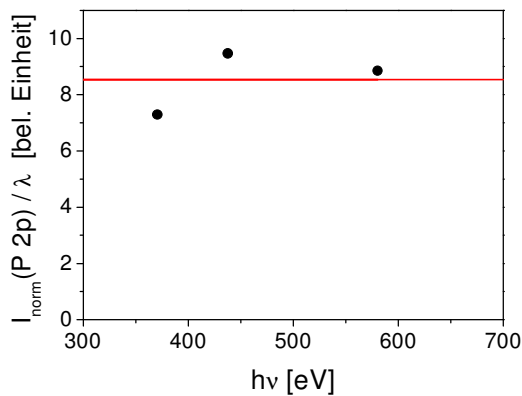
- Unsicherheiten bei der Normierung der Intensitäten
- Inhomogenitäten der Probe
- Begrenzende Annahmen des Modells

Wie in Abschnitt 2.4.6 ausgeführt, sind die experimentellen Intensitäten auf die Strahlintensität, den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation, einen Asymmetrieterm und die energieabhängige Empfindlichkeit des Detektors zu normieren. Die Vielzahl der Normierungsfaktoren bedingt Unsicherheiten, und die Genauigkeit der Normierungsprozedur ist nicht direkt überprüfbar.

Zwei kleine Experimente mögen hier helfen, die Verlässlichkeit einzuschätzen. Eine Idee besteht darin, die integrale Intensität für eine ebene Festkörperoberfläche als Funktion der Energie zu untersuchen. So sind P 2p-Spektren einer InP(110)-Oberfläche aufgenommen und auf die zur Diskussion stehenden Faktoren normiert worden. Für eine ebene Oberfläche läßt sich der entsprechende Integralausdruck leicht berechnen :

$$\begin{aligned}
 I_{norm}(P\ 2p) &= c \cdot \int_{Probe} dV \cdot \rho_P \cdot e^{-d/\lambda(E_{kin})} \\
 &= c \cdot \int_0^{\infty} dr \cdot \rho'_P \cdot e^{-r/\lambda(E_{kin})} \\
 &= c \cdot \left[ -\lambda(E_{kin}) \cdot \rho'_P \cdot e^{-r/\lambda(E_{kin})} \right]_0^{\infty} \\
 &= c \cdot \lambda(E_{kin}) \cdot \rho'_P
 \end{aligned}$$

Die normierte Intensität sollte also proportional zur mittleren freien Weglänge sein. Bei Division der normierten Intensitäten durch nach der TPP-2M-Formel berechnete Weglängen sollte sich demnach bei allen Energien ein konstanter Wert ergeben.

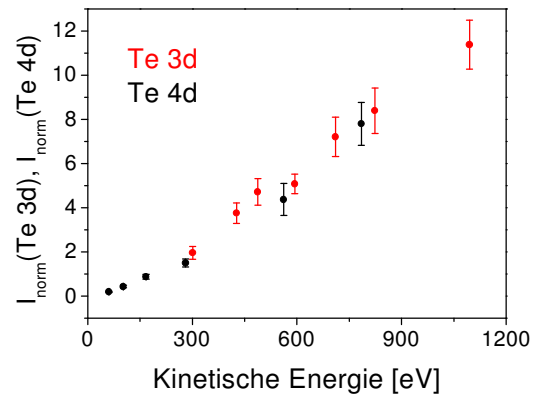


**Abb. 3.18** – Darstellung normierter Intensitäten von  $P\ 2p$ -Peaks, aufgenommen von einer  $InP(110)$ -Oberfläche, dividiert durch die mittlere freie Weglänge

Abb. 3.18 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. In der Tat ergeben sich ähnliche Werte für die drei vorhandenen Meßpunkte.

Einen zweiten Test, mit mehr Meßpunkten und über einen größeren Energiebereich ausgeführt, zeigt Abb. 3.19. Hier sind Intensitäten von  $Te\ 3d$ - und  $Te\ 4d$ -Spektren von  $CdTe$ -Nanokristallen normiert und gegen die kinetische Energie der Photoelektronen aufgetragen worden.

Während das  $Te\ 4d$ -Niveau eine Bindungsenergie von etwa 40 eV aufweist, liegt die Bindungsenergie des  $Te\ 3d$ -Niveaus bei etwa 573 eV. Somit ergeben sich bei der Normierung nicht nur unterschiedliche Werte für den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation und den Asymmetrieterm, sondern auch deutlich unterschiedliche Kombinationen von Strahlintensität und Empfindlichkeit des Detektors. Denn bei gegebener Anregungsenergie unterscheiden sich die kinetischen Energien um etwa 500 eV. Im Falle fehlerhafter Normierung wären daher starke Abweichungen zwischen normierten  $Te\ 3d$ - und  $4d$ -Intensitäten zu erwarten. Die beiden Meßreihen gehen aber in gleichmäßiger Weise ineinander über. Dies zeugt somit von Konsistenz der Normierungsprozedur.

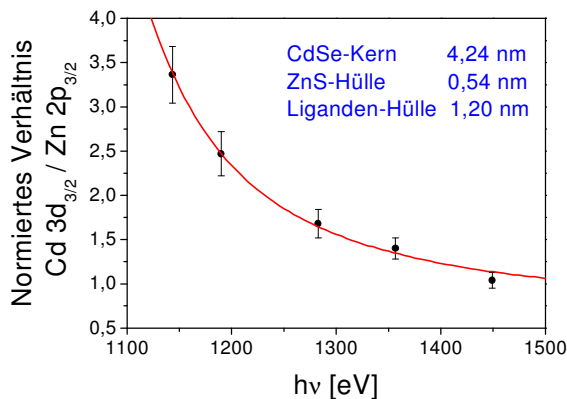


**Abb. 3.19** – Darstellung normierter Intensitäten von Spektren des  $Te\ 3d$ - und des  $Te\ 4d$ -Niveaus von  $CdTe$ -Nanokristallen

Es sei hier auch noch darauf hingewiesen, daß sich grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten ergeben, Datenpunkte für die Anpassung durch Simulationsrechnungen zu generieren. Zum einen können separate Datenreihen für die Peakintensitäten von Kern- und Schalen-Elementen erstellt werden wie dies in Abb. 3.13 der Fall ist. Die normierten Intensitäten sind dann eine Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen. Zum anderen können Intensitätsverhältnisse bei gegebener Anregungsenergie gebildet und gegen die Energie der Photonen aufgetragen werden wie im gezeigten Beispiel der  $InAs/CdSe$ -Kern-Schale-Nanokristalle (Abb. 2.11).

Die zweite Methode hat den Vorteil, daß Unsicherheiten bezüglich der Normierung auf die Strahlintensität herausfallen, dafür fällt aber die energieabhängige Empfindlichkeit des Detektors stärker ins Gewicht.

Abb. 3.20 zeigt die Anpassung von Intensitätsverhältnissen als Funktion der Anregungsenergie für die  $CdSe/ZnS$ -Kern-Schale-Nanokristalle. Der Verlauf der Kurve erklärt sich aus der Differenz von etwa 600 eV der Bindungsenergien des  $Cd\ 3d$ - und des  $Zn\ 2p$ -Niveaus.



**Abb. 3.20** – Abhängigkeit des normierten Intensitätsverhältnisses  $\text{Cd } 3d_{3/2} / \text{Zn } 2p_{3/2}$  von der Anregungsenergie

Die beste Anpassung führt auf folgende Schichtdickenparameter :

$$d_S = 0,54 \text{ nm} \quad \text{und} \quad d_{\text{Lig}} = 1,20 \text{ nm}$$

Der Wert für die Dicke der ZnS-Hülle liegt etwa 15% unter dem zuvor bestimmten Wert. In Anbetracht der vielen Fehlerquellen erscheint diese Abweichung nicht überraschend und gibt einen Eindruck von der Genauigkeit der Methode.

Der Wert für die Ligandenhülle weicht um 26% vom vorigen Ergebnis ab. Dies zeigt, daß die Methode der Schichtdickenbestimmung deutlich verlässlicher für die ZnS-Hülle als für die äußere Ligandenhülle ist.

Bezüglich der beiden Wege Datenpunkte zu generieren sei noch angemerkt, daß bei Auftragung von Intensitätsverhältnissen gegen die Anregungsenergie für das Element mit der niedrigeren Bindungsenergie die maximal erreichbare Oberflächenempfindlichkeit durch die Differenz in den Bindungsenergien begrenzt wird. Dies stellt eine gewisse Einschränkung dar, weshalb die Werte bei Auftragung gegen die kinetische Energie prinzipiell verlässlicher sein sollten.

Auch zur zweiten anfangs genannten Fehlerquelle, nämlich Inhomogenitäten der

Probe, sind verschiedene Bemerkungen von Nöten.

Zunächst weisen Ensembles von Nanokristallen stets eine gewisse Größenverteilung auf. Wie die TEM-Aufnahmen vor und nach der Beschichtung gezeigt haben, nimmt die Homogenität der Probe beim Aufwachsen der ZnS-Hülle leicht ab. Die Standardabweichung des Mittelwertes für den Durchmesser von Kern-Schale-Nanokristallen kann leicht 10% betragen. Ferner ist zweifelhaft, wie gleichmäßig die Beschichtung erfolgt. Es ist prinzipiell mit lokalen Variationen der Dicke der auf die Oberfläche des Kerns aufgewachsenen Hülle zu rechnen. Die leichte Asymmetrie des zu den TEM-Aufnahmen gehörigen Histogramms deutet außerdem darauf hin, daß nicht alle CdSe-Nanokristalle gleichartig beschichtet worden sind.

Neben diesen mit den Kolloiden verbundenen Inhomogenitäten sind auch Unregelmäßigkeiten bei der Deposition der Nanokristalle auf dem Probenträger in Betracht zu ziehen. Zwar bilden die Nanokristalle in den TEM-Aufnahmen zweidimensionale Anordnungen, einen direkten Beweis für analoge Anordnungen auf dem Substrat für die XPS-Messungen gibt es jedoch nicht.

Im Zusammenhang mit den potentiellen Inhomogenitäten der Probe sind die eingeschränkten Möglichkeiten der Simulationsrechnungen zu sehen.

Strukturelle Inhomogenitäten wie lokale Variationen der Schichtdicken, etc. können in den Simulationen nicht berücksichtigt werden. Angesichts der bereits durch die Normierungsprozedur bedingten Unsicherheiten erscheint es kaum sinnvoll, das Modell dahingehend zu erweitern, daß beispielsweise eine Größenverteilung berücksichtigt werden könnte. Die Genauigkeit der experimentellen Datenpunkte erscheint nicht ausreichend, um derart detaillierte Informationen extrahieren zu können. Und auch bei höherer Präzision der experimentellen Datenpunkte würde eine Erweiterung des

Modells zunächst die Behandlung auch elastischer Streuung erfordern, denn die Beschränkung auf die Näherung inelastischer Streuung beschränkt natürlich die Realitätsnähe simulierter Intensitäten.

Abschließend ist festzuhalten, daß sich die Simulationsrechnungen auf den einfachen Fall sphärischer Geometrie beschränken. Die Ergebnisse für die Schichtdicken sind somit nur als Mittelwerte zu verstehen. Inhomogenitäten wie die endliche Größenverteilung oder auch lokale Variationen der Schichtdicken können hier nicht berücksichtigt werden.

### **3.5. Zusammenfassung**

In dieser Studie sind hochauflösende XPS-Untersuchungen von CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristallen durchgeführt worden, welche mit TOP, TOPO und HDA stabilisiert sind.

Die Bindungsenergien in den Spektren der Liganden deuten darauf hin, daß alle drei Arten von Liganden an Oberflächen-Cd-Atome der CdSe-Nanokristalle binden. In den Cd 3d-Spektren ist dies allerdings nicht direkt zu verifizieren, da die Spektren eine starke inhomogene Verbreiterung aufweisen.

Hochauflösende Se 3d-Spektren der CdSe-Nanokristalle weisen eine kleine Oberflächenkomponente auf, welche als Bindung einiger der Liganden auch an Oberflächen-Se-Atome interpretiert worden ist. Die Frage, welche der Liganden an das Se binden, kann hier allerdings nicht abschließend beantwortet werden.

Hochauflösende Spektren der CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle zeigen eine wohlgeordnete Grenzfläche an. Es sind keine Hinweise für andere Bindungen als Cd-S und Se-Zn gefunden worden. Lediglich Verzerrungen des Gitters aufgrund der leicht unterschiedlichen Gitterparameter von CdSe und ZnS äußern sich in einer inhomogenen Verbreiterung der Spektren.

Ferner ist die Schalenstruktur der zusammengesetzten Nanokristalle unter-

sucht worden. Eine quantitative Auswertung von Peakintensitäten hat die Bestimmung der mittleren Dicke der aufgewachsenen ZnS-Hülle erlaubt. Das Ergebnis ist dabei als Mittelwert zu verstehen und steht in gutem Einklang mit TEM-Aufnahmen vor und nach der Beschichtung. Die XPS-Studie bestätigt damit eine Kern-Schale-Struktur von hoher Qualität.

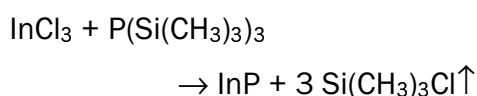




## 4. Stark lumineszierende InP-Nanokristalle

### 4.1. Einleitung

Zur Herstellung von InP-Nanokristallen hat sich ein organometallischer Syntheseweg etabliert, welcher Trioctylphosphan und Trioctylphosphanoxid (TOP/TOPO) als Stabilisatoren verwendet.<sup>23-26</sup> Die Synthese beruht auf der Dehalosilylierungsreaktion nach Wells et al.<sup>158</sup>:



Auf diese Weise lassen sich InP-Nanokristalle in guter Qualität und mit enger Größenverteilung herstellen. Für technische Anwendungen prinzipiell wünschenswerte Fluoreszenzeigenschaften werden jedoch nicht erreicht. Die Quantenausbeuten liegen unterhalb von 1%.<sup>159</sup>

Verschiedene Ansätze sind möglich, um die Quantenausbeute der Photolumineszenz zu steigern. So kann wie im Falle der CdSe-Nanokristalle aus dem

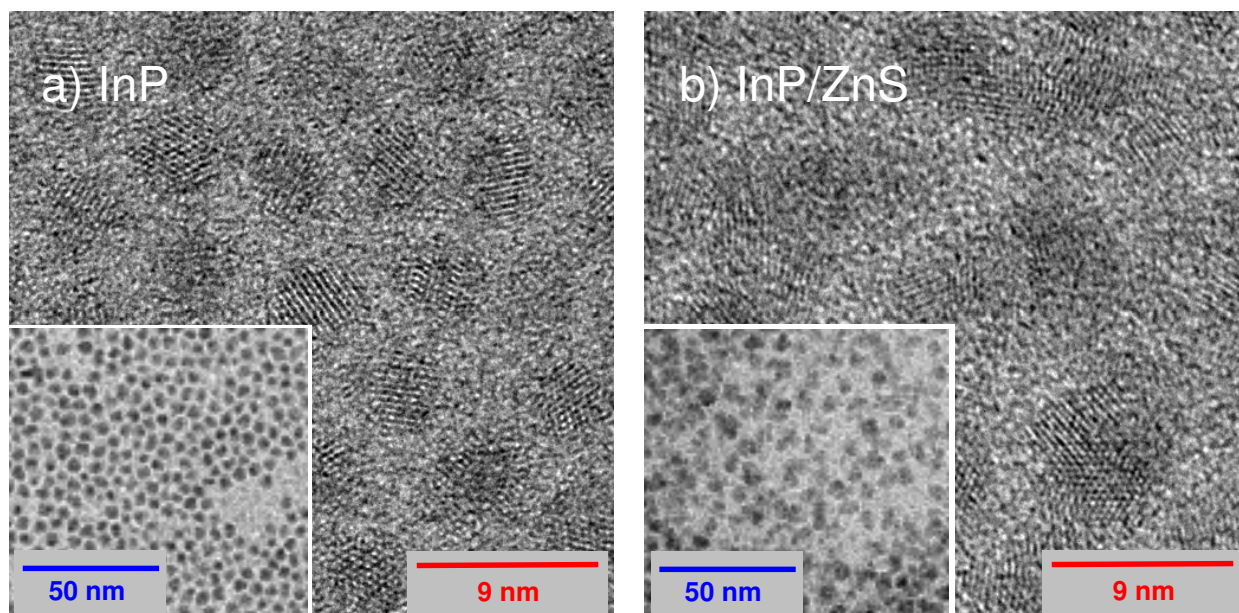
vorigen Kapitel eine Beschichtung mit ZnS durchgeführt werden.<sup>32,159</sup> Eine zweite Möglichkeit besteht im Ätzen der InP-Oberfläche mit HF.<sup>160-165</sup> Die Quantenausbeuten lassen sich hierdurch auf 20-40% steigern.

### 4.2. Beschichtung mit ZnS

#### 4.2.1. Synthese und Elektronenmikroskopie

Die Synthese mit ZnS beschichteter InP-Nanokristalle erfolgt im wesentlichen durch Zugabe geeigneter Mengen  $\text{S}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  und  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zu einer Lösung von InP-Nanokristallen. Unter Erhitzen bildet sich eine ZnS-Schicht an der Oberfläche der InP-Nanokristalle.<sup>32,159</sup>

Abb. 4.1 zeigt TEM-Aufnahmen der InP-Nanokristalle vor und nach der Beschichtung mit ZnS. Vor der Beschichtung weisen die InP-Nanokristalle eine enge Größenverteilung mit einem mittleren Durchmesser von 3,8 nm und einer



**Abb. 4.1** – Hochauflösende und Übersichts-TEM-Aufnahmen der InP- (a) und InP/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle (b)

Standardabweichung von 10% auf. Nach der Beschichtung weist die Probe stärkere Inhomogenitäten auf.

### 4.2.2. Schichtdickenbestimmung mittels Synchrotron-XPS

Analog zu der Untersuchung der CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle in Abschnitt 3.4.5 kann auch hier die mittlere Dicke der ZnS-Schicht bestimmt werden.<sup>166,167</sup> Dazu werden bei verschiedenen Anregungsenergien Photoemissionsspektren des In 3d- und Zn 2p-Niveaus aufgenommen. Die Spektren sind nach Abzug eines polynomischen Untergrundes in Abb. 4.2 gezeigt.

Die Qualität der Spektren war in diesem Fall nicht so hoch wie in der Studie der CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle. Daher können hier keine hochauflösenden Untersuchungen durchgeführt werden. Eine Bestimmung der Peakintensitäten für die quantitative Analyse der Schalenstruktur ist jedoch möglich.

Für jeden Teilpeak wurde die Fläche

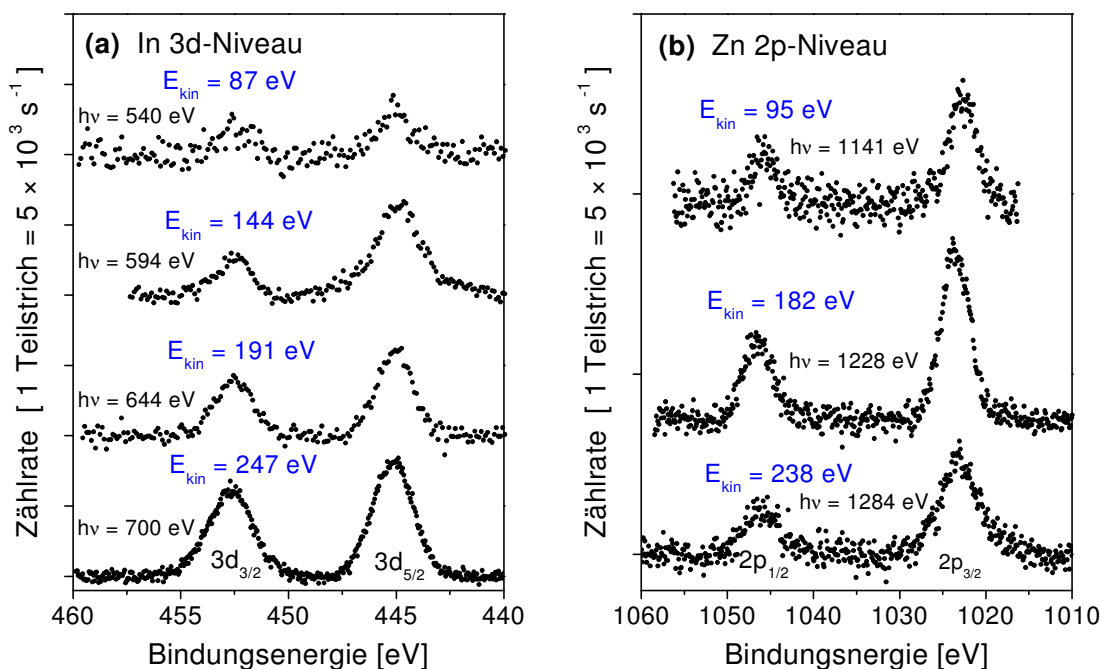
bestimmt und auf die in Abschnitt 2.4.6 genannten Faktoren normiert. Die normierten Intensitäten sind in Abb. 4.3a und b gegen die kinetische Energie der Photoelektronen aufgetragen.

Für die Modellrechnung wurde der Radius wiederum auf den Wert von 1,9 nm aus den TEM-Aufnahmen festgesetzt. Als freie Parameter verblieben die Dicke der ZnS-Schale und der Ligandenhülle. Die beste Anpassung wurde mit folgenden Parametern erzielt:

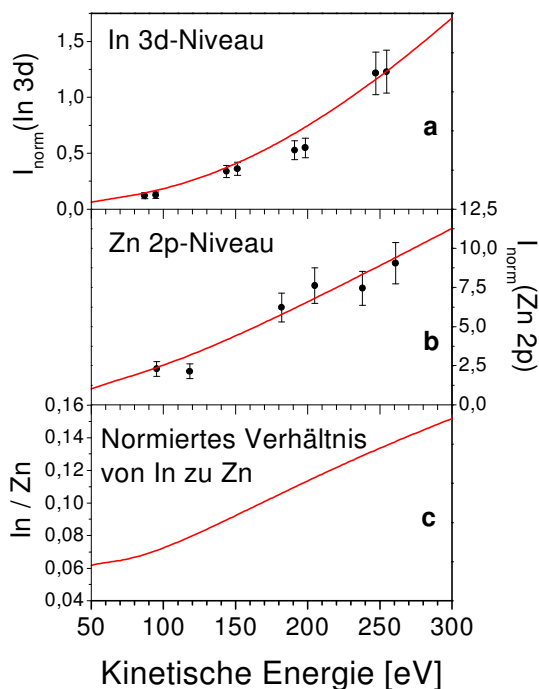
$$d_{ZnS} = 0,89 \text{ nm} \quad \text{und} \quad d_{TOP} = 1,23 \text{ nm}$$

Die theoretischen Kurvenverläufe für die Intensitäten als Funktion der kinetischen Energie sind in Abb 4.3a und b mit dargestellt. Die experimentellen Daten werden recht gut wiedergegeben.

Zur Einschätzung der Empfindlichkeit der Methode ist in Abb. 4.4 noch die Güte der Anpassung in Abhängigkeit von den Schichtdickenparametern untersucht worden. Die beste Anpassung konnte mit



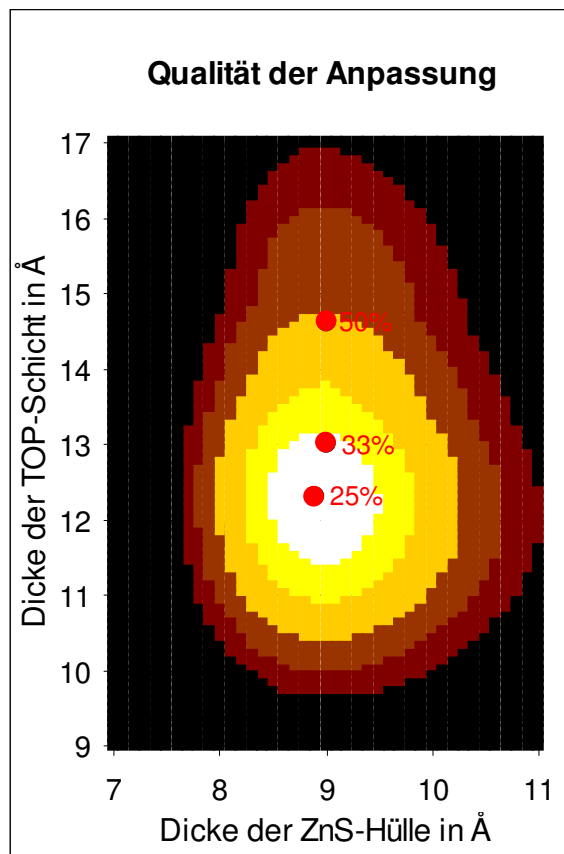
**Abb. 4.2** – Photoemissionsspektren des In 3d- (a) und Zn 2p-Niveaus (b) bei verschiedenen Anregungsenergien.



**Abb. 4.3** – Experimentelle und simulierte normierte Intensitäten der In 3d- (a) und Zn 2p-Peaks (b). (c) zeigt das normierte Verhältnis von In zu Zn. Die Intensität des In-Signals ist von der ZnS-Hülle abgeschirmt und nimmt mit steigender Ausdringtiefe der Photoelektronen langsam zu.

Parameterkombinationen in dem weiß gezeichneten Gebiet erzielt werden. Simulationen mit den entsprechenden Parametern führen zu Abweichungen, welche die minimale Abweichung um nicht mehr als 2% übersteigen. In den nach außen folgenden Ringen in Abb. 4.4 überschreiten die Abweichungen das Minimum um bis zu 5%, 10%, 15% und 20%, und schließlich um mehr als 20% in dem schwarz gezeichneten restlichen Gebiet.

Die roten Punkte in Abb. 4.4 entsprechen den Minima, welche für verschiedene Bedeckungen der Clusteroberfläche mit TOP erhalten werden. Da die mittlere freie Weglänge nach dem Modell von Tanuma, Powell und Penn von der Dichte des zu durchdringenden Materials abhängt, hat der Bedeckungsgrad der Oberfläche einen Einfluß auf die Ab-



**Abb. 4.4** – Darstellung der Qualität der Anpassung in Abhängigkeit von den Schichtdickenparametern. Die beste Anpassung wird mit Parameterkombinationen in dem weiß gezeichneten Gebiet erreicht, wo die minimale Abweichung um nicht mehr als 2% überschritten wird. In den folgenden Ringen liegt die Abweichung bis zu 5%, 10%, 15%, 20% und mehr als 20% über der minimalen Abweichung. Die roten Punkte entsprechen den Minima für verschiedene Bedeckungen mit TOP.

schwächung der XPS-Signale. Wie bereits im Kapitel über die CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle erwähnt, läßt sich aus einer Untersuchung von TOP-stabilisierten InAs-Nanokristallen grob abschätzen, daß etwa jedes zweite bis vierte Oberflächenatom durch TOP passiviert ist.<sup>88</sup> Es wurden hier ähnliche Verhältnisse angenommen und der Bedeckungsgrad der Oberfläche durch TOP von 25% bis 50% variiert. Man beachte, daß sich das Ergebnis für die Dicke der ZnS-Schale als nahezu unabhängig von dem genauen Bedeckungsgrad herausstellt. Abb 4.4 zeigt deutlich, daß

die Methode zur Schichtdickenbestimmung wesentlich empfindlicher für die Dicke der der ZnS-Schale ist als für die Dicke der äußeren Ligandenhülle. Dies deckt sich mit den Beobachtungen im Kapitel über die CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle.

Wie dort bereits erläutert sind die Ergebnisse auch hier nur als Mittelwerte zu verstehen.

In Abb. 4.3c ist noch das normierte Intensitätsverhältnis von In zu Zn als Funktion der kinetischen Energie aufgetragen. Die Intensität des In-Signals ist von der ZnS-Hülle abgeschirmt und nimmt mit steigender Ausdringtiefe der Photoelektronen langsam zu.

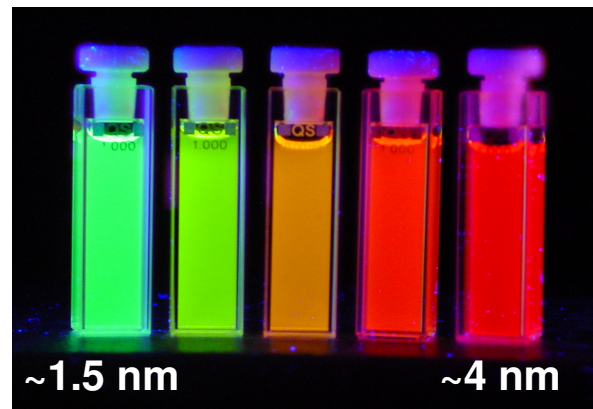
Abschließend ist damit festzuhalten, daß auch hier eine Beschichtung der InP-Nanokristalle mit ZnS nachgewiesen werden konnte.

### 4.3. Ätzen mit HF

#### 4.3.1. Der photochemische Prozeß des Ätzens<sup>##</sup>

Der komplexe photochemische Prozeß des Ätzens, als Alternative zum Beschichtungsverfahren, soll hier nur knapp zusammengefaßt werden. Unter aeroben Bedingungen und in Präsenz eines Überschusses von TOPO wurden Lösungen von InP-Nanokristallen mit HF-haltigen Lösungen versetzt. Der Vorgang des Ätzens ist ein photochemischer Prozeß. Bei Abwesenheit von Licht wird durch HF keine nennenswerte Steigerung der Quantenausbeute erzielt. Daher wurden die mit HF versetzten InP-Lösungen mit einer Xenon-Lampe bestrahlt. Um für die geätzten Nanokristalle eine Größenverteilung mit geringer Standardabweichung zu erreichen wurden ferner Kantenfilter verwendet, welche nur Licht ab einer bestimmten Wellenlänge durchlassen. Der Filter wurde stets so gewählt, daß nur die größten

<sup>##</sup> Die mit HF geätzten InP-Nanokristalle sind von Herrn Dr. D. V. Talapin hergestellt und optisch charakterisiert worden.



**Abb. 4.5** – Die Photolumineszenz mit HF geätzter InP-Nanokristalle verschiedener Größe unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe

Nanokristalle einer gegebenen Lösung das durchgelassene Licht absorbieren. Der Prozeß des Ätzens dauert typischerweise 15 Stunden.

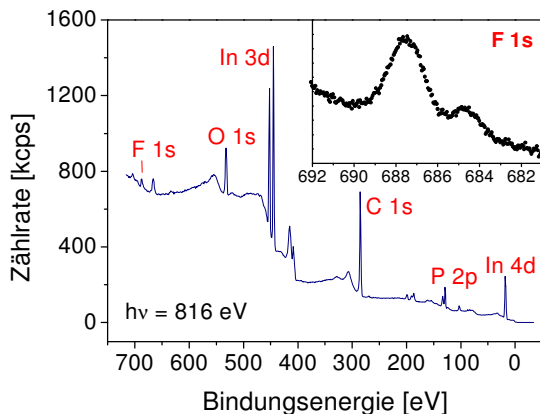
Es lassen sich stabile InP-Nanokristalle mit enger Größenverteilung und Fluoreszenz-Quantenausbeuten bis zu 40% erzielen. Details zur Synthese sind in der Literatur beschrieben.<sup>163-165</sup> Abb. 4.5 zeigt Lösungen geätzter InP-Nanokristalle verschiedener Größe unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe.

#### 4.3.2. Photoelektronen-Spektroskopie<sup>§§</sup>

In der Hoffnung zur Aufklärung des komplexen Mechanismus des photochemischen Ätzens beitragen zu können ist die Oberfläche verschiedener InP-Nanokristalle mittels Photoelektronen-Spektroskopie untersucht worden.

Abb. 4.6 zeigt ein Übersichtsspektrum über mit HF geätzte InP-Nanokristalle. Neben In und P sind auch Kohlenstoff und Sauerstoff sowie ein kleiner F-Peak zu erkennen. Der Einsatz in Abb. 4.6 zeigt ein

<sup>§§</sup> Die Analyse der Photoemissionsspektren des InP/HF-Systems ist im wesentlichen von Herrn S. Adam durchgeführt worden und soll hier nur in stark verkürzter Form mit aufgeführt werden. Eine umfassende Darstellung der Ergebnisse wird in der Dissertation von Herrn Adam erfolgen.

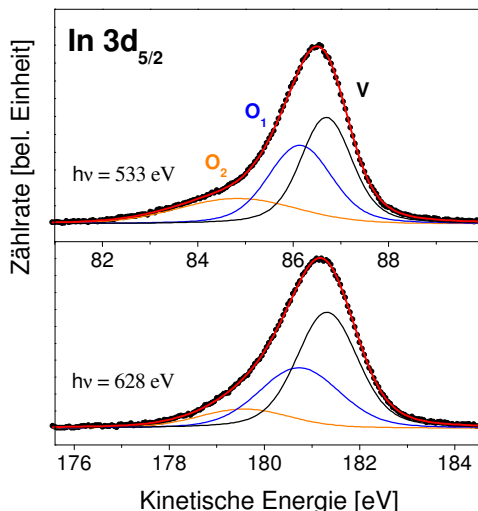


**Abb. 4.6** – Übersichtsspektrum über mit HF geätzte InP-Nanokristalle. Der Einsatz zeigt ein hochauflösendes F 1s-Spektrum.

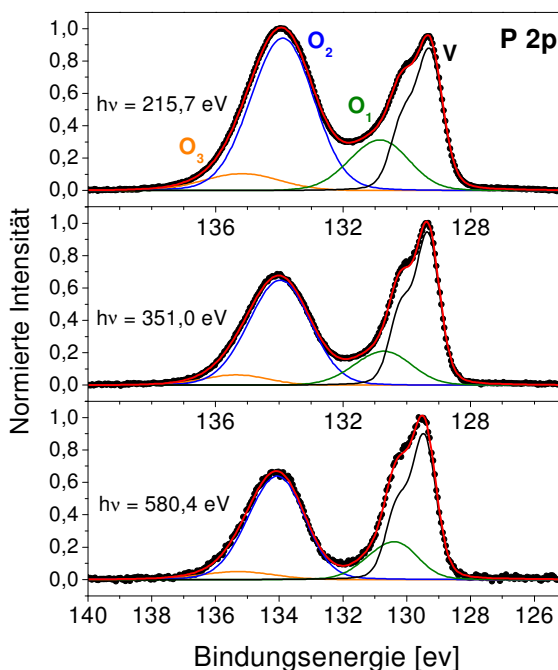
hochauflösendes F 1s-Spektrum. Es sind deutlich zwei verschiedene Komponenten zu erkennen, welche vermutlich In-F- und P-F-Bindungen entsprechen.<sup>168,169</sup>

Abb. 4.7 zeigt In 3d<sub>5/2</sub>-Spektren der geätzten Nanokristalle. Aufgrund der vergleichsweise hohen Bindungsenergie von etwa 450 eV erschwerte die experimentelle Auflösung eine eindeutige Anpassung der Spektren. Abb. 4.7 zeigt Anpassungen unter Verwendung von drei Voigtfunktionen. Die Komponente 'V' kann Atomen im Probeninneren zugeordnet werden. Die Komponente 'O1' entspricht In-Atomen, welche durch TOPO-Liganden passiviert sind. Die Komponente 'O2' wird in nicht geätzten Nanokristallen nicht beobachtet und kann In-F-Bindungen zugeordnet werden.<sup>170,171</sup> Wegen der begrenzten experimentellen Auflösung ist die Notwendigkeit zur Verwendung von drei Komponenten für die Anpassung hier allerdings nicht ganz eindeutig.

Abb. 4.8 zeigt P 2p-Spektren geätzter InP-Nanokristalle. Es sind vier Komponenten zu erkennen. Die Komponente 'V' entspricht P-Atomen im Inneren der Nanokristalle, die Oberflächenkomponente 'O1' kann von ihrer Bindungsenergie her TOP-Liganden zugeordnet werden. Jedoch wird eine entsprechende Komponente auch in InP-Nanokristallen beobachtet, welche nicht mit TOP/TOPO sondern nur



**Abb. 4.7** – In 3d<sub>5/2</sub>-Spektren mit HF geätzter InP-Nanokristalle



**Abb. 4.8** – P2p-Spektren mit HF geätzter InP-Nanokristalle

mit TOPO stabilisiert sind.<sup>172</sup> Insofern kann die Komponente 'O1' zumindest nicht allein durch die Präsenz von TOP-Liganden erklärt werden. Vermutlich tragen auch unpassivierte Oberflächen-P-Atome zu dieser Komponente bei.<sup>171</sup> Die Komponente 'O2' entspricht TOPO-Liganden sowie oxidierten P-Atomen an der Oberfläche. Die Komponente 'O3' kann P-F-Bindungen zugeordnet werden.<sup>170,171</sup>

Ein wesentlicher Effekt des photochemischen Ätzens ist die Reduktion der Komponente 'O1' in den P 2p-Spektren zugunsten der Komponente 'O2'. Da die Oberflächenkomponente 'O1' nicht nur TOP-Liganden zugeschrieben wird, sondern auch unpassivierten Oberflächen-P-Atomen, kann ein einfaches Modell als Erklärungsansatz für den Mechanismus des photochemischen Ätzens formuliert werden. Unpassivierte P-Atome können an der Oberfläche der Nanokristalle als Ladungsträgerfallen fungieren. Wird ein photogeneriertes Loch an einem unpassivierten P-Atom lokalisiert, so wird dadurch das P-Atom für einen Angriff durch F aktiviert. Unter Bestrahlung kann HF daher unpassivierte P-Atome von der Oberfläche der Nanokristalle entfernen. Dies erklärt eine Reduktion der Oberflächenkomponente 'O1'. Ist das P-Atom entfernt, so kann die entstandene In-reiche Lücke anschließend von TOPO-Liganden oder Fluorid besetzt werden. Dadurch ergibt sich eine bessere Passivierung der Oberfläche und somit eine höhere Fluoreszenz-Quantenausbeute.<sup>164,170,171,173</sup>

Eine ausführlichere Darstellung der hier nur kurz umrissenen, hochauflösenden XPS-Untersuchungen der mit HF geätzten InP-Nanokristalle wird in der Dissertation von Herrn Sorin Adam erfolgen.

#### **4.4. Zusammenfassung**

In diesem Kapitel sind zwei Methoden zur Steigerung der Photolumineszenz-Quantenausbeute von InP-Nanokristallen behandelt worden. Einerseits kann eine Beschichtung mit ZnS durchgeführt werden, andererseits kann die Oberfläche mit HF geätzt werden.

In beiden Fällen kann die Photoelektronen-Spektroskopie einen Beitrag zur strukturellen Charakterisierung der Nanokristalle und damit zum Verständnis des Anstiegs der Quantenausbeute leisten.

Im Falle der mit ZnS beschichteten InP-Nanokristalle erbringt die quantitative

Analyse von Peakintensitäten einen strukturellen Nachweis für das Aufwachsen der Hülle. Es kann die mittlere Dicke der ZnS-Schicht bestimmt werden. Dabei ist das Ergebnis wiederum als Mittelwert über die Probe zu verstehen. Inhomogenitäten wie lokale Variationen der Schichtdicke können hier nicht berücksichtigt werden.

Im Falle der mit HF geätzten InP-Nanokristalle erlauben hochauflösende Spektren den Mechanismus des photochemischen Prozesses zu studieren. Durch den Vergleich von Spektren unterschiedlich behandelter Proben können die strukturellen Veränderungen untersucht werden, welche mit dem Prozeß des Ätzens einhergehen. Die Ergebnisse erlauben ein einfaches Modell zu formulieren, nach welchem HF unter Einwirkung von Licht unpassivierte P-Atome von der Oberfläche der Nanokristalle entfernen kann. Anschließend können die Oberflächenplätze durch TOPO oder Fluorid passiviert werden.

Die hochauflösende XPS-Studie liefert damit fundierte Erklärungsansätze für den komplexen Mechanismus des photochemischen Ätzens.

## 5. „Quantum Dot Quantum Well“-Strukturen aus CdS und HgS

### 5.1. Einleitung

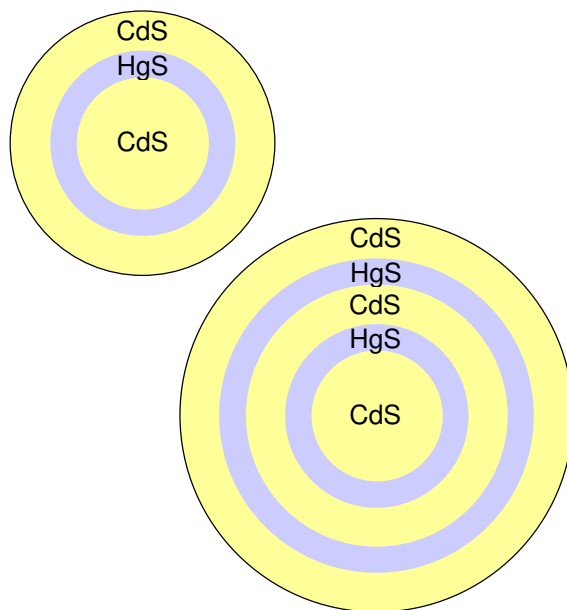
Durch mehrfache Beschichtung können auch komplexere Strukturen als Kern-Schale-Nanokristalle hergestellt werden. In sogenannten „**quantum dot quantum well**“-Nanokristallen aus CdS und HgS ist eine Schicht aus HgS in CdS eingebettet.<sup>174</sup> Und in „**double quantum well**“-Strukturen liegen zwei voneinander separierte Schichten aus HgS eingebettet in CdS vor (s. Abb. 5.1).

Derartige Strukturen weisen besondere elektronische Eigenschaften auf. Die Absorption hängt sowohl vom Radius des Kerns als auch von den Dicken der einzelnen aufgewachsenen Schichten ab. Insbesondere die „double quantum well“-Strukturen bieten umfangreiche Möglichkeiten die elektronische Struktur der Kolloide zu manipulieren.<sup>175</sup>

### 5.2. Synthese<sup>\*\*\*</sup>

Die Synthese der CdS-Kerne ist in der Literatur beschrieben.<sup>27</sup> Im wesentlichen wird Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) in die Gasphase über einer wäßrigen Cadmiumperchlorat-Lösung ( $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ) eingeleitet, wobei Natriumpolyphosphat als Stabilisator verwendet wird.<sup>27</sup>

Verschiedene Schritte sind nötig, um „quantum well“-Strukturen zu erhalten.<sup>34</sup> Die Zugabe einer geeigneten Menge an  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  führt zunächst zur Substitution der Cd-Atome an der Oberfläche durch Hg. Die in Lösung gegangenen  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen können anschließend durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$  wieder in Form von CdS an der Teilchenoberfläche abgeschieden werden. Zu diesem Zeitpunkt der Synthese bestehen die Nanokristalle aus einem CdS-Kern, einer Monolage HgS und einer



**Abb. 5.1** – Schematische Darstellung von schalenförmig aufgebauten Nanokristallen aus CdS und HgS.

Monolage CdS. Diese Prozedur läßt sich wiederholen, so daß eine zweite HgS-Lage erzielt wird. Durch Zugabe von  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  können schließlich weitere CdS-Lagen aufgewachsen werden. Die Dicke der einzelnen Schichten wird durch die zugesetzten Mengen an  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  bestimmt. Details der Synthese finden sich in der Literatur.<sup>34</sup>

Die in dieser Arbeit untersuchten „quantum dot quantum well“-Nanokristalle sind von Herrn Dipl.-Chem. Dirk Dorfs hergestellt worden und bestehen - im idealen Modell - aus einem CdS-Kern, zwei Monolagen HgS und schließlich 3 Monolagen CdS. In Anlehnung an die von Herrn Dorfs eingeführte Bezeichnung werden diese Nanokristalle im folgenden mit der Schreibweise CdS/HgS-23 gekennzeichnet.<sup>176</sup> Eine Monolage ist hierbei als die Hälfte des kubischen Gitterparameters definiert und entspricht damit 0,29 nm.

Das Verfahren kann nun wiederholt werden, um „double quantum well“-Strukturen zu erhalten.<sup>37</sup> Die hier untersuchten

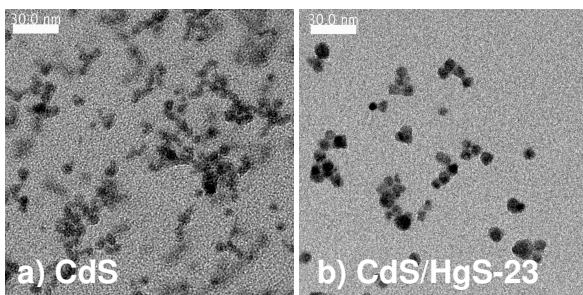
\*\*\* Die schalenförmig aus CdS und HgS aufgebauten Nanokristalle sind von Herrn Dipl.-Chem. D. Dorfs hergestellt worden.

Nanokristalle weisen im Idealfall einen CdS-Kern, dann 2 bzw. 3 Monolagen HgS bzw. CdS, und schließlich nochmals 2 bzw. 3 Monolagen HgS und CdS auf. Im folgenden wird die Schreibweise CdS/HgS-2323 verwendet.<sup>176</sup>

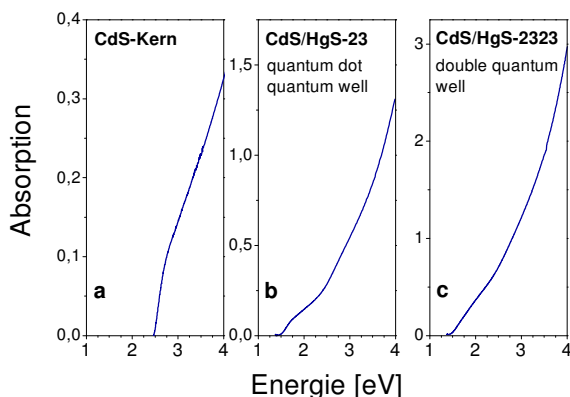
### 5.3. Elektronenmikroskopie und optische Spektroskopie<sup>†††</sup>

Abb. 5.2 zeigt Übersichts-TEM-Aufnahmen von den CdS-Kernen (a) und der „quantum dot quantum well“-Struktur CdS/HgS-23 (b). Vor der Beschichtung weisen die CdS-Nanokristalle eine Größenverteilung mit etwa 20% Standardabweichung auf. Der mittlere Teilchendurchmesser beträgt 5,3 nm.<sup>37</sup>

Die Qualität der Verteilung bleibt beim Aufwachsen der HgS- und äußeren CdS-



**Abb. 5.2** – TEM-Aufnahmen der CdS-Kerne (a) und der CdS/HgS-23-Nanokristalle (b)



**Abb. 5.3** – Absorptionsspektren der CdS-Kerne (a), CdS/HgS-23- (b) und CdS/HgS-2323-Nanokristalle (c)

Schicht in etwa erhalten, und der mittlere Durchmesser beträgt 7,8 nm für die CdS/HgS-23-Nanokristalle. Dieser Wert steht in gutem Einklang mit dem Wert von 7,7 nm, welcher aus den für die Synthese eingesetzten Stoffmengen zu erwarten ist.<sup>37</sup>

Abb. 5.3 zeigt die Absorptionsspektren der CdS-Kerne, CdS/HgS-23- und CdS/HgS-2323-Nanokristalle.

### 5.4. Photoelektronen-Spektroskopie

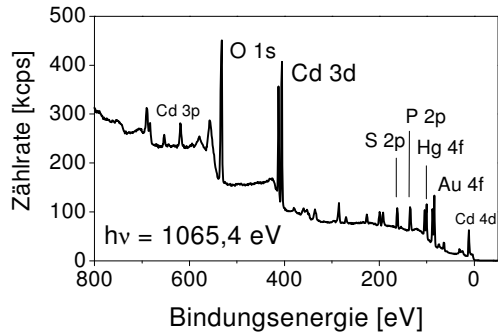
Die CdS/HgS-Schalenstrukturen sind unter verschiedenen Gesichtspunkten mit XPS untersucht worden.<sup>177</sup> Zum einen bestand die Hoffnung, aus hochauflösenden Spektren Informationen über die Oberfläche und die Grenzflächen zu erhalten. Zum anderen stellen die relativ gut etablierten CdS/HgS/CdS-Nanokristalle ein geeignetes System dar, um zu testen, ob sich die Methode zur Schichtdickenbestimmung auch auf komplexere Strukturen als Kern-Schale-Nanokristalle ausweiten lässt. Im Falle der „double quantum well“-Nanokristalle bestand insbesondere die Frage, ob die Photoelektronen-Spektroskopie einen Nachweis für die postulierte Schalenstruktur liefern kann.

Es sind die CdS/HgS-23- und die CdS/HgS-2323-Nanokristalle vermessen worden. Die Proben sind aus wässriger Lösung auf Goldträger aufgetropft worden. Mit Hilfe eines Exikators wurde das Lösungsmittel verdampft. Die Anregungsenergie wurde für diese Experimente im Bereich von 200 eV bis 1500 eV variiert.

Abb. 5.4 zeigt ein Übersichtsspektrum. Es sind verschiedene Peaks der Cd-, Hg- und S-Atome zu erkennen. Ferner sind Sauerstoff und Phosphor aus der Phosphat-Ligandenhülle sowie das Au 4f-Niveau des Probenträgers sichtbar.

<sup>†††</sup> Die Auswertung der TEM-Aufnahmen und die optische Charakterisierung der Proben wurde von Herrn Dipl.-Chem. D. Dorfs durchgeführt.





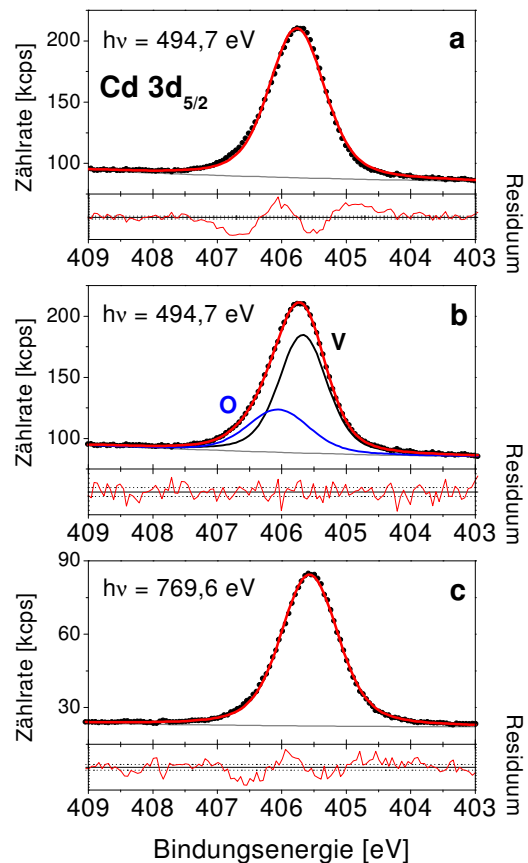
**Abb. 5.4** – Übersichtsspektrum über die CdS/HgS-23-Nanokristalle

#### 5.4.1. Cd $3d_{5/2}$ -Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle

Eine Serie von Spektren des Cd  $3d_{5/2}$ -Niveaus ist im Energiebereich von 500 eV bis 1500 eV aufgenommen worden. Abb. 5.5a zeigt ein Spektrum bei oberflächenempfindlicher Anregungsenergie und einer experimentellen Auflösung von etwa 0,3 eV. Der Versuch, das Spektrum mit nur einer Voigt-Funktion sowie einem polynomischen Untergrund anzupassen, ist nicht zufriedenstellend. Das Residuum zeigt deutliche Abweichungen an und weist auf eine Schulter auf Seiten höherer Bindungsenergie hin.

Abb. 5.5b zeigt dasselbe Spektrum mit zwei Komponenten angepaßt. Die Gaußbreiten betragen 0,70 eV bzw. 0,95 eV für die Komponenten 'V' und 'O'. Die Lorentzbreite unterlag der Einschränkung für beide Komponenten identisch zu sein und beträgt 0,32 eV in dem gezeigten Fit.

Die Verschiebung zwischen den Komponenten beträgt 0,38 eV. Der Wert hat sich als weitgehend unabhängig erwiesen gegenüber Variationen des Grades des Polynoms für den Untergrund sowie auch gegenüber Variationen der Lorentzbreite. Weder die Aufhebung der Zwangsbedingung identischer Lorentzbreite noch die Fixierung auf einen Literaturwert<sup>139</sup> von 0,38 eV für das Cd  $3d$ -Niveau hatten einen nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis für die Verschiebung.



**Abb. 5.5** – Cd  $3d_{5/2}$ -Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle. Bei niedriger Energie reicht eine einzelne Komponente für eine gute Anpassung nicht aus (a), eine zweite Komponente ist erforderlich (b). Bei höherer Energie sind die beiden Komponenten nicht auflösbar (c).

Dennoch ist Vorsicht geboten was die Verlässlichkeit der Ergebnisse anbelangt. Die Schulter ist nicht stark genug ausgeprägt, um deutlich sichtbar als zweite Komponente im Spektrum hervortreten. Prinzipiell erfordert ein eindeutiger Schluß die konsistente Anpassung einer ganzen Serie von Spektren, welche über einen möglichst großen Energiebereich aufgenommen werden sollten. Dies ist hier jedoch nur eingeschränkt möglich. Abb. 5.5c zeigt ein Spektrum bei 770 eV, näherungsweise mit nur einer Komponente angepaßt. Die experimentelle Auflösung beträgt bei dieser Energie etwa 0,44 eV und erreicht damit die Größenordnung der zuvor beobachteten Verschiebung. Dieses Spektrum läßt sich nicht mehr in ein-

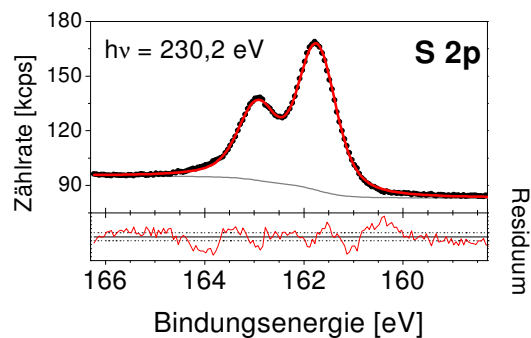
deutiger Weise mit zwei Komponenten anpassen. Das Ergebnis für die Verschiebung zeigte beispielsweise eine Abhängigkeit vom Grad des für den Untergrund verwendeten Polynoms. Damit ist wegen der für die Belange unzureichenden experimentellen Auflösung eine Anpassung mit zwei Komponenten bei hoher Energie nicht mehr möglich.

Der Energiebereich, in welchem sich die beiden Komponenten trennen lassen, war hier auf den Bereich zwischen 500 eV und 600 eV eingeschränkt. Hier sind drei Spektren aufgenommen worden. Alle Spektren sind in beschriebener Weise angepaßt worden. Die Verschiebung variierte zwischen 0,32 eV und 0,38 eV. Da die Spektren mit dem bloßen Auge keinen Unterschied erkennen lassen, ist nur eines in Abb. 5.5b gezeigt. Um einen Vergleich der relativen Intensitäten zu erlauben, sind die Werte für die Verschiebung und die Lorentzbreite in allen drei Spektren auf einen Mittelwert fixiert worden. Sodann zeigte sich ein leichter Anstieg des Intensitätsverhältnisses der Oberflächen- zur Volumenkomponente von 0,37 bei 590 eV auf 0,50 bei 495 eV. Damit kann die Komponente ‘O’ der Oberfläche und die Komponente ‘V’ dem Inneren der Nanokristalle zugeordnet werden. Wenngleich der auswertbare Energiebereich etwas klein ist, so erscheinen die Ergebnisse dennoch verlässlich.

Man beachte auch, daß die Oberflächenkomponente ‘O’ eine etwas stärkere Gaußbreite aufweist als die Volumenkomponente ‘V’. Leicht unterschiedliche Umgebungen an der Oberfläche führen zu einer zusätzlichen Verbreiterung. Dies stützt noch die getroffene Zuordnung.

#### 5.4.2. S 2p-Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle

Im Bereich zwischen 230 eV und 1500 eV ist eine Serie von S 2p-Spektren aufgenommen worden. Abb. 5.6 zeigt ein Spektrum bei oberflächenempfindlicher Anregungsenergie. Ein Shirley-artiger Untergrund<sup>137,138</sup> und ein Dublett von Voigt-



**Abb. 5.6** – S 2p-Spektrum der CdS/HgS-23-Nanokristalle bei oberflächenempfindlicher Anregungsenergie

Funktionen lassen eine Anpassung von akzeptabler Qualität zu. Man beachte insbesondere, dass die Verwendung von zwei oder auch drei Dubletts hier keine wesentliche Verbesserung der Anpassung ermöglicht hat. Die Bindungsenergie von  $161,8 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$  steht in gutem Einklang mit dem Wert von  $161,7 \text{ eV}$  aus Festkörper-Untersuchungen von CdS.<sup>178,179</sup> Es ist hier weder möglich, zwischen den Schwefelatomen im CdS und im HgS zu unterscheiden, noch kann eine Oberflächenkomponente identifiziert werden.

#### 5.4.3. Hg 4f-Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle

Hg 4f-Spektren sind bei Anregungsenergien im Bereich von 230 eV bis 1500 eV aufgenommen worden und in Abb. 5.7 gezeigt. Die Anpassung der Spektren erforderte zwei Dubletts von Voigt-Funktionen (in schwarz und blau gezeichnet). Außerdem ist eine Si-Verunreinigung zu verzeichnen, welche vermutlich aus den bei der Synthese verwendeten Glasgeräten stammt. Man beachte, daß das Si-Signal hier unverhältnismäßig hoch erscheint, da das HgS durch die äußere CdS-Hülle stark abgeschirmt ist.

Die Verschiebung zwischen den Komponenten beträgt 0,8 eV, und die relative Intensität der Komponente ‘O’ ist bei niedriger Anregungsenergie höher. Demzufolge entspricht die Komponente ‘O’ einer Oberflächen-Umgebung. Dieses Ergebnis ist für eine ideale Schalenstruktur

mit 2 in CdS eingebetteten Monolagen HgS nicht zu erwarten. In der idealen Struktur sollten alle Hg-Atome eine identische Umgebung aufweisen, so dass nur ein Dublett zu beobachten sein sollte. Die zweite Komponente zeigt somit Abweichungen von der Ideal-Struktur an.

Verschiedene Erklärungen sind hier in Betracht zu ziehen. Ein gewisser Grad von Unordnung an der Grenzfläche zwischen der HgS- und der äußeren CdS-Schale könnte zu einer Grenzflächen-Komponente führen. Weiter ist es möglich, daß die HgS-Schale nicht vollständig von CdS bedeckt ist. Und schließlich wäre denkbar, daß sich bei der Synthese kleine  $Hg_xCd_{1-x}S$ -Cluster als Nebenprodukt bilden. Eine Schlußfolgerung, welche dieser Möglichkeiten zum Auftreten der Komponente 'O' führt, kann hier nicht getroffen werden.

Unter der Annahme, dass es sich bei der Komponente 'O' um Oberflächenatome handelt und dass die Komponente 'V' durch eine etwa 1 nm dicke CdS-Hülle abgeschirmt ist, läßt sich grob abschätzen, dass etwa 10% der Hg-Atome nicht entsprechend der Ideal-Struktur vorliegen. Angesichts der aufwendigen Synthese ist dieses Ergebnis nicht überraschend.

#### 5.4.4. Hochauflösende Spektren der CdS/HgS-2323-Nanokristalle

Wie zu erwarten sehen die Spektren der „double quantum well“-Nanokristalle den in den vorigen Abschnitten behandelten Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle sehr ähnlich. Abb. 5.8 zeigt ein Spektrum des Cd  $3d_{5/2}$ -Niveaus bei oberflächenempfindlicher Energie. Erneut sind zwei Komponenten mit einer Verschiebung von 0,4 eV zu beobachten. Die Gauß- und Lorentzbreiten entsprechen denen der Cd  $3d_{5/2}$ -Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle, und die Intensitätsverhältnisse zeigen ebenfalls ein analoges Verhalten. Das Intensitätsverhältnis O/V steigt von 0,38 bei 590 eV auf 0,45 bei 495 eV.

Auch die S 2p-Spektren sind den zuvor betrachteten Spektren völlig analog.

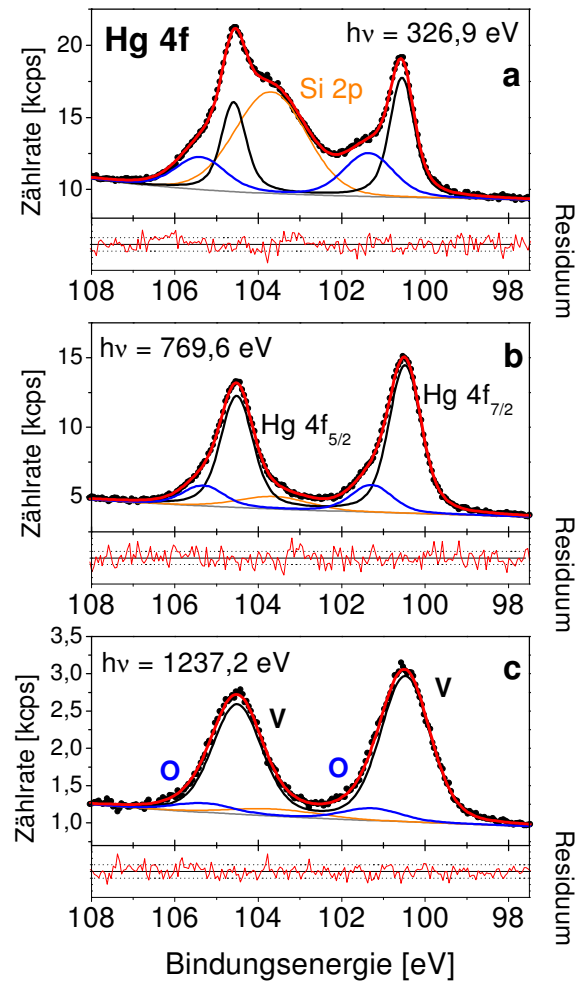


Abb. 5.7 – Hg 4f-Spektren der CdS/HgS-23-Nanokristalle. Die Oberflächenempfindlichkeit nimmt von (a) nach (c) ab.

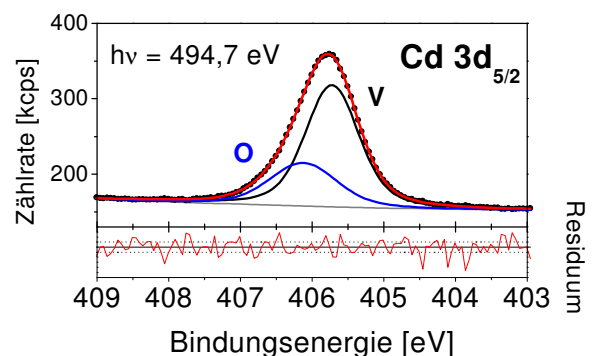


Abb. 5.8 – Hochauflösendes Spektrum des Cd  $3d_{5/2}$ -Niveaus der CdS/HgS-2323-Nanokristalle. Die Anpassung erfordert zwei Komponenten.

Abb. 5.9 zeigt ein Spektrum bei oberflächenempfindlicher Energie. Wiederum ist nur eine Komponente zu beobachten.

Die Hg 4f-Spektren in Abb. 5.10 liefern ebenfalls ähnliche Ergebnisse. Der Anteil der Si-Verunreinigung ist hier etwas niedriger, der Anteil des Quecksilbers in einer Oberflächen-Umgebung liegt abermals bei etwa 10%.

### 5.4.5. Bestimmung der Schichtdicken

Auch für die „quantum dot quantum well“-Nanokristalle kann der Versuch einer Schichtdickenbestimmung unternommen werden.<sup>177</sup> Vorab ist eine Bemerkung zur Morphologie der betrachteten Nanokristalle angebracht. Hochauflösende TEM-Untersuchungen haben gezeigt, daß CdS-Nanokristalle eine tetraedrische Form aufweisen können, welche bei der Herstellung der „quantum dot quantum well“-Nanokristalle aus CdS und HgS weitgehend erhalten bleiben kann.<sup>180</sup> Allerdings treten verschiedene Defekte auf. So werden „abgebrochene Ecken“, Zwillingsgrenzen und Stapelfehler beobachtet,<sup>180,181</sup> wodurch es leicht zu diversen Abweichungen von der Morphologie eines Tetraeders kommt. Da also ohnehin Abweichungen von einer tetraedrischen Form bestehen, können die „quantum dot quantum well“-Nanokristalle hier in erster Näherung als sphärisch behandelt werden.

Bei einer Reihe verschiedener Energien sind nun die Intensitäten der Cd 3d<sub>5/2</sub>- und Hg 4f-Peaks bestimmt und auf die in Abschnitt 2.4.6 genannten Faktoren normiert worden. Für das Hg 4f-Niveau ist hierbei nur die Komponente 'V' berücksichtigt worden, welche den Hg-Atomen in der eingebetteten HgS-Schicht zugeordnet worden ist. Die normierten experimentellen Intensitäten sind in Abb. 5.11a und b als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen dargestellt.

Für die Simulationsrechnungen wurde der Radius des Kerns wie folgt festgesetzt: Aus TEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 5.2a) wurde für die CdS-Nanokristalle ein mittlerer

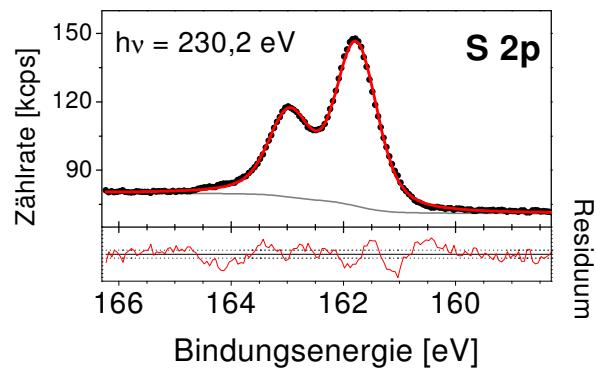


Abb. 5.9 – S 2p-Niveau der CdS/HgS-2323-Nanokristalle bei oberflächenempfindlicher Energie

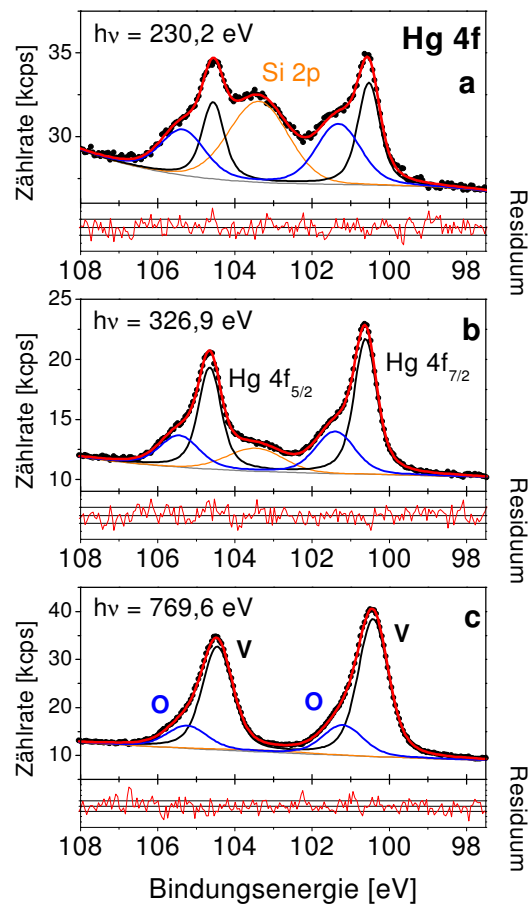
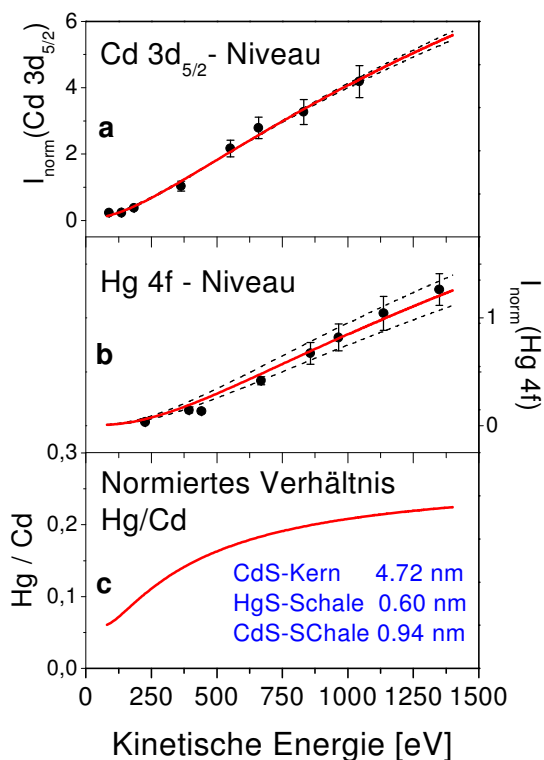


Abb. 5.10 – Hochauflösende Hg 4f-Spektren der CdS/HgS-2323-Nanokristalle bei drei Anregungsenergien (a)-(c). Zwei Hg 4f-Dubletts sind zu erkennen.



**Abb. 5.11** – Experimentelle und simulierte normierte Intensitäten der Cd  $3d_{5/2}$ - (a) und Hg 4f-Peaks (b). (c) zeigt das normierte Verhältnis von Hg zu Cd. Die Intensität des Hg-Signals ist von der äußeren CdS-Hülle abgeschirmt und nimmt mit steigender Ausdringtiefe der Photoelektronen langsam zu.

Radius von 2,65 nm bestimmt.<sup>37</sup> Von diesem Wert ist die Dicke einer Monolage CdS abzuziehen, da die äußerste CdS-Monolage ja in der Synthese durch HgS ersetzt wird. So ergibt sich ein mittlerer Radius von 2,36 nm für den CdS-Kern der „quantum dot quantum well“-Nanokristalle.

Die mittlere freie Weglänge wurde wieder nach der „TPP-2M-Formel“<sup>155</sup> berechnet, wobei für die Polyphosphat-Ligandenhülle Werte von 1,2 g/cm<sup>3</sup> für die Dichte, ca. 600 g/mol für das Molekulargewicht, 180 Valenzelektronen pro Formeleinheit und eine HOMO-LUMO-Lücke von 5 eV angenommen worden sind. Die Berechnung der mittleren freien Weglänge in der Ligandenhülle kann nur als grobe

Näherung angesehen werden. Die Ergebnisse für die Schichtdicken der HgS- und der äußeren CdS-Hülle haben sich aber als weitgehend unabhängig von angemessenen Variationen der Parameter für die Ligandenhülle erwiesen.

In einem ersten Versuch sind nun die Schichtdicken der HgS- und der äußeren CdS-Hülle als unabhängige Parameter behandelt worden. Die Anpassung der experimentellen Daten stellte sich jedoch als nicht eindeutig heraus. Gute Anpassungen konnten in einem großen Wertebereich für die Dicke der HgS-Schicht erzielt werden. Zu jedem Wert für die HgS-Schicht findet sich ein Wert für die Dicke der äußeren CdS-Hülle, so daß die Intensitätsverläufe recht gut wiedergegeben werden können. Die Methode zur Schichtdickenbestimmung stößt hier also auf ihre Grenzen.

Aussagekräftige Berechnungen sind jedoch noch möglich, wenn die Summe der Schichtdicken der beiden auf den CdS-Kern aufgewachsenen Schalen festgesetzt wird. Aus den TEM-Aufnahmen ergibt sich eine mittlere Gesamtdicke von 1,54 nm für die HgS- und äußere CdS-Schale. Mit dieser Einschränkung verbleibt nur die über die TEM-Aufnahmen nicht zugängliche, radiale Position der Grenze zwischen den beiden aufgewachsenen Schichten als freier Parameter.

Unter dieser Einschränkung wurde die beste Anpassung mit Schichtdicken von 0,60 nm für die HgS-Schale und 0,94 nm für die äußere CdS-Schale erzielt. Die entsprechenden simulierten Kurvenverläufe für die Intensitäten sind in Abb. 5.11 mit eingezeichnet. Für das Verhältnis der Schichtdicken ergibt sich ein Wert von 1,57. Dies steht in gutem Einklang mit dem Erwartungswert von 1,5 für die CdSHgS-23-Nanokristalle.

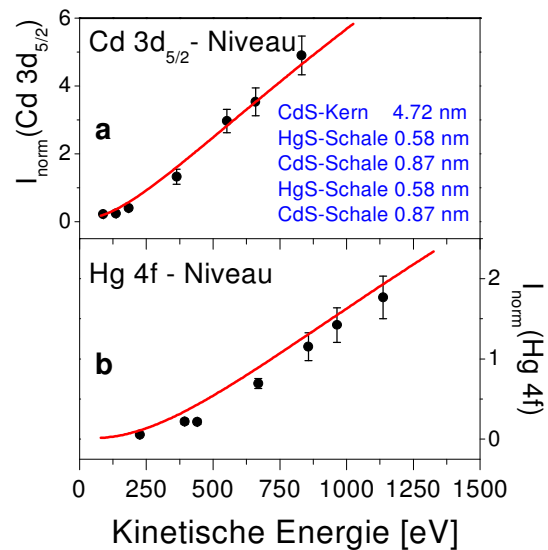
Zur Abschätzung der Genauigkeit sind in Abb. 5.11 auch Simulationen mit anderen Parametern gezeigt. Die gestrichelt gezeichneten Intensitätsverläufe entsprechen Rechnungen mit Werten von 0,55 nm bzw. 0,65 nm für die Dicke der

HgS-Schale und geben die experimentellen Daten noch annähernd wieder. Damit ergibt sich als Endergebnis der Simulationsrechnungen ein Verhältnis der Schichtdicken von  $1,6 \pm 0,2$ . Für die Dicke der Ligandenhülle ergab sich ein Wert von etwa 1,3 nm, welcher in seiner Größenordnung sinnvoll erscheint.

Bei Vorgabe der Gesamtdicke der beiden aufgewachsenen Schichten ist es also möglich die Methode von Kern-Schale-Nanokristallen auf die komplexer aufgebauten „quantum dot quantum well“-Nanokristalle auszudehnen. Es sei auch hier wieder darauf hingewiesen, daß die Simulationsrechnungen nur eine grobe sphärische Näherung darstellen und die Ergebnisse nur als Durchschnittswerte verstanden werden können. In diesem Rahmen liefert die quantitative XPS-Analyse eine recht gute Bestätigung für die postulierte Struktur von 2 Monolagen HgS und 3 Monolagen CdS um den CdS-Kern herum.

Während eine Ausweitung der Methode auf „quantum dot quantum well“-Strukturen unter Einschränkung also noch möglich ist, stößt das Verfahren bei den noch komplexeren „double quantum well“-Nanokristallen endgültig an seine Grenzen. Eine Schichtdickenbestimmung ist hier nicht mehr sinnvoll. Die einzige Möglichkeit, welche sich hier noch bietet, ist die Simulation von Intensitätsverläufen für die postulierte Idealstruktur, um zu prüfen, ob die experimentellen Daten damit vereinbar sind.

Abb. 5.12 zeigt die normierten experimentellen Intensitäten des Cd  $3d_{5/2}$ - und des Hg 4f-Niveaus für die CdS/HgS-2323-Nanokristalle. Unter der Annahme identischer Parameter für die Ligandenhülle wie in den vorigen Rechnungen lassen sich die theoretischen Intensitätsverläufe für die Idealstruktur nun leicht berechnen. Als einziger Parameter verbleibt eine globale Proportionalitätskonstante, welche der Konzentration der Nanokristalle auf dem Probenträger Rechnung trägt. Die simulierten Kurven sind in Abb. 5.12 mit eingezeichnet und geben die



**Abb. 5.12** – Normierte experimentelle Intensitäten der Cd  $3d_{5/2}$ - (a) und Hg 4f-Peaks (b) der CdS/HgS-2323-Nanokristalle. Die roten Kurven sind Simulationen für die Idealstruktur.

experimentellen Daten näherungsweise wieder.

Wenngleich eine Schichtdickenbestimmung im eigentlichen Sinne nicht mehr möglich ist, so stützt die quantitative XPS-Analyse die postulierte Struktur dennoch insofern, als die experimentellen Intensitäten in etwa im Einklang mit den für eine solche Struktur zu erwartenden Intensitätsverläufen stehen.

## 5.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel sind komplexe schalenförmig aufgebaute Nanokristalle aus CdS und HgS untersucht worden. In den CdS/HgS-23-Nanokristallen ist eine HgS-Schicht in CdS eingebettet, in den CdSHgS-2323-Nanokristallen liegen zwei separierte HgS-Schalen eingebettet in CdS vor.

Hochauflösende Photoelektronenspektren sehen für die „quantum dot quantum well“- und die „double quantum well“-Nanokristalle sehr ähnlich aus. In Cd 3d-Spektren ist eine Oberflächenkomponente zu verzeichnen, S 2p-Spektren

lassen hingegen nur eine Schwefelspezies erkennen. Entgegen der Erwartung für die idealisierten Schalenstrukturen wird in Hg 4f-Spektren eine zweite Komponente beobachtet, welche einer Oberflächenumgebung für Hg entspricht. Es läßt sich abschätzen, daß etwa 10% der Hg-Atome nicht gemäß der idealisierten Schalenstruktur vorliegen. In Anbetracht der komplexen Synthese ist dies nicht verwunderlich.

Weiter ist der Versuch unternommen worden, die Methode zur Schichtdickenbestimmung von Kern-Schale-Nanokristallen auf die komplexeren „quantum well“-Strukturen auszudehnen.

Im Falle der „quantum dot quantum well“-Nanokristalle ist eine Schichtdickenbestimmung unter der Einschränkung möglich, daß zusätzlich zum Kernradius auch die Summe der Schichtdicken der beiden aufgewachsenen Schalen vorgegeben werden muß. Die Simulationsrechnung bestätigt nach entsprechender Vorgabe die Präsenz von 2 Monolagen HgS und 3 Monolagen CdS um den CdS-Kern herum.

Die noch komplexeren „double quantum well“-Nanokristalle lassen keine Schichtdickenbestimmung im eigentlichen Sinne mehr zu. Hier können nur für die idealisierte Schalenstruktur Peakintensitäten simuliert und mit den experimentellen Intensitäten verglichen werden. Die Ergebnisse zeigen, daß die experimentellen Daten mit den für die idealisierte Struktur zu erwartenden Intensitäten weitgehend vereinbar sind. Dies stützt die die postulierte Strukturvorstellung von 2 separierten HgS-Schichten in CdS.





## 6. Sb-dotierte SnO<sub>2</sub>-Kolloide

### 6.1. Einleitung

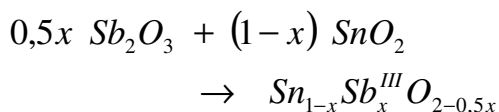
Dotierungsverfahren stellen eine fundamentale Methode zur Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften von Halbleitermaterialien dar. Ein Beispiel ist die Dotierung von SnO<sub>2</sub> mit Sb. Makrokristallines SnO<sub>2</sub> ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 3,8 eV. Durch Dotierung mit Sb wird SnO<sub>2</sub> n-leitend. Bei geringfügiger Dotierung ergeben sich zunächst halbleitende Eigenschaften, bei höherer Dotierung im Prozentbereich dann metallische Eigenschaften.<sup>182</sup>

Antimondotiertes Zinndioxid zeichnet sich neben hoher n-Leitfähigkeit auch durch katalytische Aktivität und eine hohe IR-Reflektivität aus, woraus sich ein großes Anwendungspotential ergibt.<sup>182</sup> Speziell sei hier noch der **elektrochrome Effekt** Sb-dotierter SnO<sub>2</sub>-Nanokristalle erwähnt.<sup>183</sup> Durch Anlegen eines Potentials läßt sich eine reversible Änderung der Absorption erreichen.<sup>65,183</sup> Hieraus ergeben sich beispielsweise Möglichkeiten automatisch abtönbare Glasscheiben zu entwickeln.

### 6.2. Synthese<sup>##</sup>

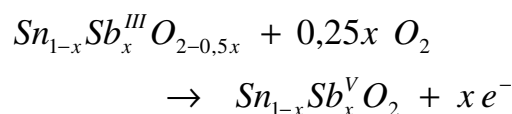
Eine Dotierung von SnO<sub>2</sub> kann mit SbCl<sub>3</sub> oder auch SbCl<sub>5</sub> erreicht werden. Werden die Antimonchloride in Wasser gelöst, so bildet sich sofort Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O bzw. Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O. Sodann liegt ein zwei-stufiger Prozeß vor. Zunächst wird dabei ein nichtleitendes Mischoxid gebildet, n-Leitung wird erst in einem zweiten Reaktionsschritt erlangt.<sup>184</sup>

Bei Verwendung von SbCl<sub>3</sub> ergibt sich folgendes Reaktionsschema :



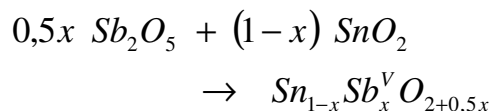
## Die hier untersuchten Proben sind von Herrn Dr. M. Pflughoefft und Herrn Dipl.-Chem. T. Nütz hergestellt worden.

Dem Gitter fehlt folglich Sauerstoff. Unter Umwandlung von Sb<sup>III</sup> in Sb<sup>V</sup> kann der Sauerstoffmangel ausgeglichen werden. Bei der Oxidation der Sb-Atome werden nun mehr Elektronen freigesetzt als der zusätzliche Sauerstoff aufnehmen kann :

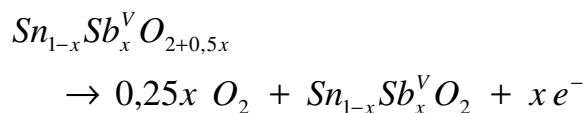


Die überschüssigen Elektronen werden an das Leitungsband abgegeben und verleihen dem dotierten Material damit n-leitende Eigenschaften.

Bei Verwendung von SbCl<sub>5</sub> für die Dotierung ergeben sich folgende Verhältnisse :



Diesmal liegt ein Überschuß an Sauerstoff vor. Bei dessen Entzug bleiben Elektronen zurück, welche wiederum an das Leitungsband abgegeben werden und somit zu n-Leitung führen :



Für die Durchführung der Synthese unter Einsatz von SbCl<sub>3</sub> oder auch SbCl<sub>5</sub> haben sich zwei Konzepte etabliert<sup>182</sup> :

- **Erhitzen.** Zunächst werden dünne Schichten von Nanokristallen eines nichtleitenden Mischoxides herge-

stellt. Erst durch Erhitzen auf etwa 500 °C entsteht dann n-Leitung.<sup>184</sup>

- **Hydrothermalsynthese.** Bei Temperaturen um 270 °C können n-leitende SnO<sub>2</sub>:Sb-Nanokristalle auch in Lösung hergestellt werden, wenn die Synthese in einem Autoklaven durchgeführt wird.<sup>185</sup>

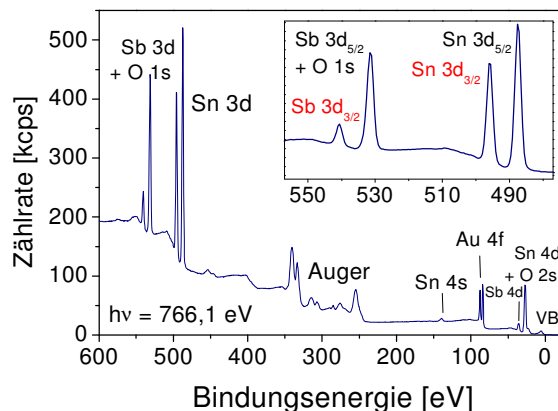
### 6.3. Dotierungsprofil

Eine zentrale Fragestellung bei den vorgestellten Synthesen ist der strukturelle Nachweis erfolgreicher Dotierung. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da für die Kolloide teilweise Dotierungsgrade bis zu 20% angestrebt werden, obwohl die Löslichkeitsgrenze von Antimon in makrokristallinem Zinndioxid in der Literatur mit 2-7% angegeben wird.<sup>182</sup> Für nanokristallines Material mit hohem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis sind höhere Dotierungen möglich, da freie Bindungen an der Oberfläche sowie Verzerrungen des Gitters die Aufnahme verhältnismäßig vieler Fremdatome erleichtern können.<sup>186</sup> In diesem Zusammenhang ist prinzipiell mit einer Anreicherung der Dotierungsatome nahe der Oberfläche der Kolloide zu rechnen.<sup>187</sup> Ein Gradient der Sb-Konzentration ist auch aufgrund spektroelektrochemischer Untersuchungen zu vermuten.<sup>186</sup>

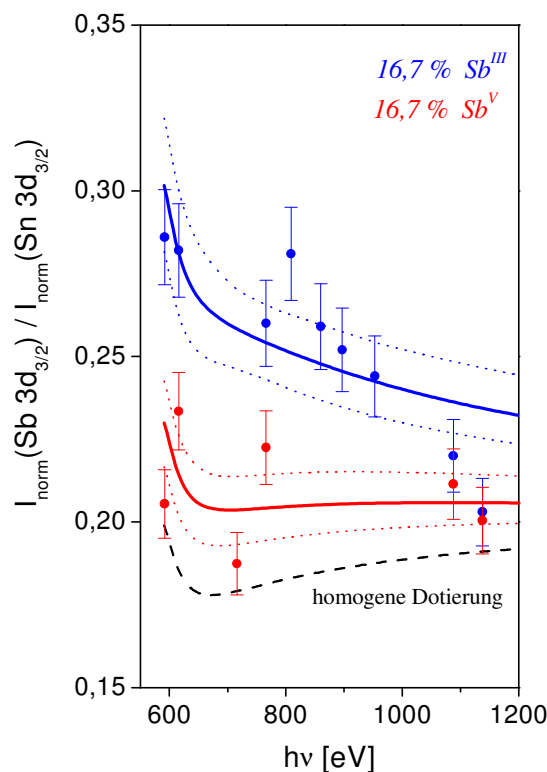
Aus dieser Motivation heraus sind quantitative XPS-Untersuchungen durchgeführt worden, mit dem Ziel die Verteilung der Dotierungsatome im Wirtsgitter zu analysieren.<sup>188</sup> Die Vorgehensweise soll zunächst am Beispiel bei 500 °C getemperter SnO<sub>2</sub>:Sb-Kolloide mit einem Dotierungsgrad von  $D=0,167$  erläutert werden.

Der Dotierungsgrad wird dabei über das Verhältnis atomarer Dichten (Zahl der Atome pro Volumen) wie folgt definiert:

$$D = \frac{\rho_{Sb}}{\rho_{Sb} + \rho_{Sn}}$$



**Abb. 6.1** – Übersichtsspektrum mit 20% Sb dotierter SnO<sub>2</sub>-Nanokristalle. Der Energiebereich um die Sb- und Sn 3d-Niveaus ist vergrößert dargestellt.



**Abb. 6.2** – Das normierte Intensitätsverhältnis der Sb- und Sn 3d<sub>3/2</sub>-Peaks in Abhängigkeit von der Anregungsenergie bei Einsatz von Sb<sup>III</sup> (blau) bzw. Sb<sup>V</sup> (rot) für die Dotierung. Die durchgezogenen Linien entsprechen der bestmöglichen Anpassung durch Simulationsrechnungen und die gepunkteten Linien dienen der Fehlerabschätzung. Die schwarz gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Verlauf für den Fall homogener Dotierung.

### 6.3.1. Das Prinzip der Untersuchungen

Abb. 6.1 zeigt ein Photoemissions-Übersichtsspektrum über mit 16,7% Sb dotierte SnO<sub>2</sub>-Nanokristalle, wobei SbCl<sub>5</sub> als Ausgangsverbindung eingesetzt worden ist. Der Energiebereich der Sn- und Sb 3d-Peaks ist vergrößert dargestellt. Das Sb 3d<sub>5/2</sub>-Signal überlappt mit dem O 1s-Peak. Die Sn- und Sb 3d<sub>3/2</sub>-Signale sind jedoch als deutlich separierte Peaks erkennbar.

Ähnlich den gezeigten Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicken in schalenförmig aufgebauten Nanokristallen kann hier bei verschiedenen Anregungsenergien das relative Intensitätsverhältnis der Sb- und Sn 3d<sub>3/2</sub>-Peaks ausgewertet werden. Aus der Energieabhängigkeit dieses Intensitätsverhältnisses läßt sich dann durch Simulation theoretischer Intensitätsverhältnisse die räumliche Verteilung der Sb-Atome im Wirtsgitter bestimmen.

Bei einer Serie von Anregungsenergien sind also die Intensitäten der Sb- und Sn 3d<sub>3/2</sub>-Peaks bestimmt und auf die in Abschnitt 2.4.6 genannten Faktoren normiert worden. Das Verhältnis der normierten Intensitäten ist in Abb. 6.2 für zwei Proben mit 16,7% Sb dargestellt, bei welchen SbCl<sub>3</sub> bzw. SbCl<sub>5</sub> zur Dotierung eingesetzt worden ist.

### 6.3.2. Simulationsrechnungen

Für das Verhältnis der normierten Intensitäten sollte bei gegebener Anregungsenergie gelten:

$$\frac{I_{norm}(Sb3d_{3/2})}{I_{norm}(Sn3d_{3/2})} = \frac{\int_V dV \cdot \rho_{Sb}(\vec{r}) \cdot e^{-d(\vec{r})/\lambda(E_{kin,Sb})}}{\int_V dV \cdot \rho_{Sn}(\vec{r}) \cdot e^{-d(\vec{r})/\lambda(E_{kin,Sn})}}$$

Das Verhältnis hängt damit nur von der Verteilung der Dotierungsatome im Wirtsgitter sowie von der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen ab. Aufgrund letzterer Abhängigkeit ist das Intensitätsverhältnis eine Funktion der

Energie der Photonen. Deren Verlauf ist durch die räumliche Verteilung der Sb-Atome bestimmt, und durch geeignete Simulationsrechnungen läßt sich diese Verteilung charakterisieren.

Für die Simulationsrechnungen werden die SnO<sub>2</sub>-Nanokristalle in einer sphärischen Näherung betrachtet. Es wird ein mittlerer Radius von 3 nm zugrunde gelegt. Der Wert ist wiederum TEM-Aufnahmen entnommen. Eine Größenverteilung wird vernachlässigt. Ferner wird vollständige Rotationssymmetrie angenommen, d.h. der Dotierungsgrad wird als allein von der radialen Position abhängig angesehen:

$$D = D(r)$$

Bezeichnet  $D_{ges}$  den mittels Atom-Emissions-Spektroskopie (AES) bestimmten, über die gesamte Probe gemittelten Dotierungsgrad,  $R$  den Radius und  $V$  das Volumen der SnO<sub>2</sub>-Nanokristalle, so ergibt sich folgende Normierungsbedingung für den radialen Dotierungsgrad:

$$\int_V dV \cdot D(\vec{r}) = V \cdot D_{ges}$$

$$\Rightarrow 4\pi \int_0^R r^2 dr \cdot D(r) = V \cdot D_{ges}$$

Kleine lokale Variationen der atomaren Dichte insgesamt, also der Größe  $\rho_{Sb}(r) + \rho_{Sn}(r)$ , werden vernachlässigt.

Für die Berechnungen theoretischer Intensitätsverhältnisse werden die Nanokristalle nun in  $N$  Schalen unterteilt, in welchen der Dotierungsgrad systematisch variiert wird (vgl. Abb. 6.3). Der Dotierungsgrad wird also als eine Stufenfunktion behandelt.

Für jede Stufenfunktion, welche obige Normierungsbedingung erfüllt, kann das theoretische Intensitätsverhältnis numerisch berechnet werden gemäß dem umseitig stehenden Ausdruck.

$$\begin{aligned} \frac{I_{norm}(Sb3d_{3/2})}{I_{norm}(Sn3d_{3/2})} &= \frac{\int_V dV \cdot \rho_{Sb}(r) \cdot e^{-d(\bar{r})/\lambda(E_{kin,Sb})}}{\int_V dV \cdot \rho_{Sn}(r) \cdot e^{-d(\bar{r})/\lambda(E_{kin,Sn})}} \\ &= \frac{(\rho_{Sb}(r) + \rho_{Sn}(r)) \cdot \int_V dV \cdot \rho_{Sb}(r) / (\rho_{Sb}(r) + \rho_{Sn}(r)) \cdot e^{-d(\bar{r})/\lambda(E_{kin,Sb})}}{(\rho_{Sb}(r) + \rho_{Sn}(r)) \cdot \int_V dV \cdot \rho_{Sn}(r) / (\rho_{Sb}(r) + \rho_{Sn}(r)) \cdot e^{-d(\bar{r})/\lambda(E_{kin,Sn})}}, \\ &\quad \text{da } \rho_{Sb}(r) + \rho_{Sn}(r) = konst. \\ &= \frac{\int_V dV \cdot D(r) \cdot e^{-d(\bar{r})/\lambda(E_{kin,Sb})}}{\int_V dV \cdot [1 - D(r)] \cdot e^{-d(\bar{r})/\lambda(E_{kin,Sn})}} \end{aligned}$$

Die mittlere freie Weglänge wurde nach der „TPP-2M“-Formel<sup>155</sup> für SnO<sub>2</sub> berechnet. Weiter ist anzumerken, daß zur Reduktion des Rechenaufwandes nur solche Verteilungsfunktionen betrachtet worden sind, welche vom Kern zur Oberfläche hin monoton steigen. Da die experimentellen Daten jedoch qualitativ derartige Dotierungsprofile anzeigen, ist dies nicht als Einschränkung zu betrachten.

Für jede zulässige Verteilungsfunktion wird nun bei allen relevanten Anregungsenergien das theoretische Intensitätsverhältnis berechnet. Durch Minimieren der Fehlerquadrate wird diejenige Verteilungsfunktion bestimmt, deren zugehörige Intensitätsverhältnisse am besten zu den experimentellen Daten passen. Auf diese

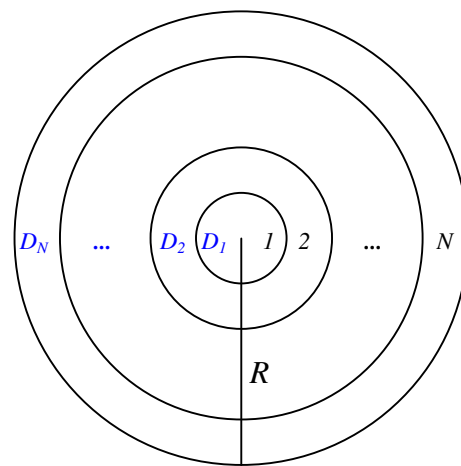


Abb. 6.3 – Skizze zur Unterteilung der Nanokristalle in N Schalen mit variablem Dotierungsgrad

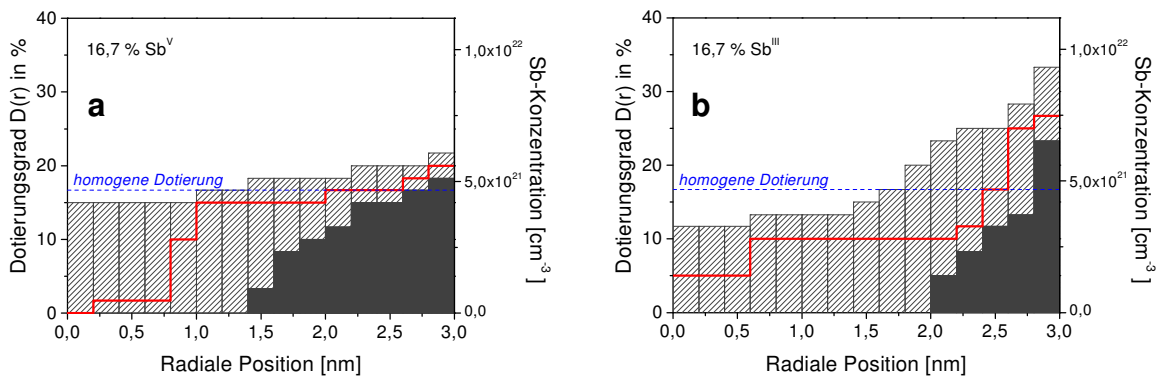


Abb. 6.4 – Dotierungsprofile für bei 500°C getemperte SnO<sub>2</sub>:Sb-Kolloide mit einem Gehalt von 16,7% Sb, wobei SbCl<sub>5</sub> (a) bzw. SbCl<sub>3</sub> (b) in der Synthese eingesetzt worden ist. Die rote Linie entspricht dem Dotierungsprofil, welches zu der besten Anpassung der Intensitätsverhältnisse in Abb. 6.2 führt. Alle Dotierungsprofile, welche durch den schraffierten Bereich laufen, führen zu Intensitätsverhältnissen innerhalb des in Abb. 6.2 eingezeichneten Fehlerbereiches. Die schwarzen Säulen geben somit die untere Grenze für die Dotierung an.

Weise wird die Verteilung der Sb-Atome im SnO<sub>2</sub>-Wirtsgitter bestimmt.

Die durchgezogenen Linien in Abb. 6.2 entsprechen den Simulationen, welche zur besten Anpassung an die experimentellen Daten führen. Die zugehörigen Dotierungsprofile sind in Abb. 6.4 gezeigt. Die roten Linien entsprechen dabei den Profilen, welche zur Anpassung der Intensitätsverhältnisse in Abb. 6.2 führen. Der schraffierte Bereich in Abb. 6.4 dient der Fehlerabschätzung. Alle Dotierungsprofile, welche durch den schraffierten Bereich laufen, führen zu Intensitätsverhältnissen, welche noch innerhalb der in Abb. 6.2 eingezeichneten Fehlergrenzen liegen. Damit entspricht der schwarz gezeichnete Bereich einer Mindestdotierung an entsprechender radialer Position.

Die Untersuchungen zeigen deutlich, daß das Sb nicht nur an der Oberfläche lokalisiert ist, sondern auch im Inneren des Wirtsgitters. Dies ist als Nachweis erfolgreicher Dotierung zu verstehen. Weiter ist allerdings zu erkennen, daß die Dotierung nicht homogen erscheint. Ein deutlicher Gradient ist zu verzeichnen. Insbesondere wenn SbCl<sub>3</sub> für die Synthese eingesetzt wird, kommt es zu einer Anreicherung von Antimon nahe der Teilchenoberfläche. Das kleinere Sb<sup>V</sup>-Ion kann offenbar leichter in das Wirtsgitter eingebaut werden als das

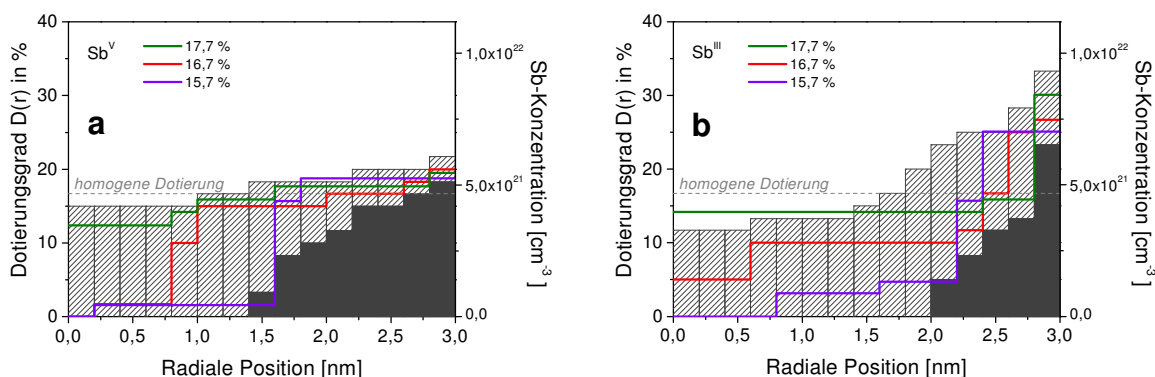
größere Sb<sup>III</sup>-Ion.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß auch bei Verwendung von SbCl<sub>3</sub> letztendlich der größte Teil des Antimons in Form von Sb<sup>V</sup> in den Kolloiden vorliegt.<sup>184,189</sup> Möglicherweise spielt die Ionengröße zu einem sehr frühen Stadium der Synthese eine entscheidende Rolle für den Einbau der Dotierungsatome in das Wirtsgitter.

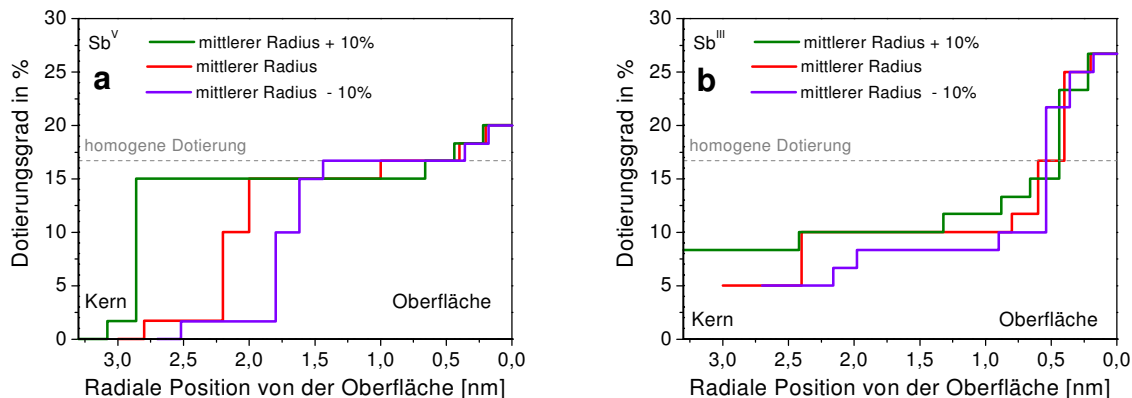
### 6.3.3. Verlässlichkeit der Simulationsrechnungen

Um die Verlässlichkeit der Modellrechnungen einschätzen zu können, sollen noch die Einflüsse einiger Parameter untersucht werden. Zunächst stellt sich die Frage, wie stark die Ergebnisse von Unsicherheiten bezüglich des über die gesamte Probe gemittelten Dotierungsgrades abhängen, welcher über Atom-Emissions-Spektroskopie (AES) bestimmt worden ist. Zu diesem Zweck sind noch Simulationsrechnungen mit Dotierungen von einem Prozentpunkt mehr bzw. weniger durchgeführt worden. In Abb. 6.5 sind die resultierenden Dotierungsprofile in grün bzw. violett eingezeichnet.

Der schraffierte Bereich ist der zuvor bestimmte Fehlerbereich aus Abb. 6.4. Die Profile bei einer Variation des Dotierungs-



**Abb. 6.5** – Dotierungsprofile für bei 500°C getemperte SnO<sub>2</sub>:Sb-Kolloide, wobei SbCl<sub>5</sub> (a) bzw. SbCl<sub>3</sub> (b) in der Synthese eingesetzt worden ist. Die grünen, roten und violetten Linien entsprechen den Dotierungsprofilen, welche zu der besten Anpassung der Intensitätsverhältnisse in Abb. 6.2 führen, wenn der gemittelte Dotierungsgrad als 17,7%, 16,7% bzw. 15,7% angenommen wird. Der schraffierte Bereich ist aus Abb. 6.4 übernommen und gibt den zu dem roten Profil gehörigen Fehlerbereich an. Die Ergebnisse der Rechnungen mit um einen Prozentpunkt abweichendem Dotierungsgrad liegen weitgehend in diesem Fehlerbereich.



**Abb. 6.6** – Dotierungsprofile für bei 500°C getemperte SnO<sub>2</sub>:Sb-Kolloide mit einem Gehalt von 16,7% Sb, wobei SbCl<sub>5</sub> (a) bzw. SbCl<sub>3</sub> (b) in der Synthese eingesetzt worden ist. Die grünen, roten und violetten Linien entsprechen den Dotierungsprofilen, welche zu der besten Anpassung der Intensitätsverhältnisse in Abb. 6.2 führen, wenn der Radius der Nanokristalle in den Rechnungen variiert wird. Zum besseren Vergleich der Profile ist auf der Abszisse die radiale Distanz von der Oberfläche aufgetragen.

grades um einen Prozentpunkt verlaufen weitgehend durch diesen schraffierten Fehlerbereich. Somit ist die Unsicherheit, welche mit einer genauen Kenntnis des gemittelten Dotierungsgrades verbunden ist, von der gleichen Größenordnung wie die ohnehin vorgenommene Fehlerabschätzung.

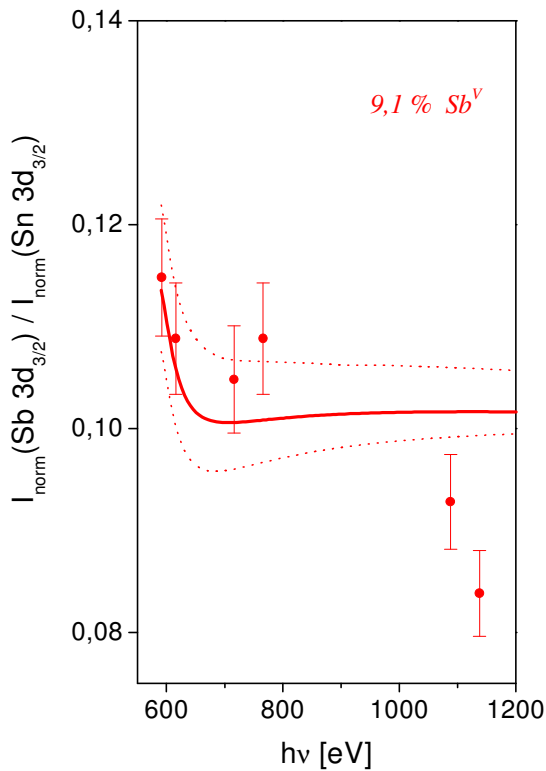
Ein anderer Parameter, der die Ergebnisse beeinflussen könnte, ist die genaue Größe der Nanokristalle. Daher sind auch Rechnungen mit um 10% größerem bzw. kleinerem Radius der Kolloide durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.6 dargestellt. Im oberflächennahen Bereich ergeben sich nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Rechnungen. Lediglich im kernnahen Bereich kommt es zu größeren Abweichungen. Wie die Fehlerabschätzung in Abb. 6.4 gezeigt hat, ist nahe dem Kern jedoch ohnehin keine verlässliche Aussage möglich. Photoelektronen, welche im Kernbereich freigesetzt werden, liefern aufgrund der zu durchdringenden Schichtdicke und der kleineren Volumina der Kugelschalen nur einen sehr kleinen Beitrag zur Gesamtintensität. Daher hat der genaue Dotierungsgrad nahe dem Kern nur einen geringen Einfluß auf die beobachteten Peakintensitäten. Abb. 6.6 zeigt, daß sich

die Ergebnisse in dem Bereich, wo das Verfahren aussagekräftig ist, als unempfindlich gegenüber der genauen Kenntnis der Teilchengröße erweisen. Dies räumt auch Bedenken bezüglich der Größenverteilung der Kolloide aus.

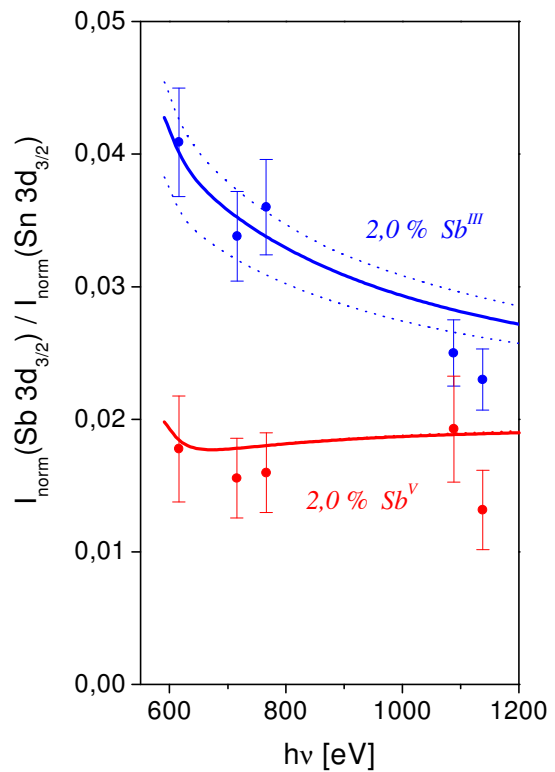
#### 6.3.4. Untersuchung weiterer getemperter Proben

In analoger Weise sind auch Proben mit niedrigerem Gehalt an Sb untersucht worden. Abb. 6.7 zeigt die experimentellen und simulierten Intensitätsverhältnisse für bei 500°C getemperte Kolloide mit einem Sb-Gehalt von 9,1%, wobei SbCl<sub>5</sub> verwendet worden ist. Das zugehörige Dotierungsprofil ist in Abb. 6.8 gezeigt. Ähnlich wie bei der entsprechenden Probe mit 16,7% Sb-Gehalt ist auch hier eine leichte Anreicherung von Sb an der Oberfläche zu beobachten.

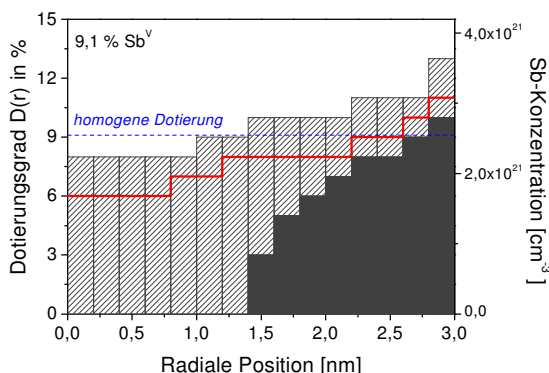
Schließlich sind noch Proben mit nur 2% Sb-Gehalt untersucht worden. Aufgrund der deutlich schwächeren Sb-Signale ist die Analyse dieser Proben weniger verlässlich. Dennoch zeichnet sich auch hier das gleiche Bild ab. Abb. 6.9 zeigt die Anpassung der Intensitätsverhältnisse und Abb. 6.10 die zugehörigen Dotierungsprofile.



**Abb. 6.7** – Das normierte Intensitätsverhältnis der Sb- und Sn 3d<sub>3/2</sub>-Peaks in Abhängigkeit von der Anregungsenergie für bei 500°C getemperte Kolloide mit einem Sb-Gehalt von 9,1%. Die durchgezogene Linie entspricht der bestmöglichen Anpassung durch die Simulationsrechnungen, die gepunkteten Linien dienen der Fehlerabschätzung.



**Abb. 6.9** – Das normierte Intensitätsverhältnis der Sb- und Sn 3d<sub>3/2</sub>-Peaks in Abhängigkeit von der Anregungsenergie für bei 500°C getemperte Kolloide mit einem Sb-Gehalt von 2% bei Einsatz von SbCl<sub>3</sub> (blau) bzw. SbCl<sub>5</sub> (rot). Die durchgezogenen Linien entsprechen der bestmöglichen Anpassung durch die Simulations-Rechnungen, die gepunkteten Linien dienen der Fehlerabschätzung.

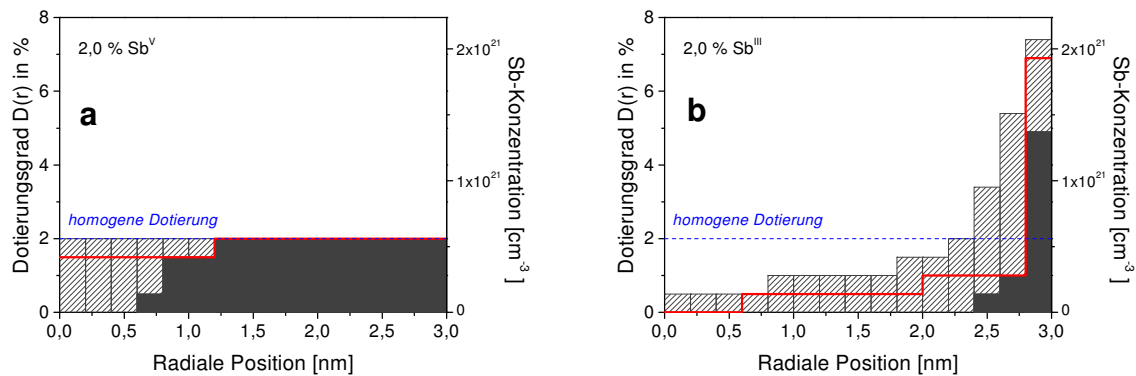


**Abb. 6.8** – Dotierungsprofil für bei 500°C getemperte SnO<sub>2</sub>:Sb-Kolloide mit einem Sb-Gehalt von 9,1%.

Während sich mit SbCl<sub>5</sub> eine praktisch homogene Verteilung ergibt, führt die Synthese unter Verwendung von SbCl<sub>3</sub> offenbar selbst bei geringen Mengen von Antimon zu einer Anreicherung an der Oberfläche.

### 6.3.5. Dotierungsprofile bei der Hydrothermalsynthese

Auch für die Hydrothermalsynthese sind einige Proben auf ihr Dotierungsprofil untersucht worden. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.11 und 6.12 dargestellt. Bei Verwendung von SbCl<sub>5</sub> wird ähnlich wie im Falle der getemperten Proben eine weitgehend homogene



**Abb. 6.10** – Dotierungsprofile für bei 500°C getemperte SnO<sub>2</sub>:Sb-Kolloide mit einem Gehalt von 2% Sb, wobei SbCl<sub>5</sub> (a) bzw. SbCl<sub>3</sub> (b) in der Synthese eingesetzt worden ist. Die roten Linien entsprechen den Dotierungsprofilen, welche zu der besten Anpassung der Intensitätsverhältnisse in Abb. 6.9 führen.

Dotierung mit nur leichter Sb-Anreicherung an der Oberfläche erzielt. Bei Verwendung von SbCl<sub>3</sub> hingegen zeigt sich eine deutlich stärker ausgeprägte Oberflächenanreicherung als bei den getemperten Proben. Bei sehr hohen Gesamtdotierungsgraden von fast 20% setzt bei Verwendung von SbCl<sub>3</sub> schließlich Segregation an der Oberfläche ein.

Der Vergleich der Ergebnisse für die getemperten Proben und die hydrothermal hergestellten Kolloide legt die Schlussfolgerung nahe, daß der Einbau der relativ großen Sb<sup>III</sup>-Ionen in das Wirtsgitter durch hohe Temperaturen stärker begünstigt wird als durch hohen Druck.

#### 6.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist die Dotierung von SnO<sub>2</sub>-Kolloiden mit Sb untersucht worden. Quantitative Photoelektronen-Spektroskopie unter Einsatz von Synchrotronstrahlung hat die Erstellung radialer Dotierungsprofile ermöglicht.

Damit konnte der erfolgreiche Einbau von Antimon in das Wirtsgitter nachgewiesen und die radiale Verteilung der Dotierungsatome in den SnO<sub>2</sub>-Nanokristallen bestimmt werden.

Es sind bei 500°C getemperte und hydrothermal hergestellte Proben verglichen worden. Ferner sind die Unter-

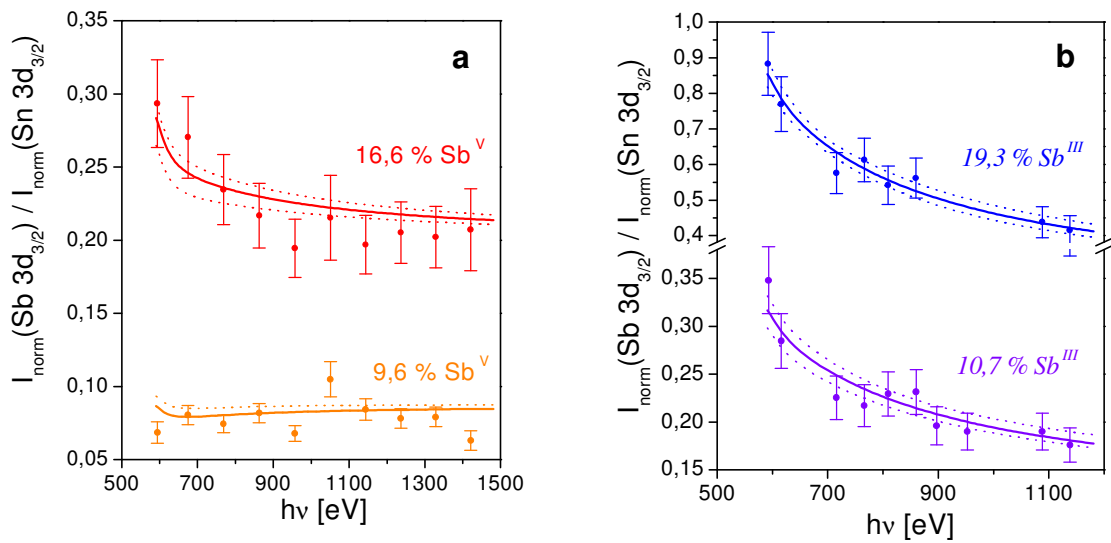
schiede bei Einsatz von SbCl<sub>3</sub> oder SbCl<sub>5</sub> zur Synthese sowie der Einfluß des Gesamtdotierungsgrades untersucht worden.

Während sich bei Einsatz von SbCl<sub>5</sub> vergleichsweise homogene Verteilungen der Sb-Atome im Wirtsgitter ergeben, ist bei Einsatz von SbCl<sub>3</sub> grundsätzlich eine Anreicherung von Antimon nahe der Oberfläche der Kolloide zu verzeichnen.

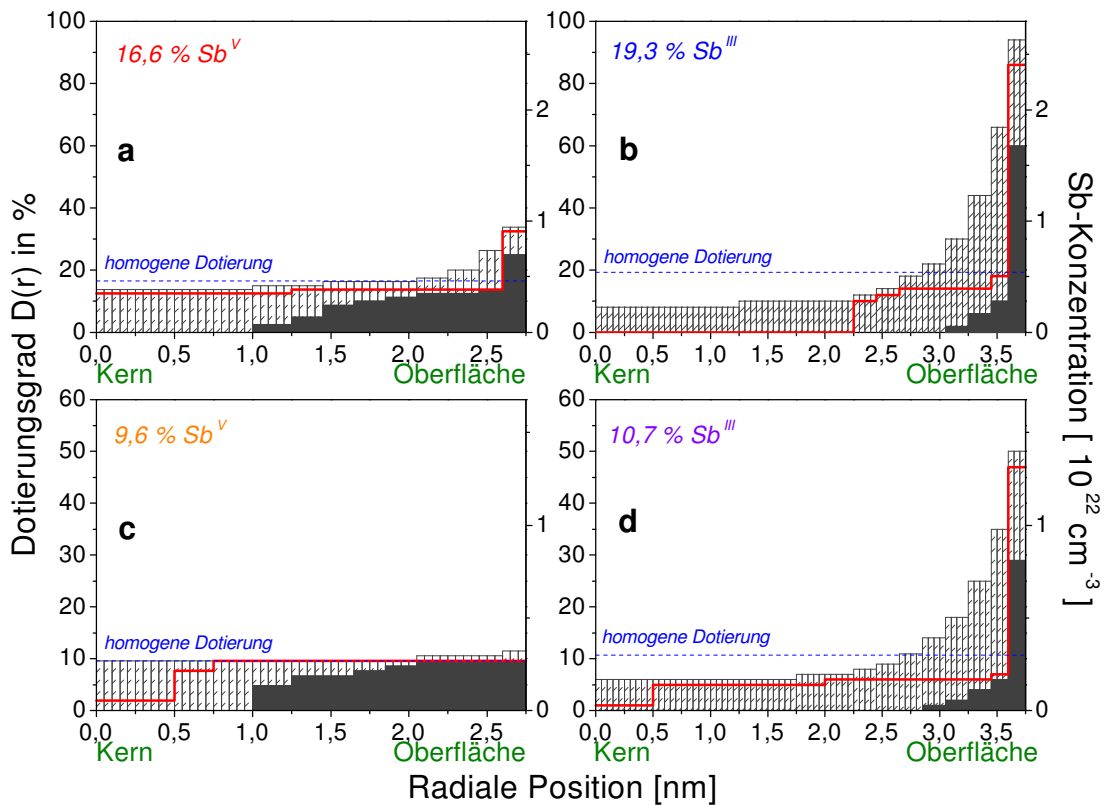
Dies wird selbst bei geringen Sb-Konzentrationen beobachtet und ist im Falle der hydrothermalen Synthese stärker ausgeprägt als bei den getemperten Kolloiden. Der Einbau der vergleichsweise großen Sb<sup>III</sup>-Ionen in das SnO<sub>2</sub>-Gitter wird offenbar durch hohe Temperaturen stärker erleichtert als durch erhöhten Druck in der Hydrothermalsynthese.

Die strukturellen Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit Untersuchungen zur Elektrochromie von Schichten Sb-dotierter SnO<sub>2</sub>-Kolloide.<sup>186</sup> Bei Verwendung von SbCl<sub>3</sub> bzw. SbCl<sub>5</sub> ergeben sich Unterschiede bezüglich der potentialabhängigen Änderung der optischen Dichte, welche auf die stärkere Anreicherung der Dotierungsatome nahe der Oberfläche im Falle von SbCl<sub>3</sub> zurückzuführen sein könnten. Die starke Oberflächenanreicherung und der damit verbundene niedrigere Dotierungsgrad im Kern liefern ferner Erklärungen für Beobachtungen in Infrarotspektren.<sup>186</sup>





**Abb. 6.11** – Das normierte Intensitätsverhältnis der Sb- und Sn 3d<sub>3/2</sub>-Peaks in Abhängigkeit von der Anregungsenergie für hydrothermal hergestellte Kolloide verschiedener Sb-Gehalte bei Einsatz von SbCl<sub>5</sub> (a) bzw. SbCl<sub>3</sub> (b). Die durchgezogenen Linien entsprechen der bestmöglichen Anpassung durch die Simulationsrechnungen, die gepunkteten Linien dienen der Fehlerabschätzung.



**Abb. 6.12** – Dotierungsprofile für hydrothermal hergestellte SnO<sub>2</sub>:Sb-Kolloide verschiedener Sb-Gehalte unter Einsatz von SbCl<sub>5</sub> (a,c) bzw. SbCl<sub>3</sub> (b,d). Die roten Linien entsprechen den Dotierungsprofilen, welche zu der besten Anpassung der Intensitätsverhältnisse in Abb. 6.11 führen. Die schraffierten Bereiche dienen der Fehlerabschätzung.



## 7. CdTe-Nanokristalle : Lumineszenz und Oberflächenstruktur

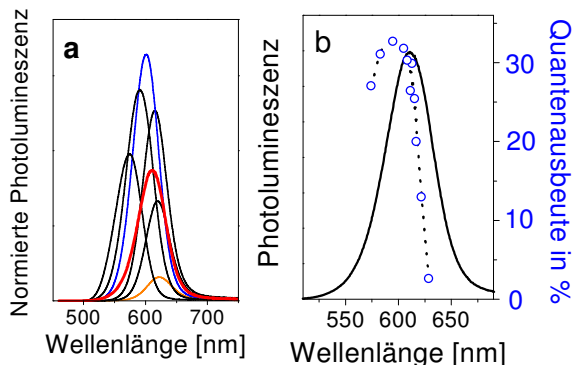
### 7.1. Einleitung

Wie bereits im Einführungskapitel über Halbleiter-Nanokristalle ausgeführt, spielt der Wachstumsprozeß eine zentrale Rolle für viele Eigenschaften der Partikel. Das Wachstum von Nanokristallen ist ein dynamischer Prozeß aus der Anlagerung neuer Monomere an bestehende Partikel und der Ablösung von Substanz, welche wieder in Lösung geht. Aus dem Verhältnis der Wachstums- und Auflösungsrate ergibt sich eine effektive Wachstumsrate.

Eine Lösung kolloidaler Nanopartikel weist stets eine Verteilung von Teilchengrößen auf, und nach dem Prinzip der Ostwald-Reifung wachsen die größeren Teilchen auf Kosten kleinerer Partikel. In der Gesamtheit (**Ensemble**) aller in einer Lösung vorhandenen Partikel weist die effektive Wachstumsrate ebenfalls eine Verteilung auf. Zu jedem Zeitpunkt der Synthese gibt es eine bestimmte Partikelgröße, für welche sich Wachstum und Auflösung nahezu ausgleichen, so daß sich eine effektive Wachstumsrate nahe null ergibt (vgl. Abb. 1.4 im Einführungskapitel).

Abb. 7.1 illustriert den Einfluß der Wachstumsbedingungen auf die optischen Eigenschaften. Wird eine Lösung von Halbleiter-Nanokristallen in Fraktionen mit enger Größenverteilung geteilt, so ist festzustellen, daß sich die einzelnen Fraktionen drastisch in der Stärke der Photolumineszenz unterscheiden. Das Maximum der Fluoreszenz-Quantenausbeute wird für diejenige Fraktion beobachtet, für welche Wachstums- und Auflösungsrate im Gleichgewicht standen, so daß sich eine effektive Wachstumsrate nahe null ergibt.<sup>44</sup>

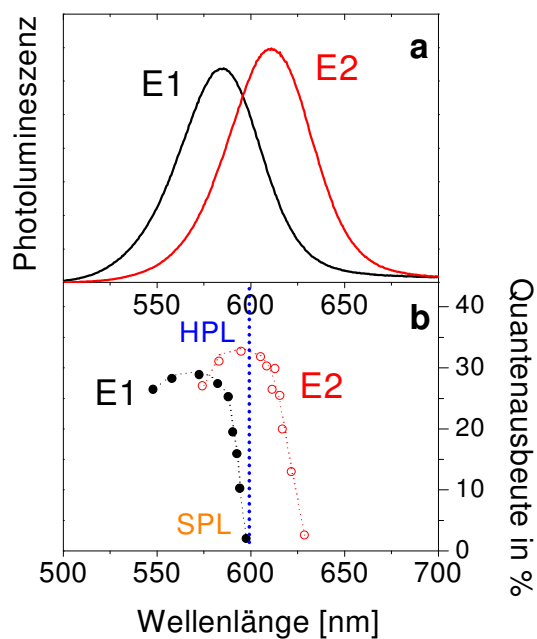
Wegen der dynamischen Natur des Wachstumsprozesses verändert sich die Verteilung der Wachstums- und Auflösungsrate im Verlauf einer Synthese. Damit ändert sich insbesondere auch die



**Abb. 7.1** – Die Photolumineszenz von größenfraktionierten CdTe-Nanokristallen. Die rote Kurve in (a) zeigt das Fluoreszenzspektrum eines Ensembles von Nanokristallen. Die übrigen Kurven in (a) sind die Spektren von aus diesem Ensemble isolierten Fraktionen mit enger Größenverteilung. Es gibt sowohl Fraktionen mit starker Lumineszenz (blaue Kurve) als auch solche mit schwacher Lumineszenz (orange Kurve). In (b) ist die Quantenausbeute aus einem Ensemble isolierter Fraktionen dargestellt. Es ist ein Maximum bei einer bestimmten Wellenlänge, also für eine bestimmte Kristallitgröße zu verzeichnen.

Kristallitgröße, für welche Wachstum und Auflösung im Gleichgewicht stehen.<sup>44</sup>

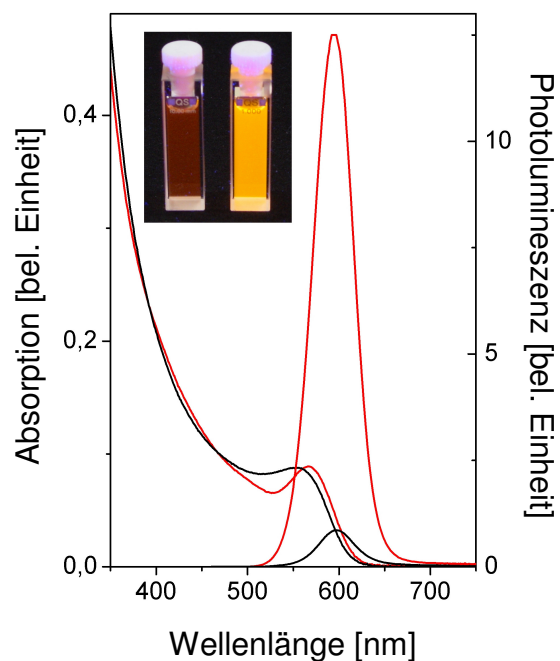
Abb. 7.2a zeigt das Fluoreszenzspektrum eines Ensembles von Nanokristallen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten der Synthese. Aufgrund der Ostwaldreifung verschiebt sich die Fluoreszenz zu höheren Wellenlängen. Von den Ensembles 'E1' und 'E2' (siehe Abbildung) sind Proben entnommen und größenselektiv getrennt worden. In Abb. 7.2b sind die Fluoreszenz-Quantenausbeuten der einzelnen Fraktionen dargestellt. Die Fraktion 'SPL' (siehe Abbildung) des Ensembles 'E1' zeigt eine schwache Photolumineszenz. Die Fraktion 'HPL' des Ensembles 'E2' hat die gleiche Teilchengröße, weist aber eine sehr hohe Photolumineszenz auf.



**Abb. 7.2** – In (a) ist die zeitliche Entwicklung des Fluoreszenzspektrums eines Ensembles von Nanokristallen gezeigt. Die rote Kurve entspricht einem späteren Zeitpunkt der Synthese. Von den beiden Ensembles E1 und E2 sind Proben entnommen und größenselektiv getrennt worden. In (b) sind die Quantenausbeuten der einzelnen Fraktionen dargestellt. Bei der gleichen Teilchengröße (blau gestrichelte Linie) gibt es eine Fraktion des Ensembles E1 mit schwacher Photolumineszenz (SPL) und eine Fraktion des Ensembles E2 mit hoher Photolumineszenz (HPL).

Während für die Fraktion 'HPL' Auflösung und Wachstum im Gleichgewicht standen, sind die Nanokristalle in der Fraktion 'SPL' bei einer sehr hohen effektiven Wachstumsrate gebildet worden. Für Nanokristalle, die im Gleichgewicht zwischen Wachstum und Auflösung gebildet werden, ist eine wohlgeordnetere Oberfläche zu erwarten, woraus sich auch die stärkere Fluoreszenz ergibt.<sup>44</sup>

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob sich strukturelle Unterschiede zwischen Nanokristallen gleicher Teilchengröße, die aber bei verschiedenen effektiven Wachstumsraten gebildet worden sind, tatsächlich nachweisen lassen.



**Abb. 7.3** – Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren der stark (rot) und schwach (schwarz) lumineszierenden CdTe-Nanokristalle. Das Foto zeigt die beiden Proben unter UV-Bestrahlung.

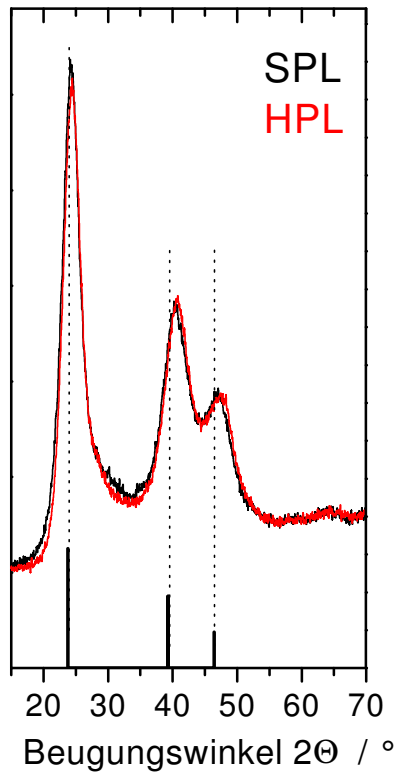
Aus dieser Motivation heraus ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine entsprechende Studie an CdTe-Nanokristallen durchgeführt worden.<sup>190</sup>

## 7.2. Optische Charakterisierung und Röntgendiffraktometrie

In der anhand von Abb. 7.2 erläuterten Weise sind zwei Proben von CdTe-Nanokristallen für die Strukturuntersuchungen selektiert worden. Abb. 7.3 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Auch das Foto in Abb. 7.3. zeigt den drastischen Unterschied in der Stärke der Photolumineszenz auf.

Abb. 7.4 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme stark und schwach lumineszierender CdTe-Nanokristalle identischer Größe. Es sind hier keine Unterschiede zu erkennen, beide Proben weisen die gleiche Kristallinität auf.

Da die Pulverdiffraktogramme nahezu identisch sind, müssen eventuelle strukturelle Unterschiede an der Oberfläche der



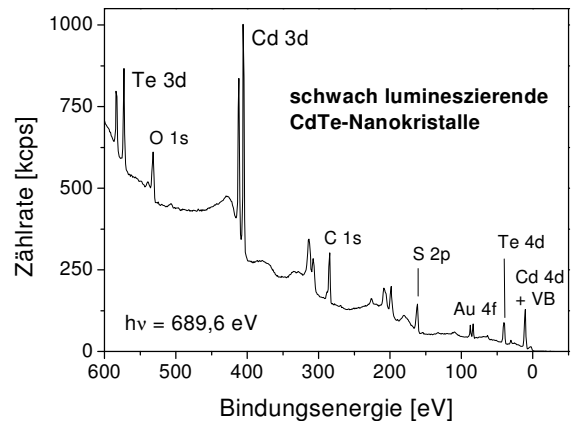
**Abb. 7.4** – Röntgen-Pulverdiffraktogramme stark (rot) und schwach (schwarz) lumineszierender CdTe-Nanokristalle gleicher Kristallitgröße

Nanokristalle zu suchen sein. Aus diesem Grunde ist eine hochauflösende XPS-Studie durchgeführt worden.

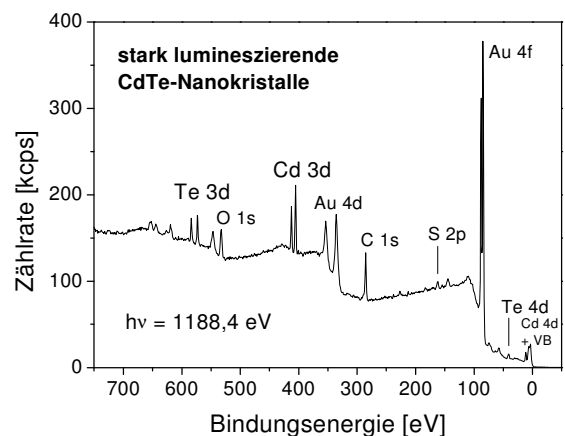
### 7.3. Hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie

#### 7.3.1. Übersichtsspektren

Abb. 7.5 zeigt ein Übersichtsspektrum über die schwach lumineszierenden CdTe-Nanokristalle bei hoher Anregungsenergie. Verschiedene Cd- und Te-Peaks sind zu erkennen. Weiter sind Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel von den organischen Liganden und ein Au-Signal vom Proben-träger vorhanden. Das Au 4f<sub>7/2</sub>-Niveau bei 84,0 eV wird zur Kalibrierung der Energieskala genutzt. Die vorliegende Studie konzentriert sich auf die Cd 3d-, Te 4d-, Te 3d- und S 2p-Niveaus. Das Cd 4d-Niveau liegt mit einer Bindungsenergie von nur



**Abb. 7.5** – Übersichtsspektrum über die schwach lumineszierenden CdTe-Nanokristalle

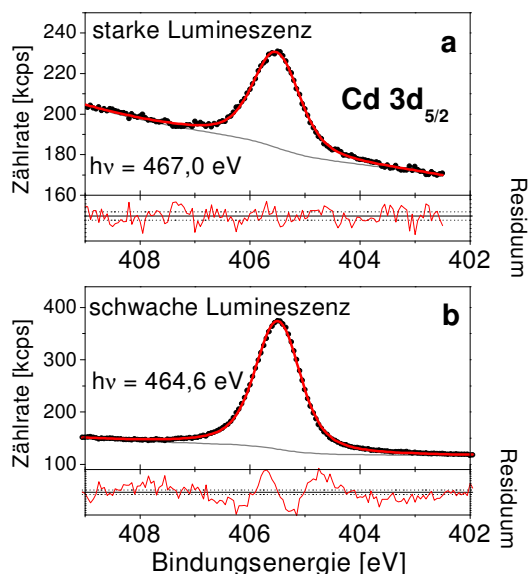


**Abb. 7.6** – Übersichtsspektrum über die stark lumineszierenden CdTe-Nanokristalle

etwa 10 eV sehr nahe am Valenzband, ist also weniger verlässlich zu analysieren und wird daher nicht untersucht. Abb. 7.6 zeigt ein Übersichtsspektrum über die stark lumineszierende Probe. Abgesehen von dem stärkeren Au-Signal aufgrund einer noch geringeren Konzentration der Probe auf dem Substrat sind im Übersichtsspektrum keine nennenswerten Unterschiede zu verzeichnen.

#### 7.3.2. Cd 3d-Spektren

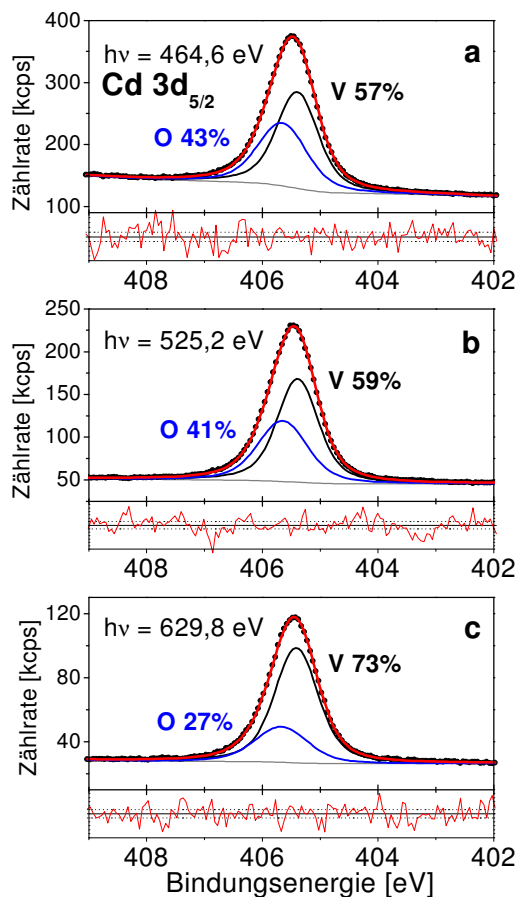
Cd 3d-Spektren sind bei einer Serie von Anregungsenergien im Bereich von



**Abb. 7.7** – Spektren des Cd  $3d_{5/2}$ -Niveaus der stark (a) und schwach (b) lumineszierenden CdTe-Nanokristalle

460 eV bis 630 eV aufgenommen worden. Abb. 7.7 zeigt Cd  $3d_{5/2}$ -Spektren der stark (a) und schwach (b) lumineszierenden CdTe-Nanokristalle bei oberflächenempfindlicher Energie. Unter Verwendung einer kombinierten polynomischen und Shirley-artigen Untergrundfunktion läßt sich das Spektrum (7.7a) der stark lumineszierenden Nanokristalle gut mit einer einzigen Voigt-Funktion anpassen. Die Bindungsenergie von 405,5 eV steht in recht gutem Einklang mit Literaturwerten für CdTe.<sup>191</sup> Die Lorentz- und Gaußbreiten betragen 0,48 eV und 0,73 eV für die gezeigte Anpassung.

Im Gegensatz hierzu läßt sich das Spektrum (7.7b) der schwach lumineszierenden CdTe-Nanokristalle nicht zufriedenstellend mit nur einer Komponente anpassen. Das Residuum zeigt starke Abweichungen an. Die Anpassung erfordert hier zwei Komponenten. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.8 dargestellt. Die energetische Verschiebung zwischen den beiden Komponenten erwies sich als relativ klein und von der gleichen Größenordnung wie die experimentelle Auflösung. Insofern ist eine eindeutige Anpassung erschwert,



**Abb. 7.8** – Hochauflösende Cd  $3d_{5/2}$ -Spektren der schwach lumineszierenden CdTe-Nanokristalle. Die Oberflächenempfindlichkeit nimmt von (a) nach (c) hin ab.

insbesondere die relativen Peakintensitäten sind sehr empfindlich gegenüber kleinen Variationen der Parameter. Um dennoch einen Vergleich der relativen Intensitäten zwischen den einzelnen Spektren zu ermöglichen, sind die Parameter auf Mittelwerte von 0,4 eV für die Lorentzbreite und 0,26 eV für die Verschiebung fixiert worden.

Die Komponente 'V' nimmt auf Kosten der Komponente 'O' zu, wenn die Anregungsenergie und damit die Ausdringtiefe der Photoelektronen erhöht wird. Somit kann die Komponente 'V' Cd-Atomen im Probeninneren und die Komponente 'O' Cd-Atomen an der Oberfläche zugeordnet werden.

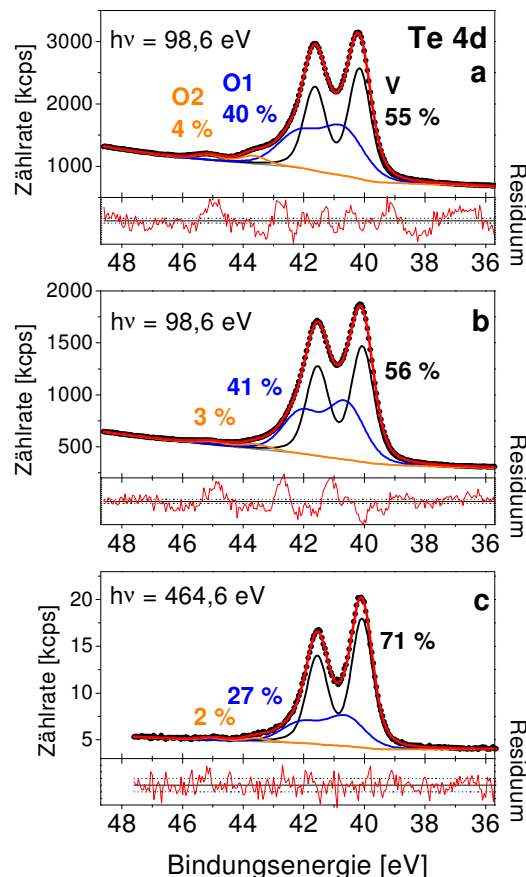
Zwei Erklärungen sind in Betracht zu ziehen, warum eine zweite Komponente

nur im Falle der schwach lumineszierenden Nanokristalle aufgelöst werden konnte. Ein möglicher Grund ist einfach die unterschiedliche Qualität der Daten. Die Spektren der schwach lumineszierenden Probe hatten eine höhere Zählrate. Das geringere Rauschen erleichtert die Erkennung einer zweiten Komponente. Ein weiterer Grund könnte aber mit der Probenstruktur zusammenhängen. Wie bereits erwähnt, wird für die schwach lumineszierenden Nanokristalle eine rauhere Oberfläche erwartet. Eine Oberflächenkomponente sollte daher stärker ausgeprägt sein. Insofern deutet die An- oder Abwesenheit einer beobachtbaren Oberflächenkomponente hier auch auf Unterschiede in der Rauigkeit der Oberflächen hin.

### 7.3.3. Te 4d-Spektren

Te 4d-Spektren sind im Bereich von 100 eV bis 630 eV aufgenommen worden. Abb. 7.9 zeigt hochauflösende Spektren der schwach lumineszierenden CdTe-Nanokristalle. Bei Verwendung eines kombinierten polynomischen und Shirley-artigen Untergrundes sind drei Komponenten zur Anpassung der Spektren erforderlich. Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt  $1,48 \text{ eV} \pm 0,01 \text{ eV}$  in gutem Einklang mit Literaturwerten.<sup>192</sup> Die Lorentzbreite unterlag der Einschränkung für alle drei Komponenten den gleichen Wert anzunehmen und wurde zu 0,3 eV bestimmt. Auch dies deckt sich mit Literaturwerten.<sup>193,194</sup> Während bei niedriger Energie Werte bis zu 0,77 für das Verzweigungsverhältnis zur Anpassung erforderlich waren, ergab sich bei höherer Energie der für *d*-Niveaus normale Wert von 0,67. Ähnliche Beobachtungen sind auch in Studien von makroskopischen CdTe gemacht worden.<sup>192,194</sup>

Abb. 7.9a zeigt ein Spektrum bei oberflächenempfindlicher Energie. Dieses Spektrum wurde zu einem frühen Zeitpunkt im Verlauf der XPS-Messungen aufgenommen. Zur Prüfung auf Aufladungseffekte oder Strahlenschäden sind gegen Ende der Messungen einige Messungen wiederholt worden. Spektrum (7.9b) ist ein solches



**Abb. 7.9** – Hochauflösende Te 4d-Spektren der schwach lumineszierenden CdTe-Nanokristalle bei hoher (a) und schwächerer (c) Empfindlichkeit für die Oberfläche. (b) ist ein Wiederholungsspektrum von (a) zur Prüfung auf Aufladungseffekte oder Strahlenschäden.

Wiederholungsspektrum von (7.9a). Es sind keine starken Veränderungen erkennbar.

Abb. 7.9c zeigt ein Spektrum bei höherer Anregungsenergie. Die relative Intensität der Komponente 'V' ist hier höher als in (7.9a). Daher kann die Komponente 'V' Atomen im Probeninneren zugeordnet werden, während die Komponenten 'O1' und 'O2' Oberflächenatomen entsprechen.

Diese Zuordnung wird auch durch die Verbreiterung der Komponenten gestützt. In (7.9a) betragen die Gaußbreiten 0,69 eV, 1,45 eV und 0,84 eV für die Komponenten 'V', 'O1' und 'O2'. Leicht unterschiedliche Umgebungen treten besonders an der Oberfläche auf und führen so zu einer

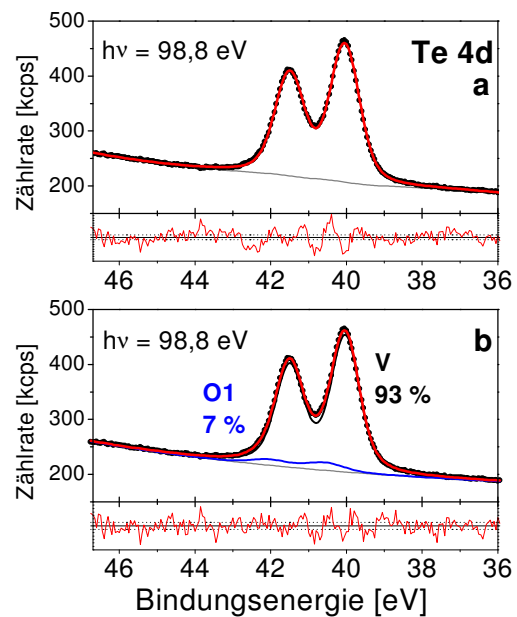
stärkeren Verbreiterung der betreffenden Komponenten.

Das  $4d_{5/2}$ -Niveau der Komponente 'V' weist eine Bindungsenergie von 40,1 eV auf. Dies steht in gutem Einklang mit Literaturwerten für makroskopisches CdTe.<sup>112</sup> Die Oberflächenkomponente 'O1' ist hierzu um  $0,55 \text{ eV} \pm 0,04 \text{ eV}$  in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben. Derartige Verschiebungen sind typisch für Oberflächen-Te-Atome. Beispielsweise wurde eine Verschiebung von 0,475 eV für eine CdTe(111)B-Oberfläche beobachtet.<sup>195</sup> Die Komponente 'O1' kann daher Oberflächen-Te-Atomen zugeschrieben werden. Man beachte hier auch, daß die (111)-Ebenen in kristallinem CdTe generell einen großen Anteil der Gesamtoberfläche ausmachen können.<sup>196</sup>

Die Komponente 'O2' weist eine Verschiebung von  $3,50 \text{ eV} \pm 0,06 \text{ eV}$  bezüglich der Volumenkomponente 'V' auf und kann oxidierten Oberflächen-Te-Atomen zugeordnet werden. Beispielsweise wurde eine Bindungsenergie von 43,3 eV für das Te  $4d_{5/2}$ -Niveau in  $\text{TeO}_2$  beobachtet.<sup>197</sup>

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß in den schwach lumineszierenden CdTe-Nanokristallen drei verschiedene Arten von Te-Atomen zu beobachten sind. Dies sind Te-Atome im Inneren der Nanokristalle, Te-Atome an der Oberfläche und oxidierte Oberflächen-Te-Atome. Die Verschiebung der ersten Oberflächenkomponente ist der Verschiebung für eine CdTe(111)B-Oberfläche sehr ähnlich.<sup>195</sup> Daher ist anzunehmen, daß ein Teil der Oberflächen-Te-Atome in entsprechender Umgebung vorliegt.

Die Te 4d-Spektren der stark lumineszierenden CdTe-Nanokristalle unterscheiden sich von denen der schwach lumineszierenden. Abb. 7.10a zeigt ein Spektrum bei oberflächenempfindlicher Energie. Eine Anpassung in zu Abb. 7.9 vergleichbarer Qualität kann bereits mit einer einzigen Komponente erzielt werden. Die Abweichungen waren hier nicht stark genug ausgeprägt, um eine zweite Kompo-



**Abb. 7.10** – Hochauflösende Te 4d-Spektren der stark lumineszierenden CdTe-Nanokristalle. (a) und (b) zeigen Anpassungen desselben Spektrums mit einer bzw. zwei Voigt-Funktionen.

nente in eindeutiger Weise identifizieren zu können.

Jedoch kann man vor dem Hintergrund der vorigen Ausführungen den Wert von 0,55 eV für die Verschiebung übernehmen. Abb. 7.10b zeigt die Anpassung von Spektrum (7.10a) mit zwei Komponenten und auf genannten Wert fixierter Verschiebung. Die relative Intensität der Oberflächenkomponente 'O1' ist im Falle der stark lumineszierenden CdTe-Nanokristalle deutlich kleiner als im Falle schwacher Lumineszenz. Dies bedeutet, daß die stark lumineszierenden CdTe-Nanokristalle deutlich weniger Oberflächen-Te-Atome aufweisen. Die zuvor beobachtete Oberflächenkomponente 'O2' ist jetzt unterhalb der Detektionsgrenze. Da unpassivierte Oberflächenatome häufig zu Ladungsträgerfallen führen<sup>13</sup> und damit die Fluoreszenz-Quantenausbeute beeinträchtigen können, vermag dieses Ergebnis zumindest teilweise die drastischen Unterschiede in den Lumineszenzeigenschaften zu erklären. Ein strukturelles Modell für die Bildung einer nahezu Te-freien Oberfläche im Falle der stark



lumineszierenden CdTe-Nanokristalle wird noch in Abschnitt 7.4 besprochen.

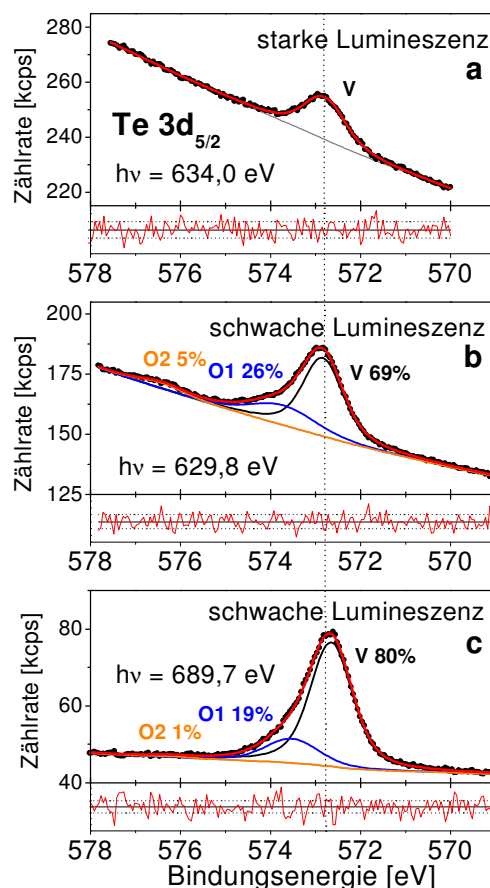
### 7.3.4. Te 3d-Spektren

Die Te 3d-Spektren liefern sehr ähnliche Ergebnisse. Abb. 7.11a zeigt ein Te  $3d_{5/2}$ -Spektrum der stark lumineszierenden CdTe-Nanokristalle bei oberflächenempfindlicher Energie. Es ist nur eine Komponente mit einer Bindungsenergie von 572,8 eV zu beobachten. Abb. 7.11b zeigt das entsprechende Spektrum für die schwach lumineszierende Probe. Es sind offensichtlich drei Komponenten vorhanden.

Eine eindeutige Anpassung der Spektren ist gegenüber den Te 4d-Spektren erschwert, da bei höherer Anregungsenergie nicht die gleiche experimentelle Auflösung erreicht wird. Daher kann die Verschiebung zwischen den Komponenten 'V' und 'O1' in Abb. 7.11b nicht präzise ermittelt werden. Unter Verwendung eines Literaturwertes von 0,5 eV für die Lorentzbreite<sup>139</sup> ergibt sich eine Verschiebung von 0,88 eV. Der Wert ist wiederum typisch für Oberflächen-Te-Atome. Beispielsweise wurde eine Verschiebung von 0,93 eV in einer Studie von makroskopischem Cd(Zn)Te(100) beobachtet.<sup>139</sup> Die Komponente 'O2' weist eine Verschiebung von 3,6 eV in Richtung höherer Bindungsenergie auf und kann wiederum oxidierten Te-Atomen zugeordnet werden.<sup>197,198</sup>

Abb. 7.11c zeigt ein Spektrum der schwach lumineszierenden Nanokristalle bei etwas höherer Anregungsenergie. Um einen Vergleich der relativen Intensitäten zu ermöglichen, sind die Werte für die Verschiebungen aus der Anpassung des Spektrums (7.11b) übernommen worden. In (7.11c) sind die relativen Intensitäten der Komponenten 'O1' und 'O2' etwas kleiner als in (7.11b). Dies bestätigt die Zuordnung genannter Komponenten zur Oberfläche.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Te 3d-Spektren die Ergebnisse aus der Analyse der 4d-Spektren unterstützen. Im Falle der schwach lumineszierenden



**Abb. 7.11** – Hochauflösende Te  $3d_{5/2}$ -Spektren der stark (a) und schwach (b,c) lumineszierenden CdTe-Nanokristalle. In (b) ist die Oberflächenempfindlichkeit höher als in (c). Die unterschiedliche Gesamtintensität der Peaks für die stark und schwach lumineszierenden Proben erklärt sich aus unterschiedlichen Konzentrationen der Nanokristalle auf dem Proben-träger.

CdTe-Nanokristalle sind wiederum drei Komponenten zu beobachten. Diese können Atomen im Probeninneren, Atomen an der Oberfläche und oxidierten Oberflächen-Te-Atomen zugeordnet werden. Im Falle der stark lumineszierenden Nanokristalle sind keine Oberflächen-Te-Atome zu beobachten. Man beachte hier allerdings, daß eine kleine Oberflächenkomponente, wie sie in den 4d-Spektren auftritt, hier möglicherweise aufgelöst bleibt, da die experimentelle Auflösung nicht so gut ist wie im Falle der 4d-Spektren und da die Te 3d-Spektren ein stärkeres Rauschen aufweisen.

### 7.3.5. S 2p-Spektren der Liganden

Wie bereits erwähnt, sind die CdTe-Nanokristalle mit Thioglykolsäure (TGA, thioglycolic acid) stabilisiert. Daher ist prinzipiell auch das S 2p-Niveau von Interesse, insbesondere da der Schwefel aus den Liganden teilweise in das CdTe-Gitter eingebaut werden kann.<sup>18,19</sup> Die Analyse des S 2p-Niveaus stellte sich jedoch als sehr kompliziert und nicht schlüssig heraus.

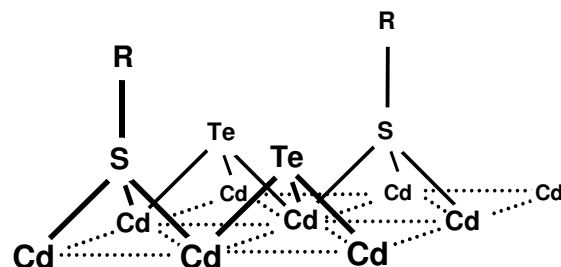
S 2p-Spektren sind für beide Proben aufgenommen worden und haben im wesentlichen drei Komponenten aufgewiesen. Eine Komponente hat eine Bindungsenergie von etwa 163,5 eV und entspricht höchstwahrscheinlich TGA-Liganden, welche an die Oberfläche der Nanokristalle binden. Ähnliche Bindungsenergien sind für thiolische Liganden an der Oberfläche von CdS-Nanokristallen beobachtet worden.<sup>98-100</sup> Zwei weitere Komponenten wurden bei Bindungsenergien von 162,4 eV und 161,4 eV beobachtet. Diese Komponenten könnten in das CdTe-Gitter eingebautem Schwefel entsprechen, denn für das S 2p-Niveau in CdS ist eine Bindungsenergie von 161,7 eV berichtet worden.<sup>178,179</sup> Das genaue Verständnis der Spektren wurde jedoch dadurch erschwert, daß ein beachtliches Maß an Strahlenschäden zu verzeichnen war. Unter Einfluß der Strahlung wandelte sich die Komponente bei 162,4 eV in die Spezies bei 161,4 eV um. Generell können Strahlenschäden in organischen Molekülen wie z. B. Thiolen auf einer Goldoberfläche leicht auftreten.<sup>199,200</sup> Insofern ist es nicht verwunderlich Strahlenschäden in der Ligandenhülle der Nanokristalle zu beobachten. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß in den Cd- und Te-Spektren keine Strahlenschäden zu beobachten waren. Die Ligandenhülle ist offenbar empfindlicher gegenüber Strahlung als die eigentlichen Nanokristalle. Eine schlüssige Analyse der S 2p-Spektren war hier nicht möglich.

### 7.4. Oberflächenstruktur und Lumineszenzeigenschaften

Die hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie hat als wichtigsten Unterschied zwischen den beiden Proben aufgezeigt, daß die stark lumineszierenden Nanokristalle deutlich weniger Te an der Oberfläche aufweisen. Da die beobachtete Verschiebung von 0,55 eV dem Wert für eine CdTe(111)B-Oberfläche ähnelt,<sup>195</sup> ist anzunehmen, daß ein Teil der Oberflächen-Te-Atome in entsprechender Umgebung vorliegt. Dies erscheint ferner glaubhaft, da die (111)-Ebenen im CdTe einen großen Anteil der gesamten Oberfläche ausmachen können.<sup>196</sup>

Wie Abb. 7.12 illustriert, könnten bei der Synthese einige Te-Gitterplätze an der Oberfläche anstelle von Te-Atomen auch durch TGA-Liganden besetzt werden. Die Besetzung der Oberflächenplätze durch vierfach koordinierte S-Atome würde zu einer vergleichsweise stabilen Struktur führen, welche gegenüber der Besetzung durch nur dreifach koordinierte Te-Atome mit freier Bindungsvalenz thermodynamisch begünstigt sein dürfte.

Man beachte die beiden Effekte, welche die Besetzung der Oberflächenplätze mit TGA statt mit Te zur Folge hat: Es wird nicht nur die Zahl der freien Bindungsvalenzen an der Oberfläche reduziert, sondern zusätzlich eine Kern-Schale-artige Struktur geschaffen. Eine CdS-artige



**Abb. 7.12** – Strukturmodell einer CdTe(111)B-Oberfläche, bei welcher einige der Te-Gitterplätze an der Oberfläche durch TGA (S-R) besetzt sind.

Oberflächenschicht stellt eine Potentialbarriere an der Oberfläche der CdTe-Nanokristalle dar, welche zu einer besseren Lokalisierung (*Confinement*) photogenerierter Ladungsträger führt. Beide Effekte führen zu höherer Fluoreszenz-Quantenausbeute. Die Möglichkeit zur effektiven Passivierung von CdTe-Oberflächen durch Schwefel wird auch durch Untersuchungen von Festkörperoberflächen belegt.<sup>201,202</sup>

Die Annahme einer derartigen Oberflächenstruktur wird auch durch EXAFS-Untersuchungen kleiner CdTe-Nanokristalle von 1,8 nm Durchmesser gestützt.<sup>203</sup> Außer Cd-Te-Bindungen hat die EXAFS-Studie auch Cd-SR-Bindungen nahe der Oberfläche aufgezeigt. Außerdem lieferte die Untersuchung keine Hinweise für Te-Atome an der Oberfläche. In der Schlußfolgerung ist eine Struktur von CdTe-Nanokristallen postuliert worden, welche an der Oberfläche von einer Cd-SR-Schicht umgeben sind.<sup>203</sup>

Desweiteren ist das vorgeschlagene Strukturmodell konsistent mit den XPS-Ergebnissen von Zhang und Yang.<sup>198</sup> Jene Autoren haben das S/Te-Verhältnis in CdTe-Nanokristallen untersucht, welche mit 3-Mercaptopropionsäure stabilisiert waren. Für Nanokristalle mit hoher Fluoreszenz-Quantenausbeute wurden höhere S/Te-Verhältnisse gefunden. Hohe Quantenausbeuten wurden der effektiven Passivierung der Oberfläche durch die Formierung von Cd-Thiol-Komplexen an der Oberfläche zugeschrieben.<sup>198</sup>

Es besteht somit Grund zu der Annahme, daß die Te-Gitterplätze an der Oberfläche teilweise durch TGA-Liganden besetzt sind. Vor diesem Hintergrund kann schließlich die Frage angegangen werden, warum für die Erzielung hoher Quantenausbeuten eine niedrige effektive Wachstumsrate nötig ist. Eine mögliche Erklärung ist die thermodynamische Begünstigung der für die Quantenausbeute förderlichen Oberflächenstrukturen, in welchen einige Te-Gitterplätze von TGA-Liganden besetzt sind. Denn wenn die Nanokristalle langsam in einem Gleichgewicht aus

Wachstum und Auflösung gebildet werden, so ist es nur natürlich, daß die thermodynamisch günstigere Struktur mit höherer Wahrscheinlichkeit gebildet werden kann. Dies liefert einen Erklärungsansatz dafür, warum Nanokristalle, welche bei niedrigen effektiven Wachstumsraten gebildet werden, die höchsten Fluoreszenz-Quantenausbeuten aufweisen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß der genaue Ursprung strahlungsloser Rekombination nicht völlig aufgeklärt ist. Eine Untersuchung von mit Dodecylamin und Trioctylphosphan stabilisierten CdTe-Nanokristallen deutet darauf hin, daß hauptsächlich oxidierte Oberflächen-Te-Atome zu strahlungsloser Rekombination führen.<sup>204</sup> Nichtsdestotrotz bleiben obige Betrachtungen in vollem Umfang gültig, denn die Besetzung von Te-Gitterplätzen durch Liganden verringert natürlich auch die Zahl der oxidierten Oberflächen-Te-Atome. Man beachte hier nochmals, daß in den stark lumineszierenden CdTe-Nanokristallen keine oxidierten Te-Atome an der Oberfläche nachgewiesen werden konnten.

Eine weitere Anmerkung betrifft Oberflächenrekonstruktion. Für CdTe sind verschiedene Beispiele für rekonstruierte Oberflächen berichtet worden.<sup>205-207</sup> Auch wenn die in den Te 4d-Spektren beobachtete Verschiebung von 0,55 eV dem Wert für eine CdTe(111)B-Oberfläche sehr ähnlich ist, so kann Oberflächenrekonstruktion dennoch nicht ausgeschlossen werden. Man beachte allerdings, daß Untersuchungen von CdTe(100)-Oberflächen ergeben haben, daß Cd-terminierte Rekonstruktionen thermodynamisch stabiler zu sein scheinen als Te-terminierte Rekonstruktionen.<sup>207</sup> Unter solchen Umständen wäre die Formierung einer nahezu Te-freien Oberfläche wiederum wahrscheinlicher im Falle der stark lumineszierenden CdTe-Nanokristalle, welche langsam in einem Gleichgewicht aus Auflösung und Wachstum entstanden sind.

### 7.5. Zusammenfassung

Es sind zwei Proben von CdTe-Nanokristallen identischer Teilchengröße untersucht worden, die sich aber in den effektiven Wachstumsraten unterscheiden, bei denen die Nanokristalle gebildet worden sind. Die Probe, für welche im dynamischen Wachstumsprozeß Gleichgewicht zwischen Auflösung und Wachstum bestand, weist eine deutlich stärkere Fluoreszenz-Quantenausbeute auf.

In der Absicht die Proben auf Unterschiede bezüglich der Oberflächenstruktur zu untersuchen, ist eine hochauflösende XPS-Studie durchgeführt worden.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Studie ist festzuhalten, daß die schwach lumineszierenden CdTe-Nanokristalle einen deutlich höheren Anteil an Oberflächen-Te-Atomen aufweisen. Die energetische Verschiebung deutet auf eine CdTe(111)B-Oberfläche mit unpassivierten Te-Atomen hin. Die freien Bindungswerten stellen eine mögliche Ursache strahlungsloser Rekombination dar. Weiter weisen die schwach lumineszierenden Nanokristalle auch oxidierte Oberflächen-Te-Atome auf, welche ebenfalls zu strahlungsloser Rekombination führen können.

In den stark lumineszierenden CdTe-Nanokristallen sind weit weniger Te-Atome an der Oberfläche vorhanden. Anstelle von Te-Atomen sind viele Gitterplätze an der Oberfläche offenbar durch thiolische Liganden besetzt. Dies erscheint auch unter thermodynamischen Gesichtspunkten plausibel, da eine Struktur mit vierfach koordiniertem Schwefel entsteht, welche gegenüber Te-Atomen mit freien Bindungswerten begünstigt sein dürfte. Wegen der thermodynamischen Begünstigung liefert das Strukturmodell auch einen Erklärungsansatz, weshalb hohe Quantenausbeuten nur bei niedrigen effektiven Wachstumsraten erzielt werden. Denn die thermodynamisch stabilere Struktur wird mit höherer Wahrscheinlichkeit erreicht, wenn die Nanokristalle vergleichsweise langsam im Gleichgewicht

aus Auflösung und Wachstum gebildet werden.

Die vorliegende Studie liefert ein beeindruckendes Beispiel dafür, wie mithilfe hochauflösender Photoelektronen-Spektroskopie auch komplexe physikalisch-chemische Prozesse wie das dynamische Wachstum von Halbleiter-Nanokristallen untersucht werden können.

## 8. CePO<sub>4</sub>:Tb/LaPO<sub>4</sub>-Kern-Schale-Nanokristalle

### 8.1. Einleitung

Lanthanidendierte Partikel stellen eine weitere Klasse von Nanokristallen dar. Auch hier sind hohe Fluoreszenz-Quantenausbeuten erwünscht, um Applikationen beispielsweise als Lasermaterialien oder als Leuchtstoffe in Kathodenstrahlröhren zu ermöglichen.<sup>182,208</sup>

Eine aktuelle Tendenz besteht darin, das für II-VI- und III-V-Halbleiter etablierte Konzept der Kern-Schale-Nanokristalle nun auch auf die seltenerd-dotierten Systeme zu übertragen.

Durch Aufwachsen von LaPO<sub>4</sub> auf CePO<sub>4</sub>:Tb-Nanokristalle konnten kürzlich Quantenausbeuten von 70-80% erzielt werden.<sup>209</sup>

Auch hier kommt die vorgestellte Simulations-Methode wieder zum Einsatz, um die erfolgte Beschichtung strukturell nachzuweisen.<sup>209</sup>

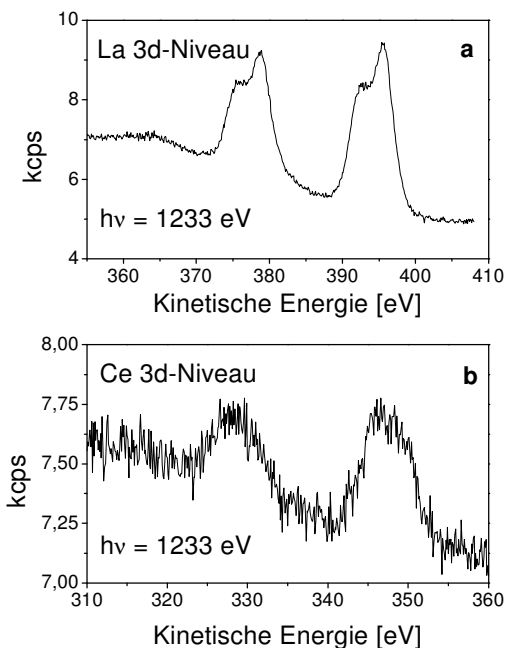
### 8.2. Nachweis der Beschichtung

Es sind Ce<sub>0,75</sub>Tb<sub>0,25</sub>PO<sub>4</sub>/LaPO<sub>4</sub>-Nanokristalle untersucht worden. Der Radius des Kerns wurde aus TEM-Aufnahmen zu 2,5 nm bestimmt.

Zur Charakterisierung der Schalenstruktur sind Ce 3d- und La 3d-Spektren aufgenommen worden. Wegen der hohen Bindungsenergien von fast 900 eV konnte dies allerdings nur in einem relativ kleinen Energiebereich erfolgen.

Abb. 8.1 zeigt Spektren der beiden Niveaus bei einer Anregungsenergie von 1233 eV. Die Ce 3d-Signale sind vergleichsweise schwach, da das Ce durch die LaPO<sub>4</sub>-Hülle abgeschirmt ist.

Die Qualität der Spektren ist aber ausreichend, um die Peakflächen zu bestimmen und eine quantitative Analyse zu ermöglichen. Bei drei verschiedenen Anregungsenergien wurden die Intensitäten der Peaks bestimmt und auf die in

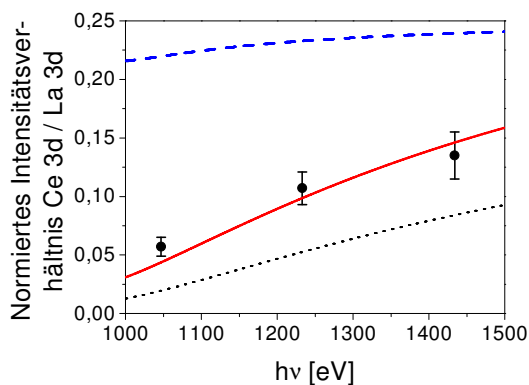


**Abb. 8.1** – Photoemissions-Spektren des La 3d- (a) und des Ce 3d-Niveaus (b)

Abschnitt 2.4.6 genannten Faktoren normiert.

Sodann wurde das normierte Intensitätsverhältnis von Ce zu La gebildet. Die Datenpunkte sind in Abb. 8.2 gegen die Anregungsenergie aufgetragen. Mit der in den vorigen Kapiteln ausführlich beschriebenen Methode sind nun Intensitätsverhältnisse simuliert worden. Die beste Anpassung an die Meßdaten wurde mit einer Schichtdicke von 1,13 nm ± 0,05 nm für die LaPO<sub>4</sub>-Hülle erreicht.

TEM-Aufnahmen der beschichteten Nanokristalle zeigen eine mittlere Teilchengröße von etwa 8 nm auf. Damit liegt das Ergebnis für die Schichtdicke etwa 25% unter dem Erwartungswert von 1,5 nm. Die Abweichung dürfte, wie bereits ausführlich diskutiert, auf Inhomogenitäten der Probe sowie vereinfachende Annahmen der Simulationsrechnungen zurückzuführen sein.



**Abb. 8.2** – Experimentelle und simulierte normierte Intensitätsverhältnisse. Die rote Kurve liefert die bestmögliche Anpassung der Meßdaten. Die blaue Kurve ist eine Simulation für eine Legierung. Die schwarze Kurve entspricht der postulierten Idealstruktur.

Neben der bestmöglichen Anpassung ist in Abb. 8.2 ferner eine Simulation für eine Legierung dargestellt. Hier wurden ein Radius von 4,0 nm und eine Legierung mit 25% Ce<sub>0,75</sub>Tb<sub>0,25</sub>PO<sub>4</sub> und 75% LaPO<sub>4</sub> angenommen. Diese Simulation zeigt, daß sich die Intensitäten der XPS-Signale mit einer Legierung nicht erklären lassen. Die Intensitäten sind nur dadurch zu erklären, daß der Kern durch eine aufgewachsene LaPO<sub>4</sub>-Hülle abgeschirmt ist.

Zum Kurvenverlauf sei angemerkt, daß sich auch für die Legierung keine Gerade ergibt. Bei gegebener Anregungsenergie haben Photoelektronen des La aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien des Ce 3d- und des La 3d-Niveaus eine um etwa 50 eV höhere kinetische Energie (vgl. Abb.8.1). Daher ist für diese Elektronen die mittlere freie Weglänge etwas höher und das La 3d-Niveau liefert eine leicht höhere Intensität als das Ce 3d-Niveau. Mit steigender Energie strebt das Ce/La-Verhältnis dann dem Grenzwert von  $25 \cdot 0,75/75 = 0,25$  zu.

Ebenfalls in Abb. 8.2 dargestellt ist die Simulation der „idealen“ Kern-Schale-Struktur mit einem 2,5 nm großen Kern und einer 1,5 nm dicken Hülle.

Eine Anmerkung ist noch bezüglich der Ligandenhülle erforderlich, denn in den dargestellten Simulationen ist diese nicht berücksichtigt worden. Derartige Versuche sind zwar unternommen worden, jedoch hat sich herausgestellt, daß die Bedeckung mit Liganden hier äußerst gering zu sein scheint und keinen wesentlichen Einfluß auf die Intensitätsverhältnisse hat. Daher kann hier zur Vereinfachung auf eine Berücksichtigung der Ligandenhülle verzichtet werden.

### 8.3. Zusammenfassung

Die durchgeführte XPS-Untersuchung der Ce<sub>0,75</sub>Tb<sub>0,25</sub>PO<sub>4</sub>/LaPO<sub>4</sub>-Nanokristalle zeigt deutlich, daß keine Legierung gebildet worden ist, sondern daß wirklich eine Beschichtung stattgefunden hat.

Das Ergebnis für die Schichtdicke liegt etwa 25% unter dem Erwartungswert. Der Unterschied dürfte auf Abweichungen von einer perfekt sphärischen Geometrie sowie auf lokale Variationen der Schichtdicke zurückzuführen sein, welche in der Simulation nicht berücksichtigt werden können.

## 9. ZnO: Nanokugeln und Nanostäbchen

### 9.1. Einleitung

Neben der Ostwald-Reifung können noch andere Prozesse das Wachstum nanokristalliner Strukturen bestimmen. Ein wichtiger Mechanismus ist die orientierte Anlagerung. In erster Näherung sphärische ZnO-Nanokristalle, hier als Nanokugeln bezeichnet, können sich kettenartig aneinanderlagern und unter Erhitzen nahezu defektfrei zu Nanostäbchen verschmelzen.<sup>21</sup>

ZnO-Nanostäbchen können beispielsweise zur Kontaktierung von Elektroden verwendet werden,<sup>210</sup> so daß sich Anwendungspotentiale für die Herstellung miniaturisierter elektronischer Bauteile durch „bottom up“-Verfahren ergeben.<sup>12,45,46</sup>

Ferner verleiht die unterschiedliche Morphologie von Nanokugeln und -stäbchen den ZnO-Nanokristallen unterschiedliche Eigenschaften. Beispielsweise sind andere Drücke für Phasenübergänge zu erwarten, da der Übergangsdruck von der Oberflächenenergie beeinflusst wird. In diesem Zusammenhang sind Hochdruck-Experimente von Interesse. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind hierzu anfängliche Untersuchungen unternommen worden, deren vorläufige Ergebnisse hier kurz dargestellt seien.

Den Schwerpunkt der Strukturuntersuchungen bildet in diesem Kapitel aber die Analyse von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen von ZnO-Nanokugeln und -stäbchen. Unter Verwendung anisotroper Modelle für die Kristallausdehnung läßt sich nämlich auch für die Nanostäbchen eine Rietveld-Analyse durchführen.

Die ZnO-Nanostäbchen wachsen in (002)-Richtung des hexagonalen Gitters.<sup>21</sup>

### 9.2. Synthese und optische Spektroskopie<sup>§§§</sup>

Die Synthese der ZnO-Nanokristalle beruht auf der Reaktion von Zinkacetat-Dihydrat mit Kaliumhydroxid.<sup>21</sup>

Zur Herstellung von Nanostäbchen wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und 100 ml Tropftrichter 29,40 g (0,13 mol) Zinkacetat-Dihydrat unter Rühren und Erhitzen auf 60°C in 125 ml Methanol gelöst. Anschließend wurden 14,67 g (0,23 mol) Kaliumhydroxidplättchen in 65 ml Methanol gelöst und innerhalb von 10 min zu der Zinkacetat-Lösung getropft. Hierbei konnte die Bildung eines flockigen weißen Niederschlages beobachtet werden. Zunächst bildet sich nämlich  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , welches sich jedoch wieder auflöst. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt. Es entstand eine milchig trübe Suspension. Nach 2 h wurde der Heizpilz entfernt und die Suspension zum Abkühlen noch 10 min gerührt. Schließlich wurde der Rührer abgeschaltet und die Suspension über Nacht stehengelassen, damit sich das gebildete ZnO absetzen konnte.

Am nächsten Morgen wurden 100 ml des Überstandes abpipettiert und durch 100 ml frisches Methanol ersetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 10 min gerührt. Nachdem sich der Niederschlag erneut abgesetzt hatte, wurde der gesamte Überstand abpipettiert, der Bodenkörper aufgerührt und zu gleichen Gewichtsanteilen auf zwei Zentrifugengläser verteilt. Diese wurden in die Zentrifuge eingesetzt und 30 min bei 10°C und 5500 U/min

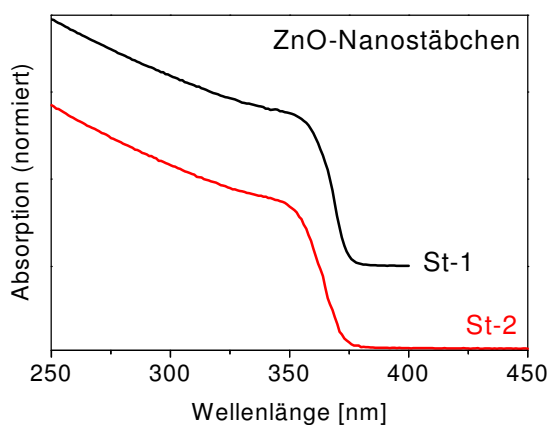
---

<sup>§§§</sup> Die Synthese wurde unter Anleitung von Frau Dr. C. Pacholski und in Zusammenarbeit mit den Chemiestudenten Frau K. Ahrenstorf und Herrn J. Niehaus durchgeführt.

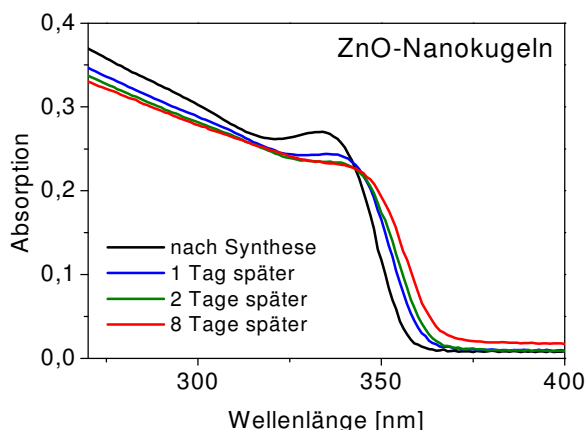
zentrifugiert. Danach wurde der klare Überstand abdekantiert und das erhaltene weiße Gel im Zentrifugenglas 1:1 in Chloroform gelöst. Es entstand eine transluzente Lösung von ZnO-Nanostäbchen.

Zur Herstellung von Nanokugeln wurde analog verfahren, jedoch mit um den Faktor 10 geringeren Konzentrationen der Ausgangslösungen. Bei geringen Konzentrationen ist die Bildung von Nanostäbchen praktisch vollständig zurückgedrängt.<sup>21</sup>

Für die vorliegende Arbeit sind zwei Proben kugelförmiger und zwei Proben stäbchenförmiger ZnO-Nanokristalle hergestellt worden, welche im folgenden mit



**Abb. 9.1** – Absorptionsspektren nanokristalliner ZnO-Stäbchen. Es sind zwei Proben hergestellt worden (St-1 und St-2).



**Abb. 9.2** – Zeitlicher Verlauf der Absorptionsspektren sphärischer ZnO-Nanokristalle (Kug-2).

Kug-1, Kug-2, St-1 und St-2 bezeichnet werden.

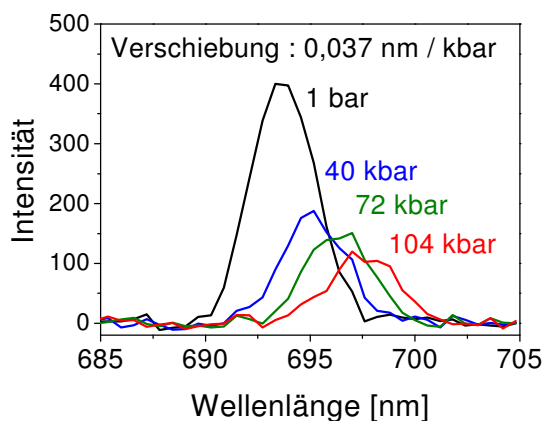
Abb. 9.1 zeigt die Absorptionsspektren der beiden stäbchenförmigen Proben. Während ZnO-Nanostäbchen relativ stabil sind, zeigen ZnO-Nanokugeln die Tendenz, auch nach der Synthese langsam weiterzuwachsen. Dies ist in Abb. 9.2 zu erkennen, welche den zeitlichen Verlauf der Absorptionsspektren einer kugelförmigen Probe (Kug-2) zeigt.

### 9.3. Hochdruckuntersuchungen\*\*\*\*

Mit Hilfe einer Diamant-Stempelzelle sind erste Versuche zu Hochdruck-Experimenten unternommen worden. Es sind druckabhängige Absorptionsspektren von Nanokugeln und -stäbchen bis zu Drücken von etwa 100 kbar gemessen worden.

Als Lösungsmittel wurde eine 2:1-Mischung von Ethandiol:H<sub>2</sub>O verwendet. Die Bestimmung des Drucks erfolgte über das Fluoreszenzlicht kleiner Rubinsplitter, welche zusammen mit der Probe in die Diamant-Stempelzelle geladen wurden.

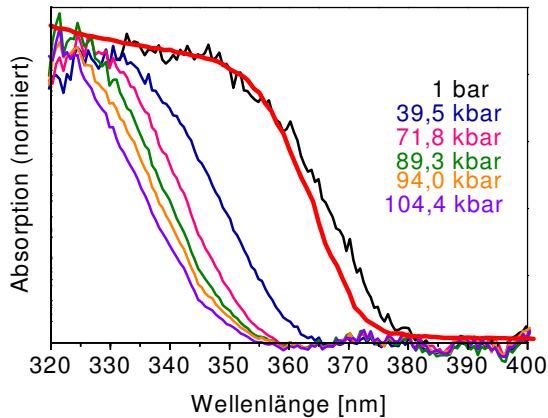
Aufgrund der verfügbaren technischen Ausstattung war die Messung des



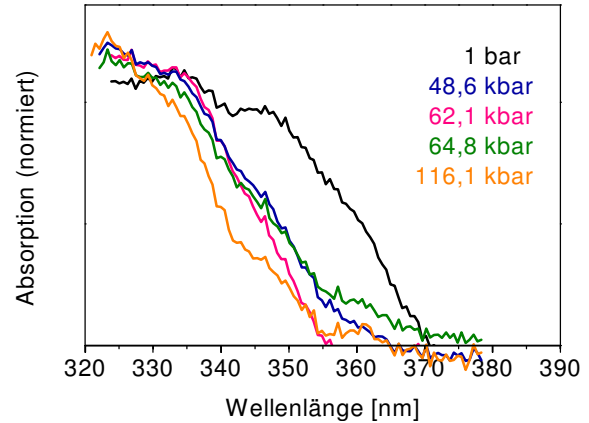
**Abb. 9.3** – Verschiebung der Rubin-Fluoreszenz mit steigendem Druck

\*\*\*\* Die anfänglichen Hochdruck-Experimente sind in Zusammenarbeit mit Frau Dipl.-Chem. S. Hirzberger sowie den Chemiestudenten Frau K. Ahrenstorf und Herrn J. Niehaus durchgeführt worden.





**Abb. 9.4** – Druckabhängige Absorptionsspektren nanokristalliner ZnO-Stäbchen (Probe St-2). Das dick rot gezeichnete Spektrum ist bei Normaldruck im Cary 50 gemessen worden. Alle anderen Spektren sind in der Diamant-Stempelzelle gemessen.



**Abb. 9.5** – Druckabhängige Absorptionsspektren nanokristalliner ZnO-Kugeln (Probe Kug-2)

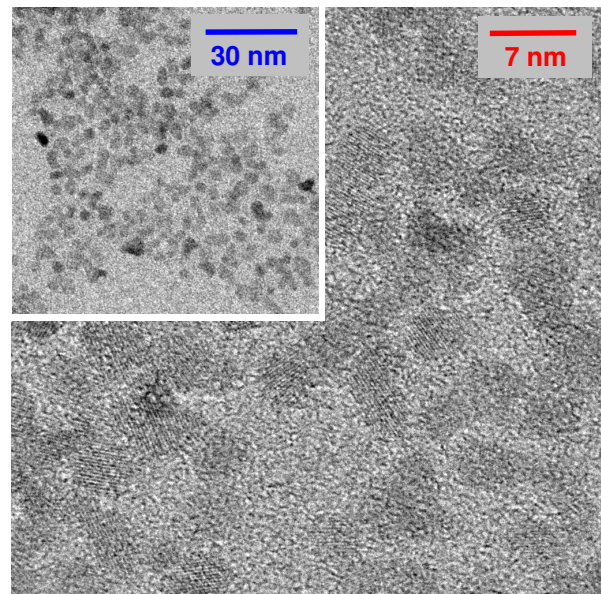
Drucks mit einem Fehler von etwa 5 kbar behaftet. Abb. 9.3 zeigt druckabhängige Rubinspektren. Die  $R_1$ - und  $R_2$ -Linien des betreffenden Übergangs<sup>126</sup> konnten hier nicht aufgelöst werden.

Abb. 9.4 zeigt erste druckabhängige Absorptionsspektren der stäbchenförmigen ZnO-Nanokristalle (Probe St-2). Die energetische Verschiebung der Absorption verhält sich in etwa proportional zum Druck und beträgt 30 meV/GPa. Für makroskopisches ZnO bei 6K findet sich ein Literaturwert von 25,3 meV/GPa.<sup>211</sup>

Abb. 9.5 zeigt druckabhängige Absorptionsspektren sphärischer ZnO-Nanokristalle (Probe Kug-2). Die Verschiebung der Absorption beträgt etwa 28 meV/GPa.

Die Werte liegen damit in der gleichen Größenordnung wie der Literaturwert für makroskopisches ZnO. Um signifikante Unterschiede zwischen nanokristallinem und makroskopischem ZnO feststellen sowie eine Abhängigkeit von der Morphologie der Nanokristalle untersuchen zu können, reicht die Qualität der Spektren hier nicht aus.

Fortsetzungen dieser Arbeiten unter Verbesserung der apparativen Ausstattung werden durch Frau Dipl.-Chem. Sandra Hirzberger erfolgen.

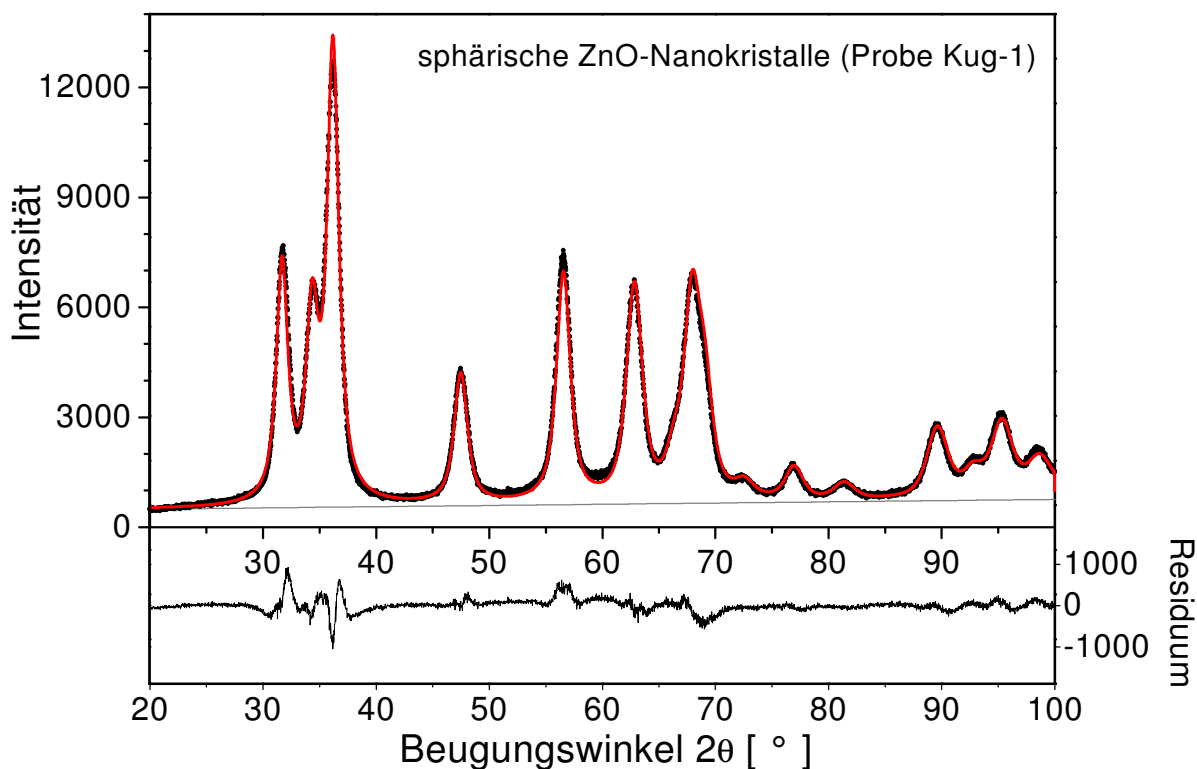


**Abb. 9.6** – Hochauflösende und Übersicht-TEM-Aufnahmen sphärischer ZnO-Nanokristalle (Probe Kug-1)

## 9.4. Elektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie

### 9.4.1. Sphärische ZnO-Nanokristalle

Abb. 9.6 zeigt TEM-Aufnahmen der Probe Kug-1. Es sind nahezu sphärische Nanokristalle zu erkennen. Abb. 9.7 zeigt das zugehörige Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Es kann der Versuch einer Rietveld-Verfeinerung unternommen werden.



**Abb. 9.7** – Diffraktogramm sphärischer ZnO-Nanokristalle (Kug-1). Für die Anpassung wurde sphärische Geometrie der Nanokristalle angenommen. Textureffekte sind nicht berücksichtigt.

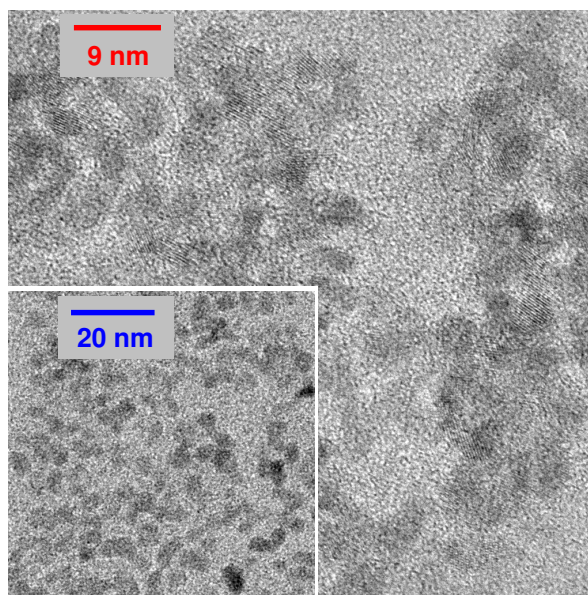
Dazu können die Gitterparameter, die Positionen der Atome in der Elementarzelle und die Temperaturfaktoren aus einer Untersuchung von makrokristallinem ZnO übernommen werden.<sup>212</sup> Unter Annahme sphärischer Geometrie lässt sich ohne Einführung zusätzlicher Modelle – etwa zur Berücksichtigung von Textur-effekten – eine relativ gute Anpassung erzielen. Für die Kristallitgröße liefert die Rietveld-Analyse einen Wert von 3,2 nm. In den TEM-Aufnahmen erscheinen die Partikel mit ca. 4 nm Durchmesser etwas größer. Für die Gitterverspannungen, d. h. für Variationen der Netzebenenabstände, ergaben sich Werte von knapp 1%. Ähnlich starke Verspannungen wurden auch in CdS-Nanokristallen beobachtet.<sup>213</sup>

Die aus dem Residuum in Abb. 9.7 ersichtlichen Abweichungen können aus strukturellen Inhomogenitäten wie der Größenverteilung der ZnO-Nanokristalle resultieren, welche bei der Rietveld-

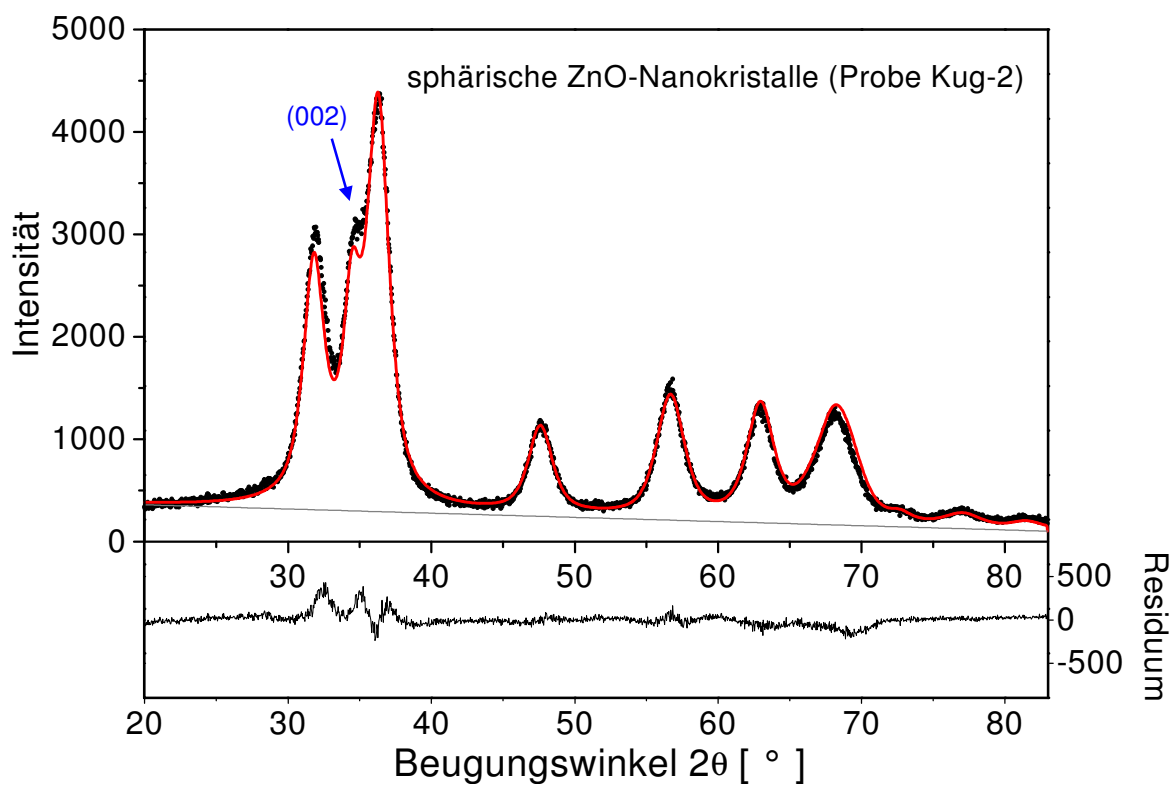
Verfeinerung nicht berücksichtigt werden können. Ferner sind Parameter wie die Atompositionen und Temperaturfaktoren hier nicht mitverfeinert worden.

Abb. 9.8 zeigt TEM-Aufnahmen der Probe Kug-2. Die Probe Kug-2 erscheint weniger homogen als die Probe Kug-1. Einige der Kugeln sind offenbar bereits zu kleinen Nanostäbchen zusammengewachsen. Insgesamt zeigt das Erscheinungsbild jedoch noch näherungsweise sphärische Nanokristalle auf. Abb. 9.9 zeigt das zugehörige Röntgen-Pulverdiffraktogramm.

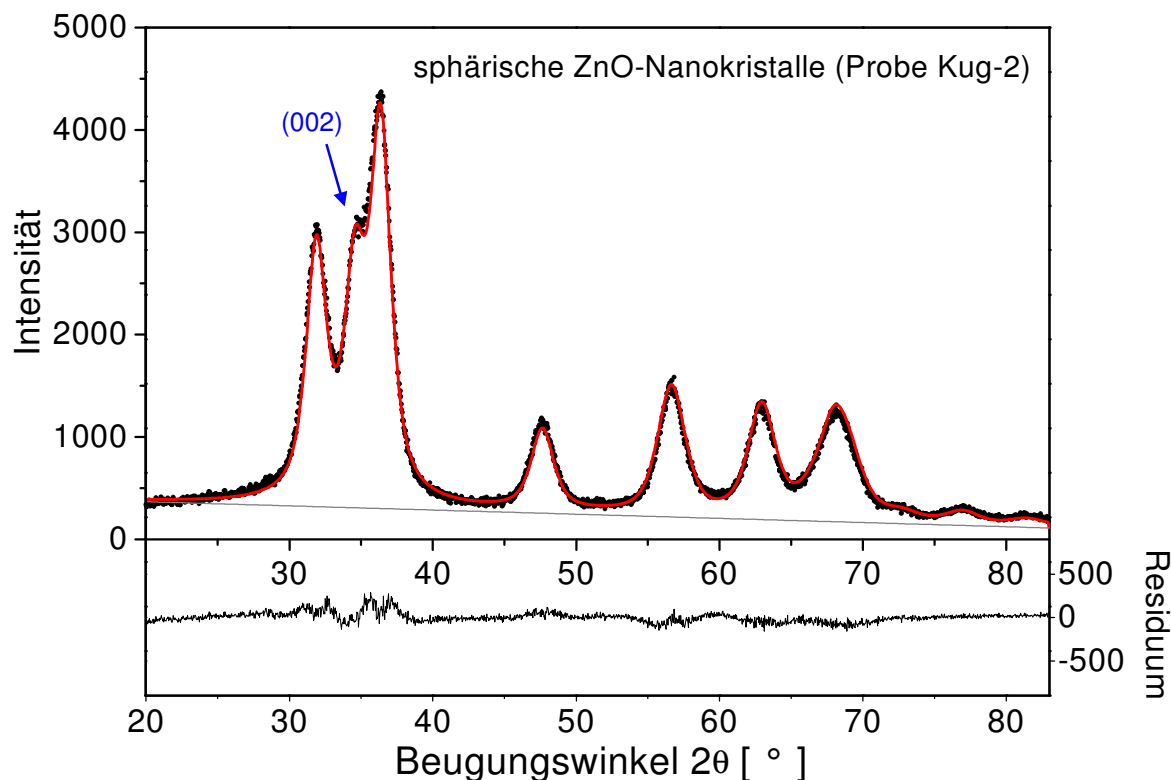
Eine Rietveld-Anpassung in Analogie zur Probe Kug-1 führt zu signifikanten Abweichungen. Der tatsächliche (002)-Reflex ist gegenüber der Simulation unter Annahme sphärischer Geometrie der Nanokristalle leicht überhöht.



**Abb. 9.8** – Hochauflösende und Übersichts-TEM-Aufnahmen in etwa sphärischer ZnO-Nanokristalle (Probe Kug-2)



**Abb. 9.9** – Diffraktogramm sphärischer ZnO-Nanokristalle (Probe Kug-2). Dargestellt ist eine Rietveld-Anpassung ohne Berücksichtigung von Textur-Effekten.

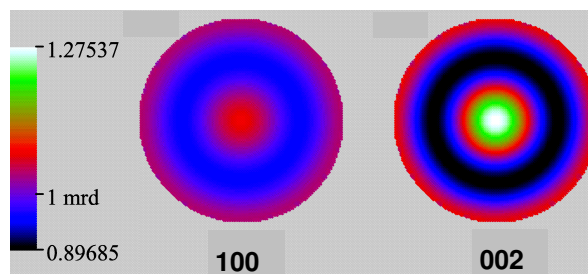


**Abb. 9.10** – Diffraktogramm sphärischer Nanokristalle (Probe Kug-2). Die Anpassung kann durch Berücksichtigung von Textur-Effekten sowie die Freigabe der Gitterparameter verbessert werden.

Abb. 9.10 zeigt den Versuch, die Qualität der Anpassung zu verbessern, indem Textureffekte berücksichtigt werden. Außerdem ist eine leichte Variation der Gitterparameter zugelassen worden. Jetzt ergibt sich eine Anpassung in akzeptabler Qualität.

Das verwendete Texturmodell führt zu Polfiguren, welche in Abb. 9.11 gezeigt sind. Demzufolge hätten die Nanokristalle eine Vorzugsorientierung mit den (002)-Ebenen parallel zum Probensträger. Dadurch, daß im Verhältnis mehr Nanokristalle derart orientiert sind, daß die Beugung an den (002)-Ebenen detektiert wird, kann der überhöhte (002)-Reflex theoretisch erklärt werden.

Diese Erklärung ist jedoch zweifelhaft. Wie die TEM-Aufnahmen gezeigt haben, weist die Probe Kug-2 einen gewissen Anteil an Stäbchen auf, und der überhöhte (002)-Reflex dürfte hierdurch zu erklären sein. Die Verwendung eines anisotropen Modells zur Kristallausdehnung erscheint für die Probe Kug-2 jedoch nicht sinnvoll,



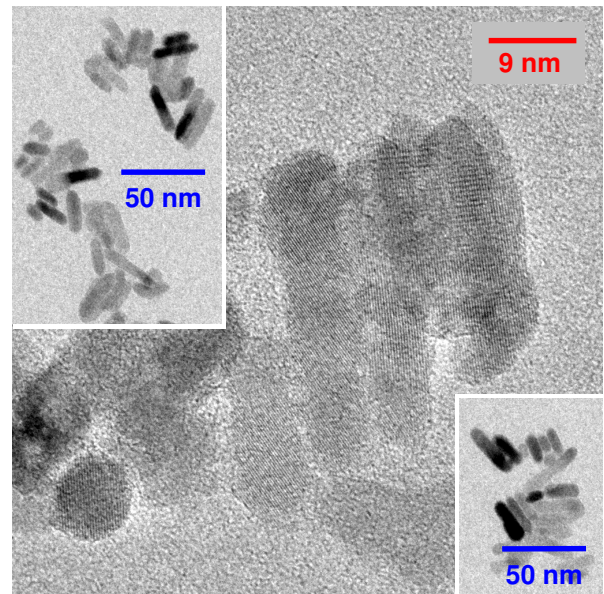
**Abb. 9.11** – Polfiguren zu dem in Abb. 9.10 verwendeten Texturmodell. Die Nanokristalle hätten demnach eine Vorzugsorientierung mit der Flächennormalen der (002)-Ebenen senkrecht zum Probensträger.

da der Anteil von Nanostäbchen eher gering ist. Ferner wäre kein eindeutiges Ergebnis der Rietveld-Anpassung zu erwarten, da ein nur leicht überhöhter (002)-Reflex wie gezeigt auch allein durch Textureffekte zu simulieren ist.

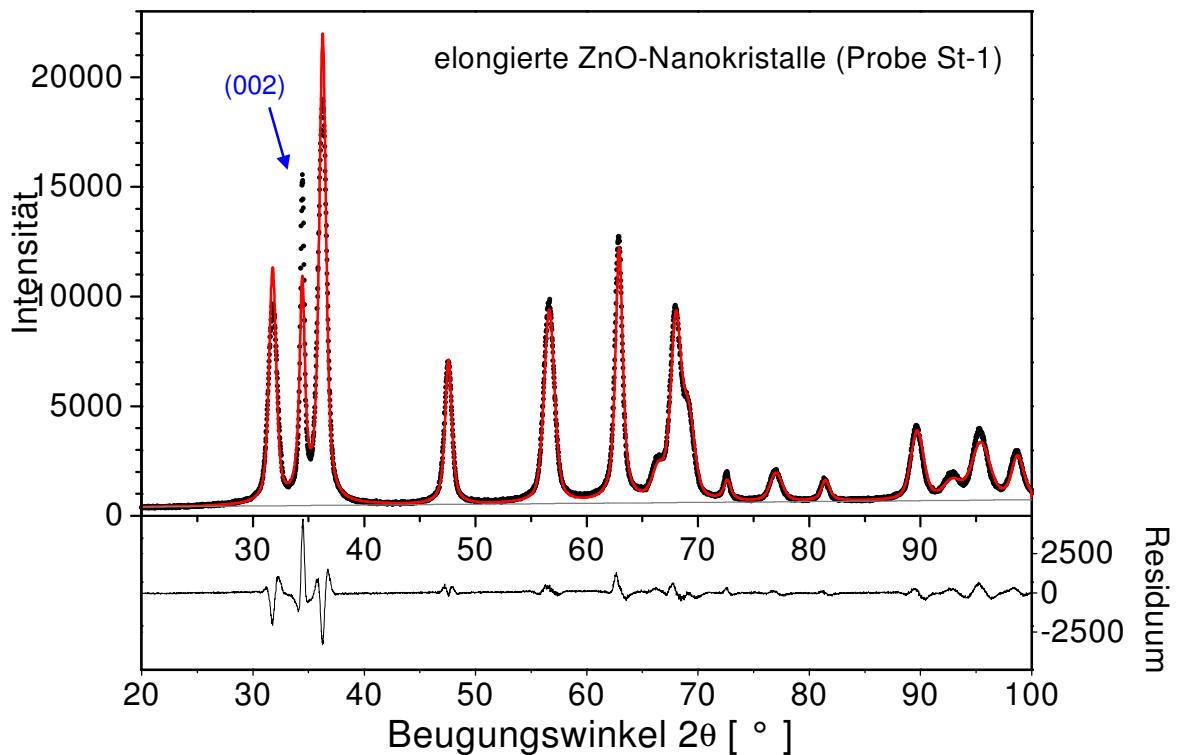
Für die Probe Kug-2 ist damit aufgrund der Inhomogenitäten eine Rietveld-Anpassung in guter Qualität und mit sinnvollen Parametern kaum möglich.

### 9.4.2. Stäbchenförmige ZnO-Nanokristalle

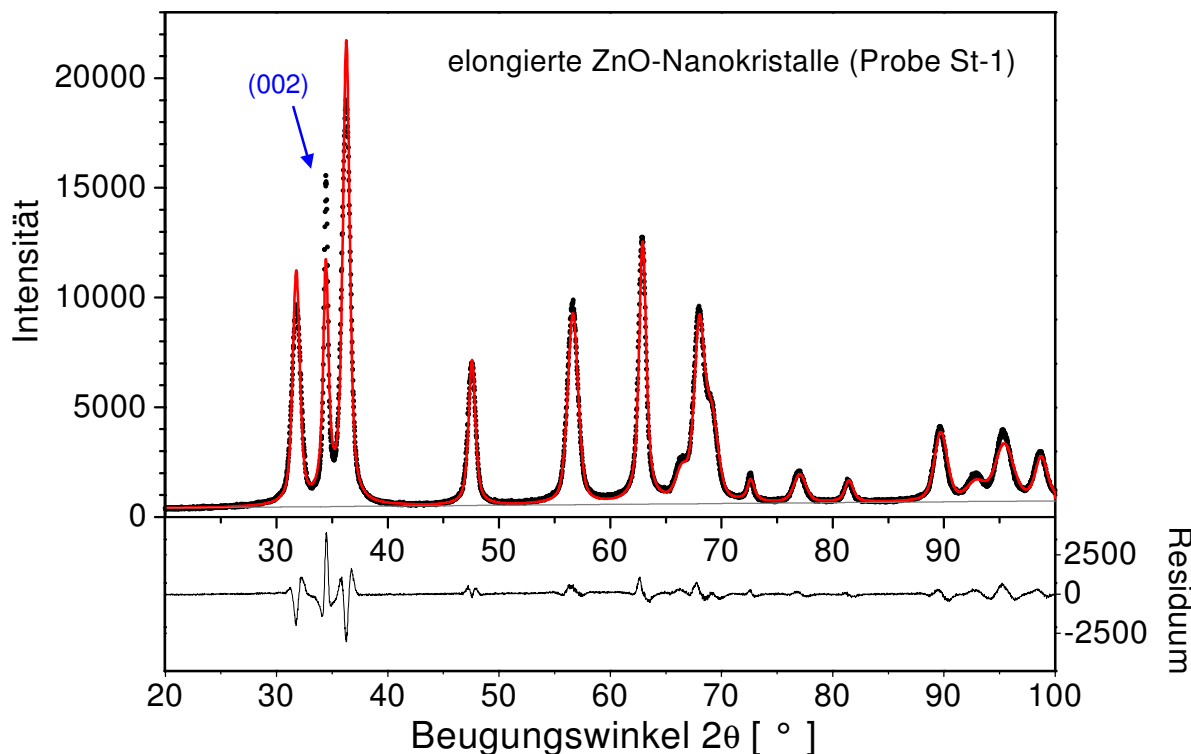
Abb. 9.12 zeigt TEM-Aufnahmen der Probe St-1. Es sind deutlich nanokristalline ZnO-Stäbchen zu erkennen. Abb. 9.13 zeigt das zugehörige Diffraktogramm. Bei Verwendung eines sphärischen Modells für die Kristallausdehnung und unter Vernachlässigung von Textureffekten ist keine Anpassung nach Rietveld zu erzielen. Der (002)-Reflex ist jetzt deutlich überhöht.



**Abb. 9.12** – Hochauflösende und Übersichts-TEM-Aufnahmen elongierter ZnO-Nanokristalle (Probe St-1)



**Abb. 9.13** – Diffraktogramm elongierter ZnO-Nanokristalle (Probe St-1). Gezeigt ist der Versuch einer Rietveld-Anpassung unter Annahme sphärischer Teilchen und ohne Berücksichtigung von Textur-Effekten. Die Qualität der Anpassung ist unzulänglich.

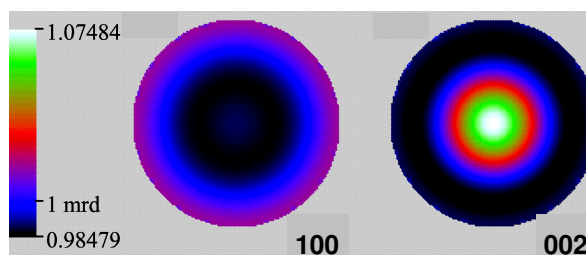


**Abb. 9.14** – Diffraktogramm elongierter ZnO-Nanokristalle (Probe St-1). Gezeigt ist der Versuch einer Rietveld-Anpassung unter Annahme sphärischer Teilchen und unter Berücksichtigung von Textur-Effekten. Die Qualität der Anpassung ist noch immer unzulänglich.

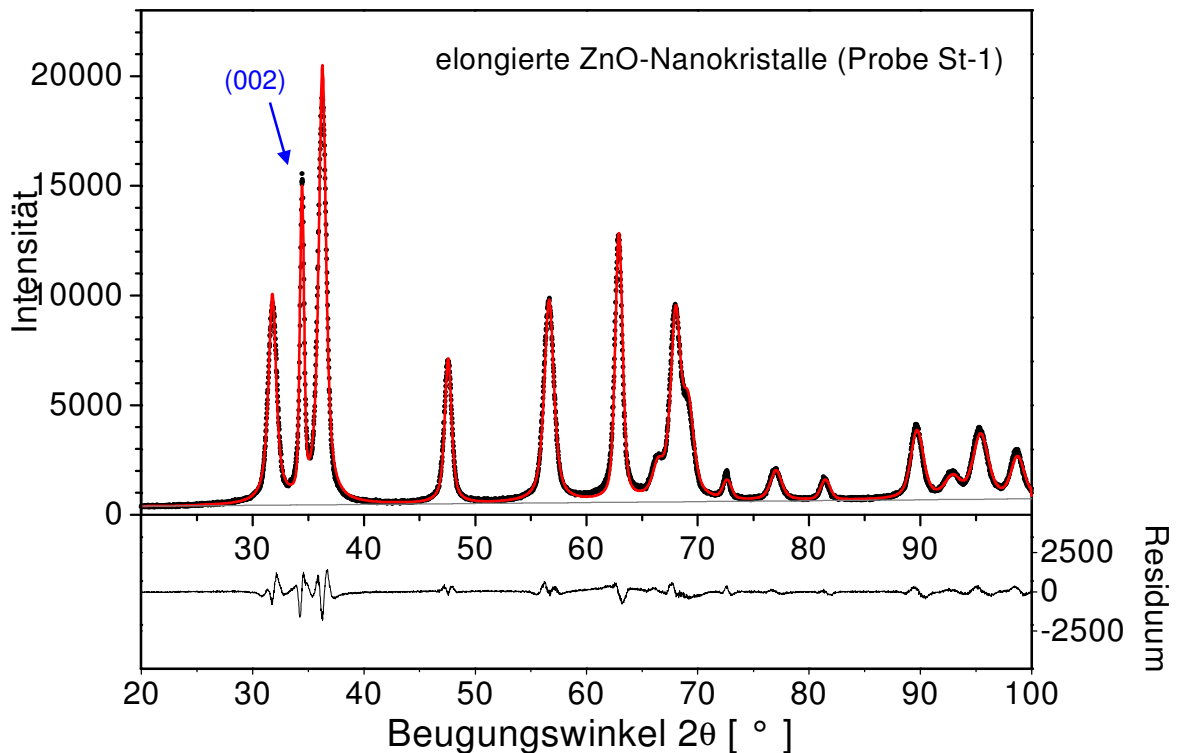
Abb. 9.14 zeigt den Versuch einer Anpassung, wenn die Parameter für das Texturmodell freigegeben werden. Wie aus den Polfiguren in Abb. 9.15 ersichtlich, wird die beste Anpassung erzielt, wenn die Kristalle bevorzugt mit den (002)-Ebenen parallel zum Probensträger orientiert sind. Der (002)-Reflex tritt dadurch in der Simulation etwas stärker hervor. Ein zufriedenstellendes Ergebnis wird dennoch nicht erzielt. Da der (002)-Reflex aufgrund der Elongation der Stäbchen in (002)-Richtung deutlich schmaler ist als die übrigen Reflexe, kann durch einfaches Anheben der Intensität keine gute Anpassung mehr erzielt werden.

Im Gegensatz zur Probe Kug-2, wo eine leichte Überhöhung des (002)-Reflexes aufgrund der Präsenz einiger Nanostäbchen auch allein durch Textur-effekte erklärbar wäre, kann für die Probe St-1 allein mit Hilfe des Texturmodells

keine gute Anpassung mehr erzielt werden. Somit ist es hier sinnvoll, ein anisotropes Modell für die Kristallausdehnung zu verwenden.



**Abb. 9.15** – Polfiguren zu dem in Abb. 9.14 verwendeten Texturmodell. Die Nanokristalle hätten demnach eine Vorzugsorientierung mit der Flächennormalen der (002)-Ebenen senkrecht zum Probensträger.



**Abb. 9.16** – Diffraktogramm elongierter ZnO-Nanokristalle (Probe St-1). Gezeigt ist der Versuch einer Rietveld-Anpassung unter Annahme elongierter Teilchen und unter Berücksichtigung von Textur-Effekten. Die Anpassung ist deutlich besser. In (100)-Richtung ergibt sich eine Kristallausdehnung von 5,0 nm, in (002)-Richtung eine Länge von 22,9 nm.

In dem in Abschnitt 2.2 erwähnten Popa-Modell kann die Kristallform durch eine Reihenentwicklung von Kugelfunktionen modelliert werden.

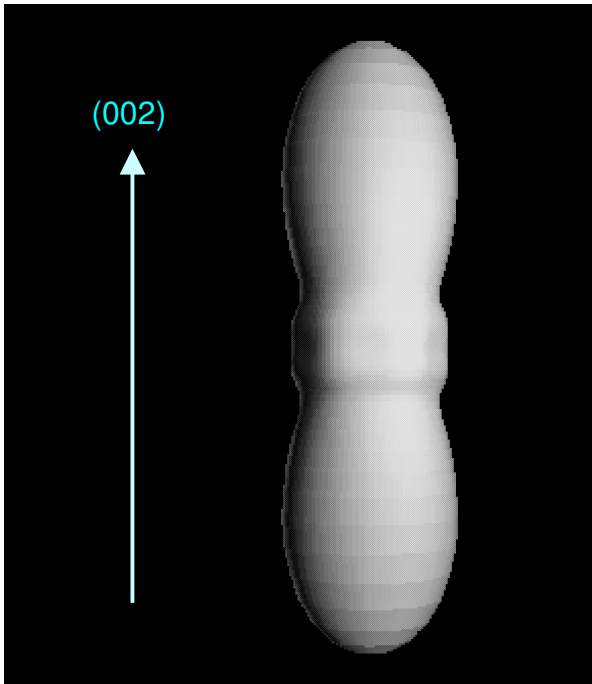
In dem verwendeten Rietveld-Programm<sup>75</sup> ist das Koordinatensystem, in welchem die Kugelfunktionen definiert werden in der Weise festgelegt, daß die  $z$ -Achse mit der Hauptsymmetrieachse der Kristallstruktur zusammenfällt.

Eine elongierte, um die Wachstumsachse rotationssymmetrische Kristallform läßt sich nur in  $z$ -Richtung auf einfache Weise mit Kugelfunktionen modellieren. Daher ermöglicht das verwendete Rietveld-Programm nur dann eine Simulation elongierter Kristallite, wenn die Wachstumsachse mit der Hauptsymmetrieachse der Kristallstruktur zusammenfällt. Dies ist für die in (002)-Richtung elongierten ZnO-Nanostäbchen der Fall.

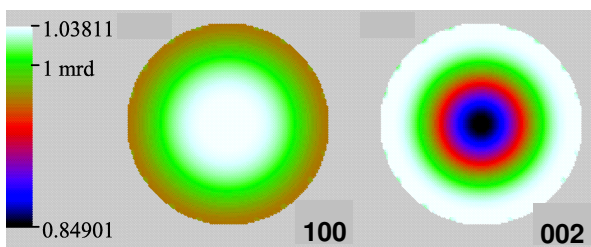
Bei Berücksichtigung der anisotropen Ausdehnung kann wie in Abb. 9.16 gezeigt ist, eine deutlich bessere Anpassung erzielt werden. Abb. 9.17 zeigt die nach dem Popa-Modell generierte Morphologie der ZnO-Nanostäbchen.

Es ergibt sich eine mittlere Länge der Stäbchen von etwa 23 nm und eine Dicke von 5 nm. Dies ist relativ gut mit den TEM-Aufnahmen in Abb. 9.12 vereinbar. Der Wert für die Länge der Nanostäbchen ist dabei nur als Mittelwert zu verstehen. Das Modell kann nicht berücksichtigen, daß die Probe nicht völlig homogen ist, sondern teilweise etwas längere und teilweise etwas kürzere Stäbchen aufweist.

In Abb. 9.18 sind die Polfiguren dargestellt. In Kombination mit der Anisotropie liefert das Texturmodell nun als Ergebnis, daß die Flächennormalen der (002)-Ebenen bevorzugt in der Ebene des



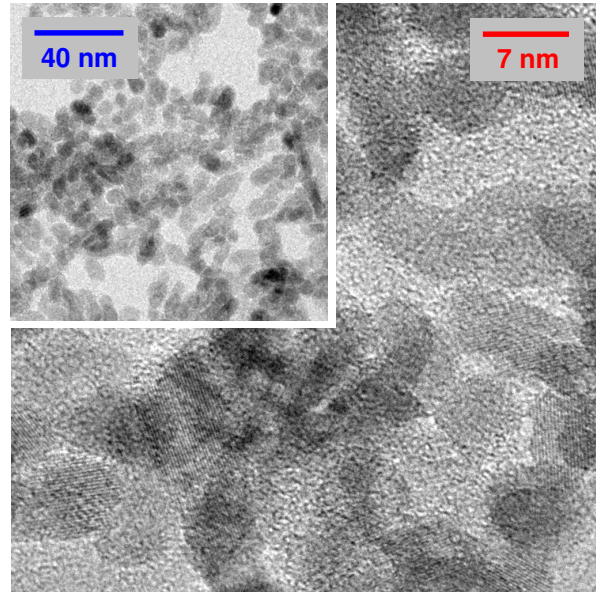
**Abb. 9.17** – Modellierter Form der elongierten ZnO-Nanokristalle (Probe St-1). Die Ausdehnung beträgt 5,0 nm in (100)-Richtung und 22,9 nm in (002)-Richtung.



**Abb. 9.18** – Polfiguren zu dem in Abb. 9.16 verwendeten Texturmodell. Die Nanokristalle hätten demnach eine Vorzugsorientierung mit der Flächennormalen der (002)-Ebenen parallel zum Probenträger.

Probenträgers liegen. Dies bedeutet, daß die Mehrzahl der in (002)-Richtung gewachsenen Nanostäbchen – wie zu erwarten – auf dem Probenträger liegt.

Für die Verspannungen des Gitters, d. h. die Variationen der Netzebenenabstände, ergeben sich Werte bis etwa 0,7%. Es tritt also weniger Verspannung auf als im Falle der Probe Kug-1 der sphärischen ZnO-Nanokristalle. Auch für CdS-Nanokristalle wurde beobachtet, daß die Verspannungen bei kleineren Partikeln stärker sind.<sup>213</sup>



**Abb. 9.19** – Hochauflösende und Übersichts-TEM-Aufnahmen elongierter ZnO-Nanokristalle (Probe St-2)

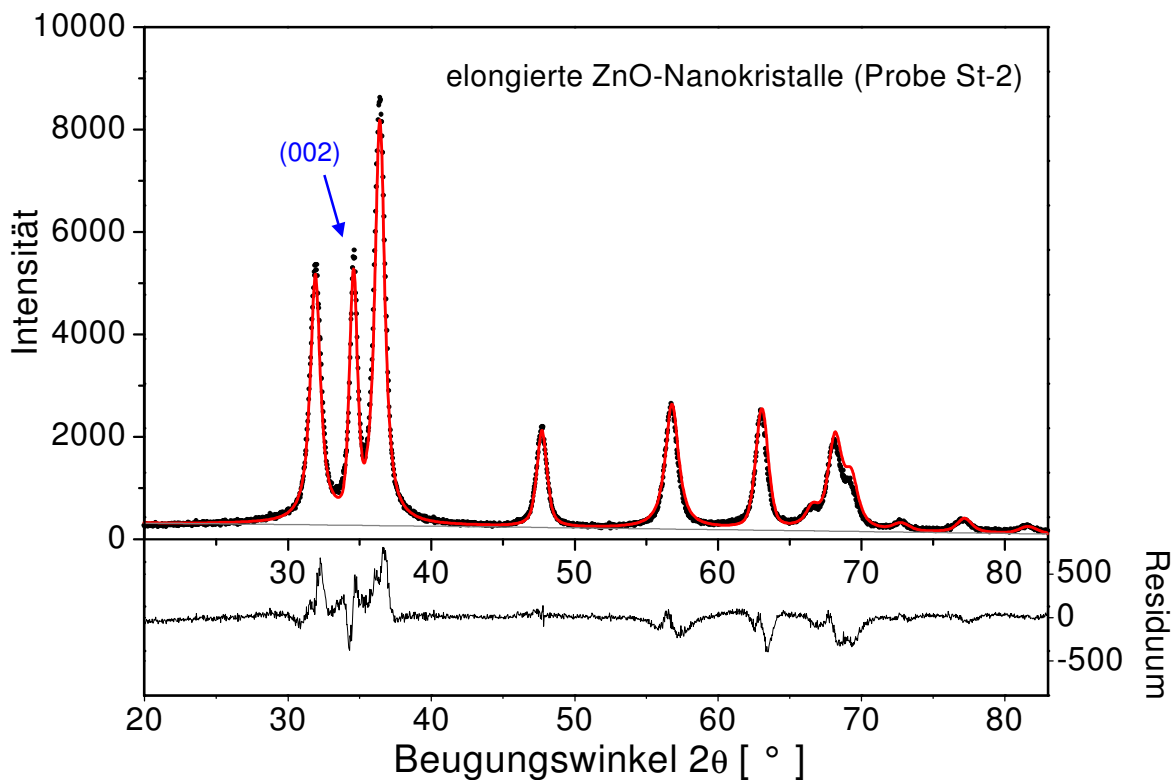
Abb. 9.19 zeigt TEM-Aufnahmen der Probe St-2. Die Stäbchenform ist hier weniger stark ausgeprägt als in der Probe St-1. Das zugehörige Diffraktogramm ist in Abb. 9.20 gezeigt. Auch hier ist eine Anpassung unter Verwendung des Popa-Modells für die anisotrope Kristallausdehnung sowie unter Berücksichtigung von Textur-Effekten versucht worden.

Die Qualität der Anpassung ist etwas schlechter als im Falle der Probe St-1. Insbesondere im Bereich hoher Winkel weist das Residuum Abweichungen auf. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß die Probe keine besonders hohe Homogenität aufweist.

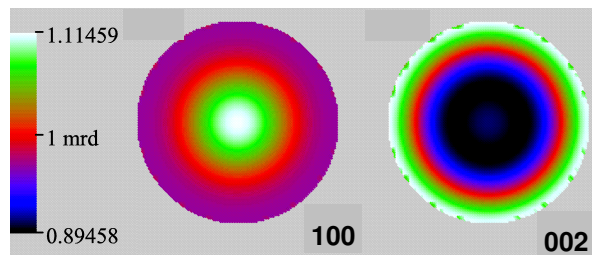
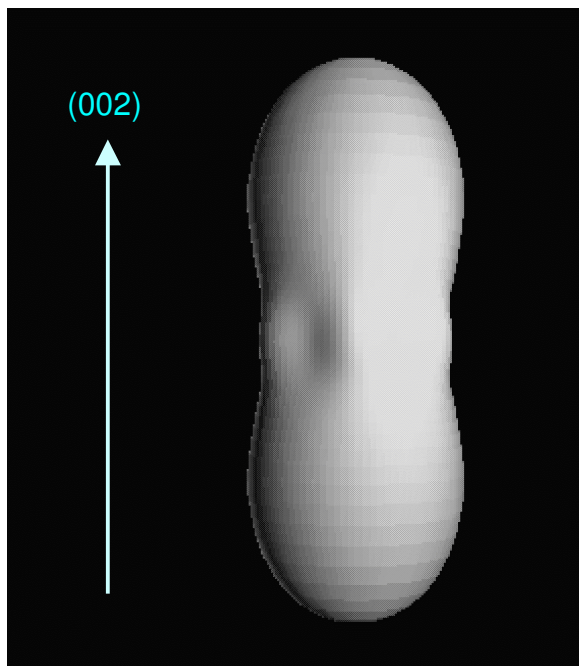
Abb. 9.21 zeigt das Ergebnis für die Morphologie der ZnO-Nanostäbchen. Die mittlere Kristallitlänge beträgt etwa 13,8 nm entlang der Wachstumsachse und 4,6 nm senkrecht dazu.

Demnach wären im Mittel drei ZnO-Nanokristalle nach orientierter Anlagerung zu einem Nanostäbchen verschmolzen. Wegen der höheren Inhomogenität ist dies aber nur schwierig in den TEM-Aufnahmen (Abb. 9.19) zu verifizieren.





**Abb. 9.20** – Diffraktogramm elongierter ZnO-Nanokristalle (Probe St-2). Dargestellt ist eine Rietveld-Anpassung unter Verwendung anisotroper Kristallausdehnung und unter Berücksichtigung von Textur-Effekten. Die Ausdehnung der Kristalle beträgt 4,6 nm in (100)-Richtung und 13,8 nm in (002)-Richtung.



**Abb. 9.22** – Polfiguren zu dem in Abb. 9.20 verwendeten Texturmodell. Die Nanokristalle hätten demnach eine Vorzugsorientierung mit der Flächennormalen der (002)-Ebenen parallel zum Probenträger.

**Abb. 9.21** – Modellierte Form der elongierten ZnO-Nanokristalle (Probe St-2). Die Ausdehnung beträgt 4,6 nm in (100)-Richtung und 13,8 nm in (002)-Richtung.

Abb. 9.22 zeigt noch die Polfiguren für das Texturmodell. Wiederum *liegen* die ZnO-Nanostäbchen vorzugsweise auf dem Probenträger.

### 9.5. Zusammenfassung

In dem Abschlußkapitel sind Röntgen-Pulverdiffraktogramme von sphärischen und stäbchenförmigen ZnO-Nanokristallen untersucht worden.

Dabei ist versucht worden, die Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode anzupassen. Grundsätzlich hat sich zunächst gezeigt, daß eine Anpassung in guter Qualität eine möglichst homogene Probe erfordert. Die Diffraktogramme der homogenen Proben Kug-1 und St-1 sind besser anzupassen als die der Proben Kug-2 und St-2.

Bei ausgeprägter, elongierter Morphologie der ZnO-Nanostäbchen kann die anisotrope Kristallform durch das Popa-Modell bei der Simulation berücksichtigt werden. Die Rietveld-Anpassung liefert Werte für die Länge und Dicke der ZnO-Nanostäbchen, welche mit den TEM-Aufnahmen grob vereinbar sind.

Im Zusammenhang mit der anisotropen Kristallform sind auch Textur-Effekte zu berücksichtigen. Liegt nur eine leichte Elongation vor wie im Falle der Probe Kug-2, so können Textur-Modelle zu unrealistischen Ergebnissen führen. Bei klar ausgeprägter Morphologie ergibt sich aber, daß die Mehrzahl der ZnO-Nanostäbchen auf dem Probenträger *liegt* – so wie dies zu erwarten ist.

Zur Qualität der Anpassungen ist allgemein zu bemerken, daß aufgrund struktureller Inhomogenitäten wie der Größenverteilung der nanokristallinen Proben nicht die gleiche Güte erzielt werden kann wie üblicherweise für makrokristallines Material. Auch erlaubt die Qualität der Diffraktogramme nicht die Freigabe aller Strukturparameter. Beispielsweise haben sich bei Freigabe der Temperaturfaktoren unrealistische Werte ergeben, so daß hier die Referenzwerte

einer makrokristallinen Probe festgehalten werden mußten. Die Anpassung von Pulverdiffraktogrammen nanokristalliner Proben mit der Rietveld-Methode ist also gewissen Einschränkungen unterworfen.

Dennoch konnte erfolgreich gezeigt werden, daß unter Verwendung geeigneter Struktur- und Textur-Modelle auch für *anisotrope* Nanokristalle eine Rietveld-Anpassung überhaupt möglich ist.

## 10. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der strukturellen Untersuchung kolloidal hergestellter Nanokristalle.

Halbleiter-Nanokristalle weisen vielfältige, potentiell kontrollierbare physikalische und chemische Eigenschaften auf. Von besonderer Bedeutung ist dabei häufig die Beschaffenheit der Oberfläche der Nanopartikel. Beispielsweise erfordert die Erzielung hoher Fluoreszenz-Quantenausbeuten eine effektive Passivierung der Teilchenoberfläche.

Eine effiziente und mittlerweile vielfach praktizierte Methode zur Oberflächenpassivierung ist das epitaktische Aufwachsen einer Schale aus einem Material größerer Bandlücke auf ein Kernmaterial. Man spricht von *Kern-Schale-Nanokristallen*.

Die Beschichtung kann mit Hilfe von Photoelektronen-Spektroskopie unter Einsatz von Synchrotron-Strahlung nachgewiesen und charakterisiert werden.

Photoelektronen weisen in Materie eine mittlere freie Weglänge auf, welche von ihrer kinetischen Energie abhängt. Da die kinetische Energie wiederum von der Anregungsenergie abhängt, kann durch Variation der Energie der Synchrotronstrahlung die Abschwächung der Photoemissions-Peaks gesteuert werden.

Auf diesem Prinzip basierend können bei einer Serie von Anregungsenergien Intensitäten von Peaks gemessen werden, welche Atomen im Kern bzw. in der Schale von Kern-Schale-Nanokristallen entsprechen. Die Intensitäten der Peaks von Kern-Elementen sind dabei aufgrund der zu durchdringenden äußeren Schale stärker abgeschwächt. Mit Hilfe von Simulationsrechnungen kann aus der genauen Energie-Abhängigkeit der Intensitäten die mittlere Dicke der auf den Kern aufgewachsenen Hülle bestimmt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist eine entsprechende Simulationsmethode entwickelt und erfolgreich auf verschiedene Kern-Schale-Nanokristalle angewendet worden. So sind InP/ZnS-, InAs/CdSe-, CdSe/ZnS- und CePO<sub>4</sub>:Tb/LaPO<sub>4</sub>-Kern-Schale-Nanokristalle untersucht worden. In allen Fällen konnte erfolgreich nachgewiesen werden, daß eine Beschichtung stattgefunden hat, und es konnte die mittlere Schichtdicke des Schalenmaterials bestimmt werden.

Die Methode erfordert dabei die Kenntnis der Größe des zu beschichtenden Kerns, und die Rechnungen beschränken sich auf eine einfache sphärische Näherung. Daher sind die Ergebnisse für die Schichtdicken auch nur als Mittelwerte zu verstehen.

Darüber hinausgehend ist der Versuch unternommen worden, die Methode auch auf komplexere Strukturen anzuwenden, welche sich aus mehreren Schalen zusammensetzen. Hier sind „quantum dot quantum well“- und „double quantum well“-Strukturen aus CdS und HgS untersucht worden. Unter Einschränkung hat sich eine Erweiterung des Verfahrens als möglich erwiesen.

Eine andere Fragestellung ergibt sich bei dotierten Nanokristallen. Hier werden Methoden zum Nachweis erfolgreicher Dotierung benötigt. Die quantitative Photoelektronen-Spektroskopie hat es in diesem Zusammenhang ermöglicht, die Dotierung von SnO<sub>2</sub>-Kolloiden mit Sb zu charakterisieren.

Aus der Auswertung energieabhängiger Peakintensitäten ließ sich erstmals die radiale Verteilung der Dotierungsatome im nanokristallinen Wirtsgitter ermitteln.

Neben quantitativen Untersuchungen erlaubt die Photoelektronenspektroskopie unter Einsatz von Synchrotron-Strahlung vor allem hochauflösende Studien zur Aufklärung von Oberflächenstrukturen durchzuführen.

Hier sind InAs-, InAs/CdSe-Kern-Schale-, CdSe-, CdSe/ZnS-Kern-Schale-, mit HF geätzte InP-, CdS/HgS-, „quantum dot quantum well“-, CdS/HgS-, „double quantum well“- und CdTe-Nanokristalle untersucht worden.

In vielen dieser Systeme lassen sich aufgrund der *chemischen Verschiebung* einzelner Komponenten hochauflösender Spektren Atome im Inneren der Nanokristalle von solchen an der Oberfläche unterscheiden. Daraus können wichtige Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Partikel-Oberfläche gezogen werden.

Im Falle von Kern-Schale-Nanokristallen kann ferner die Grenzfläche zwischen Kern und Schale untersucht werden. Während InAs/CdSe-Kern-Schale-Nanokristalle beispielsweise As-Se-Bindungen an der Grenzfläche aufweisen, sind im Falle der CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle keine anderen Bindungen als Cd-S und Se-Zn beobachtet worden.

Im Falle der CdTe-Nanokristalle konnte mit Hilfe hochauflösender Photoelektronen-Spektroskopie der komplexe Wachstumsprozeß von Halbleiter-Nanokristallen studiert werden. Es wurden Zusammenhänge zwischen der mit der Wachstumsdynamik verbundenen Oberflächenstruktur und den Lumineszenzeigenschaften festgestellt. Die Ergebnisse liefern einen fundierten Erklärungsansatz dafür, daß hohe Quantenausbeuten nur erreicht werden, wenn die Nanokristalle langsam im dynamischen Gleichgewicht aus Auflösung und Wachstum gebildet werden.

Abschließend läßt sich festhalten, daß die Photoelektronen-Spektroskopie sowohl bezüglich der quantitativen Methoden zur Schichtdickenbestimmung als auch durch hochauflösende Studien einen

fundamentalen Beitrag zur Aufklärung der für Nanokristalle so wichtigen Oberflächenstrukturen leisten kann.

Neben der Photoelektronen-Spektroskopie sind aber auch andere Methoden zur strukturellen Charakterisierung eingesetzt worden.

Beispielsweise ist eine Pulverdiffraktometrie-Studie von ZnO-Nanokugeln und -stäbchen angefertigt worden. Unter Verwendung geeigneter Modelle für die anisotrope Kristallausdehnung sowie Modellen zur Berücksichtigung von Textur-Effekten, konnte auch im Falle der Nanostäbchen eine Anpassung der Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode erreicht werden.

Die vorliegende Arbeit liefert mit ihren strukturellen Untersuchungen zahlreiche Beiträge zum Verständnis nanokristalliner Systeme. Die Vielfalt der behandelten Fragestellungen zeugen von dem immensen Bedarf an Strukturuntersuchungen in den Nanowissenschaften und auch von der Vielseitigkeit der hier verwendeten Techniken.

## Summary and conclusion

The present dissertation reports on structural investigations of colloiddally prepared nanocrystals.

Semiconductor nanocrystals present a variety of potentially controllable physical and chemical properties. Frequently, especially the surface structure of the nanocrystals is important in this context. For example, high fluorescence quantum yields require effective surface passivation.

An efficient and meanwhile frequently used method for surface passivation is epitaxial overgrowth of a shell of a second material with a larger band gap on a core material. This gives rise to so-called *core-shell nanocrystals*.

The coverage of the core with a shell can be proved and characterised by photoelectron spectroscopy with tuneable synchrotron radiation.

Photoelectrons in matter possess a mean free path length which is dependent on their kinetic energy. Since the kinetic energy depends on the excitation energy, tuning the energy of the synchrotron radiation allows to govern the attenuation of the photoemission signals.

Based on this concept, at a series of excitation energies peak intensities may be measured for core-levels associated with atoms of the core and the shell of the core-shell nanocrystals respectively. The peak intensities corresponding to core elements are stronger attenuated because the corresponding photoelectrons have to pass through the overgrown shell. Computer simulation allows to evaluate the exact dependence of the peak intensities upon the energy and to extract the average thickness of the overgrown shell.

Within the scope of this dissertation an appropriate simulation method has been developed and successfully applied to various systems of core-shell nanocrystals. Those are InP/ZnS, InAs/CdSe, CdSe/ZnS and CePO<sub>4</sub>:Tb/LaPO<sub>4</sub> core-shell nano-

crystals. In all cases could be proved that indeed a shell is located around the core and it was possible to determine the average shell thickness.

The method requires the knowledge of the core diameter and the simulations were restricted to the simplified case of spherical geometry. By consequence, results for the shell thickness have to be understood as average values.

Furthermore, an attempt was made to extend the method to more complex structures which are composed of several shells grown on a core material. Quantum dot quantum well and double quantum well structures of CdS and HgS have been investigated in this context. With some restrictions, the method could successfully be applied also to those structures.

Another question relates to doped nanocrystals. Here, a structural proof for successful doping is a demanding task. Quantitative photoelectron spectroscopy allowed in this context to characterise Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystals.

The radial distribution of the dopant atoms in the nanocrystalline host lattice could be extracted for the first time from the careful evaluation of the energy dependence of Sb and Sn peak intensities.

Apart from quantitative investigations photoelectron spectroscopy with the use of tuneable synchrotron radiation allows above all to perform high-resolution experiments for surface structure studies.

Within the scope of this dissertation InAs, InAs/CdSe core-shell, CdSe, CdSe/ZnS core-shell, HF etched InP, CdS/HgS quantum dot quantum well, CdS/HgS double quantum well and CdTe nanocrystals have been investigated.

There are many cases where atoms in a surface environment can be distinguished from those in the interior of the nanocrystals because of a chemical shift observable in the high-resolution photo-

emission spectra. Important information on the surface structure can be obtained.

In the case of core-shell nanocrystals it is furthermore possible to study the interface between the two materials. To give an example, whereas InAs/CdSe core-shell nanocrystals present As-Se bonds at the interface, no evidence for bonds other than Cd-S and Se-Zn was found in the case of CdSe/ZnS core-shell nanocrystals.

In the case of CdTe nanocrystals high-resolution photoelectron spectroscopy enabled a study of the complex growth process of semiconductor nanocrystals. Relationships between the growth mode, the surface structure and the luminescence properties could be revealed. The results provide an explanation why the highest fluorescence quantum yields are obtained when the nanocrystals are slowly formed in a dynamic equilibrium of dissolution and growth.

In conclusion, by means of quantitative methods as well as by high-resolution studies, photoelectron spectroscopy with the use of tuneable synchrotron radiation provides a fundamental contribution to the characterisation of nanocrystal surface structures.

Apart from photoelectron spectroscopy other methods have been used within the scope of the presented work.

For example a powder x-ray diffraction study of ZnO nanospheres and nanorods has been performed. With the use of appropriate models for the anisotropic shape of the nanocrystals and for texture effects, the diffractograms could be fitted by the Rietveld method also in the case of nanorods.

The present dissertation contributes with its numerous structural investigations to the complete understanding of nanocrystalline systems. The variety and diversity of treated questions give proof of the immense need of structural studies in nanosciences and also show the versatility of the used techniques.

## **Teil C – Anhang**





## 11. Literaturverzeichnis

- 1 H. Weller; *Angew. Chem. Int. Ed.* **32**, 41 (1993).
- 2 H. Weller; *Adv. Mater.* **5**, 88 (1993).
- 3 A. P. Alivisatos; *J. Phys. Chem.* **100**, 13226 (1996).
- 4 A. Eychmüller; *J. Phys. Chem. B* **104**, 6514 (2000).
- 5 L. E. Brus; *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).
- 6 L. E. Brus; *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- 7 H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss und E. Diemann; *Chem. Phys. Lett.* **124**, 557 (1986).
- 8 P. E. Lippens und M. Lanoo; *Phys. Rev. B* **39**, 10935 (1989).
- 9 Y. Nosaka; *J. Phys. Chem.* **95**, 5054 (1991).
- 10 G. T. Einevoll; *Phys. Rev. B* **45**, 3410 (1992).
- 11 A. L. Efros und M. Rosen; *Phys. Rev. B* **58**, 7120 (1998).
- 12 C. M. Niemeyer; *Angew. Chem.* **113**, 4254 (2001).
- 13 T. H. Gfroerer; *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces in Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg.: R. A. Meyers), pp. 9209-9231, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- 14 T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller und H. Weller; *J. Phys. Chem.* **98**, 7665 (1994).
- 15 L. Manna, E. C. Scher und A. P. Alivisatos; *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12700 (2000).
- 16 D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller *Nano Lett.* **1**, 207 (2001).
- 17 T. Rajh, O. I. Micic und A. Nozik; *J. Phys. Chem.* **97**, 11999 (1993).
- 18 A. L. Rogach; *Mater. Sci. Eng. B* **69-70**, 435 (2000).
- 19 N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller und H. Weller; *J. Phys. Chem. B* **106**, 7177 (2002).
- 20 J. Nanda, S. Sapra, D. D. Sarma, N. Chandrasekharan und G. Hodes; *Chem. Mater.* **12**, 1018 (2000).
- 21 C. Pacholski, A. Kornowski und H. Weller; *Angew. Chem.* **114**, 1234 (2002), *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1188 (2002).
- 22 A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng und A. P. Alivisatos; *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1432 (1996).
- 23 O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague und A. J. Nozik; *J. Phys. Chem.* **98**, 4966 (1994).
- 24 O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs und N. Peyghambarian; *J. Phys. Chem.* **99**, 7754 (1995).
- 25 O. I. Micic und A. J. Nozik; *J. Lumin.* **70**, 95 (1996).

- 26 A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban und A. P. Alivisatos; *J. Phys. Chem.* **100**, 7212 (1996).
- 27 L. Spanhel, M. Haase, H. Weller und A. Henglein; *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5649 (1987).
- 28 X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich und A. P. Alivisatos; *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019 (1997).
- 29 I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller; *J. Phys. Chem. B*, im Druck.
- 30 M. A. Hines und P. Guyot-Sionnest; *J. Phys. Chem.* **100**, 468 (1996).
- 31 B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen und M. G. Bawendi; *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463 (1997).
- 32 S. Haubold, M. Haase, A. Kornowski und H. Weller; *ChemPhysChem* **2**, 331 (2001).
- 33 Y. W. Cao und U. Banin; *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9692 (2000).
- 34 A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schooss und H. Weller; *J. Phys. Chem.* **98**, 934 (1994).
- 35 A. Mews und A. Eychmüller; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 1343 (1998).
- 36 M. Braun, C. Burda und M. A. El-Sayed; *J. Phys. Chem. A* **105**, 5548 (2001).
- 37 D. Dorfs und A. Eychmüller; *Nano Lett.* **1**, 663 (2001).
- 38 T. Nütz und M. Haase; *J. Phys. Chem. B* **104**, 8430 (2000).
- 39 B. M. Tissue; *Chem. Mater.* **10**, 2837 (1998).
- 40 A. Huignard, T. Gacoin und J.-P. Boilot; *Chem. Mater.* **12**, 1090 (2000).
- 41 H. Meyssami, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Nased und M. Haase; *J. Phys. Chem. B* **104**, 2824 (2000).
- 42 W. Ostwald; *Z. Phys. Chem.* **37**, 385 (1901).
- 43 X. Peng, J. Wickham und A. P. Alivisatos; *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343 (1998).
- 44 D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller; *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5782 (2002).
- 45 A. N. Shipway, E. Katz und I. Willner; *ChemPhysChem* **1**, 18 (2000).
- 46 C. A. Mirkin; *MRS Bull.* **25**, 43 (2000).
- 47 E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan und G. Ben-Yoseph; *Nature* **391**, 775 (1998).
- 48 V. L. Colvin, M. C. Schlamp und A. P. Alivisatos; *Nature* **370**, 354 (1994).
- 49 B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka und M. F. Rubner; *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1316 (1995).
- 50 M. C. Schlamp, X. Peng und A. P. Alivisatos; *J. Appl. Phys.* **82**, 5837 (1997).
- 51 H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, E. L. Thomas, M. G. Bawendi und M. F. Rubner; *J. Appl. Phys.* **83**, 7965 (1998).
- 52 M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach und H. Weller; *J. Appl. Phys.* **87**, 2297 (2000).
- 53 A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller und H. Weller; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1772 (1996).

- 54 M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller und H. Weller; *Pure Appl. Chem.* **72**, 295 (2000).
- 55 L. Brus; *J. Phys. Chem.* **98**, 3575 (1994).
- 56 M. Nirmal und L. Brus; *Acc. Chem. Res.* **32**, 407 (1999).
- 57 M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss und A. P. Alivisatos; *Science* **281**, 2013 (1998).
- 58 W. C. W. Chan und S. Nie; *Science* **281**, 2016 (1998).
- 59 H. Mattoussi, J. M. Mauro, E. R. Goldman, G. P. Anderson, V. C. Sundar, F. V. Mikulec und M. G. Bawendi; *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12142 (2000).
- 60 N. Gaponik, I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, H. Weller und A. L. Rogach; *Adv. Mater.* **14**, 879 (2002).
- 61 A. Schroedter, H. Weller, R. Eritja, W. E. Ford und J. M. Wessels; *Nano Lett.* **2**, 1363 (2002).
- 62 L. N. Lewis; *Chem. Rev.* **93**, 2693 (1993).
- 63 A. Tschöpe, J. Y. Ying und H. L. Tuller; *Sens. Actuators B* **31**, 111 (1996).
- 64 Y.-M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller und J. Y. Ying; *J. Electroceram.* **1**, 7 (1997).
- 65 U. zum Felde, M. Haase und H. Weller; *J. Phys. Chem. B* **104**, 9388 (2000).
- 66 H.-H. Perkampus; *Encyclopedia of Spectroscopy*, VCH, Weinheim, 1995.
- 67 J.-P. Lauriat; *Introduction à la cristallographie et à la diffraction Rayons X - Neutrons*, Paris Onze édition N° K 150, Université de Paris-Sud, Orsay, 1998.
- 68 H. M. Rietveld; *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- 69 R. A. Yang; *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- 70 T. Veit; Dissertation *Kristallstrukturverfeinerung von Sodalithphasen mit der Rietveld-Methode*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1996.
- 71 L. Lutterotti und P. Scardi; *J. Appl. Cryst.* **23**, 246 (1990).
- 72 N. C. Popa; *J. Appl. Cryst.* **31**, 176 (1998).
- 73 N. C. Popa; *J. Appl. Cryst.* **25**, 611 (1992).
- 74 H. P. Klug und L. E. Alexander; *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- 75 L. Lutterotti, MAUD *Material Analysis Using Diffraction*, Version 1.68, 2000.
- 76 Z. L. Wang; *Transmission Electron Microscopy and Spectroscopy of Nanoparticles in Characterization of Nanophase Materials* (Hrsg.: Z. L. Wang), WILEY-VCH, Weinheim, 2000.
- 77 M. Cardona und L. Ley; *Photoemission in Solids I+II*, Springer Verlag, Berlin, 1978.
- 78 *Surface Characterization* (Hrsg.: D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow und O. Hunderi), Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- 79 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Hrsg.: J. Chastain), Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992.

- 80 W. F. Egelhoff, Jr.; *Surf. Sci. Rep.* **6**, 253 (1987).
- 81 C. Priester, G. Allan und M. Lannoo; *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1989 (1987).
- 82 G. K. Wertheim und S. B. Diczienzo; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **37**, 57 (1985).
- 83 N. Mårtensson und R. Nyholm; *Phys. Rev. B* **24**, 7121 (1981).
- 84 R. Hesse; Unifit für Windows, Version 32-33, Universität Leipzig, 2001.
- 85 J. N. Andersen und U. O. Karlsson; *Phys. Rev. B* **41**, 3844 (1990).
- 86 W. G. Wilke, V. Hinkel, W. Theis und K. Horn; *Phys. Rev. B* **40**, 9824 (1989).
- 87 M. P. Seah und W. A. Dench; *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- 88 C. McGinley, M. Riedler, T. Möller, H. Borchert, S. Haubold, M. Haase und H. Weller; *Phys. Rev. B* **65**, 245308 (2002).
- 89 C. McGinley, S. Adam, T. Möller, H. Borchert, D. V. Talapin, M. Haase, H. Weller und A. R. B. de Castro; *Phys. Rev. B*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 90 T. Miller und T.-C. Chiang; *Phys. Rev. B* **29**, 7034 (1984).
- 91 K. A. Bertness, J.-J. Yeh, D. J. Friedmann, P. H. Mahowald, A. K. Wahi, T. Kendelewicz, I. Lindau und W. E. Spicer; *Phys. Rev. B* **38**, 5406 (1988).
- 92 G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani und M. Gendry; *Phys. Rev. B* **49**, 11159 (1994).
- 93 G. Le Lay, D. Mao, A. Kahn, Y. Hwu und G. Margaritondo; *Phys. Rev. B* **43**, 14301 (1991).
- 94 G. Bratina, T. Ozzello und A. Franciosi; *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2967 (1996).
- 95 G. Bratina, T. Ozzello und A. Franciosi; *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 3135 (1996).
- 96 D. E. Eastman, T.-C. Chiang, P. Heimann und F. J. Himpsel; *Phys. Rev. Lett.* **45**, 656 (1980).
- 97 S. Wiklund, K. O. Magnusson und S. A. Flodström; *Surf. Sci.* **238**, 187 (1990).
- 98 U. Winkler, D. Eich, Z. H. Chen, R. Fink, S. K. Kulkarni und E. Umbach; *phys. stat. sol. (a)* **173**, 253 (1999).
- 99 U. Winkler, D. Eich, Z. H. Chen, R. Fink, S. K. Kulkarni und E. Umbach; *Chem. Phys. Lett.* **306**, 95 (1999).
- 100 J. Nanda, B. A. Kuruvilla und D. D. Sarma; *Phys. Rev. B* **59**, 7473 (1999).
- 101 J. Nanda und D. D. Sarma; *J. Appl. Phys.* **90**, 2504 (2001).
- 102 M. P. Seah; *Quantification of AES and XPS in Practical Surface Analysis, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Hrsg.: D. Briggs und M. P. Seah), 2. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
- 103 H. Yamamoto, R. A. Butera, Y. Gu und D. H. Waldeck; *Langmuir* **15**, 8640 (1999).
- 104 J.-J. Yeh; *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*, Gordon & Breach Science Publishers, Langhorne, 1993.
- 105 I. M. Band, Y. I. Kharitonov und M. B. Trzhaskovskaya; *At. Data Nuc. Data Tab.* **23**, 443 (1979).
- 106 R. F. Reilman, A. Msezane und S. T. Manson; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 389 (1976).

- 107 P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Gröning, L. Schlapbach, P. Gröning, Q. C. Herd, D. Funnemann und J. Westermann; *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3634 (2000).
- 108 O. Björneholm, F. Federmann, C. Larsson, U. Hahn, A. Rieck, S. Kakar, T. Möller, A. Beutler und F. Fössing; *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1732 (1995).
- 109 J. C. Rivière; *Instrumentation in Practical Surface Analysis, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Hrsg.: D. Briggs und M. P. Seah), 2. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
- 110 Y. M. Cross und J. E. Castle; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **22**, 53 (1981).
- 111 Bedienungsanleitung des Analysators *Omicron EA 125*, Taunusstein, 1998.
- 112 L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk und D. A. Shirley; *Phys. Rev. B* **9**, 600 (1974).
- 113 C. J. Powell; *Appl. Surf. Sci.* **89**, 141 (1995).
- 114 J. Z. Jiang, L. Gerward, R. Secco, D. Frost, J. S. Olsen und J. Truckenbrodt; *J. Appl. Phys.* **87**, 2658 (2000).
- 115 J. Z. Jiang, L. Gerward, D. Frost, R. Secco, J. Peyronneau und J. S. Olsen; *J. Appl. Phys.* **86**, 6608 (1999).
- 116 J. Z. Jiang, J. S. Olsen, L. Gerward, D. Frost, D. Rubie und J. Peyronneau; *Europhys. Lett.* **50**, 48 (2000).
- 117 J. Z. Jiang, J. S. Olsen, L. Gerward und S. Mørup; *Europhys. Lett.* **44**, 620 (1998).
- 118 H. Müller, R. Trommer, M. Cardona und P. Vogl; *Phys. Rev. B* **21**, 4879 (1980).
- 119 I. Gorczyca, N. E. Christensen und M. Alouani; *Phys. Rev. B* **39**, 7705 (1989).
- 120 M. Leroux; *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 231 (1989).
- 121 H. Fu und A. Zunger; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5397 (1998).
- 122 A. Mizel und M. L. Cohen; *Solid State Commun.* **113**, 189 (2000).
- 123 C.-J. Lee, A. Mizel, U. Banin, M. L. Cohen und A. P. Alivisatos; *J. Chem. Phys.* **113**, 2016 (2000).
- 124 A. Mizel und M. L. Cohen; *Solid State Commun.* **104**, 401 (1997).
- 125 B. S. Kim, M. A. Islam, L. E. Brus und I. P. Herman; *J. Appl. Phys.* **89**, 8127 (2001).
- 126 M. I. Eremets; *High Pressure Experimental Methods*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- 127 A. Jayaraman; *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65 (1983).
- 128 A. Jayaraman; *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1013 (1986).
- 129 D. J. Dunstan und I. L. Spain; *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **22**, 913 (1989).
- 130 I. L. Spain und D. J. Dunstan; *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **22**, 923 (1989).
- 131 D. J. Dunstan; *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3789 (1989).
- 132 E. Sterer, M. P. Pasternak und R. D. Taylor; *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 1117 (1990).
- 133 G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett und R. A. Forman; *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- 134 C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi; *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).

- 135 D. V. Talapin, A. L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller; *Colloids Surf. A* **202**, 145 (2002).
- 136 H. Borchert, D. V. Talapin, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, A. R. B. de Castro, T. Möller und H. Weller; *J. Chem. Phys.* **119**, 1800 (2003).
- 137 D. A. Shirley; *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- 138 J. J. Joyce, M. del Giudice und J. H. Weaver; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **49**, 31 (1989).
- 139 C. Heske, U. Winkler, G. Held, R. Fink, E. Umbach, Ch. Jung, P. R. Bressler und Ch. Hellwig; *Phys. Rev. B* **56**, 2070 (1997).
- 140 K. S. Hamad, R. Roth, J. Rockenberger, T. van Buuren und A. P. Alivisatos; *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3474 (1999).
- 141 J. Rockenberger, L. Tröger, A. Kornowski, T. Vossmeier, A. Eychmüller, J. Feldhaus und H. Weller; *J. Phys. Chem. B* **101**, 2691 (1997).
- 142 N. Mårtensson und A. Nilsson; *High-Resolution Core-Level Photoelectron Spectroscopy of Surfaces and Adsorbates in Applications of Synchrotron Radiation* (Hrsg.: W. Eberhardt), *Springer Series in Surface Sciences* **35**, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- 143 J. J. Shiang, A. V. Kadavanich, R. K. Grubbs und A. P. Alivisatos; *J. Phys. Chem.* **99**, 17417 (1997).
- 144 M. Shenasa, S. Sainkar und D. Lichtman; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **40**, 329 (1986).
- 145 J. E. B. Katari, V. L. Colvin und A. P. Alivisatos; *J. Phys. Chem.* **98**, 4109 (1994).
- 146 T. Kendelewicz, P. H. Mahowald, K. A. Bertness, C. E. McCants, I. Lindau und W. E. Spicer; *Phys. Rev. B* **36**, 6543 (1987).
- 147 B. Lindberg, R. Maripuu, K. Siegbahn, R. Larsson, C.-G. Gölander und J. C. Eriksson; *J. Colloid Interface Sci.* **95**, 308 (1983).
- 148 J. Szajman, J. Liesegang, J. G. Jenkin und R. C. G. Leckey; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **23**, 97 (1981).
- 149 D. R. Penn; *Phys. Rev. B* **35**, 482 (1987).
- 150 S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn; *Surf. Sci.* **192**, L849 (1987).
- 151 S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn; *Surf. Interface Anal.* **11**, 577 (1988).
- 152 S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn; *Surf. Interface Anal.* **17**, 911 (1991).
- 153 S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn; *Surf. Interface Anal.* **17**, 927 (1991).
- 154 S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn; *Surf. Interface Anal.* **20**, 77 (1993).
- 155 S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn; *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1993).
- 156 C. J. Powell, A. Jablonski, S. Tanuma und D. R. Penn; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **68**, 605 (1994).
- 157 M. Tomaselli, J. L. Yarger, M. Bruchez, Jr., R. H. Havlin, D. deGraw, A. Pines und A. P. Alivisatos; *J. Chem. Phys.* **110**, 8861 (1999).
- 158 R. L. Wells, C. G. Pitt, A. T. McPhail, A. P. Purdy, S. Schafieezad und R. B. Hallok; *Chem. Mater.* **1**, 4 (1989).

- 159 S. Haubold; Dissertation *Synthese und Charakterisierung von III-V Halbleiter-Nanoclustern*, Universität Hamburg, 2000.
- 160 O. I. Micic, J. R. Sprague, Z. Lu und A. J. Nozik; *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3150 (1996).
- 161 O. I. Micic, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas und A. J. Nozik; *J. Phys. Chem. B* **101**, 4904 (1997).
- 162 O. I. Micic, K. M. Jones, A. Cahill, und A. J. Nozik; *J. Phys. Chem. B* **102**, 9791 (1998).
- 163 D. V. Talapin, A. L. Rogach, H. Borchert, S. Haubold, M. Haase und H. Weller; Proceedings of the 14th InP and Related Materials Conference, IEEE Catalog 02CH37307, 593 (2002).
- 164 D. V. Talapin; Dissertation *Experimental and theoretical studies on the formation of highly luminescent II-VI, III-V and core-shell semiconductor nanocrystals*, Universität Hamburg, 2002.
- 165 D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase und H. Weller; *J. Phys. Chem. B* **106**, 12659 (2002).
- 166 H. Borchert, Diplomarbeit *XPS-Untersuchungen an nanokristallinen III-V-Halbleitern*, Universität Hamburg, 2000.
- 167 H. Borchert, S. Haubold, M. Haase, H. Weller, C. McGinley, M. Riedler und T. Möller; *Nano Lett.* **2**, 151 (2002).
- 168 M. Sturzenegger und N. S. Lewis; *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3045 (1996).
- 169 M. Sturzenegger, N. Prokopuk, C. N. Kenyon, W. J. Royea und N. S. Lewis; *J. Phys. Chem. B* **103**, 10838 (1999).
- 170 H. Borchert, D. V. Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, H. Weller, S. Adam, C. McGinley, M. Riedler und T. Möller; Proceedings of the 14th InP and Related Materials Conference, IEEE Catalog 02CH37307, 601 (2002).
- 171 S. Adam, C. McGinley, T. Möller, D. V. Talapin, H. Borchert, M. Haase und H. Weller; *Eur. Phys. J. D*, zur Veröffentlichung angenommen.
- 172 S. Adam, D. V. Talapin, H. Borchert, A. Lobo, T. Möller und H. Weller; unveröffentlichte Ergebnisse.
- 173 T. K. Paul und D. N. Bose; *J. Appl. Phys.* **70**, 7387 (1991).
- 174 A. Mews; Dissertation *Präparation und Charakterisierung schalenförmiger CdS/HgS-Nanostrukturen*, Technische Universität Berlin, 1994.
- 175 K. Chang und J.-B. Xia; *Phys. Rev. B* **57**, 9780 (1998).
- 176 D. Dorfs; Diplomarbeit *Darstellung und Charakterisierung mehrschichtiger Nanoheterostrukturen*, Universität Hamburg, 2003.
- 177 H. Borchert, D. Dorfs, C. McGinley, S. Adam, T. Möller, H. Weller und A. Eychmüller; *J. Phys. Chem. B*, im Druck.
- 178 G. Moretti, A. Anichini, G. Fierro, M. LoJacono und P. Porta; *Surf. Interface Anal.* **16**, 352 (1990).
- 179 M. Marychurch und G. C. Morris; *Surf. Sci.* **154**, L251 (1985).
- 180 A. Mews, A. V. Kadavanich, U. Banin und A. P. Alivisatos; *Phys. Rev. B* **53**, 13242 (1996).

- 181 E. Lifshitz, H. Porteanu, A. Glozman, H. Weller, M. Pflughoefft und A. Eychmüller; *J. Phys. Chem. B* **103**, 6870 (1999).
- 182 M. Haase; Habilitationsschrift *Synthese und Eigenschaften nanokristalliner dotierter Festkörperpartikel*, Universität Hamburg, 2001.
- 183 U. zum Felde; Dissertation *Der elektrochrome Effekt von nanoporösen antimon-dotierten Zinndioxyelektroden*, Universität Hamburg, 1999.
- 184 J. Rockenberger, U. zum Felde, M. Tischer, L. Tröger, M. Haase und H. Weller; *J. Chem. Phys.* **112**, 4296 (2000).
- 185 T. Nütz, U. zum Felde und M. Haase; *J. Chem. Phys.* **110**, 12142 (1999).
- 186 M. Pflughoefft, Dissertation *Elektrochemische Untersuchungen dotierter Zinndioxy-Nanopartikel*, Universität Hamburg, 2001.
- 187 A. Goossens; *J. Electrochem. Soc.* **143**, L131 (1996).
- 188 C. McGinley, H. Borchert, M. Pflughoefft, S. Al Moussalami, A. R. B. de Castro, M. Haase, H. Weller und T. Möller; *Phys. Rev. B* **64**, 245312 (2001).
- 189 C. McGinley, S. Al Moussalami, M. Riedler, M. Pflughoefft, H. Borchert, M. Haase, A. R. B. de Castro, H. Weller und T. Möller; *Eur. Phys. J. D* **16**, 225 (2001).
- 190 H. Borchert, D. V. Talapin, N. Gaponik, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, T. Möller und H. Weller; *J. Phys. Chem. B*, zur Veröffentlichung angenommen.
- 191 A. J. Ricco, H. S. White und M. S. Wrighton; *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 910 (1984).
- 192 P. John, F. M. Leibsle, T. Miller, T. C. Hsieh und T.-C. Chiang; *Superlattices Microstruct.* **3**, 347 (1987).
- 193 K. C. Prince, G. Paolucci, V. Chab, M. Surman und A. M. Bradshaw; *Surf. Sci.* **206**, L871 (1988).
- 194 P. John, T. Miller, T. C. Hsieh, A. P. Shapiro, A. L. Wachs und T.-C. Chiang; *Phys. Rev. B* **34**, 6704 (1986).
- 195 R. Sporcken, S. Sivananthan, J. Reno und J. P. Faurie; *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 1204 (1988).
- 196 P. Lu und D. J. Smith; *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2177 (1987).
- 197 M. K. Bahl, R. L. Watson und K. J. Irgolic; *J. Chem. Phys.* **66**, 5526 (1977).
- 198 H. Zhang und B. Yang; *Thin Solid Films* **418**, 169 (2002).
- 199 K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson und A. Ulman; *Langmuir* **17**, 8 (2001).
- 200 M. Brunnbauer, T. Eickhoff, W. Drube und A. Terfort; *HASYLAB Jahresbericht I*, 237 (2000).
- 201 A. J. Nelson und D. Levi; *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1119 (1997).
- 202 C. K. Kang, S. U. Yuldashev, J. H. Leem, Y. S. Ryu, J. K. Hyun, H. S. Jung, H. I. Lee, Y. D. Woo und T. W. Kim; *J. Appl. Phys.* **88**, 2013 (2000).
- 203 J. Rockenberger, L. Tröger, A. L. Rogach, M. Tischer, M. Grundmann, A. Eychmüller und H. Weller; *J. Chem. Phys.* **108**, 7807 (1998).
- 204 D. V. Talapin, S. Haubold und H. Weller; unveröffentlichte Ergebnisse.



- 205 M. B. Veron, M. Sauvage-Simkin, V. H. Etgens, S. Tatarenko, H. A. Van Der Vegt und S. Ferrer; *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3957 (1995).
- 206 C. Heske, U. Winkler, H. Neureiter, M. Sokolowski, R. Fink, E. Umbach, Ch. Jung und P. R. Bressler; *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1022 (1997).
- 207 L. Seehofer, G. Falkenberg, R. L. Johnson, V. H. Etgens, S. Tatarenko, D. Brun und B. Daudin; *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1680 (1995).
- 208 K. Riwozki; Dissertation *Synthese und optische Untersuchung seltenerd-dotierter, lumineszierender Nanokristallite*, Universität Hamburg, 2001.
- 209 K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, T. Möller und M. Haase; *Angew. Chem. Int. Ed.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 210 O. Harnack, C. Pacholski, H. Weller, A. Yasuda und J. M. Wessels; *Nano Lett.*, im Druck.
- 211 Landolt-Börnstein, New series III/41B.
- 212 J. Albertsson, S. C. Abrahams und A. Kvik; *Acta Crystallogr. B* **45**, 34 (1989). (ICSD-Nummer: 65120).
- 213 J. Rockenberger; Dissertation *Struktur und Dynamik von Halbleiter-Nanokristallen*, Universität Hamburg, 1998.



## 12. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer *Herrn Prof. Dr. Horst Weller* für die Ermöglichung, meine Doktorarbeit auf einem aktuellen und fächerübergreifenden Forschungsgebiet anzufertigen. Hilfreiche Unterstützung bei der Planung und Interpretation der Experimente, die Übertragung unterstützender Lehrtätigkeiten sowie die Möglichkeit zur Teilnahme an internationalen wissenschaftlichen Konferenzen haben zu einer erfolgreichen und angenehmen Promotionszeit geführt.

Ebenso möchte ich *Herrn PD Dr. Thomas Möller* vom HASYLAB am DESY für die gute und angenehme Zusammenarbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereiches danken. Insbesondere die umfassenden Diskussionen zur Interpretation der XPS-Untersuchungen haben eine erfolgreiche Arbeit gewährleistet.

Ich danke *Herrn PD Dr. Alexander Eychmüller* für wissenschaftlichen Rat, wann immer dieser von Nöten war, sowie auch für die Übertragung von unterstützenden Lehrtätigkeiten. Insbesondere die Ermöglichung erste Erfahrungen auch im Vorlesungswesen zu erlangen möchte ich hier dankend hervorheben.

*Herrn PD Dr. Markus Haase* danke ich für sein konstruktives Interesse an meinen Arbeiten - sowohl im Bereich der Photoelektronen-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie als auch bezüglich der Hochdruck-Experimente.

Ebenso möchte ich *Herrn Dr. Andrey Rogach* für seine Unterstützung bei der Planung und Interpretation von Experimenten danken.

*Herrn Prof. Dr. Dieter Rehder* danke ich für die Aufnahme als Kollegiat in das Graduiertenkolleg „Design and Characterisation of Functional Materials“, was in bedeutendem Maße zur Bereicherung meiner Promotionszeit beigetragen hat.

Besonderer Dank für seinen Einsatz bei der Bereitstellung von Proben für die XPS-Messungen und bei den umfangreichen Diskussionen zu den Meßergebnissen gebührt *Herrn Dr. Dmitri V. Talapin*.

Für die gute Zusammenarbeit am HASYLAB und insbesondere für die Bereitschaft, sich selbst nach Wechsel der Arbeitsstelle noch in umfangreichem Maße als Ansprechpartner zur Verfügung zu stellen, möchte ich auch *Herrn Dr. Colm McGinley* meinen besonderen Dank aussprechen.

Ebenso möchte ich *Herrn Dipl.-Phys. Sorin Adam, Herrn Dr. Manfred Riedler, Herrn Dr. Arun Lobo, Herrn Dr. Samir Al Moussalami* und *Herrn Prof. Rubens de Castro* für die erfolgreiche Zusammenarbeit am HASYLAB danken.

Für die Bereitstellung von Proben und die Diskussionen zu den Ergebnissen sei auch *Herrn Dr. Nikolai Gaponik, Herrn Dr. Karsten Kömpe, Herrn Dr. Malte Pflughoefft, Herrn Dipl.-Chem. Tanjew Nütz* und *Herrn Dipl.-Chem. Dirk Dorfs* herzlich gedankt.

*Herrn Dr. Stefan Haubold* und *Frau Dr. Claudia Pacholski* danke ich ferner für Einführungen in die Synthese von Nanokristallen.

Spezieller Dank gebührt weiter *Frau Dr. Elena Shevchenko*, nicht nur für ihre wissenschaftliche Unterstützung, sondern darüber hinausgehend auch für ihren hervorragenden Russischunterricht. Спасибо большое!

*Frau Dipl.-Chem. Sandra Hirzberger* sowie den beiden Chemiestudenten *Herrn Jan Niehaus* und *Frau Kirsten Ahrenstorf* möchte ich meinen Dank aussprechen für die gemeinsame Durchführung erster Versuche mit der Diamant-Stempelzelle.

Für die Anfertigung der so wichtigen TEM-Aufnahmen möchte ich *Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski* und *Frau Sylvia Bartholdi-Nawrath* herzlich danken.

Bei allen weiteren Mitgliedern des Arbeitskreises sowie vielen anderen Personen aus dem universitären Umfeld möchte ich mich entschuldigen, diese hier nicht namentlich aufzuführen. Ich bedanke mich für ein angenehmes Arbeitsklima sowie für Hilfsbereitschaft bei Fragen aller Art.

Die facherübergreifende Arbeit bei der Anfertigung meiner Dissertation auf dem interdisziplinären Gebiet der Nanowissenschaften hat mir viel Erfahrung beschert und Freude bereitet. Allen Personen, die zu einer erfolgreichen und angenehmen Promotionszeit beigetragen haben, sei noch einmal ganz herzlich gedankt.

### 13. Publikationsliste

#### Hauptautor

- 1 H. Borchert, S. Haubold, M. Haase, H. Weller, C. McGinley, M. Riedler und T. Möller; *Investigation of ZnS Passivated InP Nanocrystals by XPS*, *Nano Lett.* **2**, 151 (2002).
- 2 H. Borchert, D. V. Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, H. Weller, S. Adam, C. McGinley, M. Riedler und T. Möller; *Photoemission Study of Highly Luminescent InP Nanocrystals*, Proceedings of the 14th InP and Related Materials Conference, IEEE Catalog O2CH37307, 601 (2002).
- 3 H. Borchert, D. Dorfs, C. McGinley, S. Adam, T. Möller, H. Weller und A. Eychmüller; *Photoemission Study of Onion Like Quantum Dot Quantum Well and Double Quantum Well Nanocrystals of CdS and HgS*, *J. Phys. Chem. B*, im Druck
- 4 H. Borchert, D. V. Talapin, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, A. R. B. de Castro, T. Möller und H. Weller; *High resolution photoemission study of CdSe and CdSe/ZnS core-shell nanocrystals*, *J. Chem. Phys.* **119**, 1800 (2003).
- 5 H. Borchert, D. V. Talapin, N. Gaponik, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, T. Möller und H. Weller; *Relations between the Photoluminescence Efficiency of CdTe Nanocrystals and their Surface Properties revealed by Synchrotron XPS*, *J. Phys. Chem. B*, zur Veröffentlichung angenommen.

#### Ko-Autor

- 6 C. McGinley, S. Al Moussalami, M. Riedler, M. Pflughoefft, H. Borchert, M. Haase, A. R. B. de Castro, H. Weller und T. Möller; *Pure and Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles studied by photoelectron spectroscopy*, *Eur. Phys. J. D* **16**, 225 (2001).
- 7 C. McGinley, H. Borchert, M. Pflughoefft, S. Al Moussalami, A. R. B. de Castro, M. Haase, H. Weller und T. Möller; *Dopant atom distribution and spatial confinement of conduction electrons in Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles*, *Phys. Rev. B* **64**, 245312 (2001).
- 8 D. V. Talapin, A. L. Rogach, H. Borchert, S. Haubold, M. Haase und H. Weller; *Colloidal Synthesis of Monodisperse Luminescent InP Nanocrystals*, Proceedings of the 14th InP and Related Materials Conference, IEEE Catalog O2CH37307, 593 (2002).
- 9 C. McGinley, M. Riedler, T. Möller, H. Borchert, S. Haubold, M. Haase und H. Weller; *Evidence for surface reconstruction on InAs nanocrystals*, *Phys. Rev. B* **65**, 245308 (2002).
- 10 D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase und H. Weller; *Etching of Colloidal InP Nanocrystals with Fluorides: Photochemical Nature of the Process Resulting in High Photoluminescence Efficiency*, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12659 (2002).
- 11 C. McGinley, S. Adam, T. Möller, H. Borchert, D. V. Talapin, M. Haase, H. Weller und A. R. B. de Castro; *A core-level photoemission study of the InAs/CdSe nanocrystalline system*, *Phys. Rev. B*, zur Veröffentlichung eingereicht.

- 12 S. Adam, C. McGinley, T. Möller, D. V. Talapin, H. Borchert, M. Haase und H. Weller; *Photoemission study of size selected InP nanocrystals: the relationship between luminescence yield and surface structure*, *Eur. Phys. J. D*, zur Veröffentlichung angenommen.
- 13 K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, T. Möller und M. Haase; *Green Emitting CePO<sub>4</sub>:Tb/LaPO<sub>4</sub> Core/shell Nanoparticles with 70% Photoluminescence Quantum Yield*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, zur Veröffentlichung angenommen.

## 14. Sicherheitshinweise

### 14.1. Stoffliste

Verbindung	Gefahrstoffsymbole	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Ethanol	F	11	7-16
Methanol	F, T+	11-23/25	7-10-24-45
Toluol	Xn, F	11-20	16-25-29-33
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Ethandiol	Xn	22	-
n-Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
TOP	Xi	36/37/38	26-36
TOPO	C, Xi	34-50/53	26-36/37/39-45-60-61
HDA	C	34	26-36/37/39-45
Cd	T	49	53-22-36/37-45
Se	T+, F	23/25-23	20/21-28-45
Te	T+, F	10-25	22-28-36/37/39-45
As	T+	23/25	20/21-28.1-45
Cd(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	T+, F, C	17-20/21/22	7/8-16-23-45-36/37/39
InCl <sub>3</sub>	C, Xi	36/37/38	22-26-36/37/39
P(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	T	17-36/37-38	16-26-27-28-36/37/39
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	F, C	11-14-34	16-26-29
HF	T+, C	26/27/28-35	7/9-26-36/37-45
Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	F, C, Xn	34-20/21/22-14	16-3/7-45-36/37/39
H <sub>2</sub> S	T+, F+, N	12-26-50	9-16-28.1-36/37-45-61
Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	T, O	20/21/22-9-49	17-22-45-53
SbCl <sub>3</sub>		34-51/53	26-45-61
SbCl <sub>5</sub>		34-51/53	26-45-61
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		40	22-36/37
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-	-
TGA	T	23/24/25-34	25-27-28-45
ZnO	N	50/53	60-61
Zinkacetat-Dihydrat	Xn	22	24/25
KOH-Plättchen	C	22-35	26-36/37/39-45

## 14.2. Gefahrstoffsymbole, R- und S-Sätze

### Gefahrstoffsymbole :

E	explosionsgefährlich
O	brandfördernd
F+	hochentzündlich
F	leichtentzündlich
T+	sehr giftig
T	giftig
Xn	gesundheitsschädlich
C	ätzend
Xi	reizend
N	umweltgefährlich

### R-Sätze :

R1:	In trockenem Zustand explosionsfähig.
R2:	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsfähig.
R3:	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsfähig.
R4:	Bildet hochempfindliche explosionsfähige Metallverbindungen.
R5:	Beim Erwärmen explosionsfähig.
R6:	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
R7:	Kann Brand verursachen.
R8:	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R9:	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
R10:	Entzündlich
R11:	Leichtentzündlich
R12:	Hochentzündlich
R14:	Reagiert heftig mit Wasser.
R15:	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R15.1:	Reagiert mit Säure unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R16:	Explosionsfähig in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R17:	Selbstentzündlich an der Luft.
R18:	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
R19:	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R20:	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R21:	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R22:	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R23:	Giftig beim Einatmen.
R24:	Giftig bei Berührung mit der Haut.
R25:	Giftig beim Verschlucken.
R26:	Sehr giftig beim Einatmen.
R27:	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
R28:	Sehr giftig beim Verschlucken.
R29:	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
R30:	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
R31:	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
R31.1:	Entwickelt bei Berührung mit Alkalien giftige Gase.
R32:	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R33:	Gefahr kumulativer Wirkungen.
R34:	Verursacht Verätzungen.
R35:	Verursacht schwere Verätzungen.
R36:	Reizt die Augen.
R37:	Reizt die Atmungsorgane.
R38:	Reizt die Haut.
R39:	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R40:	Irreversibler Schaden möglich.
R41:	Gefahr ernster Augenschäden.
R42:	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R43:	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R44:	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.
R45:	Kann Krebs erzeugen.
R46:	Kann vererbare Schäden verursachen.
R48:	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R49:	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
R50:	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R51:	Giftig für Wasserorganismen.
R52:	Schädlich für Wasserorganismen.
R53:	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
R54:	Giftig für Pflanzen.
R55:	Giftig für Tiere.
R56:	Giftig für Bodenorganismen.
R57:	Giftig für Bienen.
R58:	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R59:	Gefahr für die Ozonschicht.



- R60: Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.  
 R61: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.  
 R62: Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.  
 R63: Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.  
 R64: Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.  
 R65: Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.  
 R66: Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.  
 R67: Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

**Kombinationen der R-Sätze :**

- R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.  
 R15/29: Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.  
 R20/21: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
 R21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
 R20/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.  
 R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.  
 R21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
 R23/24: Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
 R24/25: Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
 R23/25: Giftig beim Einatmen und Verschlucken.  
 R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.  
 R24/25: Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
 R26/27: Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
 R27/28: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
 R26/28: Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.  
 R26/27/28: Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.  
 R36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.  
 R37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut.  
 R36/38: Reizt die Augen und die Haut.  
 R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.  
 R39/23: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.  
 R39/24: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.  
 R39/25: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.  
 R39/23/24: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
 R39/23/25: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.  
 R39/24/25: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R39/23/24/25: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R39/26: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen  
 R39/27: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.  
 R39/28: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken  
 R39/26/27: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
 R39/26/28: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.  
 R39/27/28: Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R39/26/27/28: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R40/20: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.  
 R40/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.  
 R40/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.  
 R40/20/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
 R40/20/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.  
 R40/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R40/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R42/43: Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.  
 R48/20: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.  
 R48/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.  
 R48/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.  
 R48/20/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.  
 R48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.  
 R48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.  
 R48/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.  
 R48/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.  
 R48/23/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.  
 R48/23/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.  
 R48/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R48/23/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
 R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.  
 R52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

**S-Sätze :**

- S1: Unter Verschluss aufbewahren.  
S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.  
S3: Kühl aufbewahren.  
S4: Von Wohnplätzen fernhalten.  
S5: Unter ... aufbewahren (geeignete Schutzflüssigkeit ist anzugeben).  
S5.1: Unter Wasser aufbewahren.  
S5.2: Unter Petroleum aufbewahren.  
S5.3: Unter Paraffinöl aufbewahren.  
S6: Unter ... aufbewahren (inertes Gas ist anzugeben).  
S6.1: Unter Stickstoff aufbewahren.  
S6.2: Unter Argon aufbewahren.  
S6.3: Unter Kohlendioxid aufbewahren.  
S7: Behälter dicht geschlossen halten.  
S8: Behälter trocken halten.  
S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.  
S12: Behälter nicht gasdicht verschließen.  
S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.  
S14: Von ... fernhalten. (Inkompatible Substanzen sind anzugeben.)  
S14.1: Von Reduktionsmittel, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten.  
S14.2: Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.  
S14.3: Von Eisen fernhalten.  
S14.4: Von Wasser und Laugen fernhalten.  
S14.5: Von Säuren fernhalten.  
S14.6: Von Laugen fernhalten.  
S14.7: Von Metallen fernhalten.  
S14.8: Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten.  
S14.9: Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.  
S14.10: Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.  
S14.11: Von brennbaren Stoffen fernhalten. (Entspricht S17!)  
S15: Vor Hitze schützen.  
S16: Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.  
S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten.  
S18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.  
S20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken.  
S21: Bei der Arbeit nicht rauchen.  
S22: Staub nicht einatmen.  
S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Geeignete Bezeichnung(en) sind anzugeben).  
S23.1: Gas nicht einatmen.  
S23.2: Dampf nicht einatmen.  
S23.3: Aerosol nicht einatmen.  
S23.4: Rauch nicht einatmen.  
S23.5: Dampf/Aerosol nicht einatmen.  
S24: Berührung mit der Haut vermeiden.  
S25: Berührung mit den Augen vermeiden.  
S26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.  
S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.  
S28: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (Mittel sind anzugeben).  
S28.1: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.  
S28.2: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.  
S28.3: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400.  
S28.4: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.  
S28.5: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.  
S28.6: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.  
S28.7: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.  
S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.  
S30: Niemals Wasser hinzufügen.  
S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.  
S35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.  
S35.1: Abfälle und Behälter müssen durch Behandeln mit 2 %iger Natronlauge beseitigt werden.  
S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.  
S37: Geeignete Schutzhandschuhe tragen.  
S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.  
S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.  
S40: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen. (Material ist Hersteller anzugeben).  
S40.1: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.  
S41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen.  
S42: Bei Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen. (Geeignete Bezeichnung(en) sind anzugeben.)  
S43: Zum Löschen ... (Löschmittel ist anzugeben) verwenden. (Wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: "Kein Wasser verwenden".)  
S43.1: Zum Löschen Wasser verwenden.  
S43.2: Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.  
S43.3: Zum Löschen Pulverlöschmittel verwenden. Kein Wasser verwenden.

- S43.4: Zum Löschen Kohlendioxid verwenden. Kein Wasser verwenden.  
 S43.6: Zum Löschen Sand verwenden. Kein Wasser verwenden.  
 S43.7: Zum Löschen Metallbrandpulver verwenden. Kein Wasser verwenden.  
 S43.8: Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel verwenden. Kein Wasser verwenden.  
 S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen. (Wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen.)  
 S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.  
 S47: Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (Temperatur ist anzugeben).  
 S48: Feucht halten mit ... (Geeignetes Mittel ist anzugeben.)  
 S48.1: Feucht halten mit Wasser.  
 S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.  
 S50: Nicht mischen mit ... (Inkompatible Substanz ist anzugeben.)  
 S50.1: Nicht mischen mit Säuren.  
 S50.2: Nicht mischen mit Laugen.  
 S50.3: Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen.  
 S51: Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.  
 S52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.  
 S53: Exposition vermeiden! Vor Gebrauch besondere Anweisung einholen.  
 S56: Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.  
 S57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.  
 S59: Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller / Lieferanten erfragen.  
 S60: Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.  
 S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisung einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.  
 S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.  
 S63: Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen.  
 S64: Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen. (Nur wenn Verunfallter bei Bewußtsein ist.)

#### **Kombinationen der S-Sätze :**

- S1/2: Unter Verschuß und für Kinder unzugänglich aufbewahren.  
 S3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.  
 S3/7/9 (veraltet): Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.  
 S3/9 (veraltet): Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.  
 S3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren. (Die Stoffe, deren Kontakt vermieden werden muß, sind anzugeben.)  
 S3/9/14/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren. (Die Stoffe, deren Kontakt vermieden werden muß, sind anzugeben.)  
 S3/9/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.  
 S3/14: An einem kühlen Ort, entfernt von ... aufbewahren. (Stoff mit dem der Kontakt vermieden werden muß, ist anzugeben.)  
 S7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten.  
 S7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.  
 S7/47: Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren.  
 S20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen  
 S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.  
 S29/56: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen, diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.  
 S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.  
 S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.  
 S36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen.  
 S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen.  
 S47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren. (Temperatur ist anzugeben.)



## 15. Simulationsprogramme

Zur quantitativen Auswertung der XPS-Ergebnisse sind Simulationsprogramme mit Turbo Pascal erstellt worden. Exemplarisch sei hier der Quelltext eines für die CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanokristalle geschriebenen Programms abgedruckt.

```
program Schalenmodell;
```

```
{ Das Programm simuliert mit einer Ligandenhülle umgebene Kern-Schale-Nanokristalle }
{ im Kugelschalenmodell und bestimmt mittlere Schichtdicken. }
{ Die mittlere freie Weglänge wird nach der TPP-2M Formel berechnet. }
```

```
uses
```

```
winCRT;
```

```
const
```

```
r1min      = 21.21;  { Parameter-Grenzen für die Schichtdicken }
r1max      = 21.21;  { Kern }
r2min      = 6.3;    { Schale }
r2max      = 6.5;
r3min      = 16.0;   { Ligandenhülle }
r3max      = 16.5;
Bmin       = 0.5;    { Bedeckungsgrad der Oberfläche }
Bmax       = 0.5;
r1step     = 1;      { Schrittweiten für die Variation der Parameter }
r2step     = 0.1;
r3step     = 0.1;
Bstep      = 0.2;
BECore     = 411.74; { Bindungsenergie [eV] des im Kern betrachteten core-levels }
BEShell    = 1021.8; { Bindungsenergie [eV] des in der Schale betrachteten core-levels }
roCore     = 5.66;   { Dichte des Kern-Materials in g/cm3 }
roShell    = 4.09;   { Dichte des Schalen-Materials }
atDrat     = 0.70266; { Verhältnis der Anzahl der Atome pro Volumen core/shell }
roLig      = 1.0;    { Dichte der Ligandenhülle }
MCore      = 191.37; { Molmasse einer Formeleinheit im Kern }
MShell     = 97.46;  { Molmasse einer Formeleinheit in der Schale }
MLig       = 347.27; { Molmasse einer Formeleinheit in der Ligandenhülle }
NvCore     = 18;     { Zahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit }
NvShell    = 18;
NvLig      = 143;
EgCore     = 1.74;   { Bandlücke in eV, Kern }
EgShell    = 3.67;   { Bandlücke in eV, Schale }
EgLig      = 6;      { HOMO-LUMO gap in eV, Ligandenhülle }
DPcore     = 10;     { Zahl der Datenpunkte }
DPshell    = 7;
weight     = false;  { Gewichtung }
eqwcsch   = false;  { Gewichtung beider Kurven mit der Zahl der Meßpunkte }
Penn       = false;  { Penn-Algorithmus statt TPP-2M für IMFP in der ZnS-Schicht }
```

```
var
```

```
r1,          { Radius des Kerns }
r2,r3,       { Schichtdicken Schale, Ligandenhülle }
ro,          { Dichte der Ligandenhülle }
B,           { Bedeckungsgrad }
r1fit,       { Fitergebnisse }
r2fit,
r3fit,
rofit,
Bfit,
abwcore,
abwshell,
abwg,        { Summe der Fehlerquadrate }
ccore,cshell : extended; { Proportionalitätskonstanten }
coredata : array[1..3,1..DPcore] of extended; { Meßkurve core }
shelldata : array[1..3,1..DPshell] of extended; { Meßkurve shell }
core : array[1..DPcore] of extended; { Fitkurve core }
shell : array[1..DPshell] of extended; { Fitkurve shell }
fcor : array[1..DPcore] of boolean; { true: Datenpunkt berücksichtigen }
fshe : array[1..DPshell] of boolean; { false: fragwürdigen Datenpunkt weglassen }
i : integer;
f,g : text;
```

```

procedure initdata;

var
  i : integer;

begin
  fcor[1]:=true;
  fcor[2]:=true;
  fcor[3]:=true;
  fcor[4]:=true;
  fcor[5]:=true;
  fcor[6]:=true;
  fcor[7]:=true;
  fcor[8]:=true;
  fcor[9]:=true;
  fcor[10]:=true;
  fshe[1]:=true;
  fshe[2]:=true;
  fshe[3]:=true;
  fshe[4]:=true;
  fshe[5]:=true;
  fshe[6]:=true;
  fshe[7]:=true;
  coredata[1,1]:=115.1;           { kinetische Energien, Kern }
  coredata[1,2]:=215.5;
  coredata[1,3]:=338.6;
  coredata[1,4]:=432.9;
  coredata[1,5]:=573.6;
  coredata[1,6]:=732.1;
  coredata[1,7]:=778.7;
  coredata[1,8]:=871.6;
  coredata[1,9]:=945.5;
  coredata[1,10]:=1037.9;
  coredata[2,1]:=4063164.0;     { normierte Intensitäten, Kern }
  coredata[2,2]:=22251675.0;
  coredata[2,3]:=62447059.0;
  coredata[2,4]:=101874780.0;
  coredata[2,5]:=182323221.0;
  coredata[2,6]:=261611974.0;
  coredata[2,7]:=295334870.0;
  coredata[2,8]:=360483129.0;
  coredata[2,9]:=400812680.0;
  coredata[2,10]:=416463072.0;
  coredata[3,1]:=4.011e-12;     { Wichtungskoeffizienten, Kern, 1/sigma² }
  coredata[3,2]:=8.936e-14;
  coredata[3,3]:=1.583e-14;
  coredata[3,4]:=6.381e-15;
  coredata[3,5]:=1.992e-15;
  coredata[3,6]:=1.935e-15;
  coredata[3,7]:=1.517e-15;
  coredata[3,8]:=5.700e-16;
  coredata[3,9]:=4.611e-16;
  coredata[3,10]:=4.271e-16;
  shelledata[1,1]:=121.6;      { kinetische Energien, Schale }
  shelledata[1,2]:=168.3;
  shelledata[1,3]:=205.1;
  shelledata[1,4]:=261.1;
  shelledata[1,5]:=307.2;
  shelledata[1,6]:=334.9;
  shelledata[1,7]:=427.4;
  shelledata[2,1]:=77794128.0;  { normierte Intensitäten, Schale }
  shelledata[2,2]:=123967628.0;
  shelledata[2,3]:=153811762.0;
  shelledata[2,4]:=215137171.0;
  shelledata[2,5]:=251130074.0;
  shelledata[2,6]:=285994476.0;
  shelledata[2,7]:=398592353.0;
  shelledata[3,1]:=1.442e-14;   { Wichtungskoeffizienten, Schale, 1/sigma² }
  shelledata[3,2]:=4.225e-15;
  shelledata[3,3]:=2.745e-15;
  shelledata[3,4]:=1.431e-15;
  shelledata[3,5]:=1.175e-15;
  shelledata[3,6]:=9.056e-16;
  shelledata[3,7]:=4.662e-16;
  for i:=1 to DPcore do
    core[i]:=0;
  for i:=1 to DPshell do

```

```

shell[i]:=0;
if not weight          { keine Gewichtung }
then begin
  for i:=1 to DPcore do coredata[3,i]:=1;
  for i:=1 to DPshell do shelldata[3,i]:=1;
end;
if eqwch              { Gewichtung beider Kurven mit der Zahl der Meßpunkte }
then begin
  for i:=1 to DPcore do coredata[3,i]:=coredata[3,i]/DPcore;
  for i:=1 to DPshell do shelldata[3,i]:=shelldata[3,i]/DPshell;
end;
clrscr;
assign(f,'FitCorSh.dat');      { Ausgabe der Fitkurven }
assign(g,'FitProt.dat');      { Protokolldatei }
abwcore:=1E38;
abwshell:=1E38;
abwg:=1E38;
end;

function TPP2M(ro,M:extended;Nv:integer;Eg,Ekin:extended):extended;
{ berechnet die mittlere freie Weglänge nach der TPP-2M Formel }
{ ro: Dichte in g/cm³, M: Molmasse, Nv: Zahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit, }
{ Eg: Bandlücke in eV, Ekin: kinetische Energie der Elektronen }

var
  betaM,
  gamma,
  C,D,U,
  Ep   : extended;

begin
  Ep:=28.8*sqrt(Nv*ro/M);
  betaM:=0.069*exp(0.1*ln(ro));
  betaM:=betaM+0.944/sqrt(sqrt(Ep)+sqrt(Eg));
  betaM:=betaM-0.1;
  gamma:=0.191/sqrt(ro);
  C:=1.97-0.91*Nv*ro/M;
  D:=53.4-20.8*Nv*ro/M;
  TPP2M:=Ekin/(sqrt(Ep)*((betaM*ln(gamma*Ekin))-(C/Ekin)+(D/sqrt(Ekin))));
end;

function PennZnS(Ekin:extended):extended;
{ mittlere freie Weglänge für ZnS nach Penn, kubischer Fit }

var
  IMFP : extended;

begin
  IMFP:=0;
  IMFP:=Ekin*Ekin*Ekin*5.4912e-10;
  IMFP:=IMFP-Ekin*Ekin*3.245e-6;
  IMFP:=IMFP+0.024411*Ekin+4.2669;
  PennZnS:=IMFP;
end;

function integral(rmin,rmax,r1,r2,r3,lambdaCd,lambdaZn,lambdaTOP:extended;pr,pt:integer) : extended;
{ berechnet den Intensitätsbeitrag von Photoelektronen aus der Schicht zwischen rmin und rmax }

var
  i,j   : integer;
  r,theta,
  dr,dtheta,
  Rg,dV,
  dCd,dZn,
  dTOP,
  summe,x : extended;

begin
  Rg:=r1+r2+r3;
  dr:=(rmax-rmin)/pr;
  dtheta:=PI/pt;
  summe:=0;
  for i:=1 to pr do
    begin

```

```

r:=rmin+(i-0.5)*dr;
for j:=1 to pt do
begin
theta:=(j-0.5)*dtheta;
dV:=2*PI*r*r*sin(theta)*dr*dtheta;
dTOP:=sqrt(sqr(Rg)-sqr(r*sin(theta)))-r*cos(theta);
dZn:=sqrt(sqr(r1+r2)-sqr(r*sin(theta)))-r*cos(theta);
dTOP:=dTOP-dZn;
if (r<=r1)
then begin
dCd:=sqrt(sqr(r1)-sqr(r*sin(theta)))-r*cos(theta);
dZn:=dZn-dCd;
end
else begin
x:=r*sin(theta);
if ((x>=r1) or (theta<=(PI/2)))
then begin
dCd:=0;
end
else begin
dCd:=2*sqrt(sqr(r1)-sqr(x));
dZn:=dZn-dCd;
end;
end;
summe:=summe+dV*exp(-dCd/lambdaCd)*exp(-dZn/lambdaZn)*exp(-dTOP/lambdaTOP);
end;
integral:=summe;
end;

function kmz(wert:extended):string;

{ konvertiert den Dezimalpunkt in ein Komma zur Ausgabe }

var
st : string;

begin
str(wert,st);
st[3]:='.';
kmz:=st;
end;

procedure fitEkindata;

{ Fit-Routine }

var
i : integer;
c1,c2,abw,
cz1,abwz,
lam1,
lam2,
lam3 : extended;

begin
rewrite(g);
r1fit:=r1min;
r3fit:=r2min+r3min;
Bfit:=Bmin;
B:=Bmin-Bstep;
repeat
B:=B+Bstep;
r1:=r1min-r1step;
repeat
r1:=r1+r1step;
r2:=r2min-r2step;
repeat
r2:=r2+r2step;
r3:=r3min-r3step;
repeat
r3:=r3+r3step;
ro:=MLig*103*4*PI*B2*sqr(r1+r2);
ro:=ro/(6.022*4*PI*(3*sqr(r1+r2)*r3+3*(r1+r2)*sqr(r3)+r3*r3*r3)*sqr(3.814)*sqrt(3));
for i:=1 to DPcore do
begin
lam1:=TPP2M(roCore,MCore,NvCore,EgCore,coredat[1,i]);

```



```

    if Penn
    then lam2:=PennZnS(coredata[1,i])
    else lam2:=TPP2M(roShell,MShell,NvShell,EgShell,coredata[1,i]);
    lam3:=TPP2M(ro,MLig,NvLig,EgLig,coredata[1,i]);
    core[i]:=integral(0,r1,r1,r2,r3,lam1,lam2,lam3,35,90);
end;
for i:=1 to DPshell do
begin
    lam1:=TPP2M(roCore,MCore,NvCore,EgCore,shelldata[1,i]);
    if Penn
    then lam2:=PennZnS(shelldata[1,i])
    else lam2:=TPP2M(roShell,MShell,NvShell,EgShell,shelldata[1,i]);
    lam3:=TPP2M(ro,MLig,NvLig,EgLig,shelldata[1,i]);
    shell[i]:=integral(r1,r1+r2,r1,r2,r3,lam1,lam2,lam3,35,90);
end;
c1:=0;
for i:=1 to DPcore do
    if fcor[i] then c1:=c1+core[i]*coredata[2,i]*coredata[3,i];
for i:=1 to DPshell do
    if fshe[i] then c1:=c1+shell[i]*shelldata[2,i]*shelldata[3,i]/atDrat;
c2:=0;
for i:=1 to DPcore do
    if fcor[i] then c2:=c2+coredata[3,i]*sqr(core[i]);
for i:=1 to DPshell do
    if fshe[i] then c2:=c2+shelldata[3,i]*sqr(shell[i]/atDrat);
c1:=c1/c2;
for i:=1 to DPcore do
    core[i]:=c1*core[i];
cz1:=c1/atDrat;
for i:=1 to DPshell do
    shell[i]:=cz1*shell[i];
abw:=0;
for i:=1 to DPcore do
    if fcor[i] then abw:=abw+coredata[3,i]*sqr(coredata[2,i]-core[i]);
abwz:=0;
for i:=1 to DPshell do
    if fshe[i] then abwz:=abwz+shelldata[3,i]*sqr(shelldata[2,i]-shell[i]);
writeln(r1:12,' ',r2:12,' ',r3:12,' ',ro:12,' ',abw:12,' ',abwz:12,' ',(abw+abwz):12);
writeln(g,r1:12,' ',r2:12,' ',r3:12,' ',ro:12,' ',abw:12,' ',abwz:12,' ',(abw+abwz):12);
if (abw+abwz)<abwg then
begin
    abwcore:=abw;
    abwshell:=abwz;
    abwg:=abwcore+abwshell;
    r1fit:=r1;
    r2fit:=r2;
    r3fit:=r3;
    rofit:=ro;
    Bfit:=B;
    ccore:=c1;
    cshell:=c1/atDrat;
end;
until r3>=r3max;
until r2>=r2max;
until r1>=r1max;
until B>=Bmax;
close(g);
end;

procedure Ergebnis;

{ Ausgabe der Ergebnisse }

var
    i : integer;
    lam1,
    lam2,
    lam3,Ek,
    Cddi,Znk,
    c1,c2,cz1,
    abw,abwz : extended;

begin
    writeln;
    rewrite(f);
    for i:=0 to 200 do
        begin

```

```

Ek:=100+5*i;
lam1:=TPP2M(roCore,MCore,NvCore,EgCore,Ek);
if Penn
  then lam2:=PennZnS(Ek)
  else lam2:=TPP2M(roShell,MShell,NvShell,EgShell,Ek);
lam3:=TPP2M(rofit,MLig,NvLig,EgLig,Ek);
Cddi:=ccore*integral(0,r1fit,r1fit,r2fit,r3fit,lam1,lam2,lam3,35,90);
Znk:=cshell*integral(r1fit,r1fit+r2fit,r1fit,r2fit,r3fit,lam1,lam2,lam3,35,90);
writeln(Ek:11,' ',Cddi:12,' ',Znk:12,' ',(Cddi/Znk):12);
writeln(f,kmz(Ek),' ',kmz(Cddi),' ',kmz(Znk),' ',kmz(Cddi/Znk));
end;
close(f);
writeln('Radius des Kerns : ',r1fit:12);
writeln('Dicke der Schale : ',r2fit:12);
writeln('Dicke Liganden : ',r3fit:12);
writeln('Dichte Lig : ',rofit:12);
writeln('Faktor Kern : ',ccore:12);
writeln('Faktor Schale : ',cshell:12);
writeln('Faktor atDrat : ',(ccore/cshell):12);
writeln('Fehler Kern : ',abwcore:12);
writeln('Fehler Schale : ',abwshell:12);
writeln('Abweichungen');
for i:=1 to DPcore do
  begin
    lam1:=TPP2M(roCore,MCore,NvCore,EgCore,coredata[1,i]);
    if Penn
      then lam2:=PennZnS(coredata[1,i])
      else lam2:=TPP2M(roShell,MShell,NvShell,EgShell,coredata[1,i]);
    lam3:=TPP2M(rofit,MLig,NvLig,EgLig,coredata[1,i]);
    core[i]:=integral(0,r1fit,r1fit,r2fit,r3fit,lam1,lam2,lam3,35,90);
  end;
for i:=1 to DPshell do
  begin
    lam1:=TPP2M(roCore,MCore,NvCore,EgCore,shelldata[1,i]);
    if Penn
      then lam2:=PennZnS(shelldata[1,i])
      else lam2:=TPP2M(roShell,MShell,NvShell,EgShell,shelldata[1,i]);
    lam3:=TPP2M(rofit,MLig,NvLig,EgLig,shelldata[1,i]);
    shell[i]:=integral(r1fit,r1fit+r2fit,r1fit,r2fit,r3fit,lam1,lam2,lam3,35,90);
  end;
c1:=0;
for i:=1 to DPcore do
  if fcor[i] then c1:=c1+core[i]*coredata[2,i]*coredata[3,i];
for i:=1 to DPshell do
  if fshe[i] then c1:=c1+shell[i]*shelldata[2,i]*shelldata[3,i]/atDrat;
c2:=0;
for i:=1 to DPcore do
  if fcor[i] then c2:=c2+coredata[3,i]*sqr(core[i]);
for i:=1 to DPshell do
  if fshe[i] then c2:=c2+shelldata[3,i]*sqr(shell[i]/atDrat);
c1:=c1/c2;
for i:=1 to DPcore do
  core[i]:=c1*core[i];
cz1:=c1/atDrat;
for i:=1 to DPshell do
  shell[i]:=cz1*shell[i];
abw:=0;
for i:=1 to DPcore do
  begin
    if fcor[i] then abw:=abw+coredata[3,i]*sqr(coredata[2,i]-core[i]);
    writeln(coredata[2,i]:15,' ',core[i]:15,' ',coredata[3,i]*sqr(coredata[2,i]-core[i]):15);
  end;
abwz:=0;
for i:=1 to DPshell do
  begin
    if fshe[i] then abwz:=abwz+shelldata[3,i]*sqr(shelldata[2,i]-shell[i]);
    writeln(shelldata[2,i]:15,' ',shell[i]:15,' ',shelldata[3,i]*sqr(shelldata[2,i]-shell[i]):15);
  end;
writeln('Radius des Kerns : ',r1fit:12);
writeln('Dicke der Schale : ',r2fit:12);
writeln('Dicke Liganden : ',r3fit:12);
writeln('Dichte Lig : ',rofit:12);
writeln('Bedeckung Lig : ',Bfit:12);
append(g);
writeln(g,'Radius des Kerns : ',r1fit:12);
writeln(g,'Dicke der Schale : ',r2fit:12);
writeln(g,'Dicke Liganden : ',r3fit:12);

```

```
writeln(g,'Dichte Lig      : ',rofit:12);
writeln(g,'Bedeckung Lig  : ',Bfit:12);
writeln(g,'Faktor Kern   : ',ccore:12);
writeln(g,'Faktor Schale  : ',cshell:12);
writeln(g,'Faktor atDrat  : ',(ccore/cshell):12);
writeln(g,'Fehler Kern   : ',abwcore:12);
writeln(g,'Fehler Schale  : ',abwshell:12);
abw:=0;
for i:=1 to DPcore do
  begin
    if fcor[i] then abw:=abw+coredata[3,i]*sqr(coredata[2,i]-core[i]);
    writeln(g,coredata[2,i]:15,' ',core[i]:15,' ',coredata[3,i]*sqr(coredata[2,i]-core[i]):15);
  end;
abwz:=0;
for i:=1 to DPshell do
  begin
    if fshe[i] then abwz:=abwz+shelldata[3,i]*sqr(shelldata[2,i]-shell[i]);
    writeln(g,shelldata[2,i]:15,' ',shell[i]:15,' ',shelldata[3,i]*sqr(shelldata[2,i]-shell[i]):15);
  end;
close(g);
end;

begin          { Hauptprogramm }
  initdata;
  fitEkindata;
  Ergebnis;
end.
```



# Holger Borchert

geboren am 2. Dezember 1974 in Hamburg



## AUSBILDUNG

1994	<b>Abitur</b>
1995 - 1997	Physikstudium an der <i>Universität Hamburg</i> , <b>Vordiplom</b>
1997 - 1999	Auslandsaufenthalt an der <i>Université de Paris-Sud XI</i> in Orsay/ Frankreich (einschließlich 6 Wochen Praktikum in Laserphysik am <i>Laboratoire Aimé Cotton</i> ), <b>Maîtrise de Physique</b>
1999 - 2000	Fortsetzung des Studiums an der <i>Universität Hamburg</i> , Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Horst Weller, <b>Diplom in Physik</b>
seitdem	<b>Promotion</b> am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Horst Weller

## VERLAUF DER PROMOTION

Schwerpunkt :	<b>Synchrotron-XPS-Studien von Halbleiter-Nanokristallen</b>
damit verbunden :	Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie, optische Spektroskopie, Hochdruck-Untersuchungen mit einer Diamant-Stempelzelle, sowie Einblicke in die chemische Synthese von Halbleiter-Nanokristallen
Rahmen :	Mitarbeit im Sonderforschungsbereich <b>“Quantenmaterialien”</b> (SFB 508). Kollegiat des Graduiertenkollegs <b>„Design and Characterisation of Functional Materials“</b> (GRK 611).
Konferenzen :	Aktive Teilnahme mit Vorträgen und Posterbeiträgen an nationalen und internationalen wissenschaftlichen Konferenzen
Publikationen :	<b>Veröffentlichungen</b> als Haupt- und Koautor in rezensierten Fachzeitschriften (siehe Publikationsliste)
Lehrtätigkeiten :	Übernahme verschiedener <b>unterstützender Lehrtätigkeiten</b> : theoretische Übungen zur Physikalischen Chemie, Physikpraktikum für Studierende der Pharmazie, Übernahme einzelner Vorlesungsstunden in Physikalischer Chemie

## INTERESSEN / WEITERE AKTIVITÄTEN

1987 - 1991	Teilnahme an der <b>Begabtenförderung Mathematik</b> durch die <i>William-Stern-Gesellschaft</i> der Universität Hamburg, Teilnahme an internationalen Mathematik-Wettbewerben
1992 - 1997	<b>Betreuung von Jugendgruppen</b> in der Martinskirchengemeinde, Hohwachter Weg 2, 22143 Hamburg
1994 - 1995	<b>Zivildienst</b> im Kinderkrankenhaus Wilhelmstift, Liliencronstr. 123, 22149 Hamburg
Fremdsprachen :	<b>Französisch, Englisch, Russisch, (Latein)</b>



## **Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg, den 24. Juni 2003

Holger Borchert