

**Synthese und optische Eigenschaften
von ZnO Nanokristallen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Kirsten Feddern
aus Hamburg

Juni 2002

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

1. Gutachter : Prof. Dr. H. Weller
 2. Gutachter : Prof. Dr. K. Nagorny
- Disputation: 9. Juli 2002

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	EXPERIMENTELLER TEIL	7
2.1	PRÄPARATIONSVORSCHRIFTEN FÜR ZNO NANOTEILCHEN	7
2.1.1	<i>Präparation in Isopropanol</i>	7
2.1.2	<i>Beschichtung und Stabilisierung der Nanoteilchen</i>	7
2.1.3	<i>Behandlung der Teilchen in hochsiedenden Lösungsmitteln</i>	9
2.1.4	<i>Präparation in Triethylenglycol</i>	10
2.1.5	<i>Präparation in Phenylethanol und 2-Ethylhexanol</i>	11
2.1.6	<i>Präparation in Hexa- und Octadecanol</i>	11
2.1.7	<i>Dotierung mit Fremdionen</i>	12
2.2	CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN UND CHEMIKALIEN	14
2.2.1	<i>Pulver-Röntgendiffraktometrie</i>	14
2.2.2	<i>Transmissions-Elektronenmikroskopie</i>	14
2.2.3	<i>UV/Vis/NIR Absorptionsspektroskopie</i>	14
2.2.4	<i>IR Spektroskopie</i>	15
2.2.5	<i>Bestrahlungsapparatur</i>	15
2.2.6	<i>Statische Fluoreszenzspektroskopie</i>	15
2.2.7	<i>Lumineszenz-Lebensdauermessungen am Laser</i>	15
2.2.8	<i>Lumineszenz Lebensdauermessungen mittels Single Photon Counting</i>	15
3	CHARAKTERISIERUNG UND OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON ZNO NANOTEILCHEN	17
3.1	PRÄPARATION IN ISOPROPANOL	17
3.2	BESCHICHTUNG UND STABILISIERUNG DER NANOTEILCHEN	26
3.3	BEHANDLUNG DER TEILCHEN IN HOCHSIEDENDEN LÖSUNGSMITTELN	36
3.4	PRÄPARATION IN TRIETHYLENGLYCOL	39
3.5	PRÄPARATION IN PHENYLETHANOL UND 2-ETHYLHEXANOL	47
3.6	PRÄPARATION IN HEXA- UND OCTADECANOL	51
3.7	DOTIERUNG MIT FREMDIONEN	61
3.8	ZUSAMMENFASSUNG	69
4	EIGENSCHAFTEN VON DOTIERTEM ZNO	71
4.1	IR ABSORPTION	71
4.2	DRUDE-MIE THEORIE	77

4.3	UV-BESTRAHLUNG.....	84
4.4	OXIDATION MIT BENZOCHINON.....	93
4.5	ZUSAMMENFASSUNG	95
5	MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN VON Mn DOTIERTEM ZnO	97
5.1	MESSPRINZIP.....	97
5.2	MESSERGEBNISSE	98
6	FLUORESZENZLEBENSDAUERMESSUNGEN.....	105
6.1	MESSPRINZIPIEN	105
6.2	AUFBAU DER SINGLE PHOTON COUNTING.....	105
6.3	FLUORESZENZLEBENSDAUERMESSUNGEN AM LASER	112
6.4	FLUORESZENZLEBENSDAUERMESSUNGEN MITTELS SINGLE PHOTON COUNTING.....	116
7	ZUSAMMENFASSUNG	123
8	SUMMARY	125
9	LITERATUR.....	127
10	ANHANG.....	AB 133
A.1.	Chemikalien und Gefahrstoffhinweise	
A.2.	R und S Sätze	
A.3.	Abkürzungen und Symbole	
A.4.	Strukturformeln	
A.5.	Danksagungen	
A.6.	Lebenslauf	
A.7.	Erklärung	

1 Einleitung

Anwendungen

Obwohl anorganische Halbleiterkolloide bereits seit Jahrzehnten industriell z.B. als Pigmente eingesetzt werden, begann die Forschung auf dem Gebiet der sehr kleinen Teilchen im Nanometerbereich (1-20 nm) erst vor etwa 20 Jahren und hat seitdem sprunghaft zugenommen^[1-4]. Diese neuartigen Materialien zeigen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften ein hohes Potential für eine Reihe von Anwendungen wie als effizientes Elektrodenmaterial für Solarzellen^[5,6], als Photokatalysator für die Abwasserreinigung^[7] oder Polymerisation^[8], als lichtemittierende Dioden^[9,10], Lasermaterial^[11], Markierungssubstanzen für biologische Systeme^[12,13] und als miniaturisierte elektronische Bauteile (z.B. Einzelelektronentransistoren)^[14,15]. Es wird erwartet, dass sich der Weltmarkt für Nanomaterialien bis zum Jahr 2005 auf 900 Millionen US\$ steigern wird, wobei die elektronischen, magnetischen und optoelektronischen Anwendungen mehr als zwei Drittel ausmachen sollen^[16].

Zum Erreichen dieser Ziele ist es wichtig neben der Entwicklung neuer Synthesewege die Kenntnisse über Bildungs- und Wachstumsmechanismen, Oberflächeneigenschaften und -reaktionen sowie der elektrodynamischen Prozesse in den Kolloiden zu erweitern. Während an den II-VI Halbleiter Systeme wie CdS, CdSe, CdTe und ZnS weltweit intensiv geforscht wird^[17], wurden die oxidischen Materialien stark vernachlässigt, obwohl sie aufgrund ihrer geringeren Toxizität und ihres günstigen Preises das größere Potential zum Massenprodukt haben.

Größenquantisierungseffekt

Zinkoxid ist einer der wenigen oxidischen Halbleiter, der in einem präparativ zugänglichen Größenbereich eine der für Nanomaterialien interessantesten Eigenschaften, den Größenquantisierungseffekt, zeigt^[1,3,18]. Hierbei nimmt die Bandlücke im Vergleich zum Festkörper mit abnehmender Teilchengröße zu und es kommt zur Ausbildung diskreter Energieniveaus, wie es in Abb. 1.1. dargestellt ist. Die Ursache für den Effekt liegt in der räumlichen Beschränkung des nach Lichtanregung gebildeten Elektronen-Loch-Paares in den Dimensionen des Nanokristallits, die analog zum Teilchen-im-Kasten-Modell der Quantenmechanik zu einer Quantisierung der Zustände führt. Quantitativ führt dieser Ansatz

jedoch nur zur guten Ergebnissen, wenn mit endlich hohen Potentialwänden gerechnet wird^[1,18]. Ausserdem muss für genaue Rechnungen die energetische Aufspaltung des Valenz- und Leitungsbandes in Unterbänder berücksichtigt werden, die durch Kopplung der Spins und Bahndrehimpulse der Ladungsträger entsteht^[19].

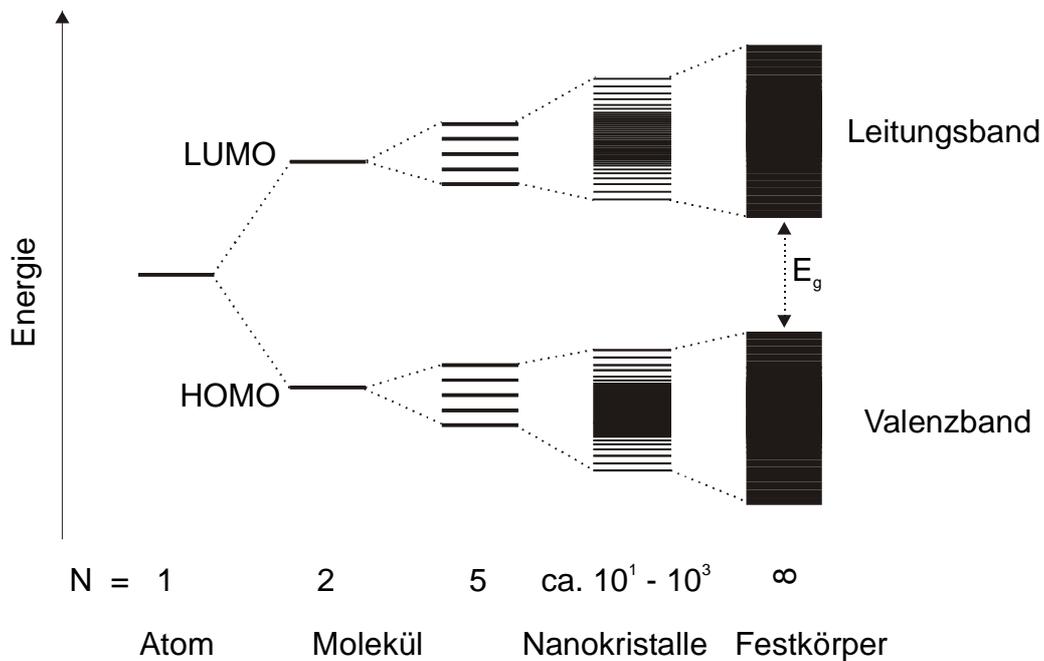


Abb. 1.1.: Schematische Darstellung der Energieniveaus mit zunehmender Agglomerationszahl N von Atomen über Moleküle zum Festkörper

Eine andere Möglichkeit ist die Erklärung über die Linearkombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen (LCAO-MO), wobei sich mit zunehmender Atomzahl die bindenden und antibindenden Energieniveaus jeweils insbesondere in der Mitte verdichten und bis zu quasikontinuierlichen Bändern im Festkörper entwickeln. Die Bandlücke im Nanokristall liegt dann zwischen dem Abstand von HOMO (höchstes besetztes Orbital) und LUMO (niedrigstes unbesetztes Orbital) im Molekül und der Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband im Festkörper. Auf dieser Hückel Theorie basieren Tight Binding Rechnungen^[20,21].

Größenquantisierung wird bei ZnO bei einem Teilchendurchmesser kleiner als etwa 6 nm beobachtet^[22,23]. In diesem Bereich lässt sich die Teilchengröße aus der Lage der Absorptionskante bestimmen, wobei das erste Absorptionsmaximum verwendet werden kann,

das auf dem ersten excitonischen Übergang beruht. Bei ZnO ist die Struktur der Absorption jedoch häufig nicht gut aufgelöst und es wird daher in der Regel und in dieser Arbeit die Wellenlänge verwendet, bei der die halbe Höhe der Absorptionskante liegt ($\lambda_{1/2}$ -Methode). Diese wurde nach Meulenkamp in die Teilchengröße umgerechnet^[23].

Weitere Möglichkeiten zur Größenbestimmung ergeben sich aus der Verbreiterung der XRD Reflexe von Nanokristall-Pulvern aufgrund der begrenzten Zahl der Netzebenen im Partikel nach Debye-Scherrer^[24] und aus TEM Aufnahmen.

Elektrodynamische Prozesse

Neben der Größenquantisierung werden die Eigenschaften von Nanoteilchen vor allem durch das hohe Verhältnis der Oberflächen- zu Kernatomen bestimmt. Hierdurch zeigen die elektronischen Prozesse teilweise deutliche Unterschiede zum Festkörper. Ausserdem können anorganische Materialien in dieser Form als transparente, nicht streuende, stabile Kolloidlösungen oder -schichten erhalten werden. Die möglichen Reaktionswege für Elektronen und Löcher nach Lichtanregung sind in Abb. 1.2. dargestellt.

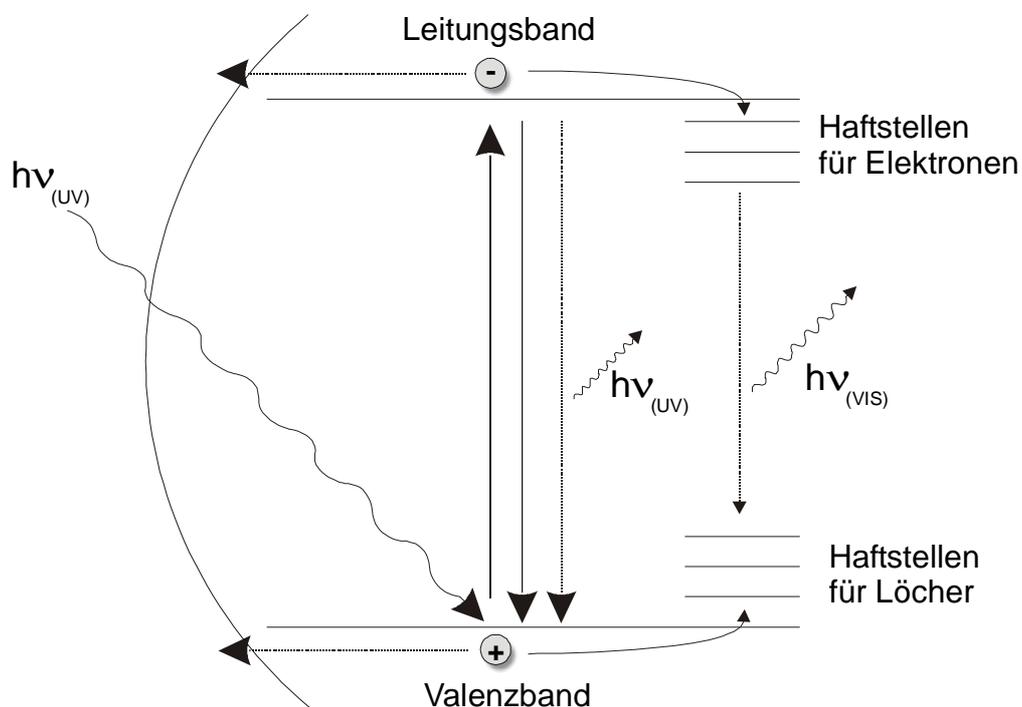


Abb. 1.2.: Relaxationsprozesse in Halbleiterkolloiden nach Lichtanregung

Neben der strahlungslosen Rekombination können die Ladungsträger auch über die Oberfläche mit Molekülen in der Lösung reagieren oder bei kontaktierten Schichten je nach angelegtem Potential abfließen. Eine dritte Möglichkeit ist die Ladungsträgerrekombination unter Aussendung der hierbei frei werdenden Energie in Form von Licht. Bei Halbleiternanoteilchen beobachtet man in der Regel zwei Fluoreszenzbanden. Eine schmale Bande nahe der Absorptionskante, die der direkten Rekombination aus dem Leitungs- und Valenzband zugeordnet wird und eine deutlich zu niedrigeren Energien verschobene, breite Bande, die als Rekombination aus sogenannten Haftstellen interpretiert wird. Bei diesen Haftstellen handelt es sich um Kristalldefekte wie Fehlstellen, Atome auf Fremdgitteplätzen, Fremdatomen oder Versetzungen im Gitter, die aufgrund der Bindungsverhältnisse besonders häufig an der Oberfläche auftreten. Man unterscheidet je nach energetischer Lage relativ zum Band zwischen flachen und tiefen Haftstellen, wobei die Ladungsträger in letzteren sehr viel stärker lokalisiert sind als in ersteren.

Synthesekonzepte

Die Standardmethode zur Präparation von ZnO Kolloiden ist die basische Hydrolyse von anorganischen Zinksalzen wie Zinkchlorat oder Zinkacetat in Methanol, Ethanol oder 2-Propanol bei Raumtemperatur oder im Eisbad^[22,23,25-28]. Hierbei werden zunächst sehr kleine, kristalline Teilchen erhalten, die in der Lösung bei Raumtemperatur kontinuierlich bis zu einer Größe von etwa 6 nm wachsen und dann nach einigen Monaten ausfallen. Die Stabilisierung erfolgt offenbar weitgehend über die elektrostatische Abstoßung der Oberflächenladungen, wobei angenommen wird, dass die verwendeten Anionen und hierbei insbesondere das Acetat zusätzlich an den Kolloiden koordinieren. Der isoelektrische Punkt, bei dem sich positive und negative Ladungen an den Oberflächen aufheben und die Teilchen ohne weitere Stabilisierung agglomerieren, liegt für ZnO bei einem pH-Wert von 9 ^[26].

Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung ist die Zugabe organischer Moleküle, die über eine polare Gruppe an die ZnO Oberfläche koordinieren und die Kolloide untereinander durch die sterische Hinderung der langen Reste abschirmen. Hierzu gibt es erste Versuche mit Polyphosphat^[25], Thiolen^[28] und Poly(vinylpyrrolidon)^[29,30].

Die bei oxidischen Systemen sehr verbreitete Hydrothermalsynthese führte bei ZnO dagegen bisher nur zu μm großen Nadeln^[31-33]. Weitere Präparationsansätze gibt es in inversen Micellen^[34], in mesoporösen Silizium^[35], mit sonochemischer Hydrolyse^[36] und elektrochemische Abscheidung^[37].

Während für andere II-VI-Halbleiter Hochtemperatursynthesen entwickelt wurden^[38], die stabile Nanoteilchen in sehr enger Größenverteilung ergeben, ist dieses Gebiet für ZnO erst sehr wenig erforscht. Anlehnend an die Hydrothermalsynthesen wurden in Polyolen Nanokristalle hergestellt, die jedoch in großen Agglomeraten vorliegen^[39]. Erst kürzlich wurde das erste Mal gezeigt, dass ZnO Kolloide auch durch Zersetzung von metallorganischen Verbindungen in einem koordinierenden Lösungsmittel synthetisiert werden können^[40].

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, die Synthese von ZnO Nanoteilchen weiterzuentwickeln, um einerseits zur Aufklärung der noch weitgehend unverstandenen elektronischen Prozesse wie vor allem der grünen Fluoreszenz beizutragen und andererseits Kolloide mit interessanten optischen, katalytischen und magnetischen Eigenschaften herzustellen. Hierzu sollte ausgehend von den Vorschriften von Bahnemann^[26] und Meulenkamp^[23] die Synthese in niedrigsiedenden Alkoholen optimiert und verschiedene Hochtemperatursynthesen entwickelt werden. Ausserdem sollten die Kolloide an der Oberfläche durch verschiedene Stabilisatoren und Beschichtungsmaterialien und im Inneren durch den Einbau von Fremdatome modifiziert werden. Der Einfluss der Präparationsmethode insbesondere auf die optischen Eigenschaften sollte untersucht werden. Zur Ermittlung der Fluoreszenzkinetiken sollte eine Single Photon Counting Apparatur aufgebaut werden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Präparationsvorschriften für ZnO Nanoteilchen

2.1.1 Präparation in Isopropanol

Die Synthese erfolgte leicht abgewandelt nach den Methoden von Bahnmann und Meulenkamp^[23,26]. 219 mg (1 mmol) Zinkacetat Dihydrat wurden in 80 ml siedendem Isopropanol gelöst und anschließend im Eisbad auf 0°C gekühlt. Hierbei fiel ein weißer Niederschlag aus. 67 mg (1,6 mmol) Lithiumhydroxid Monohydrat wurden in 20 ml Isopropanol gegeben und für mindestens 2 Stunden im Ultraschallbad behandelt bis eine milchige Mikrosuspension erhalten wurde. Diese wurde ebenfalls auf 0°C gekühlt und zügig in die stark gerührte Acetatlösung getropft. Das Gemisch wurde anschließend noch 1,5 Stunden im Eisbad gerührt, wobei am Ende eine klare Lösung von ZnO Kolloiden entstand. Die Lösung wurde durch einen Faltenfilter filtriert um geringe Mengen nicht umgesetzter Edukte abzutrennen. Zur Reinigung wurde die Lösung am Rotationsverdampfer fünffach aufkonzentriert (0,05 mol/l) und dann mit der doppelten Menge n-Heptan gefällt. Die Redispergierung der Kolloide in Isopropanol gelang am besten, wenn die Fällung nur über Schwerkraft erfolgt. Zentrifugierte Niederschläge ließen sich dagegen nicht immer klar lösen.

Variationen

Zur Optimierung der Synthese bezüglich der Größenverteilung der Nanoteilchen wurden die Versuchsparameter Gesamtkonzentration, Verhältnis $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und die Reaktionstemperatur variiert. Weiterhin wurde die Synthese in Ethanol und in Ethanol/Isopropanol durchgeführt.

2.1.2 Beschichtung und Stabilisierung der Nanoteilchen

Beschichtung mit SiO_2

Die Beschichtung mit SiO_2 erfolgte nach der Methode von Stöber zur Herstellung von SiO_2 -Kolloiden^[41]. 50 ml einer 0,01 molaren ZnO-Kolloidlösung in Isopropanol wurden unter

Rühren mit 1,5 ml 25%iger wässriger NH_3 -Lösung versetzt und im Wasserbad auf 40°C temperiert. Hierzu wurden $12\ \mu\text{l}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) Triethoxysilan (TEOS) gegeben und 2 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Lösung bei Raumtemperatur stehen gelassen. Bei Verwendung von ZnO Kolloiden nach 2.1.1 direkt aus der Syntheselösung wurde die Lösung bereits bei der Zugabe von Ammoniak trübe, während sich mit über Fällung gereinigten ZnO Teilchen eine leichte Trübung erst während des Erwärmens im Wasserbad ausbildete. Die Trübung nahm mit der Zeit stark zu und setzte sich als weißer Niederschlag ab.

Beschichtung mit Phosphat

Die Phosphatbeschichtung erfolgte mit einer 0,05 mol/l Stammlösung neutralisierter Phosphorsäure. Hierzu wurden $335\ \mu\text{l}$ (0,005 mol) 85%ige Phosphorsäure zu einer gerührten Lösung von $12,5\ \text{ml}$ (0,01 mol) Tetrabutylammoniumhydroxid (40%ige Lösung in Methanol) in $10\ \text{ml}$ Isopropanol gegeben und mit Isopropanol auf $100\ \text{ml}$ aufgefüllt. Die erhaltene Lösung war schwach gelblich und zeigte einen pH Wert von 8. Diese Lösung wurde in entsprechenden Mengen zu 0,01 mol/l ZnO Kolloidlösungen nach 2.1.1 gegeben, so dass Zn zu Phosphat Verhältnisse von 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 und 1:20 eingestellt wurden. Anschließend wurden die Lösungen einige Tage gerührt. Ein Teil der 1:2 Mischung wurde nach 2 Tagen für 2 Stunden zum Sieden erhitzt.

Stabilisierung mit Phosphorverbindungen

Als Stabilisatoren wurden Tributylphosphat (TBP), Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäure (BEHP) und Diisooctylphosphinsäure (DIOPS) eingesetzt. Von den Säuren wurden jeweils 0,5 mol/l neutralisierte Stammlösungen hergestellt, indem 0,05 mol (16,6 ml) Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäure bzw. 0,05 mol (17,6 ml) Diisooctylphosphinsäure und 0,05 mol (62,5 ml) Tetrabutylammoniumhydroxid 25% in Methanol gemischt und mit Isopropanol auf $100\ \text{ml}$ aufgefüllt wurden. Tributylphosphat ist bei RT flüssig und wurde direkt verwendet. Zu $5\ \text{ml}$ (0,05 mol/l Zn) ZnO Kolloidlösung nach Kap. 2.1.1 ($\varnothing \sim 3,5\ \text{nm}$) wurden verschiedene Mengen Stabilisatorlösung (Tab. 2.1.1.) gegeben und mit Isopropanol auf $50\ \text{ml}$ aufgefüllt. Als Vergleichslösung wurde die ZnO Lösung entsprechend ohne Stabilisator verdünnt. Alle Lösungen wurden mehrere Tage gerührt.

TBP		BEHP		DIOPS	
Verhältnis	Menge	Verhältnis	Menge	Verhältnis	Menge
Zn:Stab	Stabilisator	Zn:Stab	Stabilisator	Zn:Stab	Stabilisator
1:1	68,6 μ l (0,25 mmol)	1:1	0,5 ml (0,25 mmol)	1:1	0,5 ml (0,25 mmol)
1:10	686,4 μ l (2,5 mmol)	1:5	2,5 ml (1,25 mmol)	1:5	2,5 ml (1,25 mmol)
1:100	6,86 ml (25 mmol)	1:10	5 ml (2,5 mmol)	1:10	5 ml (2,5 mmol)
1:656	45 ml (164 mmol)	1:20	10 ml (5 mmol)	1:20	10 ml (5 mmol)

Tab. 2.1.1...: Eingesetzte Mengen an Stabilisator

20 ml des Ansatzes mit DIOPS 1:5 wurde nach 8 d für mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Die Stabilisierung mit DIOPS in den Verhältnissen 1:1 und 1:5 wurde außerdem mit kleineren ZnO Kolloiden wiederholt (\varnothing ~2,5 nm).

Anstelle von Tetrabutylammoniumhydroxid wurden auch Tetramethylguanidin und LiOH·H₂O zur Neutralisation der Diisooctylphosphinsäure eingesetzt. Bei letzterem wurde trotz Ultraschallbehandlung nur eine trübe Mischung erhalten. Diese Stabilisatoren wurden im Verhältnis 1:1 mit ZnO Kolloiden gerührt.

2.1.3 Behandlung der Teilchen in hochsiedenden Lösungsmitteln

Als hochsiedende Lösungsmittel wurden Tributylphosphat (Sdp. 289°C), n-Hexadecan (Sdp. 287°C), Trioctylamin (Sdp. 365°C), Hexadecylamin (Sdp. 330°C) und Tetraethylglycoldimethylether (Tetraglyme, Sdp. 275°C) eingesetzt. Je 5 ml einer konz. ZnO-Stammlösung nach 2.1.1 (0,05 mol/l, Teilchengröße ~3,2 nm) wurden mit Isopropanol fünffach verdünnt. Unter Rühren wurde jeweils 50 ml des hochsiedenden Lösungsmittels zugegeben (festes Hexadecylamin wurde vorher durch Erwärmen und Verdünnen mit Isopropanol in Lösung gebracht). Blieb die Mischung klar wurde das Isopropanol am Rotationsverdampfer entfernt und die Lösung nach Stickstoffspülung für 30 Min. auf 200°C

erhitzt, sofern sich die Teilchen nicht bereits beim Abrotieren aufgelöst hatten. In n-Hexadecan und Tetraglyme wurde der Versuch zusätzlich mit DIOPS stabilisierten ZnO Kolloiden (nach 2.1.2, Zn:DIOPS 1:5) durchgeführt. Für optische Spektren wurden die Kolloidlösungen mit Isopropanol verdünnt.

2.1.4 Präparation in Triethylenglycol

Zur Synthese von ZnO Nanoteilchen in Triethylenglycol (TEG) wurden zwei Methoden angewandt. Bei der ersten wurden für eine 0,01 mol/l Kolloidlösung 110 mg $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) in 50 ml Triethylenglycol durch 15 min. Behandlung im Ultraschallbad gelöst. Anschließend wurde die Lösung 30 Min. mit Stickstoff gespült und auf 180°C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurden die Kolloide aus der abgekühlten Lösung mit der dreifachen Menge THF oder der fünffachen Menge eines Gemisches aus Isopropanol / Heptan (~1:1,5) gefällt und in Isopropanol redispergiert. Der Versuch wurde weiterhin mit verschiedenen Kolloidkonzentrationen (0,001 bis 0,05 mol/l durch entsprechende Einwaagen des Zinkacetats) und mit Lösungsmittelgemischen aus Triethylenglycol und Tetraglyme, Glycerin oder Hexadecylamin (jeweils 1:1) sowie in Triethylenglycolmonomethylether durchgeführt. Außerdem wurde LiOH in der Synthese eingesetzt, indem die doppelte Menge $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10^{-3} mol) mit dem Zinkacetat in TEG suspendiert wurde.

Bei der zweiten Methode wurden 50 ml destilliertes und unter Schutzgas verwahrtes TEG auf 180°C erhitzt. 1 ml einer 0,5 mol/l Lösung von $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Methanol wurden in das heiße Lösungsmittel eingespritzt, um eine 0,01 mol/l Kolloidlösung zu erhalten. Die Lösung wurde für einige Stunden bei 180°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der ersten Methode durch Fällung und Redisperion, wobei letztere durch Zugabe von Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol stark verbessert wurde. Der Einfluss von Wasser auf die Synthese wurde geprüft, in dem verschiedene Mengen (0,1-1 ml) vor oder nach der Zinkacetatlösung in das heiße TEG eingespritzt wurden. Anstelle von Zinkacetat wurde auch Zinkhydroxid eingesetzt, welches durch Fällung aus Zinkacetat in Wasser mit Ammoniaklösung frisch hergestellt wurde. Weiterhin wurde nach der Zinkacetat-Zugabe wässrige KOH-, LiOH - und LiCl-Lösungen eingespritzt, um den Einfluss von Basen und Lithiumionen in der Synthese zu testen.

Für optische Spektren wurde die Kolloidlösung mit Isopropanol verdünnt.

2.1.5 Präparation in Phenylethanol und 2-Ethylhexanol

Die Synthese von ZnO Kolloiden in Phenylethanol und 2-Ethylhexanol wurden nach der gleichen Methode wie in Triethylenglycol durchgeführt. 50 ml des Lösungsmittels wurden unter Schutzgas auf 180°C erhitzt. Hierzu wurde 1 ml einer 0,5 mol/l Zinkacetatlösung in Methanol gespritzt und die Lösung anschließend weiter bei 180°C erhitzt und spektroskopisch verfolgt.

Bei Synthesen mit Stabilisator wurde 793 μl ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) Diisooctylphosphinsäure vor dem Erhitzen in das Lösungsmittel gegeben, um ein Stabilisator zu Zn Verhältnis von 5:1 einzustellen. In der Hitze wurde dann erst die Zinkacetatlösung und anschließend die Base in gleicher Menge wie die Säure eingespritzt. Gegebenenfalls wurde nach und nach mehr Base zugegeben. Als Base wurde in beiden Lösungsmitteln Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol verwendet. In 2-Ethylhexanol wurden außerdem die Basen Tetramethylguanidin, Trioctylamin, Cäsiumhydroxid, DBU, Phosphazenenbase P1, Zinkhydroxid, Natriumethylhexanoat und Natriumethylhexanoat mit dem Kronenether 15-Krone-5 eingesetzt. Flüssige Basen wurden direkt und Cäsiumhydroxid als 50%ige wässrige Lösung verwendet. Zinkhydroxid wurde frisch durch Fällung von Zinkacetat mit Ammoniak hergestellt und bereits vor dem Erhitzen ins Lösungsmittel gegeben. Die N-Ethylhexanoatbasen wurden als 20%ige Lösungen durch Reaktion von festem Na in Ethylhexanol hergestellt. Zur Komplexbildung des Natriumions wurde die Lösung einige Stunden mit äquimolaren Mengen des Kronenethers 15-Krone-5 gerührt.

2.1.6 Präparation in Hexa- und Octadecanol

Als Zinkquelle wurde bei allen Synthesen eine 0,5 mol/l Mischung von $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 2-Ethylhexanol verwendet, die durch mehrtägiges Rühren zu einer milchigen Suspension verarbeitet wurde. 1 ml dieses Gemisches wurde bei 300°C in 50 g Hexadecanol bzw. bei 340°C in 50 g Octadecanol unter Stickstoff eingespritzt. Die Reaktionslösung wurde eine weitere Stunde erhitzt und dann auf unter 70°C abgekühlt. Bevor die Lösung aufgrund des hochschmelzenden Lösungsmittels erstarrte, wurde 50 ml Methanol bzw. Isopropanol zugegeben, um die gebildeten Kolloide zu fällen. Der Niederschlag wurde in einer Zentrifuge (2 Min. bei ~ 60.000 g) abgetrennt, wobei insbesondere beim Octadecanol das

Auskristallisieren des Lösungsmittels aus der Lösung durch Ultraschallbadbehandlung und leichtes Erwärmen verhindert werden musste. Die Kolloide wurden mehrmals mit Methanol gewaschen und anschließend in Chloroform oder Toluol redispersiert.

Bei der Synthese wurden hauptsächlich DIOPS15 (vgl. Kap. 2.5.) oder TOPO als Stabilisatoren eingesetzt. DIOPS15 wurde im fünffachen Überschuss bezogen auf Zink nur in Hexadecanol verwendet. Die Zugabe erfolgte entweder vollständig vor dem Erhitzen bei 80°C ins geschmolzene Lösungsmittel oder es wurde zunächst nur die Phosphinsäure eingetropfelt und die Basenzugabe (Na-Ethylhexanolat mit 15-Krone-5) erfolgte erst nach dem Einspritzen des Zinkacetats. Mit TOPO wurden 0,4 bis 20 % des Lösungsmittels ersetzt. Als günstigstes Verhältnis in Hexadecanol erwies sich 10 % TOPO, d.h. 5 g TOPO und 45 g Hexadecanol. Mit diesen Kolloiden wurde eine größenfraktionierende Fällung durchgeführt. Hierzu wurden zu 1 ml einer etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ZnO Lösung in Chloroform schrittweise je 250 µl Methanol gegeben. Der Niederschlag wurde dabei jeweils mittels einer Zentrifuge abgetrennt und in Chloroform redispersiert.

Weiterhin wurden in der Präparation Lösungsmittelgemische von Hexadecanol und Tris(2-Ethylhexyl)phosphat, TOP, Dodecylamin und Hexadecylamin verwendet.

2.1.7 Dotierung mit Fremdionen

Präparation in Isopropanol mit anschließendem Erhitzen in Tetraglyme

Bei der Synthese in Isopropanol wurden die Dotierungskationen Aluminium, Indium und Mangan(II) und die Anionen Schwefel und Selen jeweils im Anteil von 5 % bezogen auf die Zinkionenkonzentration eingesetzt. Die Präparation erfolgte wie in Kap. 2.1.1 beschrieben durch separates Lösen von Zinkacetat-Dihydrat in der Hitze und LiOH•H₂O im Ultraschallbad und anschließender Mischung der Lösungen bei 0°C. Im Falle der Kationendotierung wurde jeweils 0,05 mmol Al (i-Pr)₃, InCl₃ oder MnAc₂ zusammen mit 0,95 mmol Zinkacetat in 80 ml heißem Isopropanol gelöst. Bei den Dotierungen mit Mangan, Selen und Schwefel wurden die Acetat- und die LiOH-Lösung vor der Reaktion mit Stickstoff gespült. Aus Li₂Se wurde in der Glovebox eine 0,016 mol/l Stammlösung in Methanol hergestellt, von der 3,3 ml (0,053 mmol) in die LiOH-Lösung gespritzt wurde. Als Schwefelquelle wurden 1,2 ml (54 µmol) H₂S-Gas in die Basenlösung gespritzt, die zur Neutralisation der Säure 0,2 mmol LiOH zusätzlich enthielt. Alle Ansätze wurden 1,5 Std. im Eisbad und anschließend über Nacht bei 12

Raumtemperatur gerührt. Die Kolloidlösungen wurden am Rotationsverdampfer fünffach eingengt und mit der doppelten Menge n-Heptan gefällt. Da die ZnO/Mn Lösung beim Aufkonzentrieren zunehmend braun wurde, wurden diese Kolloide aus der verdünnten Reaktionslösung mit der vierfachen Menge n-Heptan gefällt.

Die ZnO-Teilchen wurden anschließend in Tetraglyme erhitzt (vgl. Kap. 2.1.3.). Hierzu wurde der Niederschlag der Fällung in Isopropanol redispersiert und 50 ml Tetraglyme zugegeben. Nach Abzug des Alkohols am Rotationsverdampfers wurde die Lösung unter Stickstoff für 2 Std. bei 200°C erhitzt. Aus der abgekühlten Lösung konnte ein Teil der Kolloide abzentrifugiert werden, eine Fällung mit polaren oder unpolaren Lösungsmitteln gelang nicht.

Präparation in Hexadecanol mit TOPO

In Hexadecanol mit 10% TOPO wurden nach der in Kap. 2.1.6. beschriebenen Methode bei 300°C ZnO Nanoteilchen mit Al, Mn und Ga in verschiedenen Anteilen präpariert. Es wurde jeweils eine 0,5 mol/l Suspension von Kationen in Methanol hergestellt, indem die in Tabelle 2.1.2 zusammengefassten Mengen in 1 ml 2-Ethylhexanol durch mehrtägiges Rühren suspendiert wurden. Diese wurde bei 300°C in 50 g eines Gemisches aus Hexadecanol mit 10% TOPO unter Schutzgas eingespritzt, für eine Stunde erhitzt und anschließend auf unter 70°C abgekühlt. Die Kolloide wurden mit 50 ml Methanol gefällt, der abzentrifugierte Niederschlag mehrmals gewaschen und anschließend in Toluol redispersiert.

Dotierung	Fremdsalz	Menge Fremdsalz	Menge ZnAc ₂ •H ₂ O
5% Al	Al(iPr) ₃	5,1 mg (0,025 mmol)	104,3 mg (0,475 mmol)
20% Al	Al(iPr) ₃	20,4 mg (0,1 mmol)	87,8 mg (0,4 mmol)
5% Mn	Mn(Ac) ₂ •4H ₂ O	6,1 mg (0,025 mmol)	104,3 mg (0,475 mmol)
20% Mn	Mn(Ac) ₂ •4H ₂ O	24,5 mg (0,1 mmol)	87,8 mg (0,4 mmol)
1% Ga	Ga(Acac) ₃	1,8 mg (5•10 ⁻³ mmol)	108,7 mg (0,495 mmol)
20% Ga	Ga(Acac) ₃	36,7 mg (0,1 mmol)	87,8 mg (0,4 mmol)

Tab. 2.1.2.: Eingesetzte Eduktmengen zur Synthese dotierter ZnO Kolloide in Hexadecanol/TOPO

Präparation von makrokristallinem ZnO mit 5% Mn dotiert

23,19 g (285 mmol) ZnO und 1,72 g (15 mmol) MnCO₃ wurden in 100 ml H₂O bidest. suspendiert und gerührt. Die Mischung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Trockenschrank getrocknet. Etwa 3 g dieses Pulvers wurden gemörsert und in einen kleinen Aluminiumoxidtiegel gefüllt. Dieser wurde in einen größeren, mit Kohlekugeln (Ø 2,5 µm) halb gefüllten Tiegel gestellt, welcher mit einem Deckel locker abgedeckt wurde. Durch die Kohle soll mit Luft eine leicht reduzierende Kohlenmonoxidatmosphäre entstehen, die bei hohen Temperaturen einerseits die Oxidation des Mangans verhindern soll, andererseits jedoch nicht das Zink reduziert. Das Pulver wurde 1 Std. bei 900°C erhitzt, wobei das Aufheizen 1,5 Stunden und das Abkühlen etwa 3 Stunden dauerte.

2.2 Charakterisierungsmethoden und Chemikalien

2.2.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver Röntgendiffraktogramme wurden mit einem X'pert der Firma Phillips aufgenommen. Die eingestrahlte Wellenlänge ist bei allen Diffraktogrammen die Cu K_α-Linie mit $\lambda = 154 \text{ pm}$.

2.2.2 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die TEM-Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV mit einem Philips CM 300 UT, ausgerüstet mit einer Gatan CCD Kamera und einem EDX-Detektor aufgenommen.

2.2.3 UV/VIS/NIR Absorptionsspektroskopie

Die UV/VIS/NIR Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 40 Zweistrahlsspektrometer, einem Cary 50 oder einem Cary 500 Scan Spectrophotometer (beide von der Firma Varian) aufgenommen. Die Messung erfolgte an verdünnten Lösungen in 1 cm oder 1 mm dicken Quarzküvetten.

2.2.4 IR Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Equinox 55 Einstrahl-FT-IR-Spektrometer mit DTGS Detektor aufgenommen. Die Proben wurden entweder in fester Form als KBr Pressling oder als CCl₄-Lösung in einer 1 mm dicken KBr Flüssigkeitszelle gemessen.

2.2.5 Bestrahlungsapparatur

UV Bestrahlungen erfolgten polychromatisch mit einer Xenon-Bogenlampe von Osram mit vorgesetzter Wasserküvette und einem Kantenfilter WG 345. Die Lösungen wurden zuvor in einer 1 cm dicken Quarzküvette mehrfach evakuiert und unter Stickstoff gesetzt. Als Lochfänger wurde 2-Propanol zugesetzt.

2.2.6 Statische Fluoreszenzspektroskopie

Die statischen Fluoreszenzspektren wurden mit einem FluoroMax-2 der Firma ISA Instruments Inc. bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Messungen erfolgten in verdünnter Lösung in 1 x 1 cm Quarzküvetten. Die Bestimmung der Quantenausbeute erfolgte durch Vergleich mit einem Fluoreszenzstandard (verdünnte Lösung von Rhodamin 6G in abs. Ethanol, Quantenausbeute 93%^[42]), wobei die Optischen Dichten der Lösungen bei der Anregungswellenlänge identisch waren.

2.2.7 Lumineszenz-Lebensdauermessungen am Laser

Zur Messung von Lumineszenz-Abklingkurven wurden kolloidale ZnO Lösungen mit einem gepulsten Laser bei 266 nm angeregt (FWHM = 15 ns, Nd:YAG Laser, Spectron Laser Systems, Modell SL804F10). Die Lumineszenz-Intensität wurde zeitabhängig bei einer gewählten Wellenlänge detektiert. Dazu wurden ein Doppelmonochromator (Schoeffel, Modell EM 200), ein Hamamatsu R928 Photomultiplier und ein digitales Oszilloskop (Hewlett-Packard, Modell 54522A) verwendet.

2.2.8 Lumineszenz-Lebensdauermessungen mittels Single Photon Counting

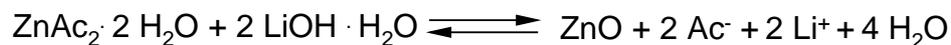
Die Single Photon Counting Apparatur wird detailliert in Kap. 6.2 beschrieben. Temperaturabhängige Messungen wurden mit einem Kryostat der Firma Leybold durchgeführt, der über einen geschlossenen Helium-Kreislauf verfügt. Hierzu wurden ZnO Schichten auf Quarzglas mittels Spincoating von kolloidalen Lösungen in Trichlorethan hergestellt.

3 Charakterisierung und optische Eigenschaften von ZnO Nanoteilchen

In diesem Kapitel werden verschiedene neue Präparationsmethoden zur Darstellung von ZnO Nanoteilchen sowie die Stabilisierung mit organischen Molekülen und anorganischen Beschichtungsmaterialien und die Dotierung mit geeigneten Fremdatomen gezeigt. Die Auswirkung der Modifikationen auf die Teilchengröße, Morphologie und optischen Eigenschaften werden diskutiert.

3.1 Präparation in Isopropanol

Die Präparation erfolgte aus einer leicht abgewandelten Kombination der Methoden von Bahnemann^[26] und Meulenkamp^[23] durch Hydrolyse von Zinkacetat Dihydrat mit Lithiumhydroxid Monohydrat in 2-Propanol gemäß



Die bei Bahnemann verwendete Base Natriumhydroxid hat den Nachteil, dass der Wassergehalt dieses hygroskopischen Materials schwer zu kontrollieren ist. Ausserdem wurde hier mit 10^{-2} mol/l analog zu Meulenkamp eine 10fach höhere Zinkionenkonzentration eingesetzt, um ein sinnvolles Verhältnis von Reaktionsvolumen und Produktmenge zu erhalten. Mit dem bei Meulenkamp verwendeten Lösungsmittel Ethanol wurden auch im Gemisch mit Isopropanol nur leicht trübe Kolloidlösungen erhalten. Auch hier liegt das Problem vermutlich darin, dass sich an Luft Wasser im absoluten Ethanol anreichert. Größere Mengen an Wasser bewirken, dass ZnO zumindest an der Oberfläche der gebildeten Kolloide aufgelöst wird, da das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion



erst bei hohen Temperaturen deutlich ($\Delta G_f^\circ = 0$ bei 13°C) auf der linken Seite liegt^[43]. Da die Stabilisierung der ZnO Nanoteilchen auf einer Zink-reichen, positiven Oberfläche mit Acetat als koordinierendes Gegenion beruht, kann die Bildung von Hydroxiden und deren teilweise

Deprotonierung durch das Acetat zum Verlust der Ladungsstabilisierung und zur Agglomeration der Kolloide führen, die sich in einer Trübung der Lösung ausdrückt.

Über den Mechanismus der Synthese ist bekannt, dass beim Abkühlen des in siedendem Isopropanol gelösten Zinkacetats zunächst das wasserfreie Salz ausfällt^[23]. Während dieser Arbeit hat es sich gezeigt, dass der Lösungsvorgang möglichst schnell erfolgen muss (< 5 Min.) um stabile Kolloide zu erhalten. Die Vorgänge bei der anschließenden basischen Hydrolyse sind weitgehend unerforscht. Es wird angenommen, dass sich eine Vielzahl von Zentren aus Zinkoxyacetatderivaten bilden, an denen die Monomersalze langsam zu ZnO Kolloiden kristallisieren. Nach der Bildung wachsen die Nanoteilchen kontinuierlich nach dem Mechanismus der Ostwaldreifung^[28], bei dem sich thermodynamisch instabilere kleine Teilchen auflösen und größerer Kolloide mit dem freigesetzten Material wachsen. Die Base wird im Überschuss eingesetzt (Zn:Base 1:1,6), wodurch die Oberflächen der Partikel positiv geladen sind und die Anlagerung von Acetationen eine zusätzliche Stabilisierung bewirkt^[26]. Abb. 3.1.1. zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren verdünnter ZnO Kolloidlösungen in Isopropanol direkt nach der Synthese (nach 1,5 h im Eisbad) und während des Wachstums.

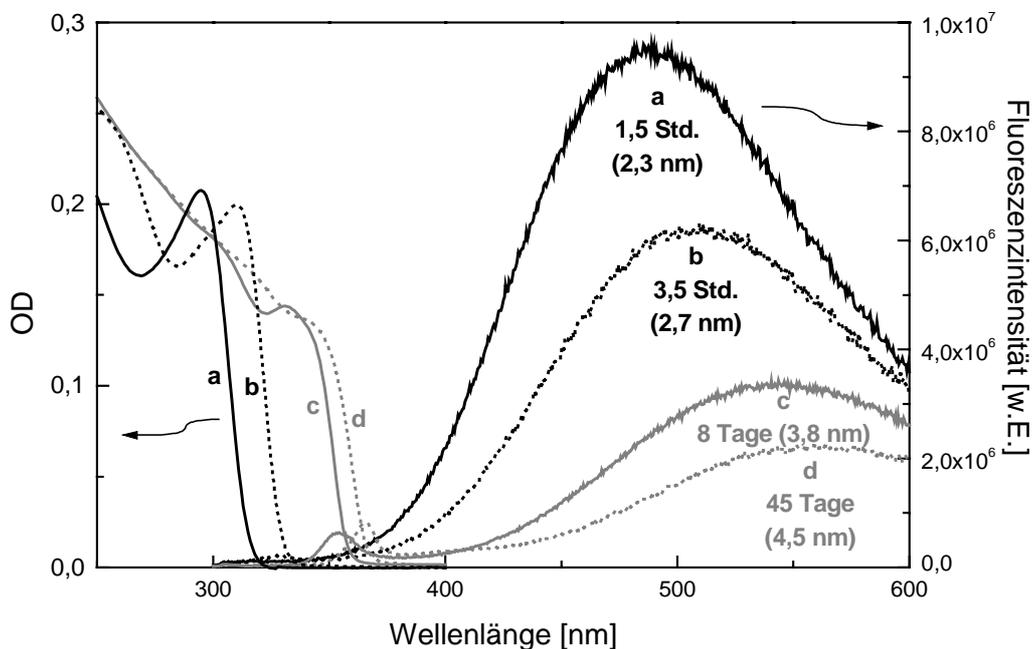


Abb. 3.1.1.: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von ZnO Nanoteilchen während des Wachstums in Isopropanol. Angegeben sind die Zeit nach der Basenzugabe und die aus der Absorptionskante bestimmten Teilchendurchmesser.

Die Bandkante schiebt mit zunehmender Teilchengröße gemäß dem Größenquantisierungseffekt in Richtung größerer Wellenlängen und liegt in allen Fällen höherenergetisch als die des makrokristallinen Materials, für das eine Bandlücke von 3,35 eV (370 nm) bestimmt wurde^[44]. Die optische Dichte nimmt mit der Zeit leicht ab, da der Extinktionskoeffizient abhängig von der Teilchengröße ist. Das Maximum des ersten excitonischen Übergangs ist in allen Spektren gut ausgeprägt. Nach einem Tag ist zusätzlich der Ansatz eines zweiten Maximums zu erkennen und es deutet sich an, dass unter dem ersten Maximum mindestens zwei Peaks liegen. Eine derart deutliche Strukturierung ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden und deutet auf eine bessere Größenverteilung hin.

Die Fluoreszenzspektren zeigen die in der Einleitung erläuterten zwei Banden. Die excitonische Fluoreszenz an der Bandkante ist direkt nach der Synthese kaum messbar und nimmt dann mit der Teilchengröße zu. Ihr Anteil an der Gesamtfluoreszenz bleibt jedoch gering. Die grüne oder Haftstellenfluoreszenz liegt wie erwartet bei allen Proben bei deutlich größeren Wellenlängen (fast 200 nm) als die Absorptionskante. Die Intensität nimmt mit der Teilchengröße ab, wobei die Quantenausbeute von anfänglich etwa 15% abfällt. Beide Peaks schieben während des Wachstums mit der Bandkante zu niedrigeren Energien. Aus der Teilchengrößenabhängigkeit der grünen Fluoreszenz lassen sich mehrere Rückschlüsse auf deren Mechanismus ziehen. Erstens kann aus der großen Energiedifferenz der Bandkante und der Fluoreszenzbande geschlossen werden, dass mindestens einer der beiden Ladungsträger aus einer tiefen Haftstelle heraus rekombinieren muss. Zweitens zeigt die Verschiebung des Maximums mit der Bandkante, dass sich die Größenquantisierung auch auf die Haftstellenfluoreszenz auswirkt. Mit der Tiefe der Haftstelle nimmt jedoch die Lokalisierung des Zustandes zu und die Kristallgröße wirkt sich immer weniger auf die energetische Lage aus. Daher muss angenommen werden, dass ein Ladungsträger aus einer flachen Haftstelle heraus reagiert, in der er noch ausreichend delokalisiert ist. Drittens kann aus der Entwicklung der Fluoreszenzintensität abgeleitet werden, dass die Oberfläche in irgendeiner Form im Mechanismus eine Rolle spielt, da ihr Anteil in den Kolloiden mit der Größe abnimmt. Die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums wurde von van Dijken quantitativ ausgewertet und anhand der unterschiedlichen effektiven Massen der Ladungsträger als Kombination eines Elektrons aus einer sehr flachen Haftstelle mit einem stark lokalisiertem Loch interpretiert^[45]. Die Natur der Haftstellen wird noch diskutiert. ESR Messungen am Festkörper deuten darauf hin, dass paramagnetische Sauerstofffehlstellen mit einem Elektron (V_0^\bullet) eine wichtige Rolle

bei der grünen Fluoreszenz spielen^[46,47]. Aus energetischen Überlegungen hat van Dijken hieraus abgeleitet, dass das Loch in eine derartige Fehlstelle gelangt, wobei aus dieser eine Sauerstofffehlstelle ohne Elektron (V_O^x) wird, mit der das Elektron dann rekombiniert^[48].

Der Einfluss der Oberfläche ist bisher kaum verstanden. Da die grüne Fluoreszenz im Vakuum und unter Stickstoff stark gelöscht wird, wurde ein Sauerstoff-Shuttle Mechanismus der Ladungsträger angenommen^[26,49]. Aber auch die chemische Struktur der Oberfläche hat Auswirkung auf die Fluoreszenz^[50]. Die Betrachtung der optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit präparierten, modifizierten ZnO Nanoteilchen geschieht im folgenden auf der Grundlage dieser Modelle.

Das Pulver-Röntgendiffraktogramm (Abb. 3.1.2.) zeigt mit den Reflexen von Wurtzit, dass die Kolloide in der üblichen Gitterstruktur kristallisiert sind. Die Verbreiterung der Reflexe aufgrund der begrenzten Dimensionen der Kristalle ist bei kleineren ZnO Nanoteilchen stärker ausgeprägt als bei größeren und die hieraus ermittelte Größe entspricht den aus der Bandkante des Absorptionsspektrums und aus den TEM Aufnahmen ermittelten Werten. Die TEM-Aufnahmen zeigen jeweils eine Übersicht und eine Hochauflösung von Proben nach 5 Tagen (Teilchendurchmesser etwa 3 nm) und nach 6 Monaten (etwa 5,5 nm).

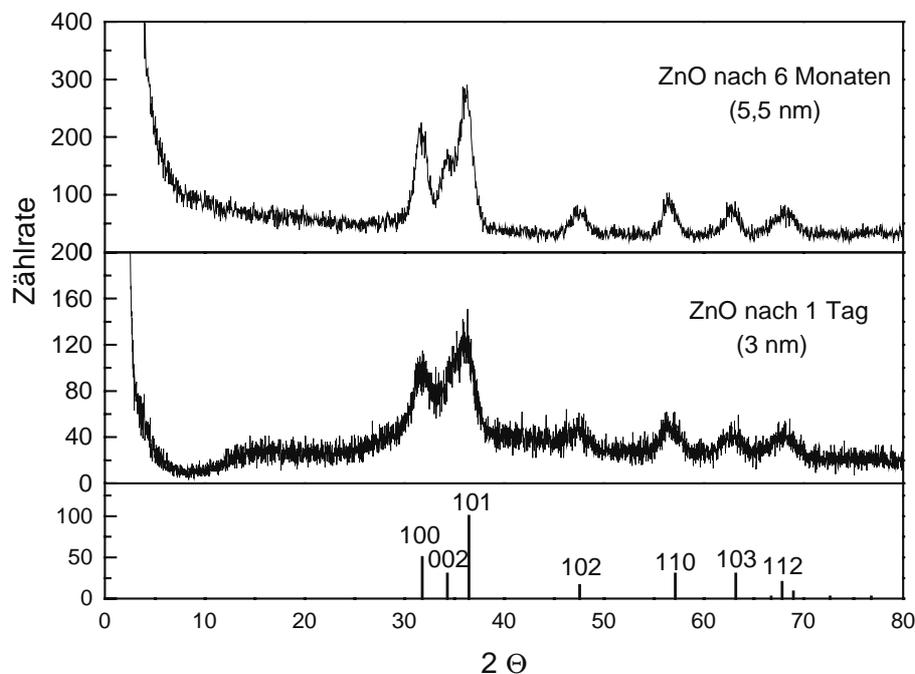


Abb. 3.1.2.: Pulver-XRD von ZnO Nanoteilchen

Die Proben zeigen eine enge Größenverteilung, sphärische Form und entsprechend dem XRD eine einkristalline Wurtzitstruktur.

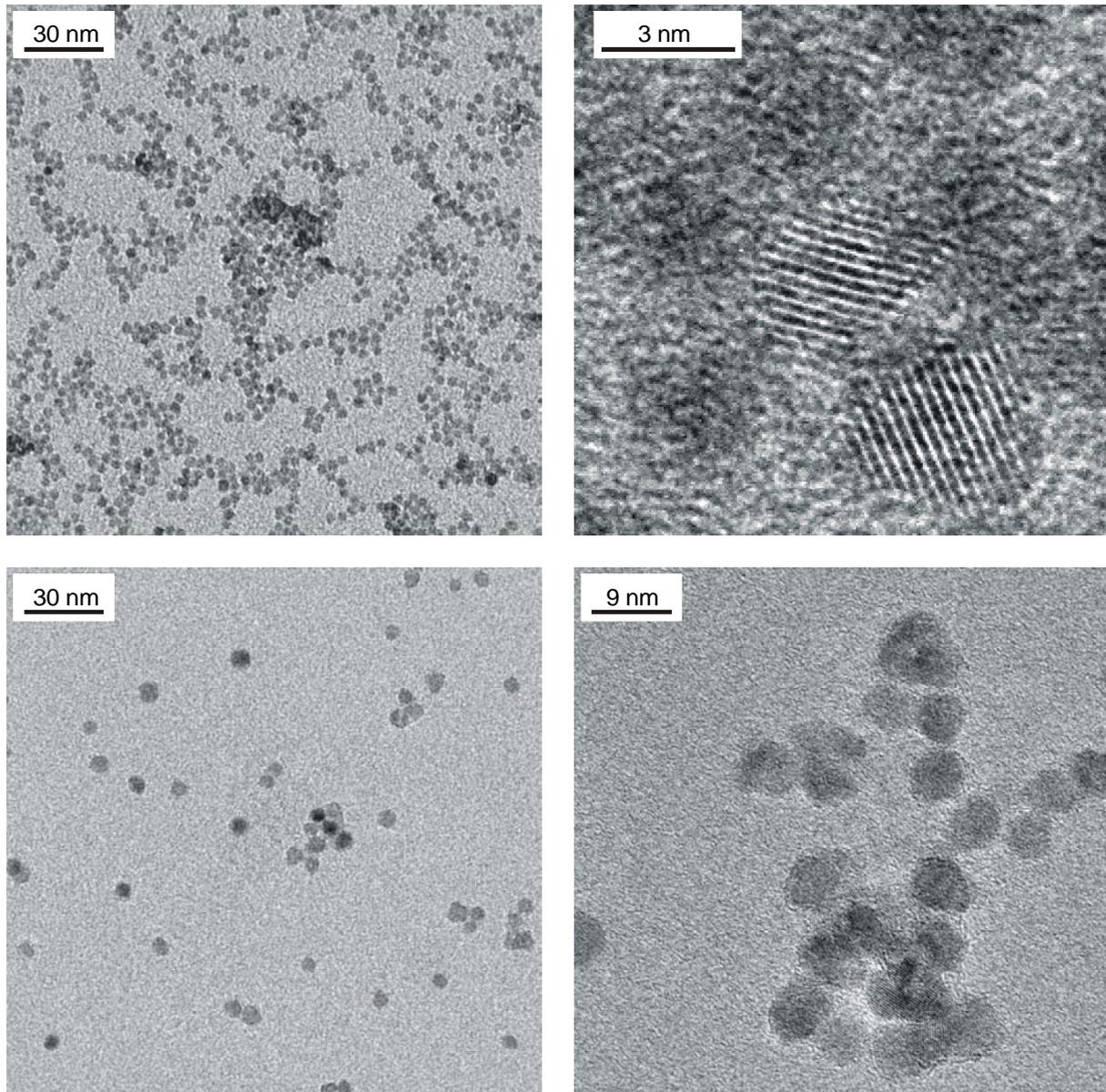


Abb. 3.1.3.: TEM Aufnahme von ZnO Nanoteilchen nach 5 Tagen (oben) und nach etwa 6 Monaten (unten)

Um die bei dieser Synthese erreichte enge Größenverteilung noch zu verbessern, wurde die Gesamtkonzentration und das Zinkacetat-Basen-Verhältnis variiert. Die Absorptionsspektren zu diesen Experimenten sind in den Abb. 3.1.4. und 3.1.5. dargestellt. Die Strukturierung der Maxima in den Spektren sollte bei enger Größenverteilung stärker ausgeprägt sein als bei einer breiten, da die definierten Energieübergänge durch unterschiedliche Quantisierung

verschieden großer Teilchen zunehmend diffuser werden. Die Spektren in Abb. 3.1.4. wurden jeweils in 10facher Verdünnung der Syntheselösung aufgenommen und auf die Konzentration des Standardansatzes normiert, d.h. bei jeweils vollständigem Umsatz müsste die Optische Dichte aller Kurven gleich sein. Es zeigt sich hier jedoch, dass die Ausbeute an Nanoteilchen bei niedrigeren Konzentrationen offenbar größer ist als bei höheren. Bei der 15 mmolaren Lösung tritt die quantitative Kolloidbildung zudem erst verzögert ein. Die Ursache für dieses Phänomen ist wahrscheinlich die schlechte Löslichkeit der Base in 2-Propanol, die in allen Fällen nur als Suspension in die Reaktion gegeben werden kann. Im Gegensatz zur Ausbeute ist die Auswirkung der Gesamtkonzentration bei der Synthese auf das Wachstum und die Strukturierung nur minimal. Die Fluoreszenzausbeute ist im Rahmen der Fehlergenauigkeit für alle Ansätze gleich.

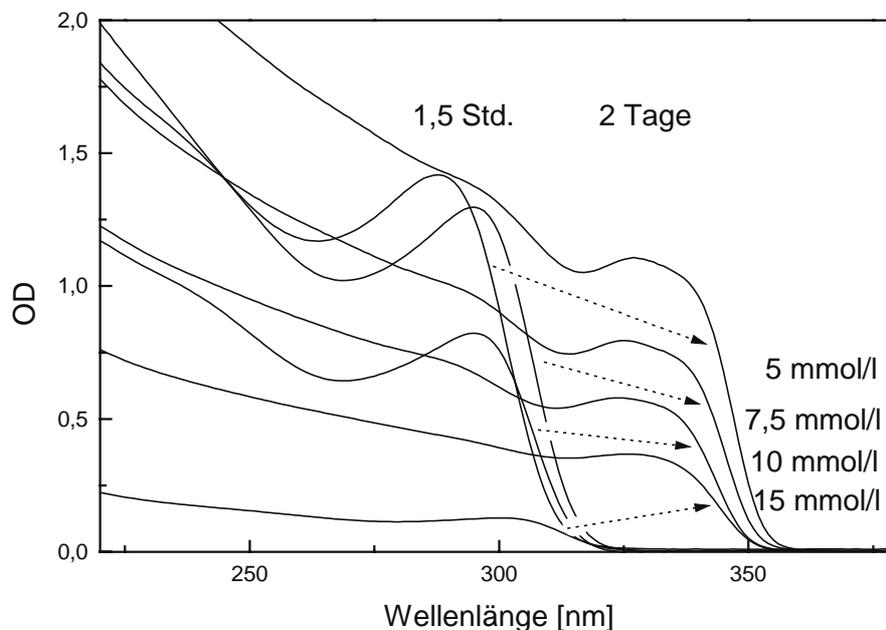


Abb. 3.1.4.: UV-Absorptionsspektren von ZnO Syntheselösungen verschiedener Konzentrationen (10fach verdünnt, normiert auf 10 mmol/l)

Bei der Variation der Basenmenge (Abb. 3.1.5.) findet man die erwartungsgemäße Zunahme der Optischen Dichte mit der Konzentration. Mit der stöchiometrischen Menge von 2 mmol Base ist das Wachstum der Kolloide viel langsamer als bei Verwendung der Base im Unterschuss. Hierfür sind verschiedene Erklärungen möglich. Freie Zinkionen, die beim Wachstum großer Teilchen auf Kosten kleinerer durch die Lösung diffundieren, werden bei höherem Basengehalt wahrscheinlich stärker als Zinkat komplexiert und damit die

Wachstumsreaktion gehemmt. Einen Einfluss kann auch eine Veränderung der Oberflächenstruktur haben. Da der isoelektrische Punkt für ZnO bei pH 9 liegt, sollte die Oberfläche in allen Proben positiv geladen sein und erst bei Verwendung eines deutlichen Basenüberschusses durch freie Hydroxidgruppen dominiert werden. An der positiven Oberfläche lagern sich Acetationen an, die den Zugang von Monomeren an die Teilchen behindern können. Die Base kann die Acetatmenge in der Lösung über das Essigsäure-Acetat-Gleichgewicht beeinflussen. Die Auswirkung der Basenmenge auf die Struktur des Spektrums und die Fluoreszenzintensität ist auch hier vernachlässigbar.

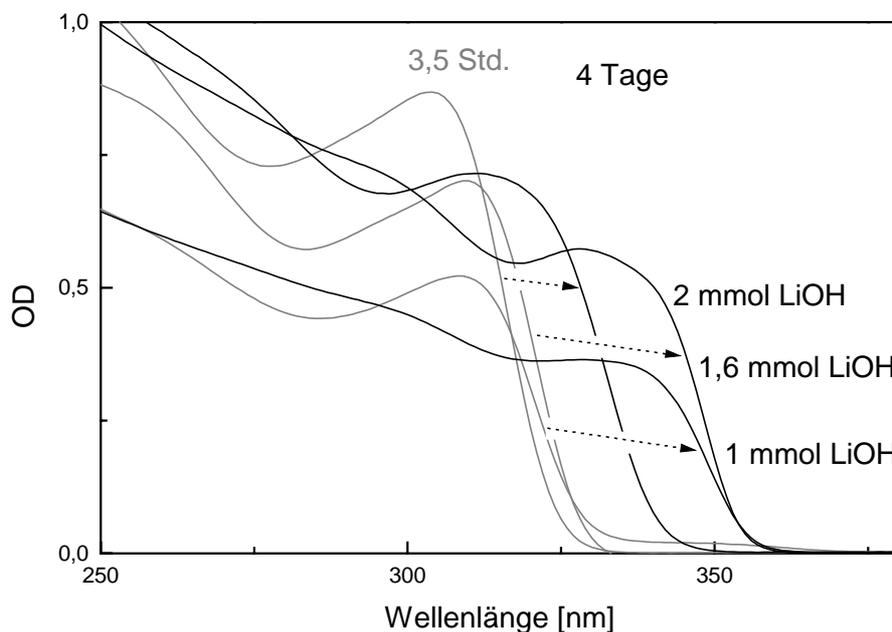


Abb. 3.1.5.: UV-Absorptionsspektren von ZnO Syntheselösungen mit verschiedenen Konzentrationen von LiOH·H₂O

Die Wachstumsgeschwindigkeit der ZnO Kolloide in 2-Propanol ist neben der Basenmenge auch von der Gesamtkonzentration und der Temperatur abhängig. Die Kolloidlösungen lassen sich bis zu einer Konzentration von 0,05 mol/l einengen, ohne dass es zur Agglomeration kommt. In dieser konzentrierten Lösung ist die Wachstumsgeschwindigkeit deutlich reduziert. Dieses kann damit erklärt werden, dass Teilchen und Stabilisator (hier Acetat) vergleichbar mit schwachen Elektrolyten in geringerer Konzentration stärker dissoziiert vorliegen als in höherer und die Abschirmung der Oberfläche dadurch bei kleinen Konzentrationen vermindert ist^[51].

In gefällter Form findet kein Wachstum mehr statt. Bei Lagerung der Proben im Kühlschrank ist das Wachstum nur noch minimal.

Eine deutlich stärker ausgeprägte Strukturierung des Spektrums findet man im Überstand nach Fällung der Kolloide mit n-Heptan, wenn diese nicht ganz quantitativ erfolgt ist (Abb. 3.1.6.). Die Partikel im Niederschlag ergeben nach Redispersion im Lösungsmittel das gleiche Spektrum wie vor der Fällung, während die Absorptionskante der Kolloide im Überstand zu leicht höherer Energie verschoben ist. Dies lässt sich damit erklären, dass hier analog zur gröbenselektiven Fällung zunächst die großen Teilchen ausfallen und die kleinen in der Lösung verbleiben. Die Größenverteilung wird damit weiter eingeengt und die einzelnen Übergänge im Spektrum sind deutlicher zu erkennen. Eine gröbenselektive Fällung in mehrere Fraktionen durch schrittweise Zugabe von n-Heptan wie sie ähnlich für andere Halbleiter angewandt wird, ist hier allerdings nicht gelungen. Das Problem besteht einerseits darin, dass die Fällung teilweise sehr langsam erfolgt und es immer wieder zu Nachfällungen im Überstand kommt und andererseits die Teilchen in der Lösung während der Fällung wachsen.

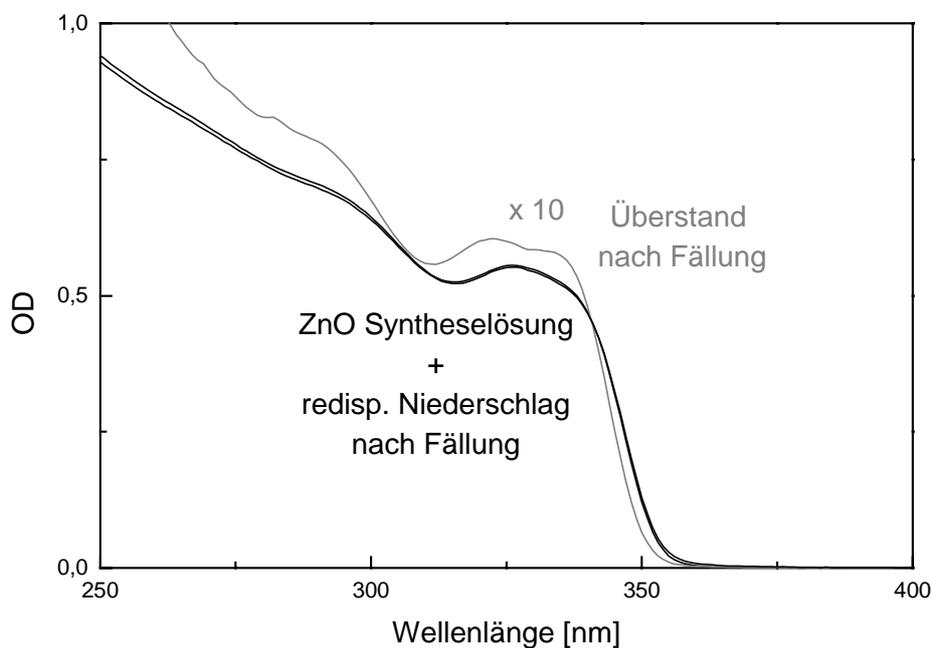


Abb. 3.1.6.: UV-Absorptionsspektren der ZnO Syntheselösung vor der Fällung und von Überstand und Niederschlag nach der Fällung mit Heptan

Die erstmalige Beobachtung mehrerer Übergänge im Absorptionsspektrum von ZnO Nanoteilchen wirft die Frage auf, ob es bei ZnO Kolloiden bevorzugte Agglomerationszahlen im Cluster gibt, wie es an CdS beobachtet wurde^[1]. Diese sogenannten magischen Zahlen ergeben sich dadurch, dass in den kleinen Einkristallen Atomzahlen thermodynamisch günstig sind, bei denen die Oberfläche entsprechend dem Gittertypen abgeschlossen ist. Das nächste addierte Atom muss dann einen energetisch relativ ungünstigen Platz auf einer Kristallfläche einnehmen. Abb. 3.1.7. vergleicht hierzu die strukturierten Spektren verschieden konzentrierter Lösungen eines Ansatzes. Es wird deutlich, dass es keine bevorzugten Lagen für die Maxima gibt, was darauf hindeutet, dass es hier keine bevorzugten Größen gibt. Gegen das Auftreten magischer Zahlen spricht hier auch, dass die Strukturierung erst bei größeren Kolloiden auftritt.

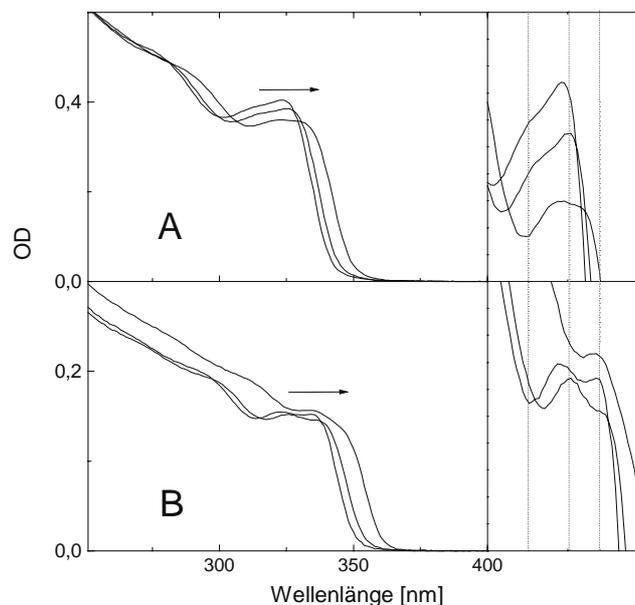


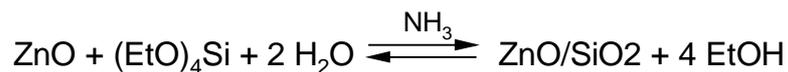
Abb. 3.1.7.: Strukturierte Absorptionsspektren beim Wachstum von ZnO Nanoteilchen in 0,05 mol/l (A) und 0,01 mol/l (B) 2-Propanollösung (1, 2 und 6 Tage nach Präparation). In den rechten Bildern ist der Bereich des ersten Maximums vergrößert dargestellt.

3.2 Beschichtung und Stabilisierung der Nanoteilchen

Die im letzten Kapitel vorgestellten ZnO Nanoteilchen eignen sich besonders gut, um Oberflächenmodifikationen mit verschiedenen Beschichtungsmaterialien und Stabilisatoren durchzuführen, da hier neben den optischen Eigenschaften auch der Einfluss auf das Wachstum der Kolloide untersucht werden kann. Hieraus können sich deutliche Hinweise ergeben, wie stark die Wechselwirkung der zugesetzten Substanzen mit der ZnO Oberfläche ist. Beschichtungen anderer Halbleiter-Nanoteilchen haben gezeigt, dass durch Passivierung der Oberfläche und der damit verbundenen Sättigung freier Oberflächenvalenzen strahlungslose Prozesse unterdrückt und die Fluoreszenzquantenausbeute deutlich gesteigert werden konnte^[17]. Hierbei zeigte sich, dass das Aufwachsen anorganischer Materialien effektiver ist, als die ionische Bindung organischer Moleküle an die Oberfläche. Für ZnO sollten sich die oxidischen Materialien Siliziumdioxid und Zinkphosphat eignen.

Beschichtung mit SiO₂

Silikatbeschichtungen von Kolloiden können mit der Methode von Stöber^[41] durch basische Hydrolyse von Alkoxysilanen in Alkoholen erreicht werden^[52]. Hier wurden etwa 3 nm große ZnO Nanoteilchen mit Triethoxysilan (TEOS) in Gegenwart von Ammoniak und geringer Mengen an Wasser gemäß



umgesetzt. In Abb. 3.2.1. sind die Absorptionsspektren zu verschiedenen Zeiten der Beschichtung dargestellt. Die Lage der Absorptionskanten zeigen, dass die ZnO Teilchen nach der Zugabe von NH₃ beim Erwärmen im Wasserbad wie erwartet zunächst stark, nach Zugabe von TEOS jedoch nur noch wenig und nach 2 Stunden gar nicht mehr wachsen. Gleichzeitig nimmt der durch die Trübung bedingte Offset bei $\lambda > 350$ nm zu und die scheinbare Optische Dichte ab. Letzteres bedeutet, dass sich mit der Zeit ein Teil der Kolloide auflöst, wobei ein Teil der Abnahme auch durch die Streuung bedingt sein kann. Der Wachstumsprozess der ZnO Kolloide wird also durch die Beschichtung gestoppt, woraus geschlossen werden kann, dass das Silikat die Oberfläche der Teilchen abschirmt. Bei Zugabe von Säure lösen sich die

Teilchen jedoch auf, d.h. die Oberfläche ist nicht vollständig passiviert bzw. die Silikatschale ist für Protonen durchlässig.

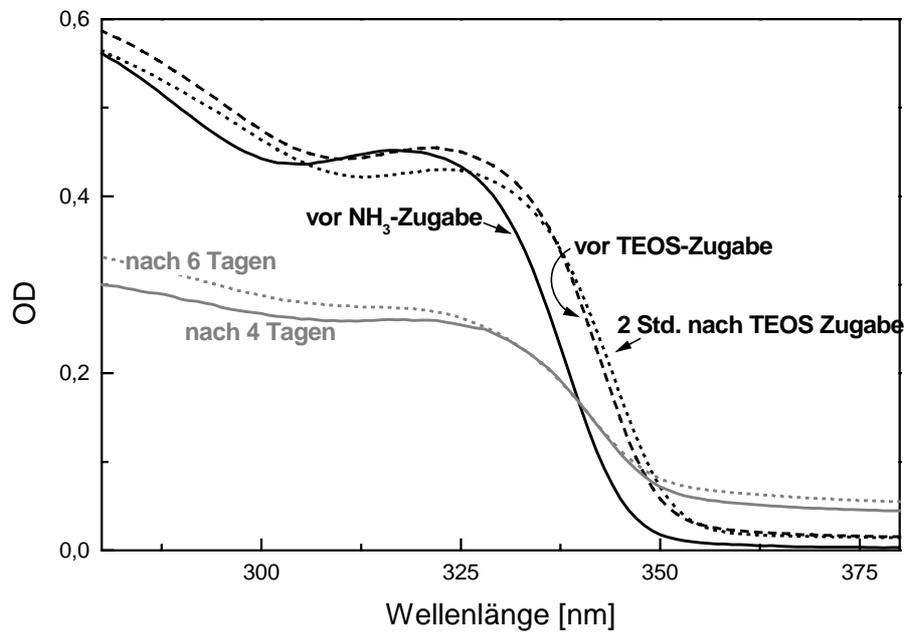


Abb. 3.2.1.: UV-Absorptionsspektren während und nach der Beschichtung von ZnO mit SiO₂

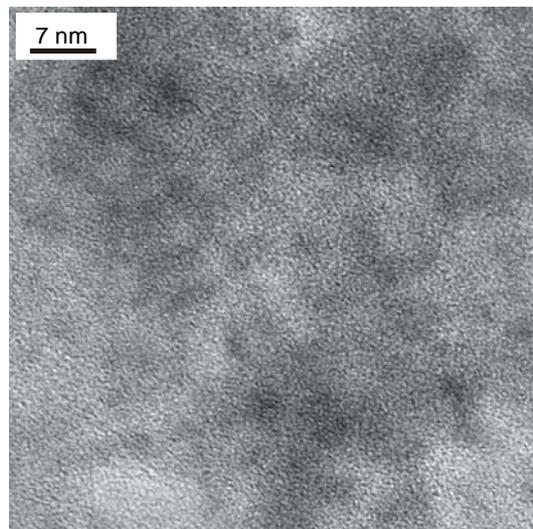


Abb. 3.2.2.: TEM Aufnahme der Kolloide 6 Tage nach der Beschichtung

In der TEM Aufnahme nach 6 Tagen (Abb. 3.2.2) sind nur vereinzelt kristalline Bereiche von ZnO Teilchen in einer großen amorphen Matrix zu erkennen. Das EDX liefert innerhalb dieser großen amorphen Bereiche ein Verhältnis von Zn zu Si von 0,7 bei einem theoretischen Wert von eins. Ausserhalb der Aggregate findet man zwar Zn aber kein Si, wodurch sich die Differenz erklärt. Das EDX soll hier nur Hinweise auf Silizium- und Zinkmengen geben; die Methode ist für eine quantitative Auswertung jedoch zu ungenau. Insgesamt lässt sich hieraus schließen, dass die Vernetzung des Silans zum SiO₂ nicht nur auf einzelnen ZnO Teilchen erfolgt, sondern auch über größere Bereiche zwischen den ZnO Kolloiden. Dies erklärt die Trübung der Lösung und bewirkt, dass sich die Kolloide weder in polaren noch unpolaren Lösungsmitteln redispergieren lassen. Die Beschichtung einzelner Kolloide mit Silikat gelingt auf diese Weise nicht. Die Beschichtung hat keine Auswirkung auf die Fluoreszenzeigenschaften des ZnO.

Beschichtung mit Phosphat

Zur Beschichtung mit Phosphat wurden ZnO-Kolloide ($\varnothing \sim 3,5$ nm) mit verschiedenen Mengen mit Tetrabutylammoniumhydroxid neutralisierter Phosphorsäure umgesetzt. Die Neutralisation erfolgte mit der doppelten Menge Base und die Lösung zeigte einen pH-Wert von 8, d.h. die überwiegend vorliegende Form des Phosphats sollte das Hydrogenphosphat sein. Nach Zugabe der Phosphatlösung wurde die 1:1 Mischung zunehmend trübe, während die Lösungen mit Phosphatüberschuss auch nach Tagen klar blieben. Dieses Verhalten lässt sich mit einer Umladung der ZnO Teilchen erklären. Die ZnO Kolloide haben positiv geladene Oberflächen, auf denen Phosphat zu schwerlöslichem Zinkphosphat reagieren kann, welches negativ geladene, freie Sauerstoffgruppen besitzt. Bei Zugabe von wenig Phosphat geht die Ladungsstabilisierung verloren und die Teilchen fallen aus, während viel Phosphat die Oberflächen vollständig bedecken kann und die Kolloide durch negativ geladene Endgruppen stabilisiert.

In den Absorptionsspektren der 1:2 Mischung (Abb. 3.2.3) ist zu erkennen, dass nach der Phosphatzugabe die optische Dichte abnimmt und die Bandkante zu kleineren Wellenlängen verschoben wird. Dieses bedeutet, dass einerseits ein Teil der Kolloide aufgelöst wird, während die verbleibenden Kolloide kleiner werden. Mit größerer Phosphatmenge verstärkt sich der Auflösungsprozess, während die Blauverschiebung ähnlich ist. Das Auflösen der

Teilchen kann durch geringe Mengen an Wasser oder bei der Zinkphosphatbildung freigesetzte Säuren bedingt sein. Bei Zugabe von Wasser oder Säuren zu Zinkoxidkolloiden wurde jedoch keine Blauverschiebung parallel zur Abnahme der Extinktion beobachtet. Die Abnahme der Teilchengröße ist deshalb mit einer Umfällung des Zinkoxids oder Zinkhydroxids auf der Oberfläche zu Zinkphosphat zu erklären.

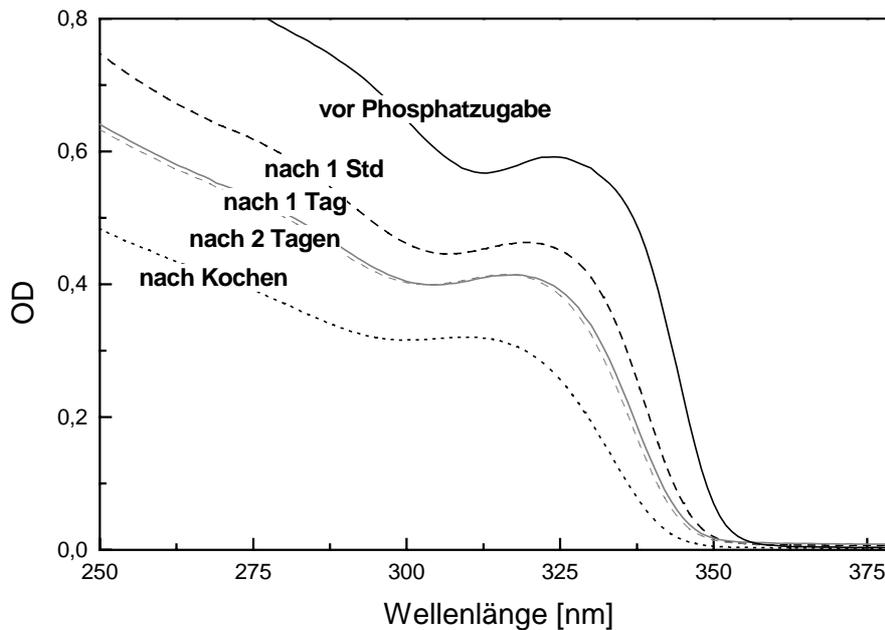


Abb. 3.2.3.: UV-Absorptionsspektren von ZnO Kolloiden vor und nach Phosphatbeschichtung

Die Blauverschiebung der Absorptionskante findet sich auch in einer entsprechenden Verschiebung der Maxima der Fluoreszenzbanden (Abb. 3.2.4) wieder. Außerdem wird die grüne Fluoreszenz durch die Phosphatzugabe leicht verstärkt, während die Bandkantenfluoreszenz fast vollständig gelöscht wird. Die Effekte sind größer als aufgrund der Teilchengrößenabnahme zu erwarten ist. Bei der Beschichtung von Nanoteilchen wird die Fluoreszenzausbeute in der Regel insgesamt erhöht, da an der Oberfläche liegende Zentren für die strahlungslose Rekombination durch die Beschichtung blockiert werden. Die beobachtete Abnahme der Bandkantenfluoreszenz kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die Oberflächenmodifikation neue Fehlstellen entstehen, die die grüne Fluoreszenz über Haftstellen begünstigen.

Im TEM ist die Beschichtung nicht erkennbar, obwohl die Reflexe im Pulver-XRD (Abb. 3.2.5.) auf einen deutlichen Anteil an Phosphat hinweisen.

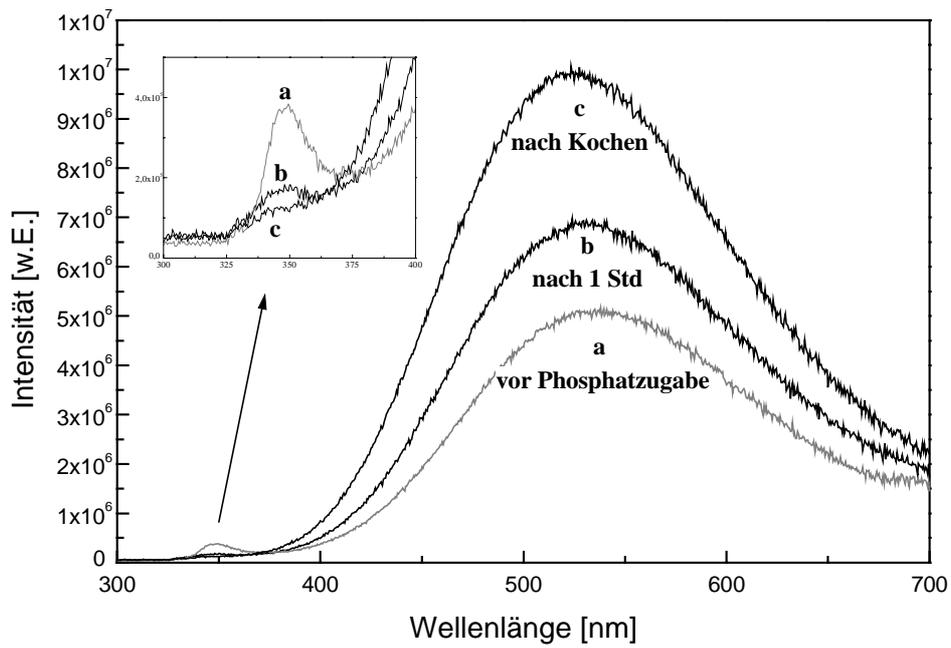


Abb. 3.2.4.: Fluoreszenzspektren von ZnO Kolloiden vor und nach Phosphatbeschichtung

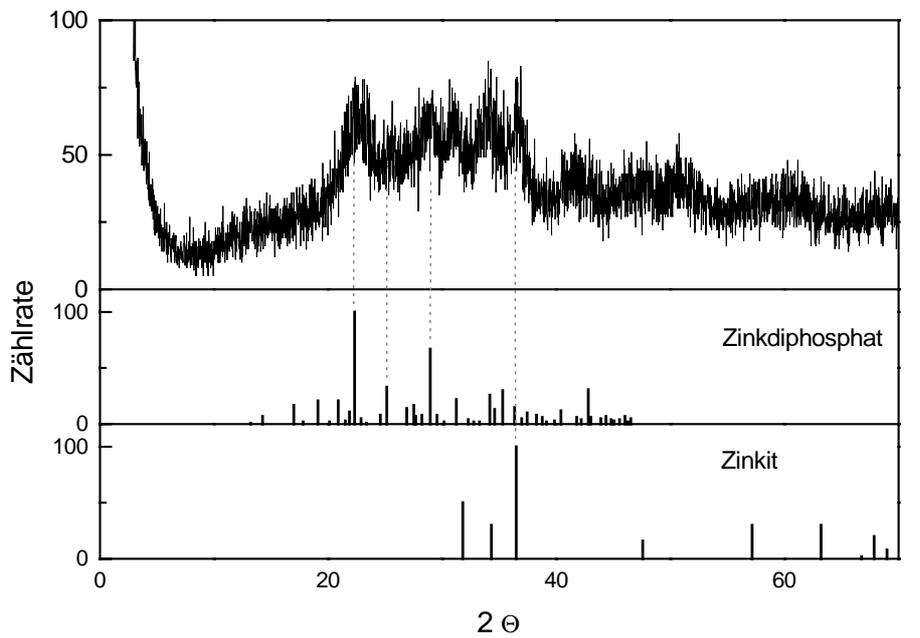


Abb. 3.2.5.: Pulver XRD von Phosphat-beschichteten ZnO Nanoteilchen mit Referenzdaten von Zinkit und Zinkdiphosphat

Stabilisierung mit Phosphorverbindungen

Die Abbildungen 3.2.6. bis 3.2.8 zeigen, wie sich die Absorptionskanten unterschiedlich stabilisierter ZnO Kolloide mit der Zeit verschieben und damit wie die Kolloide wachsen. Tributylphosphat (TBP) behindert das Wachstum erst bei sehr hohem Überschuss. Das Phosphat kann die Nanoteilchen nur über die freien Elektronenpaare am doppelt gebundenen Sauerstoff koordinieren und bindet im Vergleich zu Verbindungen mit P-O⁻-Gruppen sehr viel schwächer an Zinkionen an der Teilchenoberfläche. Die Stabilisierung kann hier dadurch erfolgen, dass das Gleichgewicht zwischen freien Phosphat in der Lösung und gebundenen auf der Oberfläche durch den großen Überschuss in der Lösung in Richtung der koordinierten Spezies verschoben wird. Eine andere Möglichkeit ist, dass im Phosphat geringe Mengen an Verunreinigungen anderer Phosphorverbindungen wie z.B. Säuren enthalten sind, die als eigentliche Stabilisatoren wirken. In jedem Fall reicht die Koordinationskraft von Trialkylphosphaten offenbar nicht aus, um die Teilchenoberfläche effektiv abzuschirmen. Die Fluoreszenzeigenschaften werden durch das Phosphat nicht beeinflusst, was ebenfalls für eine sehr schwache Bindung spricht.

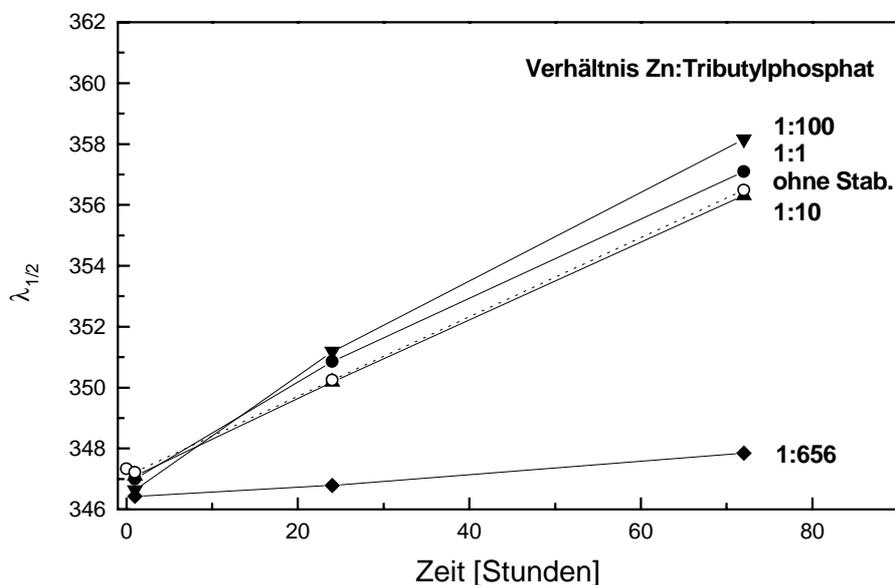


Abb. 3.2.6.: Verschiebung der Absorptionskante von TBP stabilisierten ZnO Kolloiden

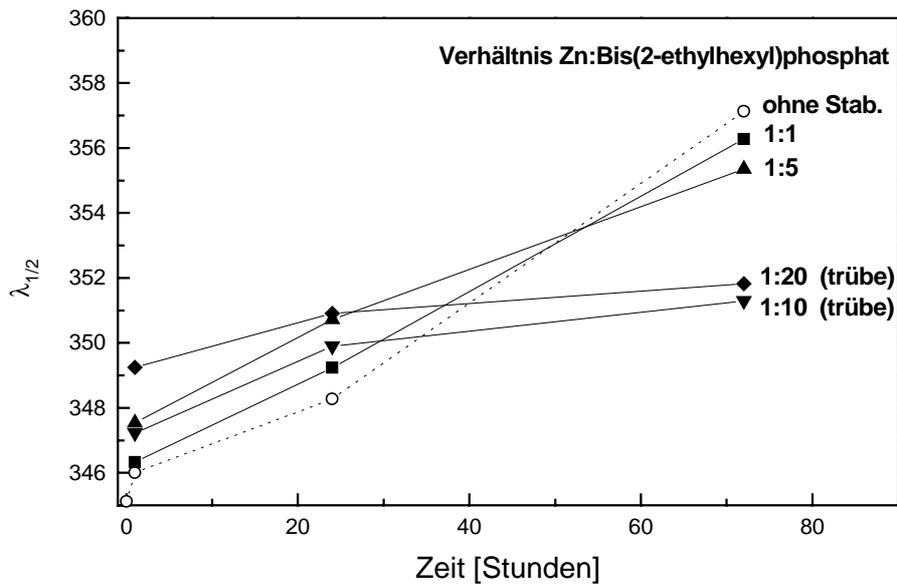


Abb. 3.2.7.: Verschiebung der Absorptionskante von BEHP stabilisierten ZnO Kolloiden

Das Anion der Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäure (BEHP) sollte über das freie Sauerstoffion sehr viel stärker an die Teilchenoberfläche binden können, doch auch hier wird sowohl das Wachstum der Kolloide als auch die Fluoreszenz kaum beeinflusst. Bei hohen Stabilisatoranteilen findet man zwar verlangsamtes Wachstum, die Lösungen sind jedoch zunehmend trübe und das deutet darauf hin, dass die Nanoteilchen agglomerieren und die Ostwald Reifung hierdurch behindert wird. Die Trübung wird wahrscheinlich durch größere Mengen an Tetrabutylammoniumhydroxid oder durch das dabei mit zugegebene Methanol verursacht.

Auch mit Diisooctylphosphinsäure (DIOPS) wird die Kolloidlösung bei hohem Stabilisatoranteil trübe. Bei niedrigen Anteilen gelingt es im Rahmen der Messgenauigkeit jedoch, das Wachstum der Teilchen vollständig aufzuhalten. Im Vergleich zu BEHP sollte DIOPS stärker an die ZnO Oberfläche koordinieren können, da die Elektronendichte am freien Sauerstoff höher ist. Die Alkanketten üben einen geringeren negativen induktiven Effekt aus als die Sauerstoffliganden im Phosphat und dadurch können die zwei P-O-Bindungen stärker polarisiert werden. Bei den hier verwendeten 3,5 nm großen Nanoteilchen hat die Stabilisierung bei Raumtemperatur keinen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften, die wie die Absorption nahezu konstant bleiben.

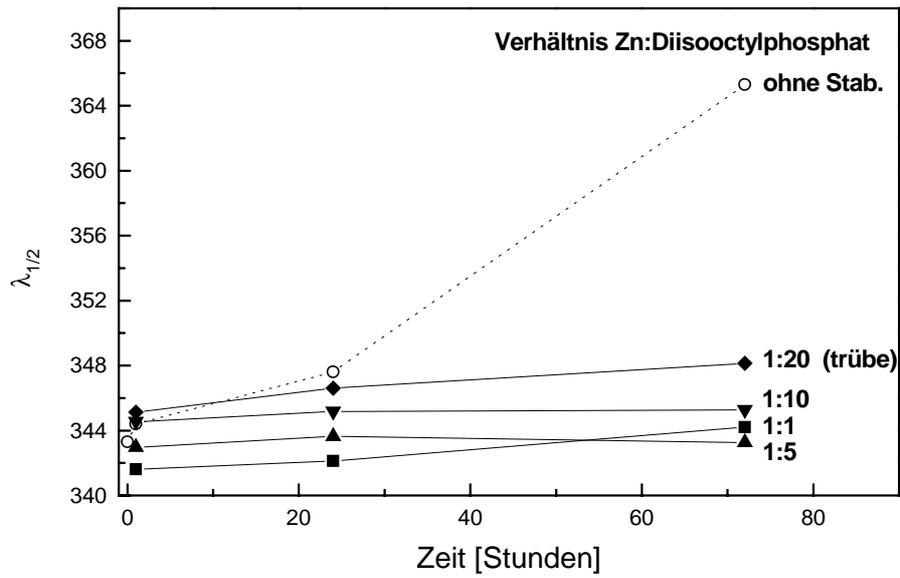


Abb. 3.2.8.: Verschiebung der Absorptionskante von DIOPS stabilisierten ZnO Kolloiden

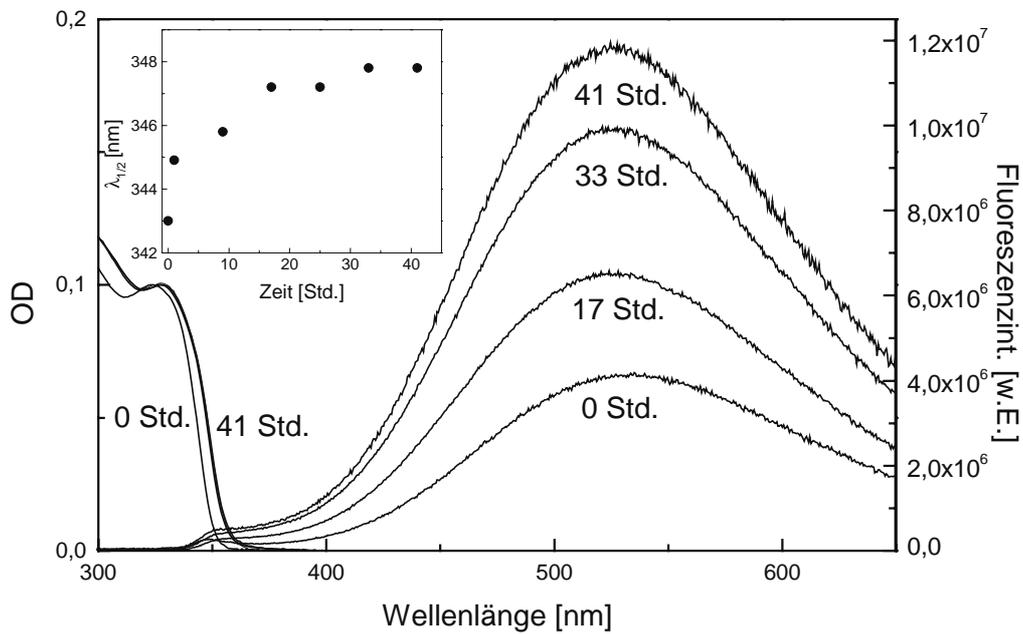


Abb. 3.2.9.: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DIOPS-stabilisierten ZnO Kolloiden beim Erhitzen in Isopropanol und Verschiebung der Bandkante (kleines Bild)

Unstabilisierte Kolloide agglomerieren und fallen aus, wenn die Lösungen in Isopropanol über 50°C erhitzt werden. Die mit fünffacher Menge DIOPS stabilisierten Nanoteilchen ließen sich dagegen in siedendem Isopropanol klar erhitzen. Die Absorptionskante schiebt hierbei anfangs leicht zu höheren Wellenlängen und bleibt nach einigen Stunden stabil (Abb. 3.2.9.). Gleichzeitig steigt die Quantenausbeute der grünen Fluoreszenz ausgehend von 6% kontinuierlich an und erreicht nach 41 Stunden ihr Maximum von 15%.

Beim Erhitzen der ZnO Nanoteilchen erwartet man, dass Fehlstellen im Gitter ausheilen und damit die Zahl der Haftstellen, aus denen die grüne Fluoreszenz erfolgt, abnimmt und folglich die Bandkantenfluoreszenz zu Lasten der getrapten Fluoreszenz zunimmt. Das wird hier jedoch nicht beobachtet. Die Bandkantenfluoreszenz bleibt so schwach, dass sie nicht aus dem Untergrund der um 350 nm ebenfalls leuchtenden organischen Verunreinigungen herausragt. Hier bewirkt die Bindung des Stabilisators an die Oberfläche in der Hitze dagegen eine Steigerung der grünen Fluoreszenz, d.h. an der Oberfläche werden offenbar neue Haftstellen erzeugt oder es werden strahlungslose Zentren blockiert.

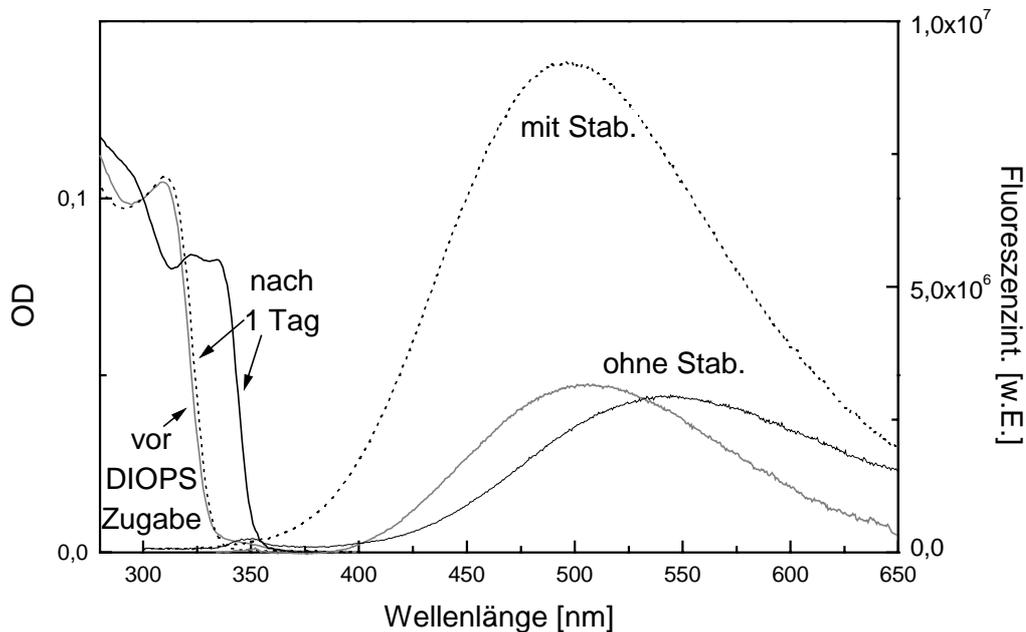


Abb. 3.2.10.: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DIOPS-stabilisierten ZnO Kolloiden im Vergleich zu unstabilisierten Nanoteilchen

Mit DIOPS können auch sehr kleine ZnO Teilchen ($\varnothing \sim 2,5$ nm) stabilisiert werden. Die Absorptionsspektren (Abb. 3.2.10.) zeigen, dass die stabilisierten Kolloide nur noch minimal wachsen, während die Bandkante der unstabilisierten Teilchen um über 20 nm zu längeren Wellenlängen schiebt und sich dabei ein strukturiertes Spektrum ausbildet (vgl. Kap.1). Während sich bei größeren Kolloiden die Stabilisierung erst beim Erhitzen auf die Fluoreszenzeigenschaften ausgewirkt hat, tritt hier eine deutliche Verstärkung der grünen Fluoreszenz nach einem Tag bei Raumtemperatur auf, die beim weiteren Rühren konstant bleibt. Die Quantenausbeute steigt von etwa 8% auf 20% an.

Die Ergebnisse können damit erklärt werden, dass bei höherer Aktivität bezüglich der Kristallisations- und Auflösungsprozesse auf den Oberflächen der Teilchen die Phosphinsäure entweder leichter die Koordinierung erreichen kann, mit der sie die Fluoreszenz beeinflusst oder die ZnO Bildung auf der Oberfläche derart stört, dass Fehlstellen entstehen. Bei kleinen Kolloiden ist diese Wachstumsaktivität höher als bei großen und der Stabilisator wirkt sich bereits bei Raumtemperatur auf die Fluoreszenzintensität aus. Bei großen ZnO Teilchen kann die Oberflächenaktivität durch Erhitzen verstärkt werden und man kann dann den gleichen Effekt wie bei kleinen Teilchen beobachten.

3.3 Behandlung der Teilchen in hochsiedenden Lösungsmitteln

Bei hohen Temperaturen sollte die Kristallinität der ZnO Kolloide erhöht werden. Um einerseits die Veränderung der Fluoreszenz hierbei zu beobachten und andererseits Ansätze für neue Synthesewege für ZnO zu finden, wurden die in den letzten zwei Kapiteln vorgestellten ZnO Nanoteilchen in verschiedenen polare, hochsiedende Lösungsmittel überführt und auf 200°C erhitzt. Die Versuchsverläufe sind in Tab. 3.3.1 zusammengefasst.

	Mischung Kolloidlösung mit hochsiedendem Lösungsmittel		Kolloide im hochsiedenden Lösungsmittel		Kolloide im hochsiedenden Lösungsmittel nach Erhitzen auf 200°C	
	trübe / klar (t/k)		aufgelöst / stabil (a/s)		aufgelöst / stabil (a/s)	
	ohne	mit Stab.	ohne	mit Stab.	ohne	mit Stab.
Tributylphosphat	k	-	a	-	-	-
n-Hexadecan	t	k	-	s	-	a
Triocetylamin	k	-	a	-	-	-
Hexadecylamin	k	-	a	-	-	-
Tetraglyme	k	k	s	s	s	a

Tab. 3.3.1.: Stabilität von ZnO Nanoteilchen in hochsiedenden Lösungsmitteln

Zur Fällung der Kolloide kommt es nur bei Zugabe des unpolaren Lösungsmittels n-Hexadecan. In den Aminen und im Phosphat lösen sich die Teilchen auf. Bei diesen Lösungsmitteln ist die Koordination des freien Zinkions offenbar stärker begünstigt als die Stabilisierung der Nanoteilchen. DIOPS stabilisierte ZnO Kolloide lösen sich auch in den schwach bzw. nicht koordinierenden Lösungsmittel Tetraglyme und n-Hexadecan auf. Dies ist vermutlich auf die zur Neutralisation der Phosphinsäure eingesetzten Basen (Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetramethylguanidin) zurückzuführen. Insbesondere das Tetrabutylammoniumion ist thermisch nicht stabil. In beiden Fällen wird die Lösung beim Erhitzen gelblich, was auf eine teilweise Zersetzung hindeutet, deren Produkte die Teilchen dann auflösen. In Tetraglyme gelingt es, die ZnO Kolloide zu erhitzen. Allerdings wird die Lösung bereits nach Entfernen des Isopropanols leicht und beim Erhitzen stärker trübe. Die

Koordination der Zinkionen auf den Teilchenoberflächen durch die Ether-Gruppen des Tetraglymes ist zu schwach um eine Agglomeration der Teilchen zu verhindern.

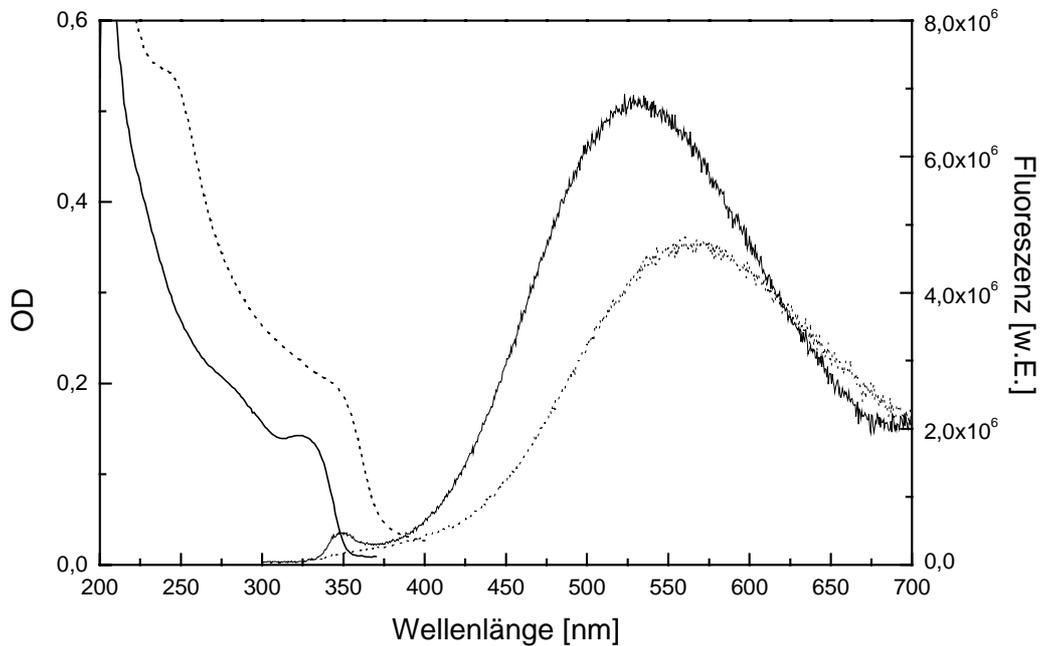


Abb. 3.3.1.: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von ZnO Nanoteilchen in Tetraglyme vor (—) und nach (.....) Erhitzen auf 200°C

In Abb. 3.3.1 sind die optischen Spektren der ZnO Kolloide in Tetraglyme dargestellt. Die Spektren vor dem Erhitzen entsprechen abgesehen von dem leichten Offset in der Absorption den Spektren der ZnO Stammlösung. Beim Erhitzen nimmt der durch die Trübung bedingte Offset zu und die Teilchen wachsen von ~3 auf 5 nm. Während die grüne Fluoreszenz sich dabei entsprechend verschiebt und in der Intensität abnimmt, wird die Bandkantenfluoreszenz vollständig gelöscht. Das Erhitzen hat hier also offenbar nur einen geringen Einfluß auf die Fluoreszenzeigenschaften der Partikel. In den TEM-Aufnahmen (Abb. 3.3.2.) erkennt man kristalline, um 5 nm große ZnO Nanoteilchen in größeren Agglomeraten. Es gelang nicht diese Agglomerate durch Basen oder Stabilisatorzugabe wieder aufzulösen.

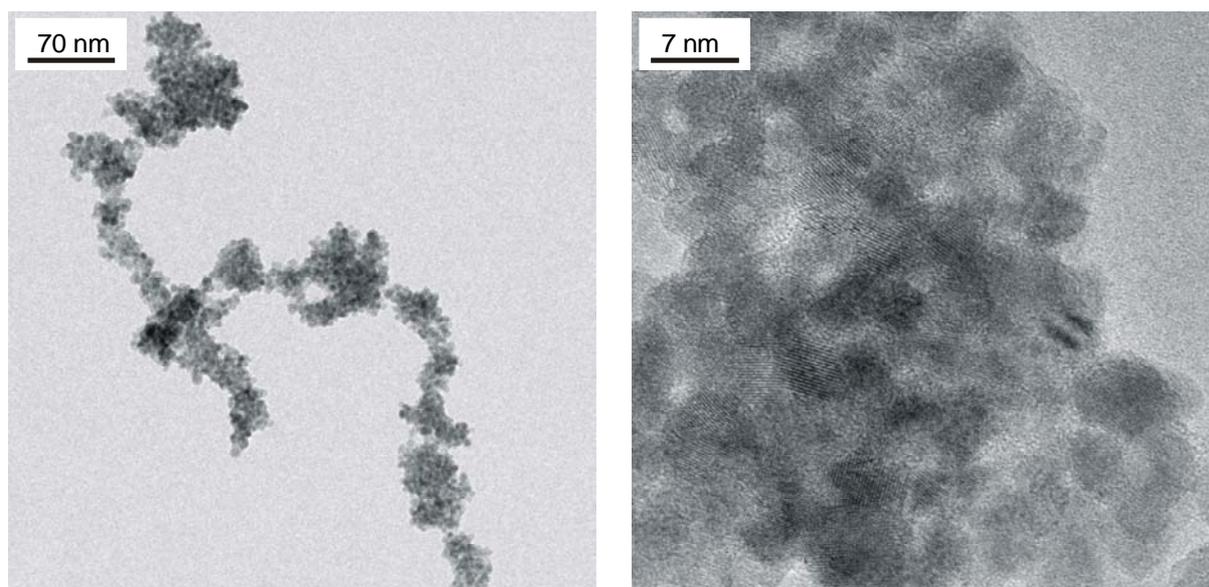


Abb. 3.3.2.: TEM Aufnahmen von ZnO Nanoteilchen nach Erhitzen in Tetraglyme

3.4 Präparation in Triethylenglycol

Die Versuche im vorhergehenden Kapitel haben gezeigt, dass ZnO Nanoteilchen sich in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie Aminen leicht auflösen und in sehr schwach stabilisierenden Lösungsmitteln wie Ether agglomerieren. Triethylenglycol (TEG) sollte mit den endständigen, freien OH-Gruppen in der Koordinationsstärke zwischen diesen beiden Verbindungen liegen. Ausserdem sollten Alkohole als Lösungsmittel für die Synthese günstig sein, da sich dort Zinkalkoxide als Vorstufen der Partikel bilden können. Fiévet et al. haben gezeigt, dass bei hohen Temperaturen ZnO Kolloide in Polyolen hergestellt werden können, wobei die 10 nm großen Kristallite allerdings in einigen hundert nm großen Agglomeraten vorliegen^[39].

Die Synthese wurde in dieser Arbeit nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt. Bei der ersten wurde Zinkacetat Dihydrat in TEG gelöst und unter Schutzgas erhitzt, während bei der zweiten Methode das Zinksalz als methanolische Lösung in heißes TEG eingespritzt wurde. In Abb. 3.4.1. sind Absorptionsspektren der TEG-Lösung während der Synthese von ZnO Nanoteilchen nach der ersten Präparationsmethode dargestellt.

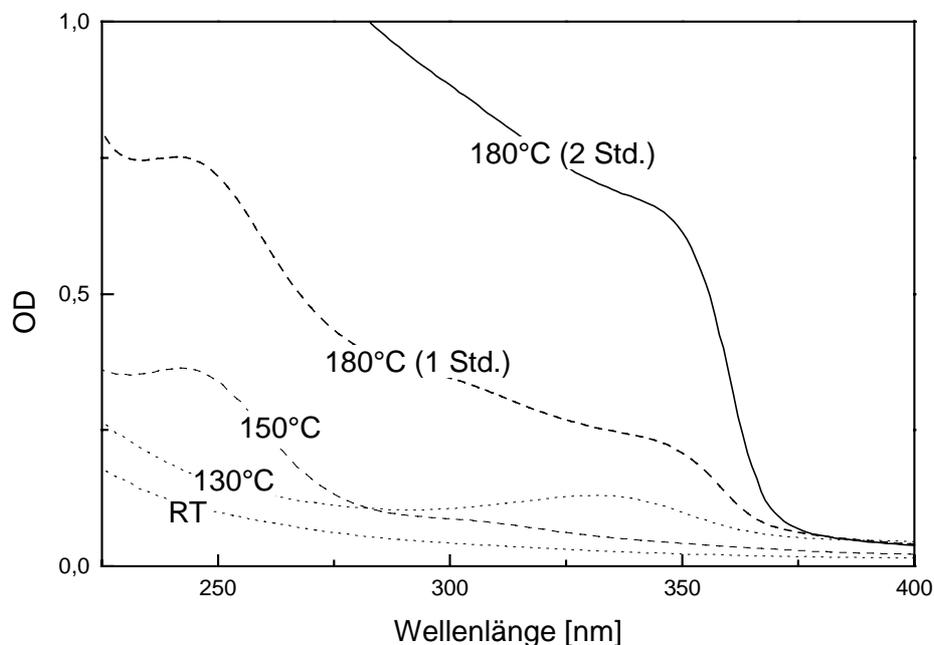


Abb. 3.4.1.: UV-Absorptionsspektren während der Synthese von ZnO Nanoteilchen in TEG

Der zunehmende Offset entsteht durch die zunehmende Gelb- bis Braunfärbung der Lösung beim Erhitzen, die Lösung bleibt während der gesamten Präparation klar. Die Verfärbung wird durch das Zinkacetat bewirkt, das reine Lösungsmittel oder andere Zinksalze ließen sich farblos erhitzen. Es kommt hier offenbar zu einer organischen Zersetzung, die auch durch Verwendung von dest. TEG nicht verhindert wird. Bei Raumtemperatur sind noch keine Kolloide vorhanden, bei 130°C entsteht ein Zwischenprodukt mit einem Absorptionspeak bei 330 nm, welches bei 150°C wieder verschwunden ist. Dafür entsteht ab 150°C ein Nebenprodukt mit Absorptionsmaximum bei 240 nm, das bis zum Ende der Synthese erhalten bleibt. Nach 1 Std. sind die ersten ZnO Kolloide mit einer Absorptionskante bei 360 nm entstanden und nach 2 Std. hat die Kolloidkonzentration ihr Maximum erreicht. Die Lage der Bandkante entspricht einer Teilchengröße etwa 5 nm. Weiteres Erhitzen hat keinen Einfluss auf die Spektren.

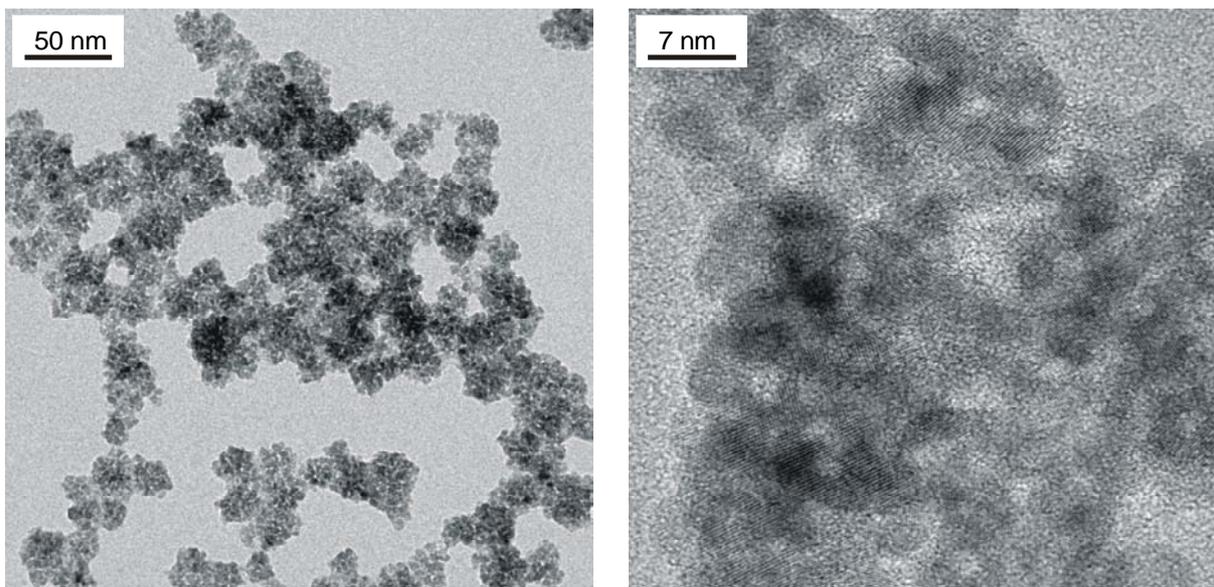


Abb. 3.4.2.: TEM Aufnahmen von ZnO Nanoteilchen in TEG

Die TEM-Aufnahmen der Syntheselösung nach 2,5 Std. Erhitzen (Abb. 3.4.2.) zeigen 4-6 nm große, stark agglomerierte, kristalline ZnO Nanoteilchen. Teilweise gehen die Netzebenen des Kristallgitters über mehr als ein Teilchen hinweg, was für eine Agglomeration während der Kristallisation spricht. In der Übersichtsaufnahme erkennt man um die 30 nm große Agglomerate, die wiederum untereinander agglomeriert sind. Bei letzterem muss es sich um einen Eintrocknungseffekt bei der Gridbelegung für das TEM handeln, da die Lösungen nicht

lichtstreuend sind. Die aus der Reaktionslösung gefällten Nanoteilchen lassen sich in Isopropanol redispergieren, wobei eine leicht trübe Lösung erhalten wird. Das Nebenprodukt mit dem Absorptionsmaximum bei 240 nm wird durch die Fällung fast vollständig entfernt, eine leichte Braunfärbung bleibt jedoch erhalten. Die Kolloide zeigen keine Fluoreszenz.

Bei der Variation der Zinkacetatkonzentration zeigte sich, dass bei niedrigeren Konzentrationen keine ZnO Bildung eintrat, während bei höheren Konzentrationen trübe Lösungen erhalten wurden. Bei niedrigen Konzentrationen ist die ZnO Bildung aufgrund des Löslichkeitsproduktes benachteiligt und wird wahrscheinlich zusätzlich durch die organischen Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels behindert. In Abb. 3.4.3. sind die TEM Aufnahmen einer 0,05 mol/l Lösung dargestellt. Die Reaktionslösung war trübe und in Isopropanol ließ sich nur ein kleiner Teil der Kolloide redispergieren. In den TEM Aufnahmen findet man die Ursache für die Trübung der Lösung. 6-7 nm große Nanokristallite liegen in 100-200 nm großen Agglomeraten vor, die das Licht streuen. Bei höherer Zinkacetatkonzentration kommt es also zu einer verstärkten Agglomeration. Die ZnO Nanoteilchen werden in Triethylenglycol offenbar nicht ausreichend stabilisiert.

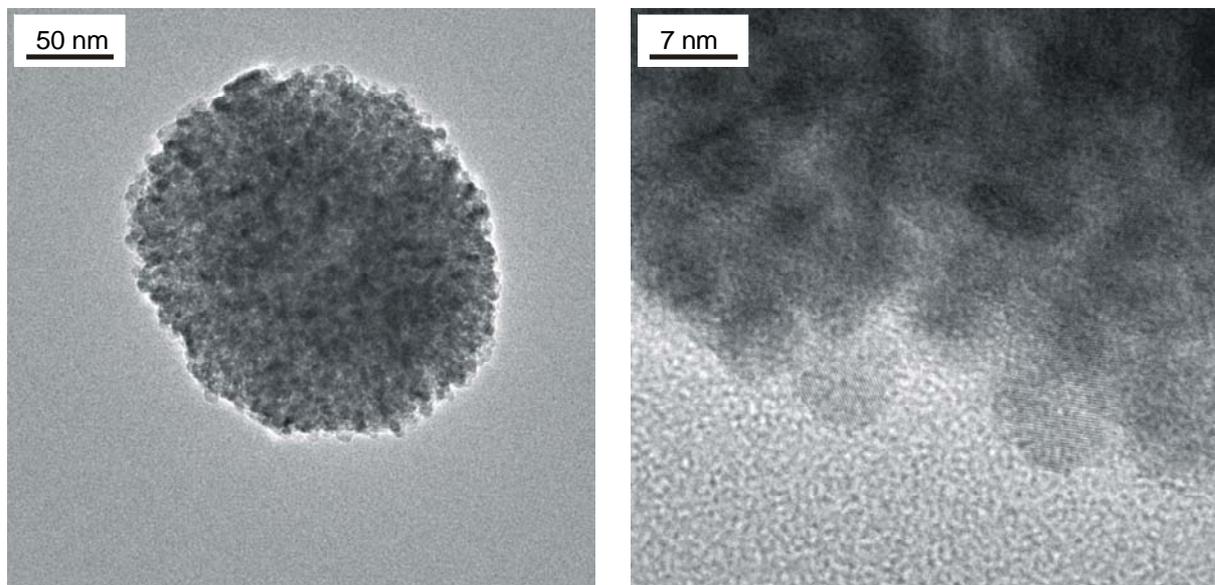


Abb. 3.4.3.: TEM Aufnahmen von ZnO Nanoteilchen in TEG, 0,05 mol/l

Die Ergebnisse der Synthese in Lösungsmittelgemischen und in TEGmonomethylether sind in Tab. 3.4.1. zusammengefasst. Im Monomethylether verläuft die Synthese im Wesentlichen wie in TEG nur dass die Teilchen etwas größer sind (~6 nm bei 0,01 mol/l). Mit

Hexadecylamin und Tetraglyme erhält man trübe Lösung, d. h. eine bessere Stabilisierung der Kolloide gelingt hier nicht. Im Gemisch mit Glycerin bildet sich kein ZnO.

	Lösung nach Erhitzen	Bandkante der gebildeten ZnO Nanoteilchen
TEG / Tetraglyme	trübe	~ 360 nm
TEG / Glycerin	trübe	kein ZnO
TEG / Hexadecylamin	trübe	~ 370 nm
TEGmonomethylether	klar	~ 365 nm

Tab. 3.4.1.: Präparation in Lösungsmittelgemischen mit TEG oder TEGME

Die Zugabe von LiOH bei der Präparation sollte eine zusätzliche Ladungsstabilisierung der Nanoteilchen in polaren Lösungsmitteln bewirken. In den Absorptionsspektren (Abb. 3.4.4) eines Ansatzes mit LiOH erkennt man, dass die Reaktion hier nach einem anderen Mechanismus verläuft.

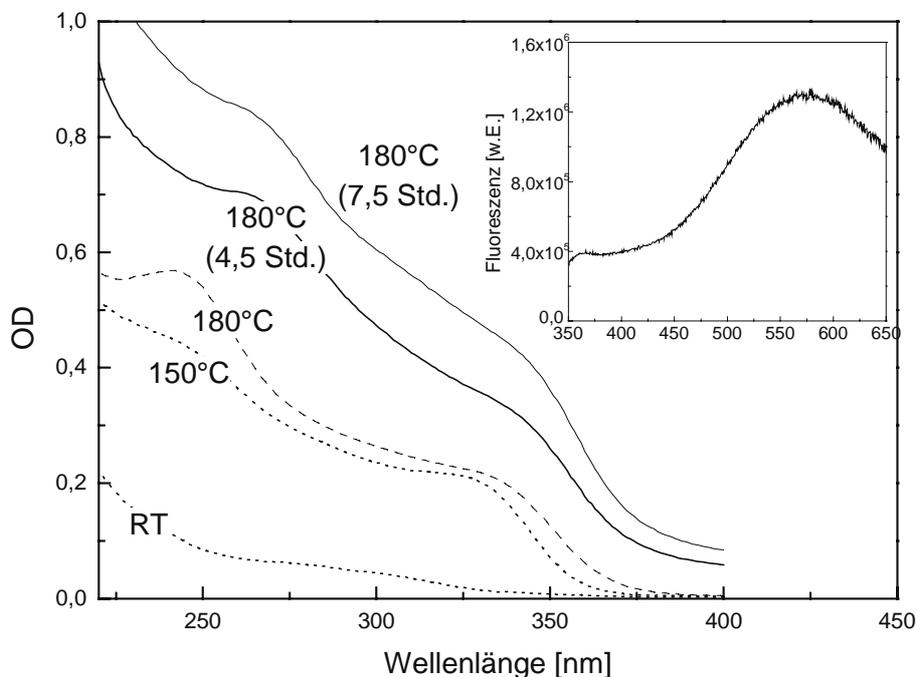


Abb. 3.4.4.: UV-VIS-Absorptionsspektren von ZnO Nanoteilchen während der Präparation in TEG mit LiOH und Fluoreszenzspektrum (kleines Bild) der Lösung nach der Synthese

Schon beim Rühren bei Raumtemperatur entstehen wenige kleine ZnO Teilchen (Bandkante ~310 nm), die beim Erwärmen wachsen und in der Zahl zunehmen. Beim Erreichen von 180°C ist die Synthese bereits abgeschlossen und lediglich der durch die Braunfärbung der Lösung bedingte Offset nimmt zu. Die Bandkante bei ~355 nm entspricht einer Teilchengröße von 4-5 nm. Im Gegensatz zu den Proben, die ohne LiOH hergestellt wurden, zeigen diese Nanoteilchen eine deutliche grüne Fluoreszenz (Abb. 3.4.4., kleines Bild).

Über die Bandkantenfluoreszenz kann keine Aussage gemacht werden, da im Wellenlängenbereich unterhalb von 400 nm organische Verunreinigungen stark fluoreszieren.

In der TEM-Aufnahme (Abb. 3.4.5) erkennt man separat liegende 3,5 bis 5 nm große, kristalline ZnO Kolloide. Das bedeutet, dass das LiOH eine zusätzliche Stabilisierung bewirkt hat, die die Agglomeration dieser Teilchen verhindert. Diese Synthese führt also zu fluoreszierenden, stabilen ZnO-Nanoteilchen. Die Kolloide entstehen hierbei jedoch schon bei relativ niedrigen Temperaturen.

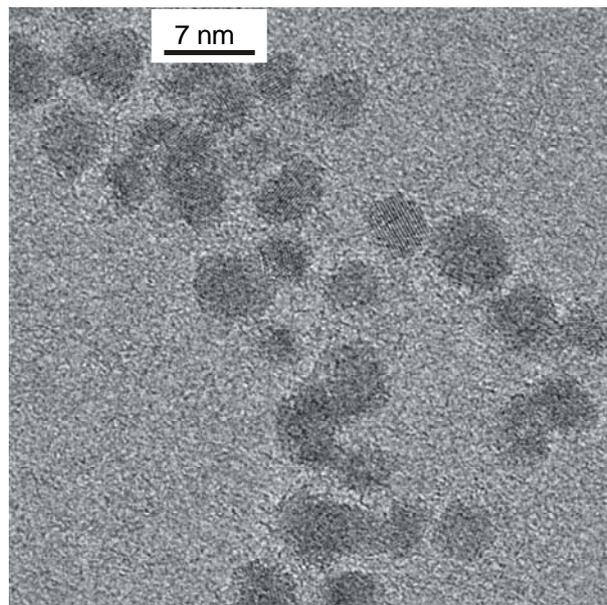


Abb. 3.4.5.: TEM Aufnahme von ZnO Nanoteilchen in TEG mit LiOH

Bei der zweiten Präparationsmethode wurde $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelöst in Methanol in heißes TEG eingespritzt. Die Absorptionsspektren (Abb. 3.4.6.) während der Synthese zeigen, dass die ZnO Teilchen nicht direkt bei der Zugabe des Zinkacetats entstehen, sondern sich - wie bei der ersten Methode - erst nach 2 Std. vollständig gebildet haben.

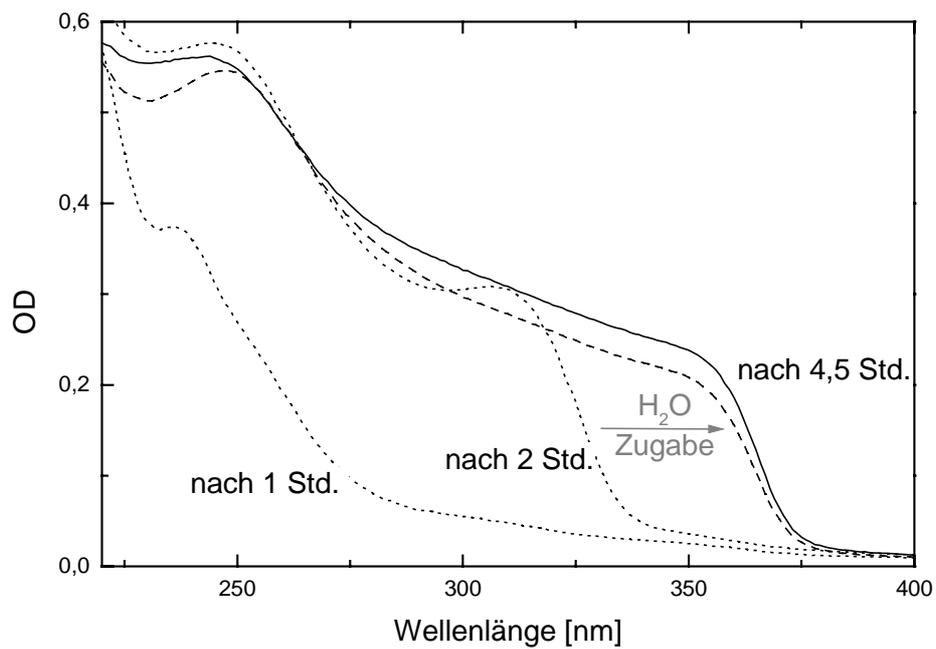


Abb. 3.4.6.: UV-VIS-Absorptionsspektren von ZnO Nanoteilchen nach Einspritzen von Zinkacetat in dest. TEG bei 180°C

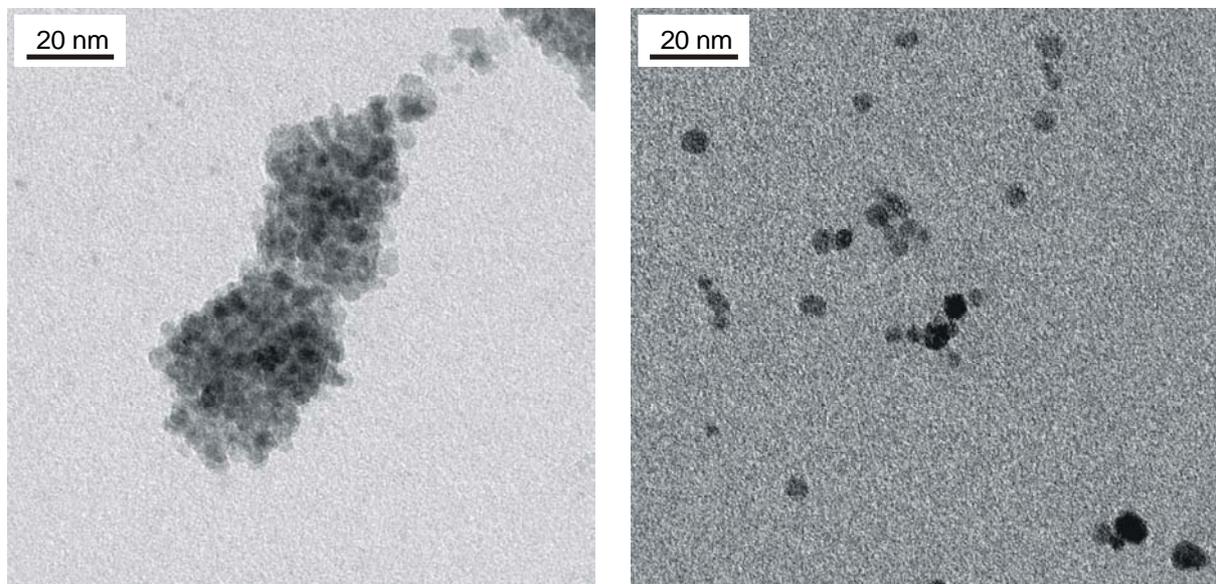


Abb. 3.4.7.: TEM Aufnahmen von ZnO Nanoteilchen in TEG nach der Präparation (links) und nach Peptisierung mit Tetrabutylammoniumhydroxid (rechts)

Die Zugabe von Wasser zu der Lösung bewirkt ein sprunghaftes Wachstum der Teilchen von 3 nm ($\lambda_{1/2} = 325$ nm) auf 6 nm ($\lambda_{1/2} = 365$ nm) und beim weiteren Erhitzen eine leichte Zunahme der Teilchenkonzentration. Die Kolloidlösungen zeigten keine Fluoreszenz.

Die TEM-Aufnahme (Abb. 3.4.7, links) zeigt, dass die Teilchen auch hier stark agglomeriert vorliegen. Nach der Fällung aus der Reaktionslösung gelingt jedoch die Peptisierung in Isopropanol zu einer klaren Lösung durch Zugabe von Tetrabutylammoniumhydroxid. In Abb. 3.4.7. (rechts) liegen die Teilchen vereinzelt vor. Die Peptisierung durch andere Basen gelang nicht.

Wie bei der ersten Vorschrift kommt es nach der Zugabe des Acetats zum farblosen TEG zur zunehmenden Braunfärbung der Lösung und dabei zur Behinderung der ZnO Bildung. Durch Zugabe von Wasser wird die Kristallisation der Teilchen unterstützt. Wurde zuerst das Wasser in die heiße Reaktionslösung gegeben, so wurde beim Einspritzen des Acetats sofort eine trübe aber farblose ZnO Lösung erhalten. Bei der Wasserzugabe nach dem Acetat blieb die Lösung jedoch immer klar.

Bei Verwendung von Zinkchlorid als Edukt entsteht auch mit Wasserzugabe kein ZnO. Dagegen gelingt die Synthese auch aus Zinkhydroxid, welches durch alkalische Fällung aus Zinkacetat oder Zinkchlorid erhalten wurde. Bei letzterem ließen sich die Kolloide allerdings nicht klar in Isopropanol redispersieren. Die Verfärbung des Lösungsmittels trat auch hier ein. Der Einfluss von Lithiumionen und Basen in der Synthese auf die optischen Eigenschaften der Kolloide wird in Abb. 3.4.8. gezeigt. Während sich die Absorptionsspektren nur wenig unterscheiden, werden die Fluoreszenzeigenschaften der Kolloide durch die Zusätze stark beeinflusst. Mit Lithiumhydroxid präparierte Nanoteilchen zeigen eine deutliche grüne Fluoreszenz, die sich durch die Erhöhung der zugegeben Menge nur leicht verstärken ließ. Da die Proben mit KOH keine und mit LiCl fast keine Fluoreszenz zeigen, kann die Veränderung weder allein auf den Einbau von Lithiumionen noch auf den Einfluss von Basen zurückgeführt werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass LiOH wie bei der ersten Präparationsmethode den Wachstumsmechanismus der Teilchen stark beeinflusst und dabei gerade die Fehlstellen erzeugt, die bei der grünen Fluoreszenz eine Rolle spielen. Offenbar ist die Gegenwart von LiOH bei der Kristallisation entscheidend, da sich die Fluoreszenzeigenschaften von ZnO Kolloiden bei nachträglicher Behandlung mit LiOH nicht verändern.

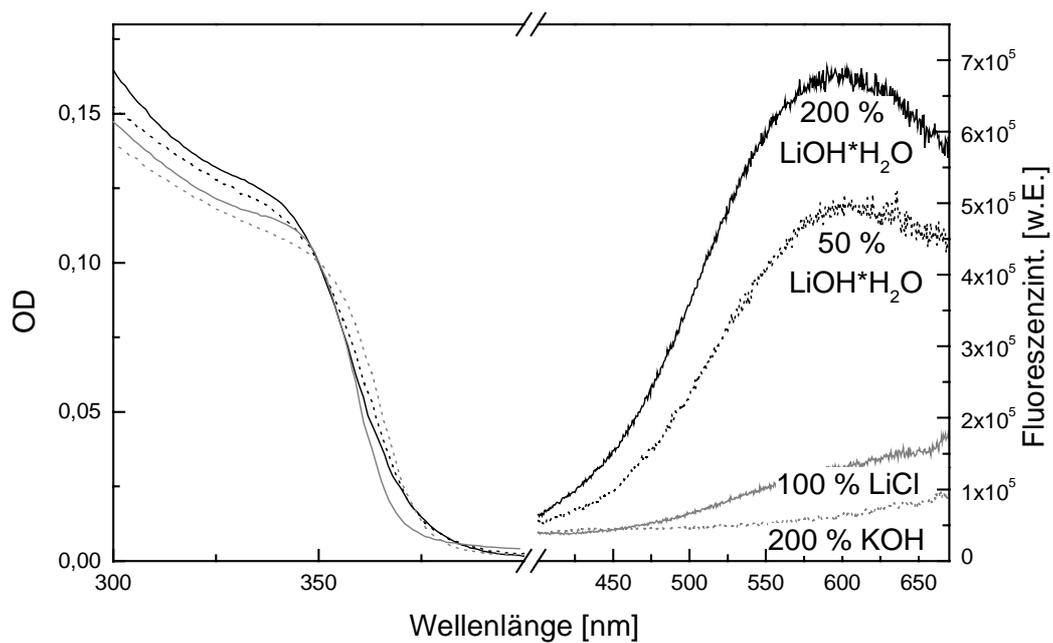


Abb. 3.4.8.: UV-VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von ZnO Nanoteilchen präpariert in TEG mit Zugabe von Basen und Salzen

3.5 Präparation in Phenylethanol und 2-Ethylhexanol

Die Präparation von ZnO Nanoteilchen in Triethylenglycol (vgl. Kap. 3.4) hat den Nachteil, dass es bei der Reaktion zu einer starken Braunfärbung der Lösung kommt, die vermutlich durch Zersetzungs- und Polymerisationsreaktionen des Glycols mit dem Acetat bewirkt wird. Hochsiedende Alkohole mit nur einer OH-Gruppe sollten weniger derartige störende Nebenreaktionen eingehen. Hier wurden Phenylethanol und 2-Ethylhexanol verwendet, in die bei 180°C Zinkacetat in Methanol eingespritzt wurde.

Bei der Synthese in Phenylethanol wird die Lösung sofort bei Zugabe des Zinkacetats gelb und diese Färbung bleibt während des weiteren Erhitzen erhalten. Das spricht dafür, dass es sich hierbei nicht um eine fortschreitende Zersetzungsreaktion handelt. Die Reaktionslösung wird ausserdem nach der Acetatzugabe nach und nach trübe. In den Absorptionsspektren (Abb. 3.5.1., kleines Bild) ist zu erkennen, dass sich ZnO Kolloide mit einer Bandkante bei 363 nm (Teilchengröße ~5,5 nm) gebildet haben. Diese ließen sich aus der Lösung abzentrifugieren und in Isopropanol leicht trübe redispergieren. Die Stabilisierung der Nanoteilchen ist in Phenylethanol offenbar schlechter als in Triethylenglycol.

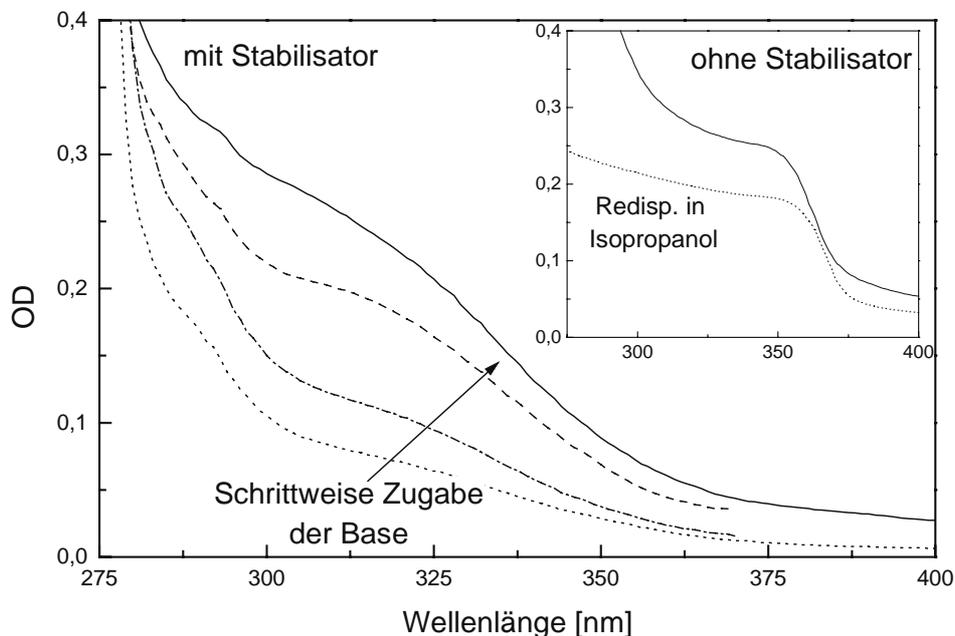


Abb. 3.5.1.: UV-VIS-Absorptionsspektren von ZnO Nanoteilchen während der Synthese in Phenylethanol mit (großes Bild) und ohne Stabilisator (kleines Bild)

Wird Diisooctylphosphinsäure als Stabilisator dem Lösungsmittel zugesetzt, entstehen die Kolloide erst, wenn die Säure durch Base neutralisiert wird. In den Spektren ist gut zu erkennen, wie bei jeder Basenzugabe (Tetrabutylammoniumhydroxid) die Teilchenkonzentration ansteigt. Die sehr flach verlaufende Bandkante bei etwa 340 nm (Teilchengröße ~3 nm) spricht für eine sehr breite Größenverteilung. Insgesamt ist die Synthese in Phenylethanol aufgrund der starken Verfärbung ungünstig.

In 2-Ethylhexanol erhält man ähnliche Ergebnisse in einer farblosen Lösung. Auch hier erhält man ohne Stabilisator eine trübe Lösung und mit DIOPS/Tetrabutylammoniumhydroxid kleine ZnO Kolloide. Letztere lösen sich jedoch mit der Zeit bei hohen Temperaturen wieder auf. Die Ursache hierfür ist, dass das Tetrabutylammoniumion thermisch nicht stabil ist und durch die Zersetzung die Neutralisation der Säure verloren geht. Bei erneuter Zugabe von Base entstehen die Kolloide dann von neuem. In Tab. 3.5.1. sind die Ergebnisse der Versuche mit weiteren, thermisch stabileren Basen zusammengefasst.

Keine Bildung von ZnO mit	ZnO ausgefallen mit	ZnO stabil mit
ohne Base		
Tetrabutylammonium- hydroxid	ohne Stabilisator	Na-Ethylhexanoat mit 15-Krone-5
Trioctylamin	Na-Ethylhexanoat	
Tetramethylguanidin		
Cäsiumhydroxid		
DBU		
Phosphazenenbase P ₁		
Zn(OH) ₂		

Tab. 3.5.1.: Bildung von DIOPS-stabilisierten ZnO Nanoteilchen in 2-Ethylhexanol mit verschiedenen Basen

Es hat sich gezeigt, dass sehr voluminöse Basen die Säure offenbar nicht ausreichend neutralisieren, so dass es zu keiner ZnO Bildung kommt, während ein kleines Gegenion wie das Natrium zu stark an das Phosphinat bindet und damit die Bindung des Stabilisators an die

Kolloide behindert, was dann zur Agglomeration der Teilchen führt. Um die Abschirmung des Stabilisators zu schwächen, wurde das Natriumion im Na-Ethylhexanoat mit einem Kronenether komplexiert. Auf diese Weise erhält man klare Lösungen von stabilen ZnO Kolloiden. Abb. 3.5.2 zeigt die Absorptionsspektren während der Synthese. Bei der Basenzugabe entstehen sofort kleine Teilchen, die sich mit der Zeit auflösen. Nach 3 Stunden beginnen sich dann parallel dazu größere Kolloide zu bilden und nach 6 Std. ist die Synthese abgeschlossen. Die Bandkante der Nanoteilchen liegt bei 348 nm, d. h. die Größe sollte um 3,5 nm liegen.

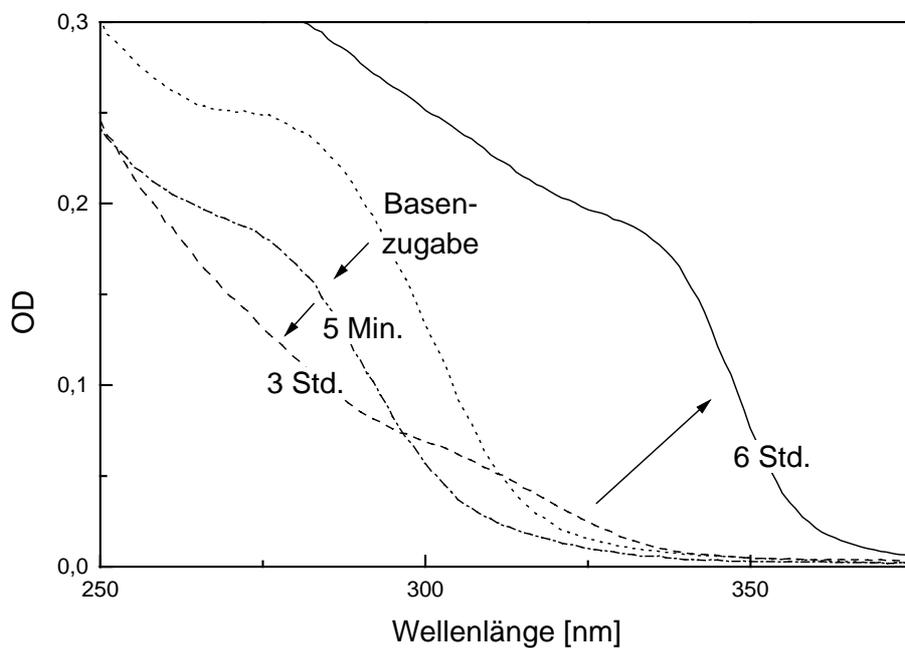


Abb. 3.5.2.: UV-VIS-Absorptionsspektren von ZnO Nanoteilchen während der Synthese in 2-Ethylhexanol nach Zugabe der Base

Die TEM Aufnahme (Abb. 3.5.3.) zeigt kristalline ZnO Teilchen in dieser Größenordnung. Das schwer flüchtige Lösungsmittel bedingt hierbei, dass die Kolloide auf dem Probenträger eng zusammenliegen. Im EDX findet man in den von ZnO belegten Bereichen ein Verhältnis von Zn zu P von 10:1. Das würde bedeuten, dass die Oberfläche des ZnO nur teilweise von Stabilisator belegt ist. Andererseits führt eine verringerte Stabilisatormenge (Zn : Stab. 1:1) zu trüben Lösungen. Erklären lässt sich dies über ein Gleichgewicht zwischen gebundenem Stabilisator auf der Oberfläche und dem freien Phosphinat in der Lösung. Offenbar ist die

Bindung dieses Stabilisators eher schwach, so dass eine effektive Stabilisierung nur bei hohem Überschuss in der Lösung stattfindet.

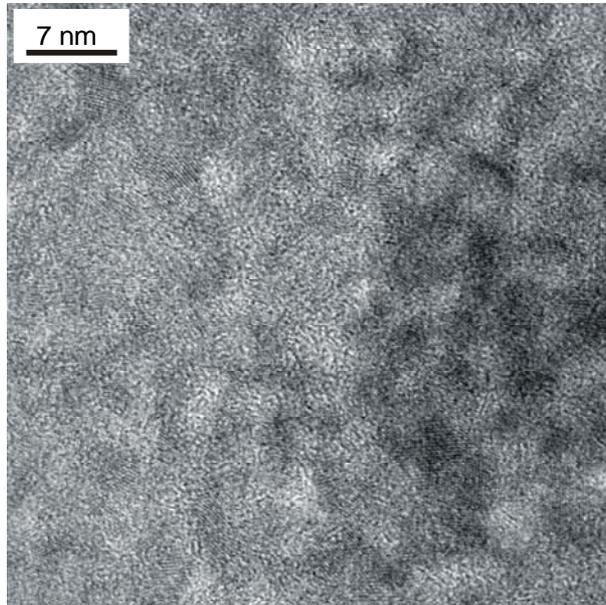


Abb. 3.5.3.: TEM Aufnahme von ZnO Nanoteilchen in 2-Ethylhexanol stabilisiert mit DIOP15

3.6 Präparation in Hexa- und Octadecanol

Bei der Entwicklung einer Synthese für ZnO Nanoteilchen in hochsiedenden Lösungsmitteln konnte in den letzten Kapiteln gezeigt werden, dass sich hierfür längerkettige Alkohole gut eignen, wobei die Stabilisierung der Kolloide mit Phosphinsäuren erreicht wurde. Die Verwendung von Hexa- bzw. Octadecanol ermöglicht es, die Reaktion bei Temperaturen von 300°C bzw. 340°C durchzuführen, bei denen sich Zinkacetat beim Einspritzen schnell zersetzt. Diese heiße Injektionsmethode bietet den Vorteil, dass sich sehr schnell eine Vielzahl von Kristallisationszentren bilden, die dann gleichmäßig wachsen und dadurch zu einer engen Größenverteilung der Nanoteilchen führen sollten. Als Stabilisator wurde die bereits in der Synthese in 2-Ethylhexanol erfolgreich verwendete Diisooctylphosphinsäure neutralisiert mit Na-Ethylethanoat und Kronenether (DIOPS15) eingesetzt. Ausserdem wurde die Möglichkeit zur Stabilisierung mit ungeladenen Verbindungen untersucht und hierbei eine Synthese mit dem in anderen Halbleiternanoteilchen-Synthesen häufig verwendeten koordinierenden Lösungsmittel TOPO entwickelt^[53].

Bei der Synthese von ZnO Nanoteilchen in Hexadecanol mit DIOPS15 als Stabilisator wurden die Lösungen bei der Kolloidbildung leicht trübe. Die Teilchenbildung setzte sofort bei der Zugabe von Zinkacetat ein, wenn der Stabilisator zuvor neutralisiert wurde oder sonst bei der nachträglichen Zugabe der Base. Die Reihenfolge der Syntheseschritte hat Einfluss auf die Morphologie der Teilchen. Die Absorptionsspektren der aufgearbeiteten Teilchen in Toluol (Abb. 3.6.1.) zeigen jedoch nur geringe Unterschiede. Die Bandkanten liegen mit etwa 368 nm am Rande der Größenquantisierung (Teilchengröße ≥ 7 nm), wobei bei der nachträglichen Basenzugabe etwas größere Teilchen erhalten werden.

Die Pulver-XRDs beider Proben (Abb. 3.6.2) zeigen eindeutig eine kristalline Zinkitstruktur. In beiden Fällen ist der 002-Reflex im Vergleich zu den anderen verschmälert und überhört, wobei dieses im Falle der vorherigen Basenzugabe deutlicher ausgeprägt ist. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass die Nanoteilchen senkrecht zur 002 Ebene eine größere Ausdehnung haben als in die anderen Richtungen, d.h. dass die Teilchen stäbchenförmig sind.

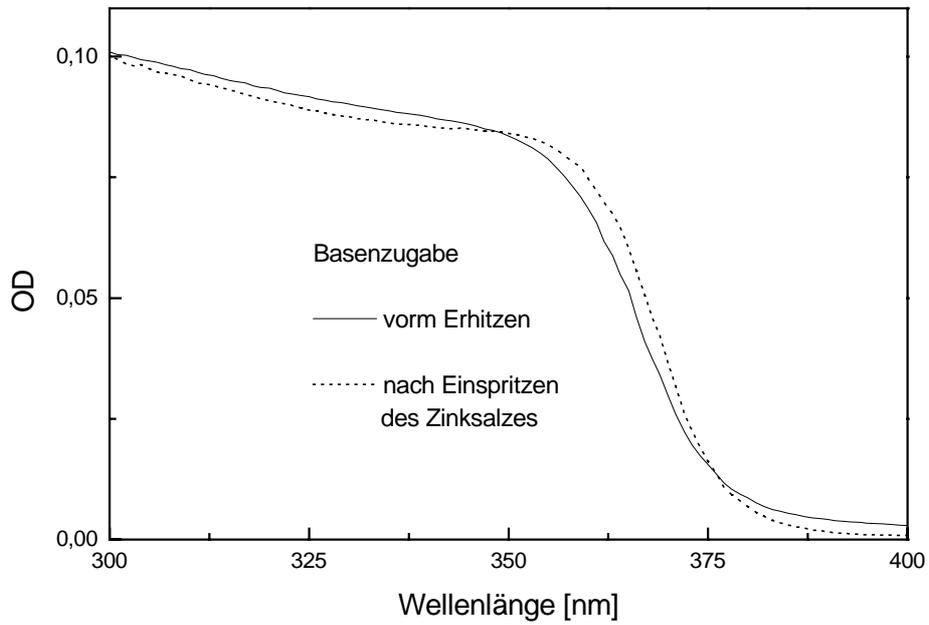


Abb. 3.6.1.: UV-VIS-Absorptionsspektren von ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol mit dem Stabilisator DIOPS15

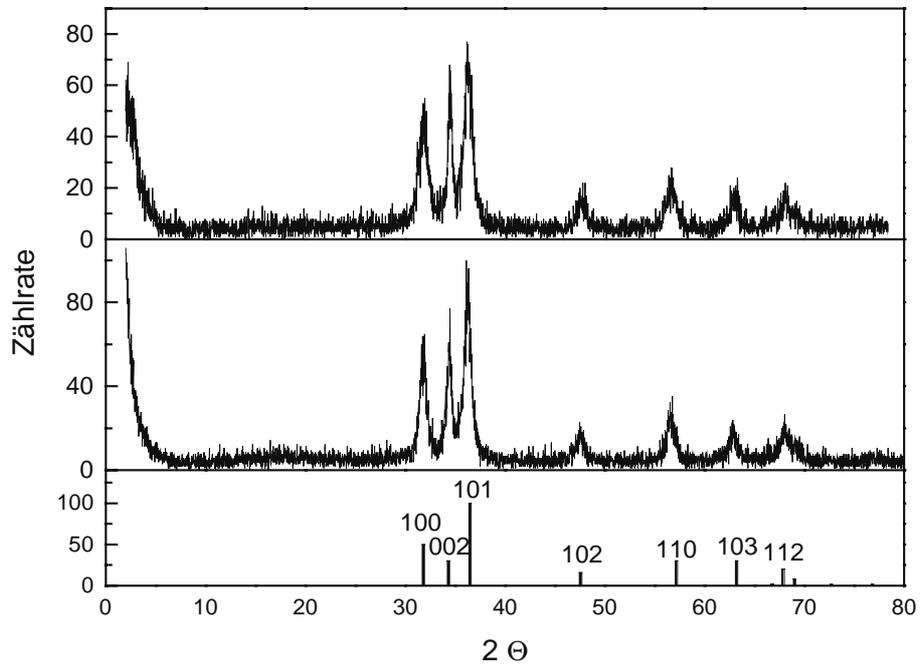


Abb. 3.6.2.: Pulver-XRD von ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol mit dem Stabilisator DIOPS15 mit Basenzugabe vorm Erhitzen (oben) und nach der Zinkacetatzugabe (Mitte) im Vergleich zur Zinkit-Referenz (unten)

Für die Probe, bei der der Stabilisator vollständig vorgelegt wurde, ergibt sich nach Debye-Scherrer aus der Halbwertsbreite des 002-Reflexes eine Teilchengröße von etwa 20 nm, während die Auswertung der anderen Reflexe nur eine Größe von etwa 8 nm ergibt. Bei der nachträglichen Basenzugabe ergibt sich der geringere Unterschied von 17 und 10 nm.

In den TEM Aufnahmen (Abb. 3.6.3) verdeutlicht sich die unterschiedliche Form der Kolloide bei verschiedener Präparationsmethode. Ausserdem liegen die Kolloide agglomeriert vor.

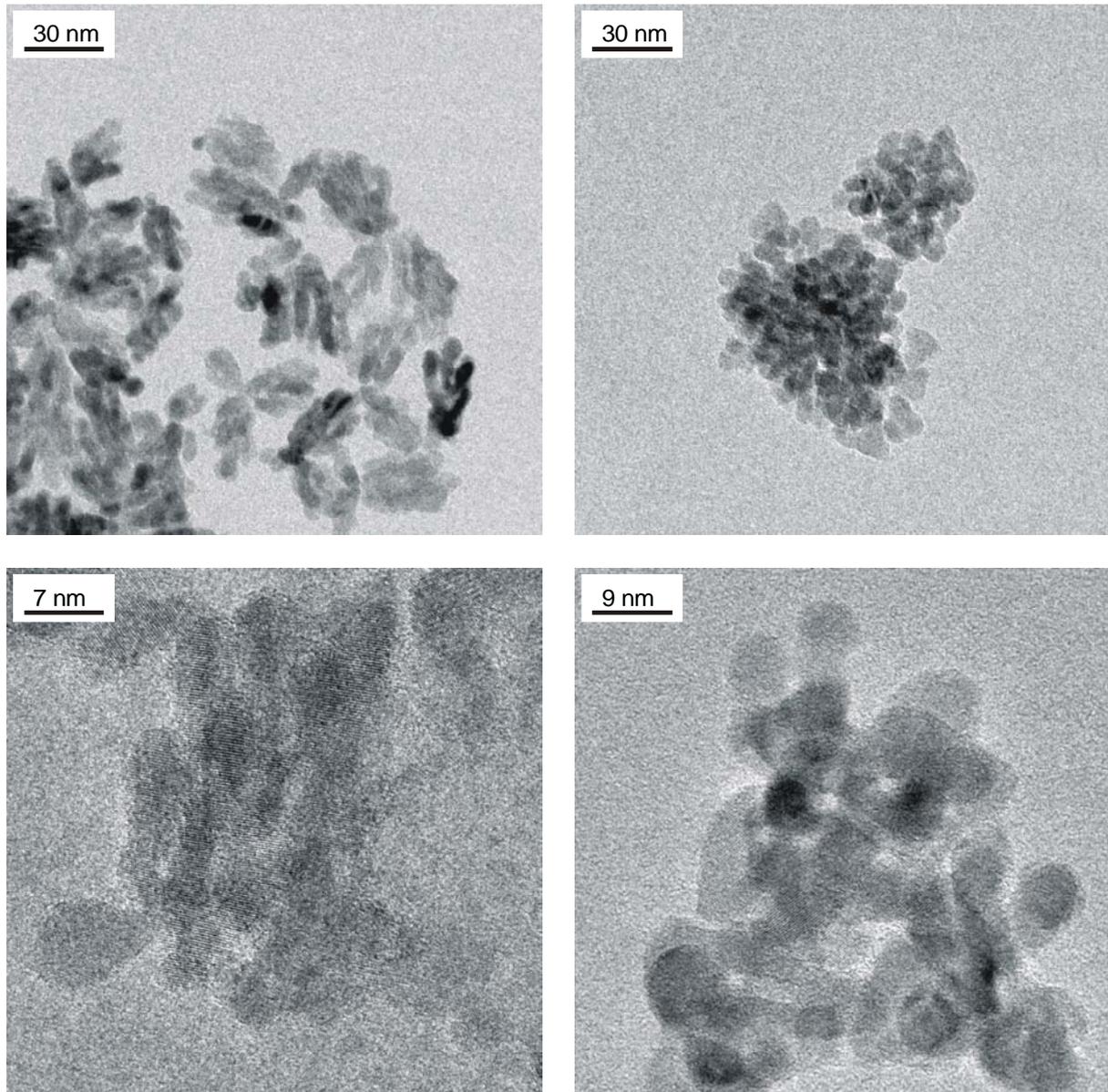


Abb. 3.6.3.: TEM Aufnahmen von ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol mit dem Stabilisator DIOPS15 mit Basenzugabe vorm Erhitzen (links) und nach der Zinkacetatzugabe (rechts), Übersicht (oben) und Hochoflösung (unten)

In den linken Aufnahmen (Vorlage des neutralisierten Stabilisators) erkennt man deutlich stäbchenförmige Nanoteilchen, wobei die Teilchengröße im Bereich der XRD Ergebnisse liegt. In der Hochauflösung findet man in den meisten Stäbchen die 002 Netzebenen senkrecht zur längsten Achse, d.h. die Teilchen sind in Richtung der c-Achse elongiert. In den rechten Bildern (Neutralisation des Stabilisators nach Zinkacetatzugabe) erscheinen die Teilchen sphärisch mit einer Größe von etwa 10 nm. Hier findet man auch in der Hochauflösung keine eindeutige Erklärung für das Ergebnis des XRDs. Eine Stäbchenbildung aus ZnO Nanoteilchen durch Zusammenwachsen runder Teilchen an der 002 Fläche, wie es für konzentrierte methanolische Kolloidlösungen gezeigt wurde^[54], kann hier nicht nachgewiesen werden. Die Bildung stäbchenförmiger Nanoteilchen bei Verwendung von Phosphonsäuren wurde schon für CdSe gezeigt und damit erklärt, dass bei hohen Monomerkonzentrationen und schnellen Wachstumsraten das Wachstum entlang der c-Achse schneller als in andere Richtungen erfolgt, da die anderen Kristallflächen von dem Stabilisator besser abgeschirmt werden^[55]. Die Säure muss hierbei einen entscheidenden Einfluss haben, da mit TOPO als Stabilisator nur runde Teilchen erhalten wurden. In 2-Ethylhexanol wurden bei gleicher Synthese bei 180°C keine stäbchenförmigen Teilchen erhalten (vgl. Kap. 3.5), d.h. die Temperatur spielt hier offenbar eine große Rolle. Außerdem begünstigt die Vorlage des vollständigen, neutralisierten Stabilisators im Lösungsmittel die Stäbchenbildung. Dies lässt sich damit erklären, dass der Stabilisator sofort beim Einspritzen des Zinkacetats an die entstehenden Kristallisationskeime anbinden kann. Wird dagegen die Säure und das Zinkacetat vorgelegt und die Teilchenbildung erfolgt bei der Zugabe der Base, können bereits ZnO Teilchen entstehen, bevor sich der Stabilisatorkomplex gebildet hat.

Die Synthese von ZnO Nanoteilchen in Hexadecanol gelingt auch mit TOPO als koordinierendes Lösungsmittel anstelle eines Stabilisators. Bei einem Anteil von 10% am Lösungsmittel bleibt die Reaktionslösung auch nach Zugabe des Zinkacetats klar.

In den Absorptionsspektren (Abb. 3.6.4.) erkennt man die charakteristische Absorptionskante bereits kurz nach der Zugabe. Nach einer Stunde bei 300°C ist diese leicht blau verschoben und liegt nach der Aufarbeitung in Toluol bei 361 nm. Bei der Fällung wird ein blauer Niederschlag erhalten und konzentrierte Lösungen in Toluol oder Chloroform erscheinen ebenfalls blau. Diese optischen Eigenschaften werden in Kapitel 4 ausführlich diskutiert. Die Lage der Bandkante ist in diesem Fall nicht nur von der Teilchengröße abhängig.

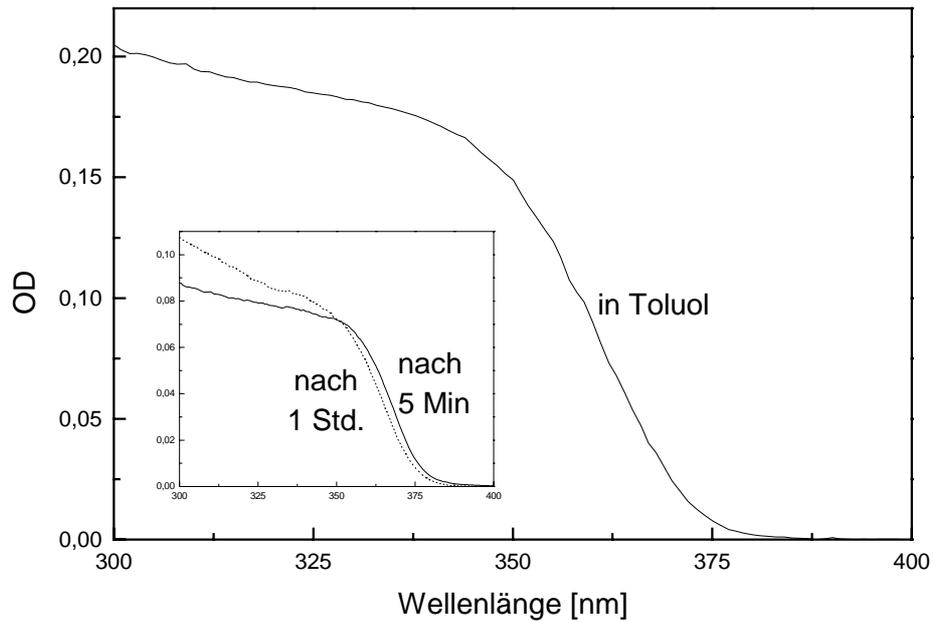


Abb. 3.6.4.: UV-VIS-Absorptionsspektren von ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol mit TOPO während der Synthese (kleines Bild) und nach der Aufarbeitung

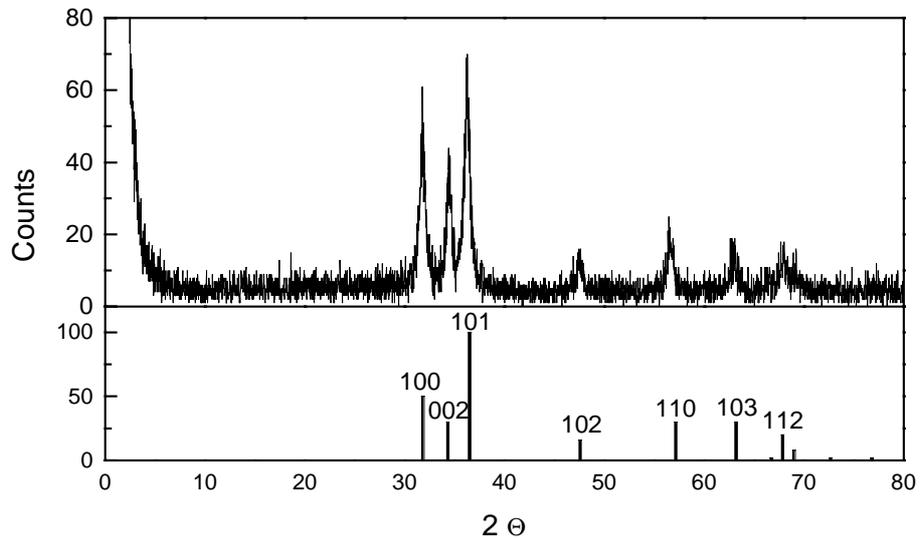


Abb. 3.6.5.: Pulver-XRD von ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol mit TOPO mit Vergleich zur Zinkit-Referenz

Das Pulver-XRD (Abb. 3.6.5.) zeigt die Reflexe der Zinkitstruktur mit normaler Intensitätsverteilung, d.h. eine Vorzugsrichtung der Teilchen gibt es hier nicht. Aus den Reflexbreiten ergibt sich eine Teilchengröße von 15 nm.

In der TEM Aufnahme (Abb. 3.6.6.) findet man 10 bis 15 nm große Kolloide mit einer breiten Größenverteilung. Die Teilchen liegen zusammen, aber sie sind größtenteils nicht agglomeriert. Man erkennt zwischen den einzelnen Kristalliten jeweils schmale amorphe Bereiche, in denen die Stabilisatormoleküle liegen, die die Oberflächen der Teilchen koordinieren.

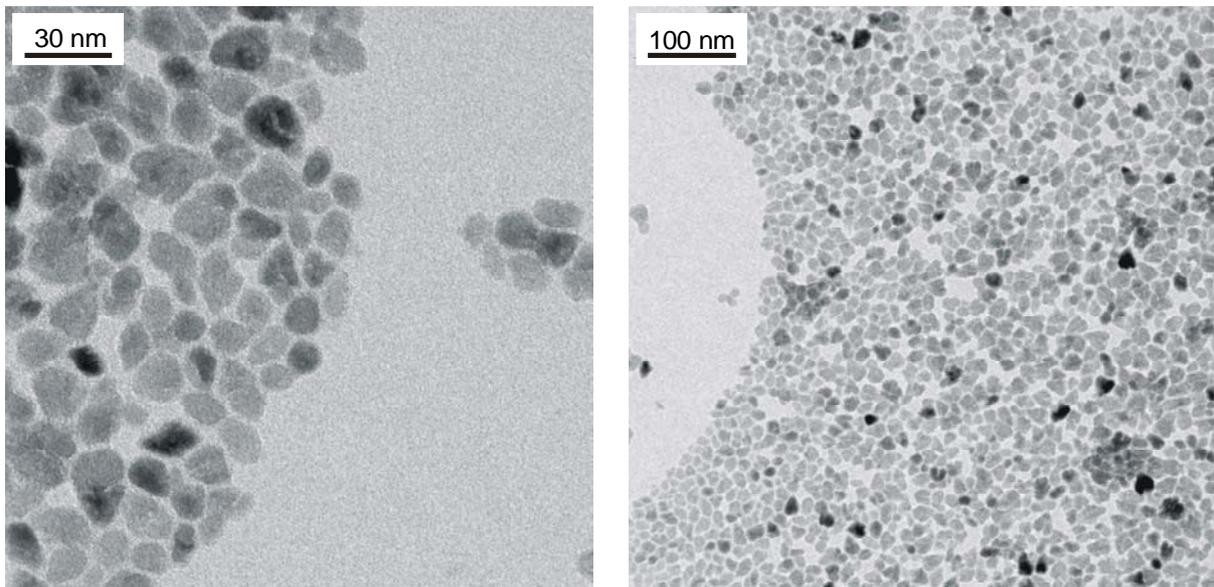


Abb. 3.6.6.: TEM Aufnahmen von ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol mit TOPO

Bei Verwendung von destilliertem oder kleinerer Mengen an TOPO wurden trübe Lösungen mit agglomerierten Teilchen erhalten. Dies spricht dafür, dass nicht TOPO der eigentliche Stabilisator ist, sondern Verunreinigungen bei denen es sich vermutlich um Phosphinsäuren handelt. Diese Beobachtung wurde auch schon bei der Synthese von anderen Halbleiter-Nanoteilchen gemacht und es wurde versucht die weiteren Inhaltsstoffe des TOPOs zu identifizieren^[56]. Von besonderem Interesse ist die Stabilisatormenge auf der Oberfläche, da offensichtlich ein sehr hoher TOPO-Überschuß nötig ist, um die Teilchen abzuschirmen. Das EDX liefert einen Phosphoranteil von 3 % bezogen auf ZnO, wobei aufgrund der geringen Genauigkeit dieser Methode dieser Wert nur als Anhaltspunkt verwendet werden sollte. Der Stabilisator-Anteil der Probe wurde weiterhin überprüft, indem die ZnO-Konzentration einer

verdünnten Lösung über die Extinktion bestimmt und mit der Masse der eingetrockneten Lösung verglichen wurde. Hierbei ergab sich ein ZnO-Anteil von etwa 90 Gew.%, wobei die Ungenauigkeit vor allem dadurch entsteht, dass der Absorptionskoeffizient des makrokristallinen Materials verwendet wurde. Hieraus folgt für TOPO ein Anteil von etwa 10 Gew.% was einem molaren Anteil von 2 % an der Probe entspricht. Aus einer groben Abschätzung des Verhältnisses der von einem TOPO-Molekül belegten Teilchenoberfläche zur Gesamtoberfläche ergibt sich eine mögliche Belegung mit 6 % Stabilisator bezogen auf monomeres ZnO. Hierzu wurde der Platzbedarf von TOP verwendet^[57] und ein mögliches Überlappen der organischen Reste sowie die Lage der Bindungszentren vernachlässigt. Insgesamt zeigt sich hier, dass die Entfernung überschüssigen Lösungsmittels durch die Reinigungsschritte gut gelingt und dass die Oberfläche nur teilweise durch den Stabilisator belegt ist.

Die optimale TOPO Menge wurde über eine Konzentrationsreihe in Hexadecanol bei 300°C und bei Octadecanol bei 340°C bestimmt. Anhand der Bandkantenlage und der Extinktion der Kolloidlösung im Absorptionsspektrum während der Synthese (Abb. 3.6.7.) lassen sich verschiedene Tendenzen ableiten. Mit größerem TOPO Anteil nimmt die Teilchenkonzentration ab und bei Mengen über 10 % (Octadecanol) bzw. 20% (Hexadecanol) findet keine ZnO Bildung statt. Die Extinktion sinkt zudem fast immer im Laufe des Erhitzens, d.h. während der Synthese werden bereits gebildete Kolloide wieder aufgelöst. Dies kann jedoch nicht auf Ostwald Reifung zurückgeführt werden, da die Bandkantenlage sich kaum verändert. TOPO oder enthaltende Verunreinigungen koordinieren offenbar Zinkionen so stark, dass sie nicht nur die Kolloide an der Oberfläche stabilisieren, sondern diese auch auflösen. Bei höherer Temperatur ist der Effekt ausgeprägter. Weiterhin zeigt sich, dass bei höheren Stabilisatormengen etwas kleinere Teilchen entstehen. Bei kleinen TOPO Mengen (≤ 2 % in Octadecanol, ≤ 5 % in Hexadecanol) werden dagegen nur trübe Lösungen erhalten, d.h. die Agglomeration der Kolloide wird hier nicht verhindert. Als günstigstes Lösungsmittel für die Synthese erwies sich also Hexadecanol mit 10% TOPO.

In Tab. 3.6.1. sind die Ergebnisse mit weiteren Gemischen von Hexadecanol und koordinierenden Lösungsmittel zusammengefasst. ZnO Nanoteilchen lassen sich auch mit TOP oder Aminen präparieren, aber die Bindung an die Oberfläche ist offenbar nicht stark genug, um die Teilchen ausreichend zu stabilisieren.

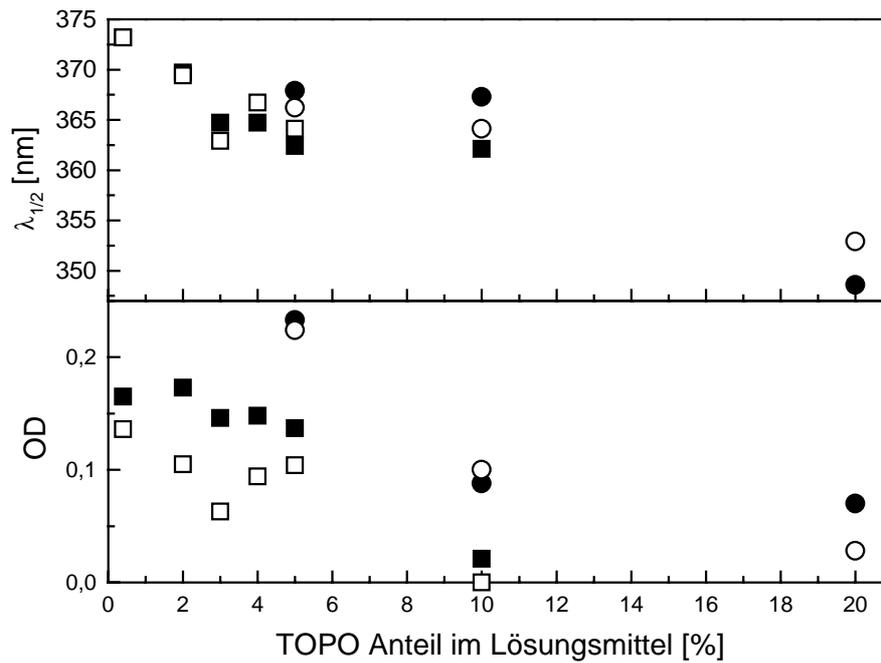


Abb. 3.6.7.: Einfluss des TOPO Anteils im Lösungsmittel auf die Größe und Menge der gebildeten ZnO Nanoteilchen in Octadecanol (■) und Hexadecanol (●), jeweils 5 Min. (ausgefüllte) und 1 Std. (leere Symbole) nach Zugabe des Zinkacetats

Hexadecanol mit	Reaktionslösung, Bandkantenlage
10% dest. TOPO	trübe, $\lambda_{1/2} \sim 373$ nm
10% / 20% TOP	transluszent, $\lambda_{1/2} \sim 362$ nm / 356 nm
10% TOP/TOPO 1:1	transluszent, $\lambda_{1/2} \sim 355$ nm
20% Tris(2-Ethylhexyl)phosphat	trübe, $\lambda_{1/2} \sim 371$ nm
10% Dodecylamin	transluszent, $\lambda_{1/2} \sim 364$ nm
50% Dodecylamin	sehr trübe
10% Hexadecylamin	sehr trübe

Tab. 3.6.1.: Synthese von ZnO Nanoteilchen in Lösungsmittelgemischen mit Hexadecanol

Bei Synthesen anderer II-VI-Halbleiter in TOPO lassen sich durch größenselektive Fällung Probenfraktionen mit sehr enger Größenverteilung erhalten. Auch bei den mit 10% TOPO präparierten ZnO Kolloiden gelingt eine schrittweise Fällung mit Methanol aus Chloroform.

In den Absorptionsspektren (Abb. 3.6.8.) und den TEM-Aufnahmen (Abb. 3.6.9.) der ersten und letzten Fraktion zeigt sich, dass mit Methanol zunächst die größten und am Ende die kleinsten Kolloide gefällt werden. Zwischen beiden Fraktionen findet man jedoch eine Differenz in der Bandkante von nur 1 nm und es wird keine enge Größenverteilung erreicht.

Keine der in Hexadecanol hergestellten Proben zeigte die Bandkanten- oder die grüne Fluoreszenz des ZnOs. Auch die Vorlage von LiOH in der Lösung hatte hier keinen Einfluss. Offenbar kristallisieren die Kolloide bei den hohen Temperaturen so gut, dass keine Fehlstellen im Gitter entstehen über die die Rekombination der Elektron-Loch-Paare strahlend erfolgen kann. Die Unterdrückung der getrapten Fluoreszenz wurde auch bei anderen Hochtemperatur-Halbleitersynthesen beobachtet. In der Regel wird allerdings die Bandkantenfluoreszenz davon begünstigt, hier scheinen strahlungslose Prozesse vorzuliegen. Eine Aktivierung der Fluoreszenz durch Versuche die Oberfläche nachträglich zu modifizieren gelang nicht. Bei der Zugabe von Zinkacetat in Isopropanol entstehen zusätzliche kleine Kolloide, die wie die in Isopropanol präparierten Nanoteilchen fluoreszieren. Die Zugabe von Natriumacetat, LiOH oder Wasser führt nur zu einer Trübung der Lösung. Auch die Kombination der zugegebenden Verbindungen mit Erhitzen bewirkte keine Veränderung in der Fluoreszenz.

In Isopropanol hergestellte Kolloide ließen sich dagegen in Hexadecanol / TOPO bei 300°C erhitzen, ohne dass sich die Fluoreszenzeigenschaften veränderten. Die Dispergierbarkeit der Teilchen in unpolaren Lösungsmitteln wurde hierdurch stark verbessert, was dafür spricht, dass der Stabilisator auch hierbei an die Oberfläche der Partikel koordiniert. Die Haftstellen wurden in diesem Fall offenbar nicht durch die hohe Temperatur ausgeheilt. Längeres Erhitzen der Teilchen ist nicht möglich, da die Lösung nach etwa 2 Stunden trübe wird. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, dass sich entscheidende Fehlstellen im Inneren der Teilchen befinden, die durch Oberflächenreaktionen wenig beeinflusst werden. Bei hohen Temperaturen erfolgt keine oder nur langsame Ausheilung dieser Stellen. Erfolgt dagegen die Bildung der Teilchen direkt bei hohen Temperaturen, kristallisieren die Kolloide offenbar so gut, dass keine Fehlstellen im Gitter eingebaut werden.

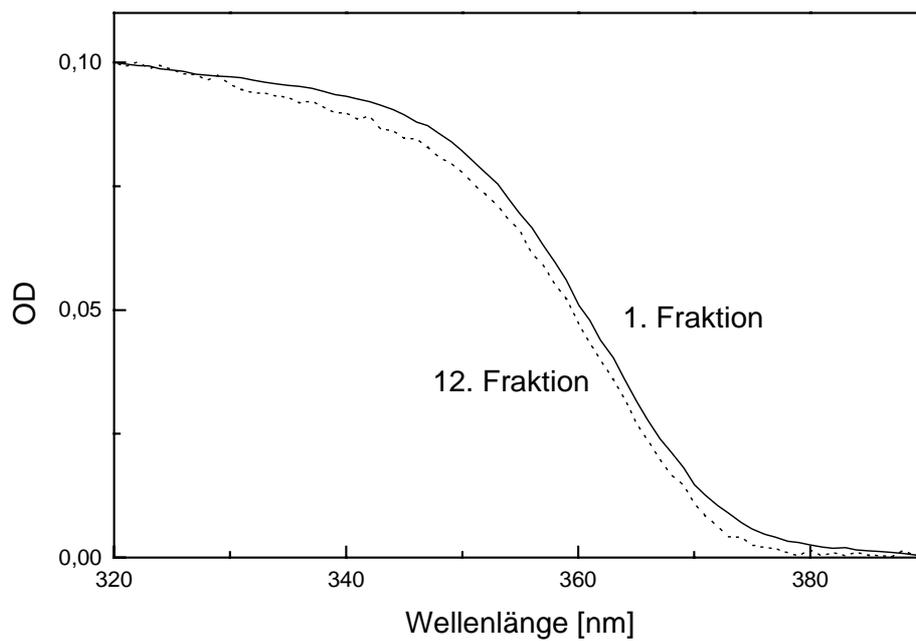


Abb. 3.6.8.: UV-VIS-Absorptionsspektren von ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol/TOPO nach gröbenselektiver Fällung.

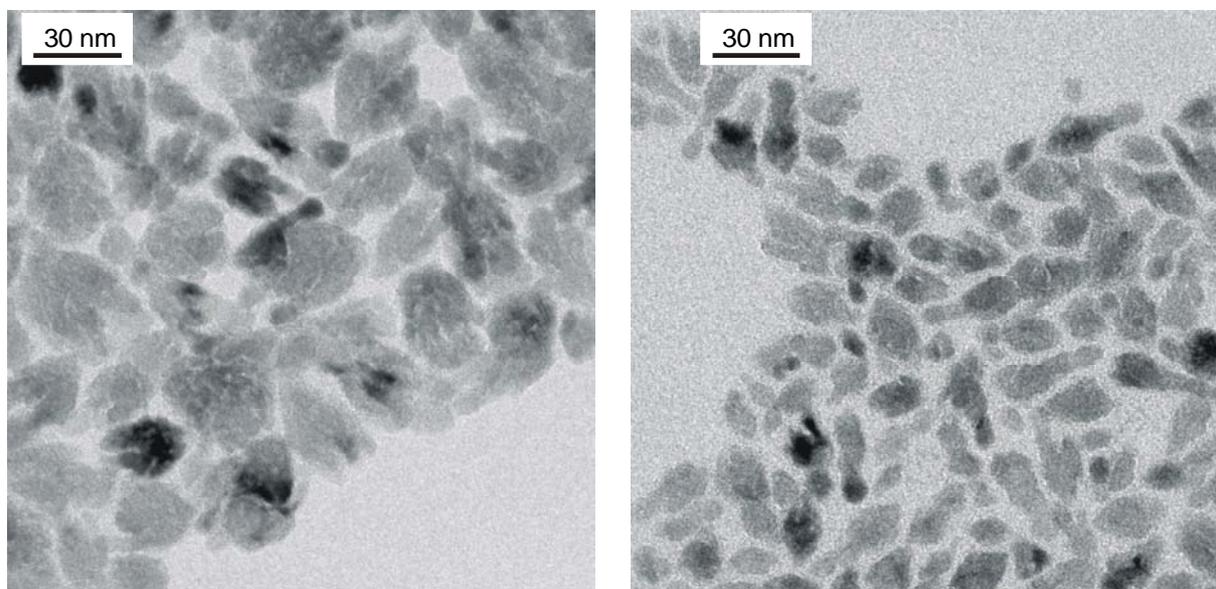


Abb. 3.6.9.: TEM Aufnahmen von ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol/TOPO nach gröbenselektiver Fällung. 1. (links) und 12. Fraktion (rechts).

3.7 Dotierung mit Fremdionen

Eine weitere Möglichkeit die Kristallisation von ZnO Kolloiden zu beeinflussen, ist neben der Reaktionstemperatur die Zugabe von Fremdionen bei der Synthese. Diese können in das Wurtzitgitter eingebaut werden und dort als lokalisierte Haftstellen für Elektronen oder Löcher wirken oder zumindest bei der Synthese die Kristallisation des ZnO stören. In beiden Fällen ist zu erwarten, dass die Menge und Art der Fremdionen erheblichen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften haben. Von besonderem Interesse ist weiterhin der Einbau von dreiwertigen Kationen, da hierbei n-leitendes ZnO entstehen sollte, sowie die Dotierung mit Mangan, da theoretische Berechnungen dies als ein bei Raumtemperatur ferromagnetisches Material vorhersagen^[58]. Die Präparation dotierter Kolloide wurde nach verschiedenen, in den letzten Kapiteln vorgestellten Vorschriften durchgeführt, um festzustellen, ob der Einbau eher bei der langsamen Kristallisation bei niedrigen Temperaturen oder bei der schnellen Teilchenbildung in hochsiedenden Lösungsmitteln gelingt. Für die Dotierung von ZnO eignen sich Fremdionen, deren Ionenradien in der Größenordnung des Zink- bzw. Oxidions liegen (Abb. 3.7.1).

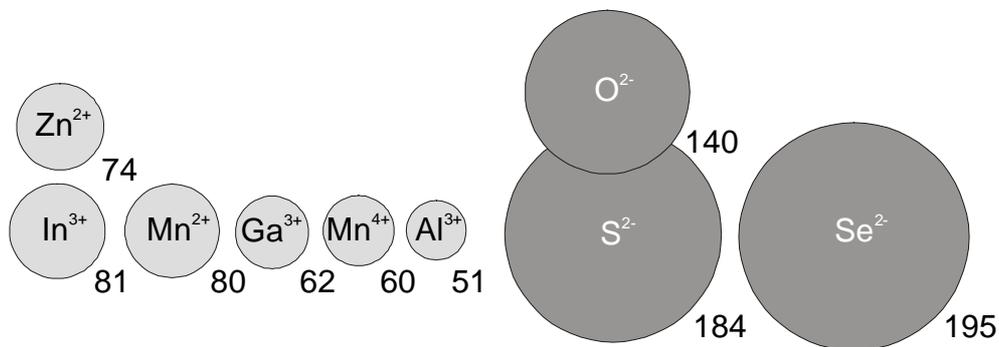


Abb. 3.7.1.: Größe verschiedener Dotierungsionen mit Radien in pm

Präparation in Isopropanol mit anschließendem Erhitzen in Tetraglyme

Die Synthese in Isopropanol ist eine Methode bei der die Kolloide bei 0°C langsam kristallisieren. Für die Kationendotierungen wurde die Salze mit dem Zinkacetat gelöst, während die Anionen zusammen mit der Base zugegeben wurden. Nach der Präparation

wurden alle Proben in Tetraglyme überführt und auf 200°C erhitzt, um den möglichen Einbau der Fremdionen ins Gitter zu vervollständigen.

Die Synthese von ZnO-Kolloiden in Isopropanol gelingt auch mit dem Zusatz der Fremdionen. Die Absorptionsspektren (Abb. 3.7.2.) zeigen, dass die Bandkante bei allen Dotierungen im Vergleich zu den undotierten Teilchen blau verschoben ist, wobei dies bei den Kationen stärker ausgeprägt ist als bei den Anionen. Durch den Zusatz der Fremdionen wird die Kristallisation der Nanoteilchen offenbar derart beeinflusst, dass kleinere Kolloide entstehen. Der Offset in einigen Spektren ist durch die Färbung der Lösungen bedingt. Das Selenid war in Methanol und in der Basenlösung rot und in der Reaktionslösung erst gelb und später orange. Mit Sulfid war die Lösung leicht und mit Mangan deutlich gelb. Die zunehmende Braunfärbung letzterer Probe beim leichten Erwärmen während des Einengens am Rotationsverdampfer deutet darauf hin, dass die Mn(II)-Ionen hierbei zunehmend oxidiert und damit nicht zuvor ins ZnO-Gitter eingebaut wurden, da sie dort von Oxidationsprozessen abgeschirmt sein sollten. Das Aluminiumsalz löst sich schlecht in Isopropanol und auch nach der Synthese lagen noch kleine Klumpen vor. Diese wurden vor der Überführung ins hochsiedende Lösungsmittel im Ultraschallbad fein suspendiert und daher war die Tetraglymelösung leicht trübe.

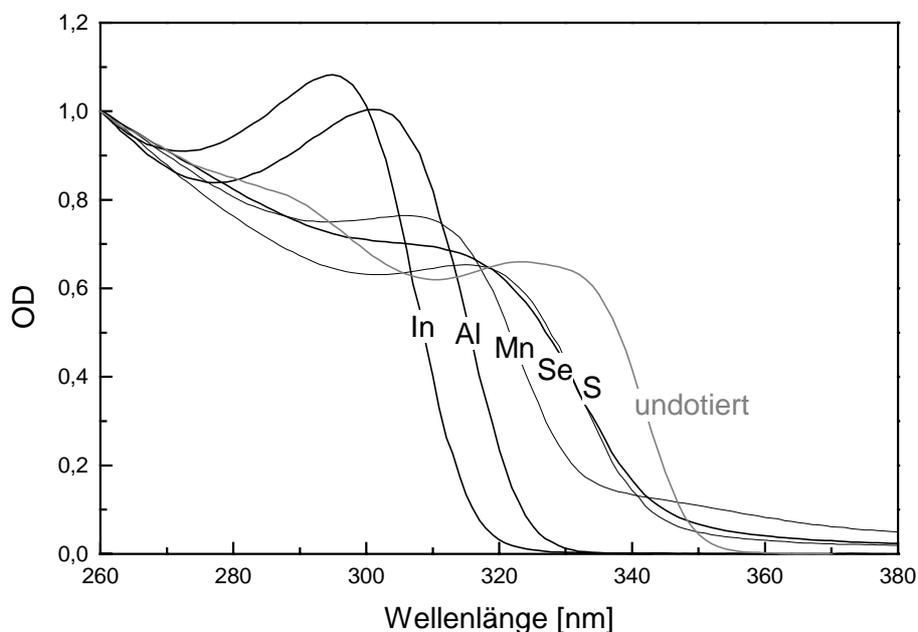


Abb. 3.7.2.: UV-Absorptionsspektren von ZnO Kolloiden präpariert in Isopropanol mit verschiedenen Fremdionen (jeweils 5%)

In Abb. 3.7.3. sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der verschiedenen Ansätze in Tetraglyme vor und nach dem Erhitzen auf 200°C dargestellt. Die undotierten Kolloide wachsen und agglomerieren beim Erhitzen und die Bandkantenfluoreszenz wird vollständig und die grüne Fluoreszenz stark gelöscht (vgl. Kap. 3.3). Für die dotierten Nanoteilchen findet man in der Absorption bis auf die leichte Blauverschiebung ein ähnliches Verhalten. In der Fluoreszenz der Dotierungen findet man je nach Fremdion jedoch deutliche Unterschiede zu den undotierten Teilchen. Da bei der Schwefeldotierung nach dem Erhitzen die Intensität der Absorptionsbande auf dem starken Streuuntergrund nur noch schwach zu erkennen ist, wurde hier kein Fluoreszenzspektrum gemessen.

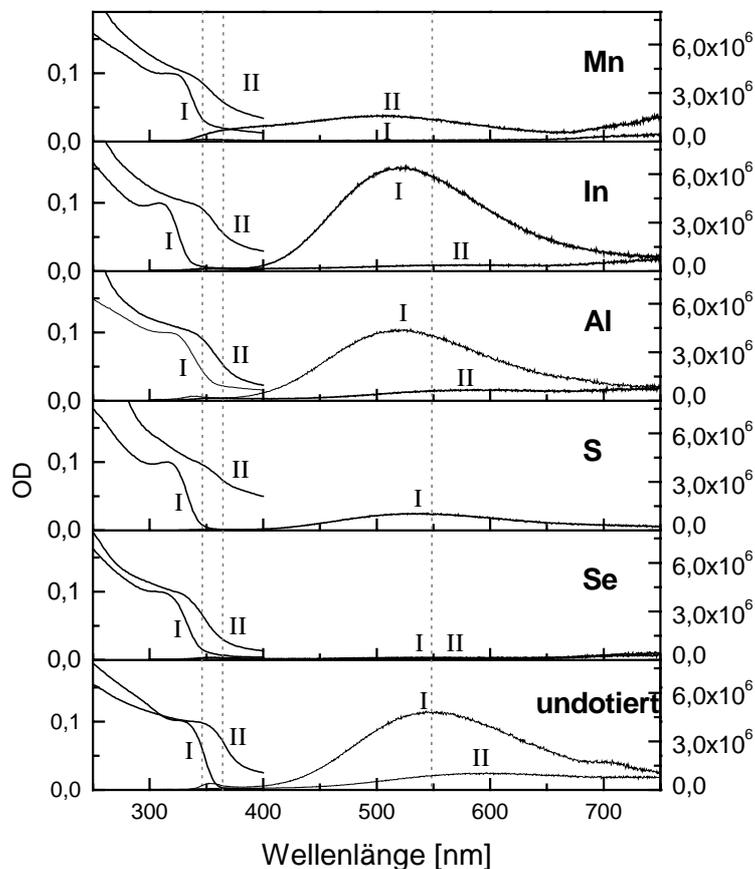


Abb. 3.7.3.: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von ZnO Kolloiden präpariert in Isopropanol mit verschiedenen Fremdionen (jeweils 5%) vor (I) und nach (II) dem Erhitzen in Tetraglyme

Mit Schwefel ist die Fluoreszenz bereits vor dem Erhitzen stark und mit Selen fast vollständig gelöscht. Die Al- und In-dotierten Kolloiden zeigen dagegen nur geringe Abweichungen, die hauptsächlich durch den Größenunterschied und den Trübungsgrad der Lösung bedingt sind.

Nur bei der ZnO/Mn Probe findet man nach dem Erhitzen eine intensivere grüne Fluoreszenz als vorher, wobei auch diese allerdings nur sehr schwach ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Fluoreszenz vor allem durch Mn(II)-Ionen gelöscht wird, deren Konzentration im Laufe der Reaktion durch Oxidation abnimmt.

Die Dotierung von Nanoteilchen ist nur schwierig und mit aufwendigen Methoden eindeutig nachzuweisen. Veränderungen in den optischen und insbesondere in den Fluoreszenzeigenschaften deuten hier darauf hin, dass die Fremdionen mit den Teilchen in Wechselwirkung treten. Dies kann jedoch auch dadurch geschehen, dass die Ionen sich an der Oberfläche der Kolloide anlagern. Eine vermehrte Erzeugung von Fehlstellen im Inneren der Teilchen, die zur Verstärkung der getrapten Fluoreszenz führen sollte, konnte hier nicht erreicht werden.

Präparation in Hexadecanol mit TOPO

Mit der Präparation in Hexadecanol / TOPO bietet sich die Möglichkeit Fremdsalze bei einer Synthese einzusetzen, bei der die Kristallisation der Kolloide bei hohen Temperaturen sehr schnell stattfindet. Einerseits hat dies den Nachteil, dass ZnO hier besser (d.h. mit weniger Fehlstellen) kristallisiert, aber andererseits geschieht dies sehr schnell und Fremdionen könnten hierbei mit eingebaut werden. Hierzu wurden die Fremdsalze mit dem Zinkacetat in Ethylhexanol suspendiert und die Suspension bei 300°C in das Lösungsmittel eingespritzt.

Bei der Dotierung mit Al und Ga blieb die Syntheselösung nach dem Einspritzen klar und farblos und die gefällten Kolloide ließen sich fast klar in Toluol redispersieren. Mit Mn wurde bereits die Eduktsuspension beim Rühren leicht braun, d.h. eine teilweise Oxidation des Mangans konnte auch unter Stickstoff nicht verhindert werden. Nach dem Einspritzen war die Syntheselösung zunächst klar und rötlich und wurde dann innerhalb einer Stunde trübe und gelb. Die gefällten Kolloide waren orange und ergaben in Toluol eine klare Lösung. Wie schon bei der Synthese in Isopropanol zeigen die Absorptionsspektren der dotierten Kolloide eine deutlich zu kleineren Wellenlängen verschobene Bandkante (Abb. 3.7.4).

Hier kann jedoch nicht aus der Lage der Bandkante direkt auf die Größe der Teilchen geschlossen werden, da bei dieser Synthese Elektronen-dotierte Kolloide erhalten werden können, bei denen die Bandkante blau verschoben ist (vgl. Kap. 4). Die Bestimmung der Größen aus den XRD Daten ergibt für die dotierten Systeme kleinere Teilchendurchmesser (9-12 nm) als für die undotierten (15 nm).

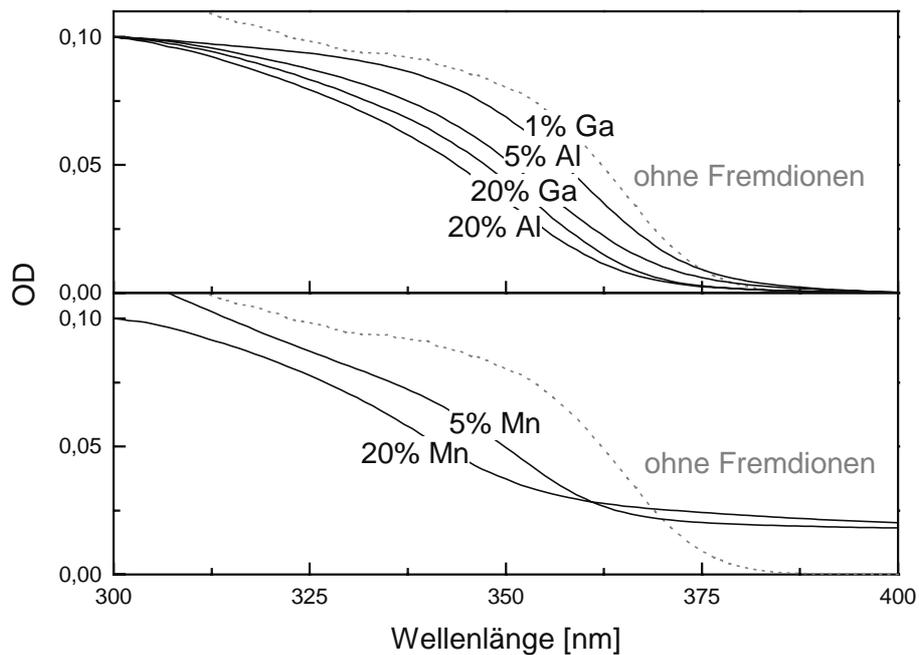


Abb. 3.7.4.: UV-Absorptionsspektren von ZnO Kolloiden präpariert in Hexadecanol mit verschiedenen Fremddotierungen

Die Fremddotierungen bewirken also auch hier die Bildung kleinerer ZnO Nanoteilchen, obwohl die Kristallisation hier im Gegensatz zur Synthese in Isopropanol sehr schnell eintritt. Bereits kurz nach dem Einspritzen haben sich die Kolloide vollständig gebildet und es findet kein Wachstum statt. Der Einfluss der Dotierung könnte darin beruhen, dass eine größere Anzahl von Kristallisationskeimen entsteht. Nach Umsetzung des freien Zinkacetats erhält man dann eine Vielzahl kleinerer Teilchen. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Ionen sich an die Oberfläche der Teilchen anlagern und dort den Wachstumsprozess erschweren. Wenn die Ionen auf den Zinkplätzen in die ZnO-Teilchen eingebaut werden, kommt es durch die Abweichung der Ionenradien von dem des Zinks zu einer leichten Verzerrung des Gitters, die ebenfalls den Kristallisationsprozess beeinflussen könnte. Der Einfluss der Gegenionen der eingesetzten Salze auf das Wachstum der Kolloide sollte dagegen hier eher gering sein. Das Acetat des Mangan- und das Acetylacetonat des Galliumsalzes sollten eine sehr ähnliche Koordinationsfähigkeit an die Oberfläche der Teilchen haben, während das Isopropylat des Aluminiumsalzes nur schwach bindet und das Acetat aus dem Zinksalz nicht verdrängen wird. Es ist unklar, warum der Zusatz von Fremddotierungen zu einer derart starken Verschiebung der Bandkanten führt. Bei Mangan ist der Effekt am stärksten ausgeprägt, im Spektrum sieht man

weiterhin einen starken Untergrund aufgrund der Färbung. Die Verschiebung der Bandkante zu höheren Energien ist in allen Proben viel stärker ausgeprägt als bei den nur Elektron-dotierten Kolloiden. Die Entstehung von Sauerstofffehlstellen kann durch die Fremdionen beeinflusst werden. So sollte der Einbau von Mangan zu einer Lochdotierung führen, mit denen die Elektronen abreagieren können^[58]. Umgekehrt ist es auch möglich, dass die Fremdionen den Einbau von Sauerstofffehlstellen begünstigen. Da sowohl Elektron- als auch Lochdotierung zu einer Blauverschiebung der Absorptionskante führen, kann hier über den Ladungszustand keine Aussage gemacht werden. Die Stärke der Verschiebung deutet ausserdem darauf hin, dass hier weitere Ursachen vorliegen.

Ob eine Fremdionen-Dotierung mit dieser Synthese gelingt, ist auch hier schwer nachzuweisen. Alle Proben zeigen - wie die undotierte - weder Bandkanten- noch getrapte Fluoreszenz, d.h. auch hier sind offenbar strahlungslose Prozesse begünstigt. Ga wurde als Dotierungsatom gewählt, da ZnO:Ga als makrokristallines Material ein bekannter Leuchtstoff ist und man über die charakteristische Fluoreszenz die Dotierung nachweisen könnte. Al sollte zu einer stabilen n-Dotierung führen. Diese Synthese führt allerdings auch ohne Fremdionen zu n-dotierten Teilchen (vgl. Kap. 3), wobei die Dotierung im Laufe der Zeit unter Luft abnimmt. Auch mit Al präparierte Kolloide waren als Niederschlag und in konzentrierter Lösung blau, aber auch diese Lösungen entfärbten sich langsam unter Luft. Der Einbau in das Gitter wurde hier also wahrscheinlich nicht erreicht. Die Dotierung mit 5% Mn(II) sollte nach theoretischen Berechnungen zu ferromagnetischem Material bei Raumtemperatur führen^[58]. Die magnetischen Eigenschaften dieser Kolloide wurden daher ausführlicher untersucht (s. Kap. 4), um bei diesen Teilchen die Dotierung nachzuweisen. Diese Präparationsvorschrift hat gegenüber der Synthese in Isopropanol den Vorteil, dass leicht reduzierende Bedingungen herrschen, die die Oxidation des Mangans behindern oder sogar wieder rückgängig machen. In den Abbildungen 3.7.5. und 3.7.6 sind das Pulver XRD und die TEM Aufnahmen dieser Probe dargestellt. Das XRD zeigt nur Reflexe der Zinkitstruktur, aus deren Verbreiterung sich nach Debye-Scherrer eine mittlere Größe von ca. 9 nm ergibt. Bei einem Anteil von 5% eines fremden Kristallgitters wie MnO oder MnO₂ würden die entsprechenden Reflexe nur im Rauschen liegen. Bei der 20%igen Mn-Probe findet man aber auch keine Fremdreflexe, was darauf hindeutet, dass das Mangan keine separate Kristallstruktur gebildet hat. In der TEM-Aufnahme findet man dreieckige, etwa 9 nm große ZnO Nanokristalle mit einer dünnen amorphen Hülle, die bewirkt, dass die Teilchen einen bestimmten Abstand zueinander haben. Erstmals wird hier beobachtet, dass Fremdionen einen Einfluss auf die Form der gebildeten

Nanoteilchen haben. Dadurch bietet sich die Perspektive, mit Fremdionen gezielt Kristallisationsprozesse kontrollieren zu können.

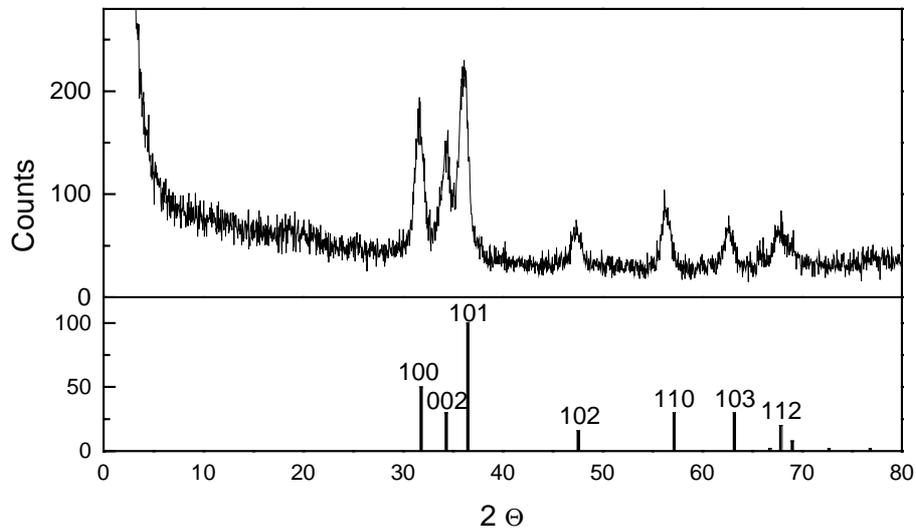


Abb. 3.7.5.: Pulver-XRD ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol/TOPO mit 5% Mn

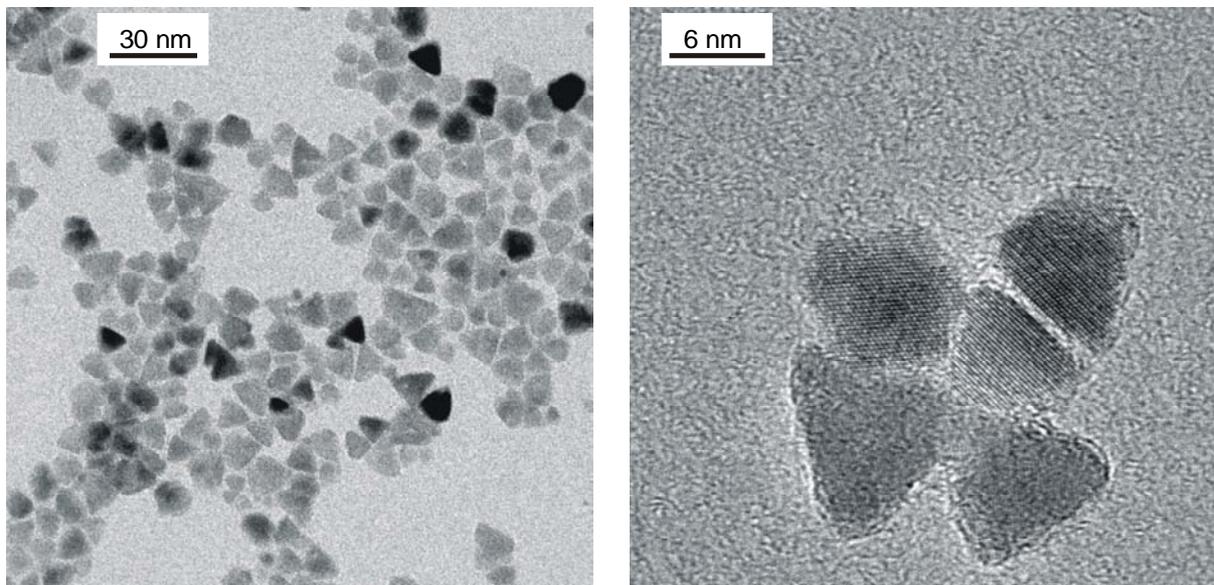


Abb. 3.7.6.: TEM Aufnahmen von ZnO Nanoteilchen präpariert in Hexadecanol/TOPO mit 5% Mn

Die Kolloide sind kleiner als die undotierten, liegen aber ebenso außerhalb der Größenquantisierung. Die Lage der Absorptionskante bei 350 nm muss über andere Effekte erklärt werden. Eine Ursache ist die Blauverschiebung aufgrund der Elektronendotierung, die

bei der Synthese unabhängig von der Gegenwart von Fremdionen stattfindet und dazu führt, dass auch die Absorption der undotierten Kolloide mit 364 nm deutlich gegenüber der Bandkante des makrokristallinen Materials verschoben ist (s. Kap. 3). Die Manganionen beeinflussen die elektronischen Eigenschaften des ZnO offenbar noch zusätzlich. Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Dotierung gelungen ist. Zu einem eindeutigen Nachweis wären jedoch weitere Messungen wie z.B. EXAFS nötig.

Präparation von makrokristallinen ZnO mit 5% Mn dotiert

Als Vergleichssubstanz für die magnetischen Untersuchungen wurde versucht, durch Erhitzen eines Gemisches von ZnO und Mangancarbonat unter reduzierenden Bedingungen auf 900°C Mangan-dotiertes makrokristallines ZnO herzustellen. Das Pulver verfärbt sich beim Erhitzen von weiß nach ocker. Wird die Synthese ohne Kohlekugeln und damit unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt, erhält man dagegen ein dunkelbraunes Pulver. In den Pulver-XRDs (Abb. 3.7.7.) findet man in dem Gemisch vor dem Erhitzen ZnO und mit sehr geringer Intensität der Reflexe auch MnCO_3 . Nach dem Erhitzen sind diese Reflexe verschwunden und es entstehen auch keine neuen von z.B. MnO oder MnO_2 . Die magnetischen Eigenschaften dieser Proben sind in Kap. 5 beschrieben.

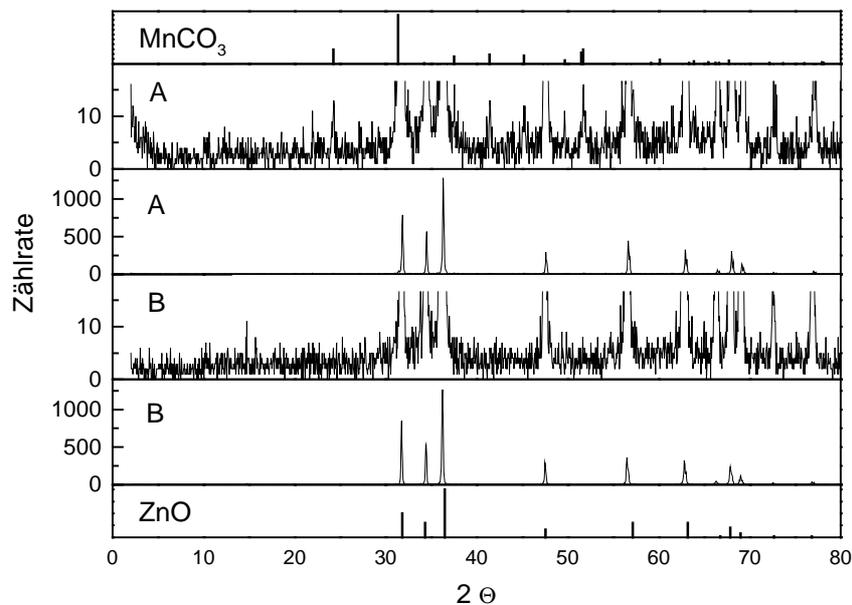


Abb. 3.7.7.: Pulver-XRD von ZnO mit 5% MnCO_3 vor (A) und nach Erhitzen (B) im Ofen mit den Referenzreflexen von ZnO und MnCO_3

3.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass ausgehend von den Synthesen von Bahnemann und Meulenkamp ZnO Nanoteilchen in Isopropanol mit enger Größenverteilung im Bereich von 2,5 bis 6 nm hergestellt werden können. In den Absorptionsspektren wurden hierbei erstmals mehrere Maxima beobachtet, die auf verschiedenen excitonischen Übergängen beruhen. Die Kolloide zeigten erwartungsgemäß eine schwache Bandkanten- und eine breite grüne Fluoreszenz mit einer maximalen Quantenausbeute von 15%. Die Wachstumskinetiken der Nanoteilchen konnte mit verschiedenen Stabilisatoren und Beschichtungsmaterialien beeinflusst werden, wobei es mit Diisooctylphosphinsäure gelang, das Wachstum vollständig zu stoppen und die getrappte Fluoreszenz zu verstärken.

Bei der Entwicklung einer Synthese in hochsiedenden Lösungsmittel zeigte sich, dass sich hierfür langkettige Alkohole am besten eignen, da koordinierende Lösungsmittel wie Amine oder Phosphate ZnO auflösen. Die Agglomeration der Kolloide konnte dabei durch den Zusatz von dem Stabilisator DIOPS15 oder mit TOPO verhindert werden. Mit TOPO werden bei 300°C 15 nm große, blaue ZnO Nanoteilchen erhalten, die in unpolaren Lösungsmitteln redispergiert werden können. Bei hohen Temperaturen kristallisierten die Kolloide jedoch offenbar so gut, dass keine Fehlstellenfluoreszenz beobachtet wurde. Bei den Elektron-dotierten Nanoteilchen kann die Fluoreszenz auch durch Auger-Prozesse unterdrückt werden. Die Dotierung mit Fremdatomen führte zur Bildung kleinerer Teilchen. Die Fluoreszenz wurde hierbei jedoch gelöscht statt verstärkt.

4 Eigenschaften von dotiertem ZnO

In Kapitel 3.6 wurde ZnO Kolloide beschrieben, die nach einer neuen Präparationsmethode bei hohen Temperaturen hergestellt und durch TOPO stabilisiert werden. Diese Nanoteilchen zeigen als Pulver und in konzentrierter Lösung eine blaue Farbe. Die besonderen optischen, elektronischen und katalytischen Eigenschaften dieser Kolloide werden in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

4.1 IR Absorption

In Abb. 4.1.1 sind die UV und IR Absorptionsspektren von Lösungen blauer ZnO-Nanoteilchen in Tetrachlorkohlenstoff dargestellt. Die charakteristische Absorptionskante um 365 nm schiebt bei längerer Lagerung unter Luft zu größeren Wellenlängen. Gleichzeitig erkennt man eine breite Absorptionsbande im IR, deren Intensität mit der Zeit abnimmt während die Lage des Maximums gleich bleibt.

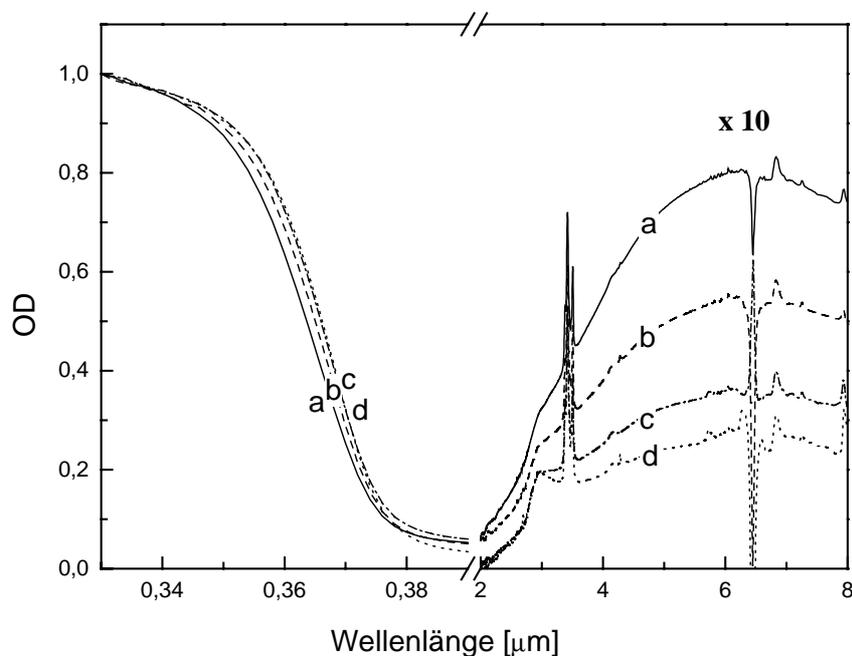


Abb. 4.1.1.: UV und IR Absorptionsspektren von dotierten ZnO Nanoteilchen direkt nach der Präparation (a) und nach Lagerung in CCl_4 unter Luft für 1 (b), 7 (c) und 24 Tage (d)

Der Ausläufer dieser Bande ins nahe Infrarot bewirkt die Färbung der Kolloidlösung. Zur Minimierung störender Absorptionsbanden im IR Spektrum durch Methanol wurden die gefällten Kolloide längere Zeit an der Ölpumpe getrocknet. Dadurch ließen sie sich anschließend nicht ganz klar in CCl_4 lösen, was den Offset im UV Spektrum erklärt.

Die UV-Absorptionskanten liegen deutlich höherenergetisch als die des makrokristallinen Materials, obwohl sich die ZnO Teilchen außerhalb der Größenquantisierung befinden. In ZnO-Schichten und -Lösungen wurden bereits früher Verschiebungen der Bandkante zu höherer Energie bei UV-Bestrahlungen^[22,25,59], bei Anlegen stark negativer elektrischer Potentiale^[60-62] und bei Reaktionen mit freien Radikalen beobachtet^[22]. Die Ergebnisse wurden in allen Fällen damit erklärt, dass zusätzliche Elektronen in die Nanoteilchen gebracht werden, die sich aufgrund des vollständig gefüllten Valenzbandes nur im Leitungsband aufhalten können. Bei der Bestrahlung gelingt dieses durch Anregung von Valenzbandelektronen ins Leitungsband und anschließender selektiven Abreaktion der Löcher mit Alkohol aus der Lösung (vgl. Kap. 4.3). Die Besetzung der untersten Niveaus des Leitungsbandes bewirkt, dass Elektronen aus dem Valenzband nur in höhere Niveaus angeregt werden können und die Bandkantenabsorption erst bei höherer Energie stattfindet (Abb. 4.1.2.). Dieses Phänomen bezeichnet man auch als Burstein-Moss-Verschiebung^[63,64].

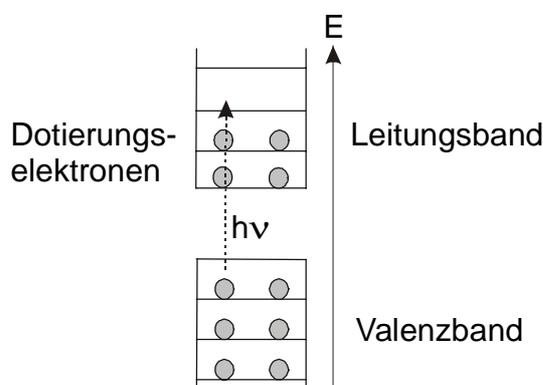


Abb. 4.1.2.: Elektronenanregung in n-dotiertem ZnO

Bei den in der Literatur beschriebenen Versuchen ging die Elektronendotierung in Schichten mit Zunahme des angelegten Potential zurück und war in Lösungen unter Luft nicht stabil, d.h. bereits nach wenigen Millisekunden war die Absorptionskante zurück geschoben. Erst kürzlich wurde erstmals parallel zur Bandkantenverschiebung das Auftreten einer IR Bande bei der Reduktion von ZnO und CdSe Nanoteilchen mit Natrium-Biphenyl beobachtet^[65] und

wenig später wurden IR Absorptionsbanden auch bei der UV Bestrahlung von ZnO Kolloiden gemessen^[40]. Die optischen Veränderungen wurden hierbei jedoch nur bei Versuchen unter Schutzgasatmosphäre beobachtet und bildeten sich innerhalb von 2 Tagen nach Beendigung der Bestrahlung zurück. Während über die Struktur des Leitungsbandes in ZnO Kolloiden bisher wenig bekannt ist, findet man in der Literatur intensive Untersuchungen der transienten UV/VIS und IR Absorptionseigenschaften von CdSe und CdS nach UV Anregung^[66-72]. Danach sind die gebildeten Löcher im Valenzband bereits nach 2 ps in Haftstellen übergegangen und tragen dann nicht mehr zur IR Absorption bzw. Bandkantenverschiebung bei, während das Elektron bis in den Nanosekundenbereich im Leitungsband verbleibt^[69]. Die langlebige Komponente der IR Absorption wird dem Intrabandübergang des Elektrons im Leitungsband vom 1S ins 1P Niveau zugeschrieben. Eine ausreichende Aufspaltung dieser Zustände tritt nur bei stark größenquantisierten Materialien auf und die Absorptionsbande lag dementsprechend bei kleineren Teilchen bei höherer Energie als bei größeren ^[67,71]. Die Wechselwirkung mit dem Loch spielt offenbar nur eine untergeordnete Rolle, da vergleichbare Ergebnisse bei Absorptionsmessungen nach Bestrahlung und Abreaktion des Loches an der Oberfläche erhalten wurden. Auch bei ZnO Nanokristallen wurde der Intrabandübergang als Erklärung für die Absorptionseigenschaften im IR diskutiert^[40,65,72]. Der Abstand zwischen dem 1S und 1P Niveau im Leitungsband und damit der IR Intrabandübergang sollte in der Größenordnung der Lokalisierungsenergie des Elektrons liegen. Die in dieser Arbeit untersuchten Kolloide liegen jedoch mit einem Durchmesser von 15 nm ausserhalb der Größenquantisierung, d.h. die Niveaus im Leitungsband sollten ein Quasikontinuum bilden. Weiterhin lässt sich die enorme Breite der Absorptionsbande, die mit über 8 μm (über 0,5 eV) deutlich größer ist als im CdSe oder CdS, nicht mit dem Intrabandmodell erklären. Ein anderer Ansatz zum Mechanismus der IR Absorption ist die Annahme einer kollektiven Elektronenanregung der Leitungsbandelektronen (Plasmonabsorption) wie sie von Metallnanoteilchen bekannt ist^[73]. Die Anwendung dieser Theorie auf die n-dotierten ZnO Kolloide wird ausführlich in Kap. 4.2. dargestellt.

Die Kolloide dieser Arbeit zeigen die gleichen optischen Eigenschaften wie die beschriebenen ZnO Partikel nach Elektroneninjektion, obwohl hier nach der Synthese keine Behandlung stattfand. Offensichtlich entstehen hier Elektron-dotierte Nanoteilchen bereits bei der Präparation. Die n-Dotierung erfolgt wahrscheinlich durch das Lösungsmittelgemisch, wobei TOPO vermutlich eine entscheidende Rolle spielt, da in Hexadecanol/Amin Gemischen nur farbloses ZnO erhalten wurde. Im Gegensatz zu den nachträglich dotierten Kolloiden, zeigen

diese ZnO Teilchen auch nach mehreren Tagen unter Luft noch die typischen Absorptionsmerkmale. Die Synthese gelingt auch wenn sie unter Luft durchgeführt wird. Elektronen im Leitungsband des ZnO haben normalerweise ein niedrigeres elektrochemisches Potential als Sauerstoff und reagieren daher schnell unter Luftatmosphäre ab. Hier läuft der Prozess offenbar nur sehr langsam ab, d.h. es muss eine kinetische Hemmung vorliegen. Die Proben wurden dunkel gelagert, da selbst Beleuchtung mit Tageslicht zu Generierung neuer Dotierungselektronen führte und dann keine Systematik in den Veränderungen der Spektren zu erkennen war. Die Entwicklung der optischen Spektren bei Lagerung unter Stickstoff ist in Abb. 4.1.3. dargestellt.

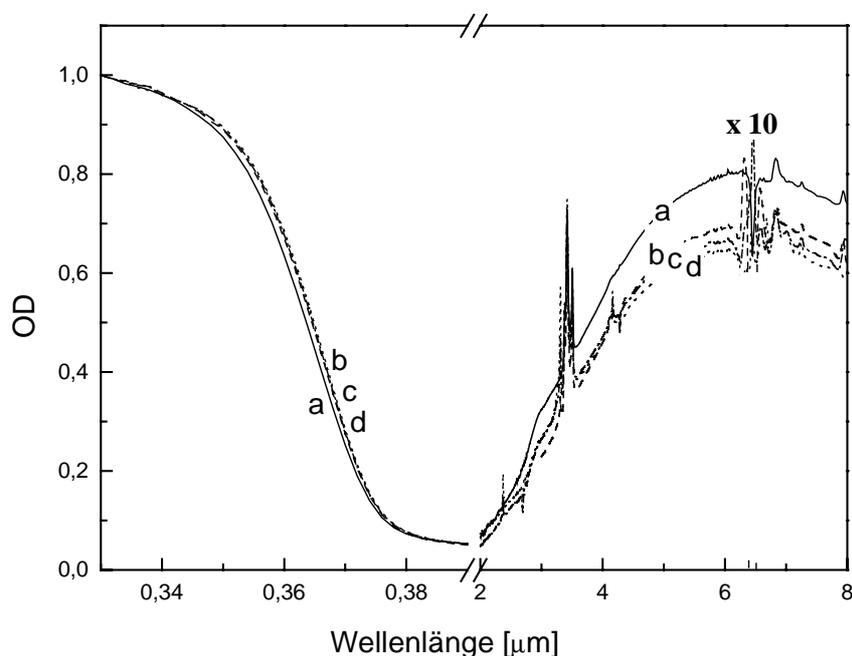


Abb. 4.1.3.: UV und IR Absorptionsspektren von dotierten ZnO Nanoteilchen direkt nach der Präparation (a) und nach Lagerung in CCl_4 unter N_2 in der Glovebox für 2 (b), 7 (c) und 14 Tage (d)

Nachdem zu Beginn die IR Bande stark abnimmt und die Absorptionskante eine Rotverschiebung zeigt, verändern sich die Absorptionsmerkmale später kaum noch. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 4.1.4. die Lage der Bandkante und die Intensität der IR-Absorption bei verschiedenen Lagerzeiten aufgetragen. Die anfängliche starke Abnahme an Dotierungselektronen kann auf die Reaktion mit an der Oberflächen adsorbiertem Sauerstoff zurückgeführt werden. Die Probe wurde unter Luft aufgearbeitet, mit Stickstoff gespült und in

der Glovebox aufbewahrt. Hierbei wird zwar der gelöste Sauerstoff verdrängt, der adsorbierte verbleibt jedoch auf den Oberflächen. Nach Abreaktion dieser Menge mit einem Teil der Überschusselektronen, sind die verbleibenden Elektronen fast völlig stabil im ZnO. Um die Ursache für die ungewöhnliche Stabilität von Dotierungselektronen auf diesen Nanoteilchen zu erklären, wurden UV-Bestrahlungsexperimente durchgeführt, deren Ergebnisse in Kapitel 4.3 zusammengefasst sind.

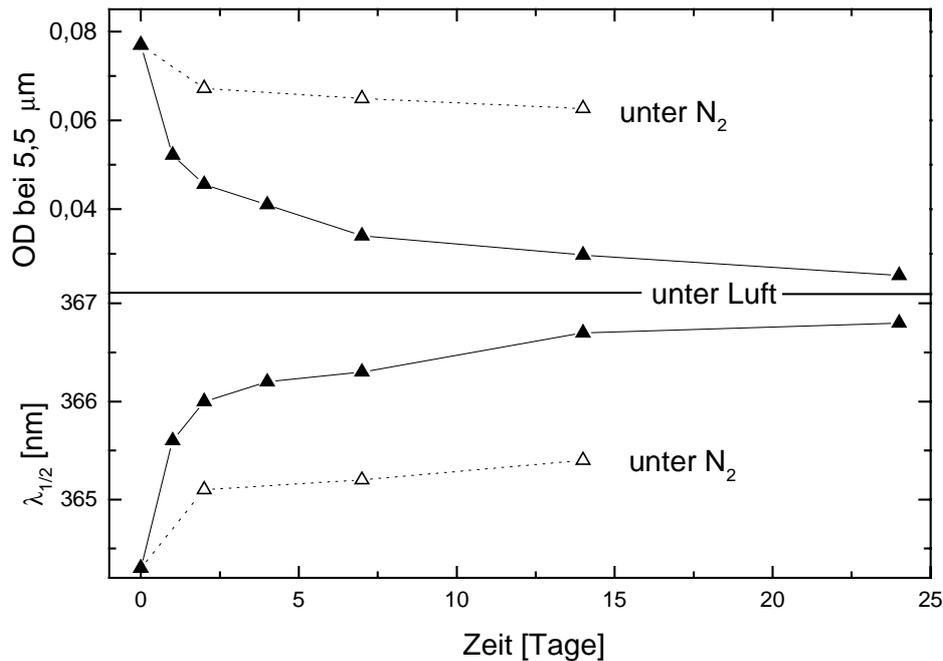


Abb. 4.1.4.: Entwicklung der IR Absorption (oben) und der Bandkantenlage (unten) bei Lagerung von dotierten ZnO Nanoteilchen

Die charakteristische breite IR Absorptionsbande findet man auch in IR-Spektren von gefällten, dotierten ZnO Pulvern als KBr-Pressling oder direkt mit Hilfe einer Reflexionseinheit (ATR). Bei letzterem ist die Qualität jedoch deutlich schlechter. In Abb. 4.1.5. wird das Absorptionsspektrum von dotierten ZnO in KBr mit undotiertem ZnO (nach Vorschrift 2.1.1) und in der Synthese eingesetzten Verbindungen verglichen. Auf der IR-Bande des dotierten ZnO findet man vor allem die C-H-Valenzschwingungen ($\bar{\nu} = 2930, 2850 \text{ cm}^{-1}$) und die schwächeren C-H-Deformationsschwingungen ($\bar{\nu} = 1460 \text{ cm}^{-1}$) des Stabilisators TOPO auf der Oberfläche. Das Spektrum der undotierten ZnO Nanoteilchen zeigt im Gegensatz dazu keine breite IR Bande, dafür aber deutlich die Valenzschwingungen der Carboxylatgruppe ($\bar{\nu} = 1560, 1450 \text{ cm}^{-1}$) des Zinkacetats, wodurch die Theorie gestützt

wird, dass die Oberfläche dieser Teilchen durch Acetat stabilisiert wird. In der dotierten Probe sind hingegen keine Acetatbanden zu erkennen, d.h. der Stabilisator TOPO hat das Acetat vollständig von der Oberfläche verdrängt. In beiden ZnO Proben findet man eine breite O-H-Bande bei etwa 3450 cm^{-1} , die entweder von Wasserspuren in der Probe oder verbrückten OH-Gruppen stammt. In jedem Fall spiegeln die IR-Spektren die unterschiedliche Beschaffenheit im Inneren und an der Oberfläche der verschieden präparierten ZnO Kolloide gut wieder. In den Lösungsspektren ist die OH-Absorption weniger ausgeprägt, dafür stört bei etwa 1550 cm^{-1} die nicht vollständig korrigierbare Absorption von CCl_4 .

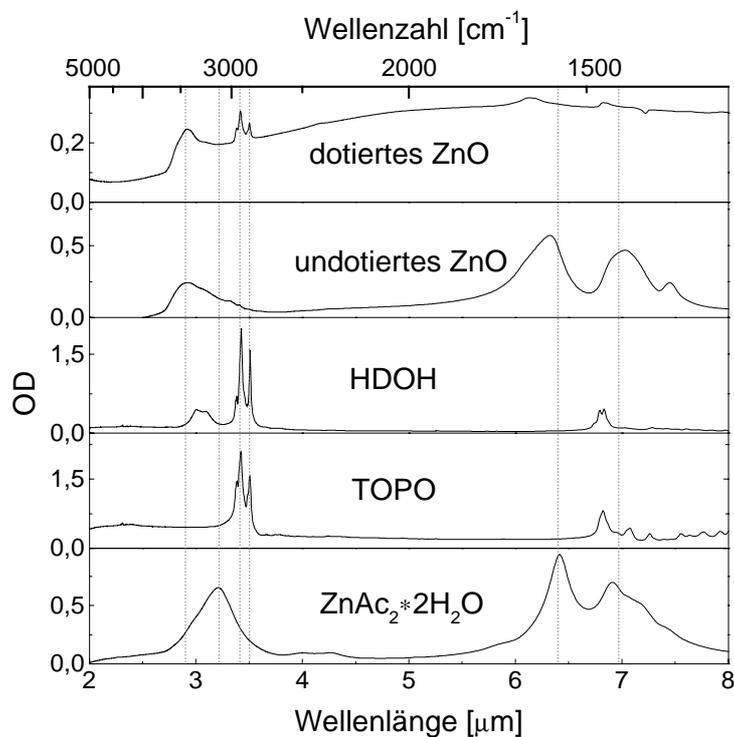


Abb. 4.1.5.: IR Absorption von dotierten und undotierten ZnO Nanoteilchen und Verbindungen aus der Synthese

4.2 Drude-Mie Theorie

Eine IR-Absorptionsbande wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wurde schon für n-dotierte SnO₂-Kolloide beobachtet^[74,75] und ist für Metallnanoteilchen als Plasmonenbande^[73] bekannt. Die Absorption beruht dort auf der kollektiven Anregung des freien Elektronengases und kann durch eine Kombination der Drude- und der Mie-Theorie beschrieben werden^[73,76]. Die Drude-Theorie beschreibt die Elektronenanregung in makrokristallinen Metallen in einem klassischen Ansatz über die Auslenkung freier Elektronen durch eine Lichtwelle, wodurch im Metall ein mit der Frequenz der anregenden Welle variierendes Dipolmoment entsteht, welches durch die Dielektrische Funktion ϵ beschrieben wird.

$$\boxed{\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''} \quad (1)$$

mit
$$\boxed{\epsilon' = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \Gamma^2}} \quad \text{und} \quad \boxed{\epsilon'' = \pm i \cdot \frac{\Gamma \cdot \omega_P^2}{\omega \cdot (\omega^2 + \Gamma^2)}} \quad (2, 3)$$

sowie
$$\boxed{\omega = \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\lambda}} \quad \boxed{\omega_P = \sqrt{\frac{N_e \cdot q_e^2}{\epsilon_0 \cdot m_{\text{eff}}}}} \quad \boxed{\Gamma = \frac{v_F}{l}} \quad (4, 5, 6)$$

mit ϵ' = Realteil der dielektrischen Funktion, ϵ'' = Imaginärteil der dielektrischen Funktion, ϵ_{∞} = Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante (= 1 bei Metallen), ω = Kreisfrequenz der Anregungswelle, ω_P = Plasmafrequenz, Γ = Streufrequenz, c = Lichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge des Anregungslichts, N_e = Elektronendichte im Metall, q_e = Elementarladung, ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums, m_{eff} = effektive Masse eines Elektrons, v_F = Fermigeschwindigkeit der Elektronen, l = mittlere freie Weglänge der Elektronen

Für die Absorption gilt allgemein nach Lambert-Beer:

$$\boxed{\frac{I}{I_0} = 10^{-OD} = e^{-\sigma \cdot x}} \quad (7)$$

Und in Kombination mit der Drude-Theorie:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-4\pi k \frac{x}{\lambda}} \quad (8)$$

mit $I = \text{Intensität des Anregungslichtes nach Absorption}$, $I_0 = \text{Intensität des Anregungslichtes vor Absorption}$, $OD = \text{Optische Dichte}$, $\sigma = \text{Absorptionskoeffizient}$, $x = \text{Dicke der Probe}$, $k = \text{Absorptionskonstante}$

Für die Absorptionskonstante ergibt sich aus der Maxwell-Beziehung:

$$k = \sqrt{-\frac{\epsilon'}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}} \quad (9)$$

Durch Kombination der Gleichungen 2,3,7,8 und 9 lässt sich die Optische Dichte bei verschiedenen Anregungswellenlängen berechnen.

Bei Nanoteilchen gilt die Beziehung zwischen der Optischen Dichte bzw. dem Absorptionskoeffizienten σ und der Absorptionskonstanten k nach Gl. 8 nicht. Stattdessen gilt für die Wechselwirkung eines sphärischen Teilchens mit Licht:

$$\sigma = \pi \cdot R^2 \cdot Q_{\text{Abs}} \quad (10)$$

mit $R = \text{Teilchenradius}$, $Q_{\text{abs}} = \text{Absorptionseffizienz}$

Die Mie-Theorie gibt eine Lösung für die Absorptionseffizienz in Form einer Potenzreihe.

$$Q_{\text{Abs}} = A \cdot \alpha + B \cdot \alpha^3 + C \cdot \alpha^4 \dots \quad (11)$$

Wobei gilt:

$$A, B, C \dots = f(\epsilon', \epsilon'')$$

$$\alpha = 2 \cdot \pi \cdot \frac{R}{\lambda} \quad (12)$$

mit $\alpha = \text{Polarisierbarkeit}$

Bei kleinen Teilchen kann die Potenzreihe zur Vereinfachung nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Der Faktor A kann aus Tabellenwerken entnommen werden. Nach folgenden Umformungen

$$V_0 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \quad \lambda = \frac{c_0}{n_m \cdot \nu} \quad \nu = \frac{\omega}{2 \cdot \pi} \quad n_m = \sqrt{\epsilon_m} \quad (13-16)$$

ergibt sich für eine Kolloidprobe:

$$\sigma = N \cdot \frac{9 \cdot \omega \cdot \epsilon_m^{2/3} \cdot V_o}{c_o} \cdot \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2 \cdot \epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \quad (17)$$

mit $N = \text{Teilchendichte}$, $V_o = \text{Teilchenvolumen}$, $c_o = \text{Lichtgeschwindigkeit im Vakuum}$, $\nu = \text{Frequenz}$, $n_m = \text{Brechungsindex des umgebenden Mediums}$, $\epsilon_m = \text{Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums}$

Gl. 16 gilt nur für den Fall, dass das umgebende Medium weder streut noch absorbiert. Wenn die Kolloide ebenfalls nicht streuen, kann aus Gl. 17 die Optische Dichte berechnet werden. Die dielektrische Funktionen können für Teilchen mit freien Elektronen aus der Drude-Theorie (Gl. 2,3) entnommen werden. Durch Anpassung der theoretischen Funktion an die Messkurven können verschiedene Parameter der Gleichung ermittelt werden. Die Lage des Maximums der Plasmonenabsorption λ_{\max} hängt nur von der Elektronendichte N_e ab und lässt sich auch direkt berechnen:

$$\lambda_{\max} = \sqrt{\left(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_o\right) \cdot \frac{\pi \cdot c_o^2 \cdot m_{\text{eff}}}{N_e} \cdot (\epsilon_{\infty} + 2 \cdot \epsilon_m)} \quad (18)$$

Die Formel ergibt sich aus der Nullsetzung der ersten Ableitung von Gl. 17 nach λ . Die Breite der Absorptionsbande wird vor allem durch den Streufaktor bestimmt. Bei Nanoteilchen spielen neben den Atomrümpfen als Streuzentren auch noch die Außengrenzen und damit die Teilchenradien R eine wichtige Rolle. Dies wird berücksichtigt, indem der Streufaktor gemäß der Matthiesen Regel erweitert wird.

$$\Gamma = \frac{\nu_F}{1 + R} \quad (19)$$

Hierbei ist dann l die mittlere freie Weglänge im makrokristallinen Material und aus der Anpassung kann die Teilchengröße ermittelt werden.

Die Höhe der Absorption hängt vor allem von der Elektronen- und der Teilchendichte ab. Da die Elektronendichte durch die Lage des Maximums bestimmt wird, wirkt sich die Anpassung der Höhe vor allem auf letzteres aus. Aus der Teilchendichte lässt sich die Konzentration an Monomereinheiten wie z.B. ZnO bestimmen.

$$c_{\text{ZnO}} = N \cdot \frac{V_g \cdot \rho_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}} \quad (20)$$

mit c_{ZnO} = Konzentration an ZnO, ρ_{ZnO} = Dichte von ZnO, M_{ZnO} = Molmasse von ZnO

Insgesamt können also die drei Parameter Elektronendichte, Materialkonzentration und Teilchengröße ermittelt werden.

Es hat sich gezeigt, dass hierbei für die Materialmenge häufig ein Wert erhalten wird, der bis zu einem Faktor 10 niedriger ist als die wahre Konzentration, die sich für Halbleiter z.B. aus der Bandkantenabsorption ergibt^[74,75,77]. Diese Ergebnisse wurden damit erklärt, dass es in den Teilchen an der Oberfläche eine sogenannte Verarmungsschicht gibt, in der sich keine freien Elektronen befinden. Diese Schicht entsteht dadurch, dass die Potentiale des Leitungs- und Valenzbandes an den Teilchenoberflächen ansteigen, während sie im Kern konstant sind (s. Abbildung 4.2.1).

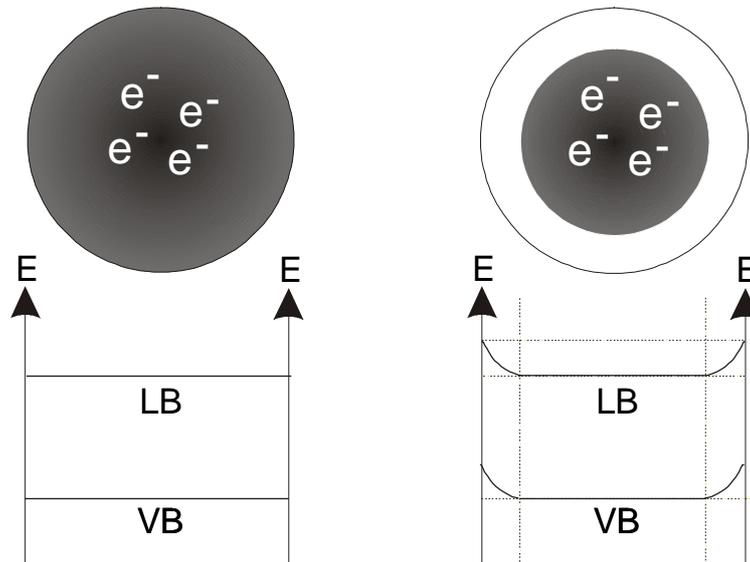


Abb. 4.2.1.: Halbleiterteilchen mit freien Elektronen mit (rechts) und ohne Verarmungsschicht (links)

Für Antimon dotiertes SnO_2 wurde aus Kapazitätsmessungen an Schichten der Spannungsabfall durch die Bandverbiegung bestimmt und damit das Modell für dieses System zusätzlich bestätigt^[77].

In den Verarmungsschichten findet keine Plasmonen-Absorption statt und man erhält aus den IR Spektren nur die Materialkonzentration der mit Elektronen gefüllten Bereiche. Je größer die ungefüllten Bereiche sind, desto größer ist die Differenz zwischen der wahren und der aus der Plasmonenbande bestimmten Konzentration.

Diese Elektronenverteilung stellt für die Theorie ein neues Problem dar. Die Teilchen können als ein Kern-Schale-Partikel betrachtet werden, wobei Kern und Schale jeweils durch eine eigene dielektrische Funktion beschrieben werden. Die Formel zur Plasmonenabsorption kleiner, sphärischer Teilchen (Gl. 17) lässt sich auch allgemein für alle Systeme darstellen:

$$\sigma = N \cdot \frac{\omega \cdot \epsilon_m^{1/2}}{\epsilon_o \cdot c_o} \cdot \text{Im}\{\alpha\} \quad (21)$$

mit $\text{Im}\{\alpha\} = \text{Imaginärteil von } \alpha$

Für die Polarisierbarkeit ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\alpha = 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_o \cdot (R + d)^3 \cdot \frac{(\epsilon_s - \epsilon_m)(\epsilon_k + 2 \cdot \epsilon_s) + \left(\frac{R}{R + d}\right)^3 (\epsilon_k - \epsilon_s)(\epsilon_m + 2 \cdot \epsilon_s)}{(\epsilon_s + 2 \cdot \epsilon_m)(\epsilon_k + 2 \cdot \epsilon_s) + \left(\frac{r}{R + d}\right)^3 (\epsilon_k - \epsilon_s)(2 \cdot \epsilon_s - 2 \cdot \epsilon_m)} \quad (22)$$

mit $\epsilon = \text{Dielektrische Funktion des Kerns (k), der Schale (s) und des umgebenden Mediums (m)}$, $R = \text{Partikelradius}$, $d = \text{Dicke der Schale}$

Nach Aufteilung der Gleichung in Real- und Imaginärteil kann mit Gl. 21 der Absorptionskoeffizient berechnet werden. Der erhaltende Ausdruck ist sehr umfangreich. Er vereinfacht sich, wenn berücksichtigt wird, dass die Schale nicht absorbiert, d.h. ϵ''_s gleich null ist, zu:

$$\sigma = N \cdot \frac{9 \cdot \omega \cdot \epsilon^{3/2}}{c_o} \cdot \left(\frac{R}{R + d}\right)^3 \cdot \frac{\epsilon''_k}{\left[(1 - L) \cdot (\epsilon'_k + 2 \cdot \epsilon'_m) + L \cdot (\epsilon'_s + 2 \cdot \epsilon'_m)\right]^2 + \epsilon''_k \cdot (1 - L)^2} \quad (23)$$

mit

$$L = \frac{2}{3} \cdot \left(1 - \left(\frac{R}{R + d}\right)^3\right) \cdot \left(1 - \frac{\epsilon'_m}{\epsilon'_s}\right) \quad (24)$$

Durch Anpassen der theoretischen Kurve an das gemessene Spektrum lassen sich für die Kern-Schale-Partikel die Elektronendichte im Kern, die Teilchengröße und die Dicke der

Verarmungsschicht bestimmen. Für letzteres muss der Wert für die Monomerkonzentration fest vorgegeben werden.

Tabelle 4.2.1. zeigt die für die Berechnung verwendeten Konstanten.

Allgemeine Konstanten		
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2,99792 \cdot 10^8$ m/s
q_e	Elementarladung	$1,602183 \cdot 10^{-19}$ C
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante Vakuum	$8,854 \cdot 10^{-12}$ J ⁻¹ C ² m ⁻¹
Materialspezifische Konstanten		
m_{eff}	effektive Elektronenmasse im ZnO	$0,28 \cdot 9,1095 \cdot 10^{-31}$ kg [78]
ϵ_∞	Hochfrequenz DK ZnO	3,8 [78]
ϵ_m	DK umgebendes Medium KBr/CCl ₄	4,88 / 2,24 [43]
M_{ZnO}	Molmasse ZnO	81,3894 g/mol [78]
ρ_{ZnO}	Dichte ZnO	$5,6$ g/cm ³ [78]
v_F	Fermigeschwindigkeit der Elektronen	$1 \cdot 10^6$ m/s
l	Streulänge im Makrokristall	10 nm

Tab. 4.2.1.: Konstanten zur theoretischen Berechnung der IR Absorption

Bei der Anpassung der theoretischen Kurven aus der einfachen Drude-Mie Theorie nach Gl. 17 an die gemessenen IR Spektren wurden jeweils ZnO Monomerkonzentrationen erhalten, die etwa 10fach niedriger lagen, als die über die Höhe der Bandkantenabsorption ermittelte. Deshalb wurde das erweiterte Kern-Schale-Modell verwendet. Neben den Konstanten wurde der Teilchenradius aus TEM und XRD mit 7,5 nm und die ZnO Konzentration fest vorgegeben. Die Lage des Maximums ist nur von der Elektronendichte im Kern abhängig, welche sich während des Lagerns nicht verändert. Da die Intensität der IR Absorption und damit die Qualität der Spektren unter Luft stark abnimmt, wurde die Elektronendichte aus dem ersten Spektrum mit $9 \cdot 10^{25}$ m⁻³ bestimmt und für die weiteren Anpassungen fest vorgegeben. Damit blieb als einziger freier Parameter die Dicke der Verarmungsschale. Abb. 4.2.2. zeigt die ermittelten Werte für die verschiedenen Messungen und als Beispiel einige IR Spektren mit der jeweils angepassten Funktion. Bereiche des IR Spektrums, in denen Störpeaks liegen, wurden in dem Fit nicht berücksichtigt. Die

Verarmungsschicht nimmt analog zu der Abnahme der IR Intensität (vgl. Kap. 4.1) bei der Lagerung unter Luft stark und unter Stickstoff schwach zu. Bei der Vergrößerung der Schale von 3,5 auf 4,7 nm, nimmt der Anteil dotierter Bereiche im ZnO von 15% auf 5% ab. Unter Berücksichtigung der Elektronendichte entspricht das einer Verringerung der Elektronenzahl von 23 auf 8 Elektronen pro Teilchen.

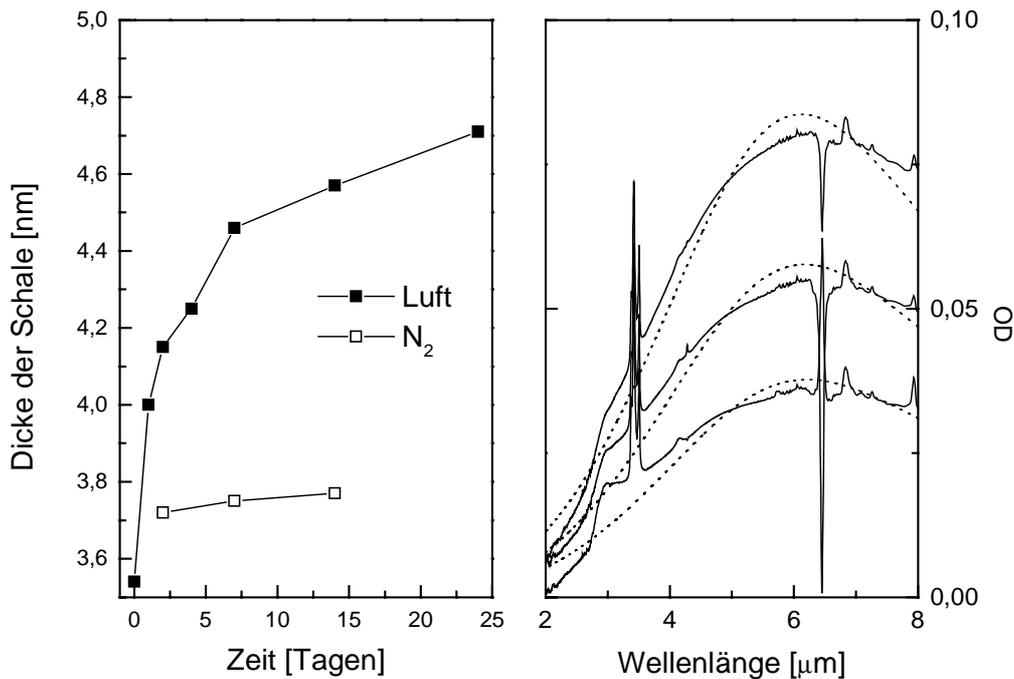


Abb. 4.2.2.: Entwicklung der Verarmungsschicht bei Lagerung (links), Beispiele gemessener IR Spektren mit angepasster, theoretischer Kurve nach dem Kern-Schale Modell

Mit der erweiterten Drude-Mie-Theorie lassen sich die IR Spektren gut simulieren und erklären die Absorptionsspektren besser als das Intrabandmodell. Letztendlich sollte jedoch zwischen der Anregung einzelner Elektronen und der kollektiven Elektronenanregung innerhalb des Leitungsbandes ein fließender Übergang bestehen. Unter Berücksichtigung aller Randbedingungen kommen beide Ansätze zum gleichen Ergebnis.

4.3 UV-Bestrahlung

Bei Bestrahlung von ZnO mit UV Licht unter Stickstoffatmosphäre werden auf den Teilchen Überschusselektronen erzeugt. Die Vorgänge hierbei werden in Abb. 4.3.1. skizziert. Nach Anregung von Valenzelektronen in das Leitungsband können Elektron und Loch neben strahlender oder strahlungsloser Rekombination auch über die Oberfläche mit Molekülen aus der Lösung reagieren. Das Elektron reduziert gelösten Luftsauerstoff, während das Loch Alkohole oxidiert. Unter Ausschluss von Sauerstoff reichern sich Elektronen im Leitungsband an, da nach einer Abreaktion des Loches keine Rekombination mehr möglich ist. Nach Belüften der Lösung sollten die Leitungselektronen schnell abreaktieren.

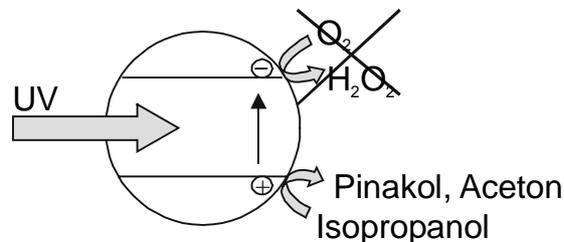


Abb. 4.3.1.: Elektronengenerierung auf ZnO Partikeln durch UV Bestrahlung

In Abb. 4.3.2. sind die UV Vis NIR Absorptionsspektren von Lösungen dotierter ZnO Nanoteilchen bei Bestrahlung dargestellt. Die Elektronengenerierung zeigt sich durch die Blauverschiebung der Bandkante und Zunahme der Intensität der Absorptionsflanke im NIR. Nach Belüften bilden sich die Absorptionsmerkmale nur langsam zurück, d.h. auch die nachträglich erzeugten Dotierungselektronen sind auf diesen Teilchen ungewöhnlich stabil.

Die Veränderungen werden in Abb. 4.3.3. verdeutlicht. Während ein Teil der Elektronen nach dem Belüften sofort abreaktiert, verbleiben einige auch noch nach Tagen im ZnO. Von Interesse ist hierbei auch der Vergleich zwischen frisch präpariertem und länger unter Luft gelagertem ZnO. Bei der unter Luft gelagerten Probe hat ein Teil der freien Elektronen aus der Synthese bereits mit Sauerstoff abreaktiert. Vor der Bestrahlung liegt daher die Absorptionskante bei niedrigerer Energie und die optische Dichte der IR Absorption ist geringer als in der frisch präparierten Probe.

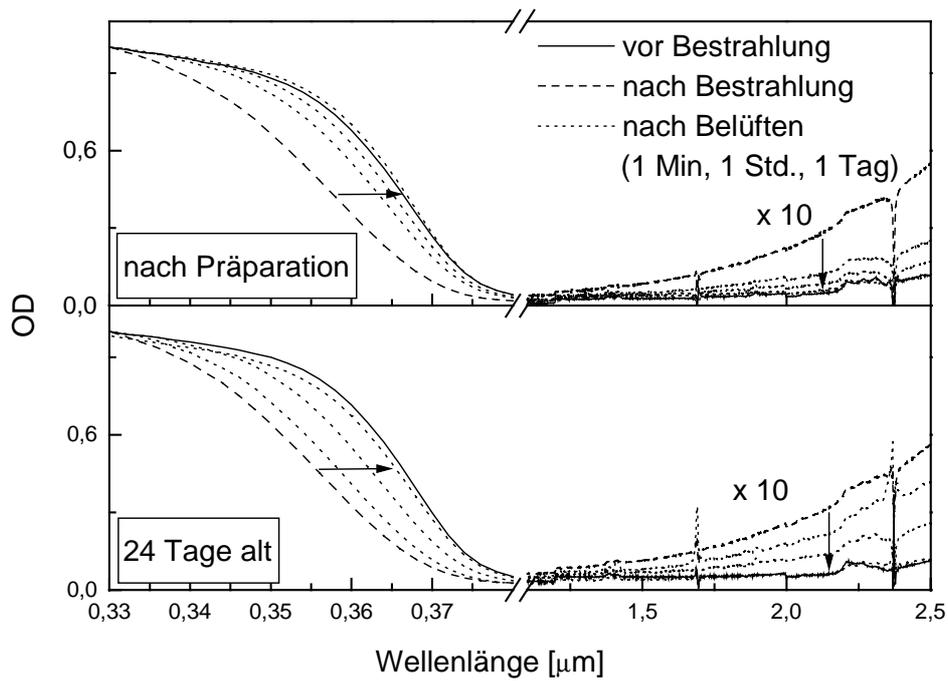


Abb. 4.3.2.: UV und NIR Absorptionsspektren dotierten ZnO Nanoteilchen bei Bestrahlung

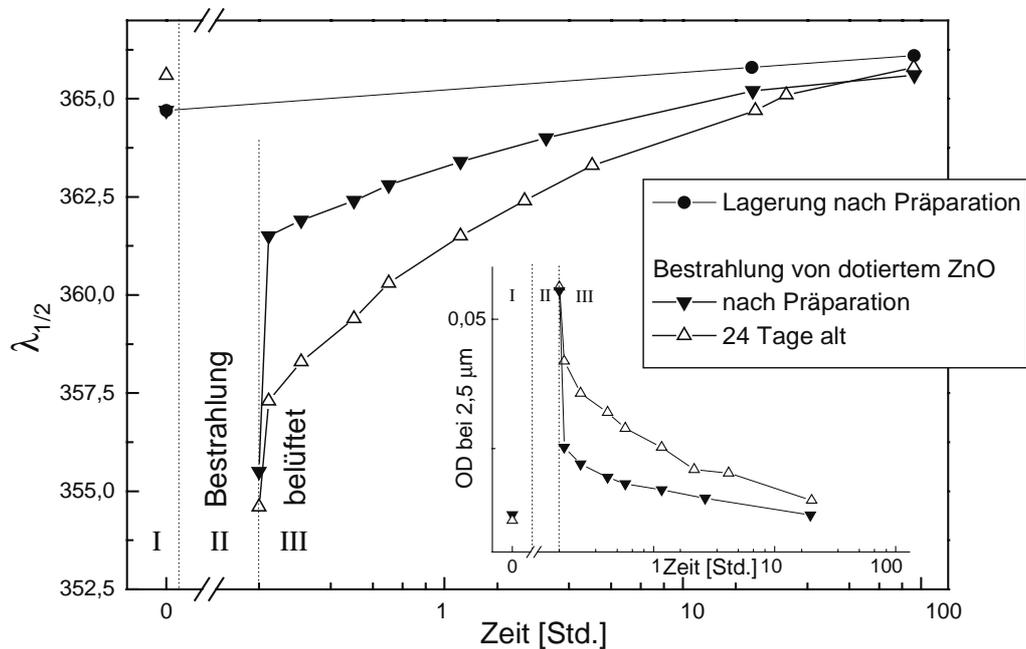
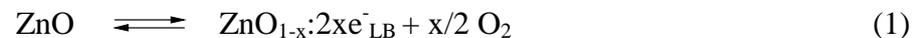


Abb. 4.3.3.: Lage der Bandkante und Optische Dichte der IR Absorption (kleines Bild) von dotierten ZnO Nanoteilchen vor (I) und nach (II) UV-Bestrahlung und nach Belüften (III)

Nach Bestrahlung und Belüften werden die zusätzlich erzeugten Elektronen in der frisch präparierten Probe schneller abgegeben als in der älteren. Nach einigen Tagen nähern sich beide den Ausgangswerte an, wobei bei der neu synthetisierten Lösung berücksichtigt werden muss, dass während der Dauer dieses Bestrahlungsversuches allein durch die Lagerung ein Teil der ursprünglichen Dotierungselektronen bereits abreagiert ist. Deshalb sollte diese Kurve im Vergleich zu der Lagerkurve derselben Lösung betrachtet werden. Nachträglich aufgebrachte Elektronen sind also ähnlich stabil wie bei der Synthese erzeugte.

Eine langsam unter Luft abnehmende Elektron-Dotierung wurde bereits in SnO₂-Nanoteilchen beobachtet^[75] und mit der Erzeugung von Sauerstofffehlstellen während der Synthese erklärt. Nach der Präparation unter reduzierenden Bedingungen (Ar/H₂) bei 270°C wurde eine NIR Absorption gemessen, die unter Luft abnahm und nach einem Tag verschwunden war. Die Erklärung für die Beobachtung kann auch auf ZnO Kolloide angewandt werden. Bei der Synthese diffundiert bei hohen Temperaturen Sauerstoff aus dem Kristallgitter und hinterlässt eine Fehlstelle mit zwei lokalisierten positiven Ladungen sowie ein bis zwei freie Elektronen im Leitungsband. Die Reaktionsgleichung lässt sich folgendermaßen darstellen:



Unter Luft kann dann die Rückreaktion einsetzen, d.h. Sauerstoff diffundiert zurück in das Gitter und die Fehlstellen werden ausgeheilt. Ausserdem können die Elektronen im Leitungsband über die Teilchenoberfläche mit Sauerstoff aus der Lösung abreagieren. Dieser zweite Prozess sollte in ZnO aufgrund der höherenergetischen Lage des Leitungsbandes im Vergleich zu Sauerstoff schnell ablaufen. Die Fehlstellendotierung bewirkt hier jedoch offenbar eine starke Hemmung dieser Reaktion. Die Bestrahlung länger unter Luft gelagerter Teilchen zeigt, dass bei diesen Kolloiden auch die Reaktion der zusätzlich generierten Leitungsbandelektronen mit Sauerstoff nur langsam abläuft. Daraus lässt sich schließen, dass die bei der Synthese entstandenen Sauerstofffehlstellen zumindest teilweise noch vorhanden sein müssen und damit dass die Ausheilung der Sauerstofffehlstellen hier ein sehr langsamer Prozess ist. Da die Aufarbeitung der synthetisierten Teilchen unter Luft erfolgt und hierbei schon ein Teil der Leitungsbandelektronen abreagiert, liegen auch in der frisch präparierten Probe mehr Sauerstofffehlstellen als freie Elektronen vor, wodurch nachträglich durch

Bestrahlung erzeugte Elektronen relativ langsam abreagieren. Durch den geringeren Fehlstellenüberschuss läuft die Reaktion jedoch schneller als in der älteren Probe ab.

Die Ursache der Stabilität von Leitungsbandelektronen in Teilchen mit Sauerstofffehlstellen könnte darin bestehen, dass die lokalisierten positiven Ladungen im ZnO eine Absenkung der Energieniveaus der Bänder insgesamt bewirken, so dass das Leitungsband energetisch ähnlich liegt wie der gelöste Sauerstoff. Hierbei wird das Fermi Niveau abgesenkt und die Reaktion der Elektronen mit Sauerstoff ist energetisch nicht mehr so stark begünstigt.

Ein weiterer Grund für die langsame Reaktion kann die durch die Bandverbiegung an der Oberfläche notwendige Aktivierungsenergie sein, wodurch die Reaktion auch kinetisch gehemmt sein könnte (Abb. 4.3.4.).

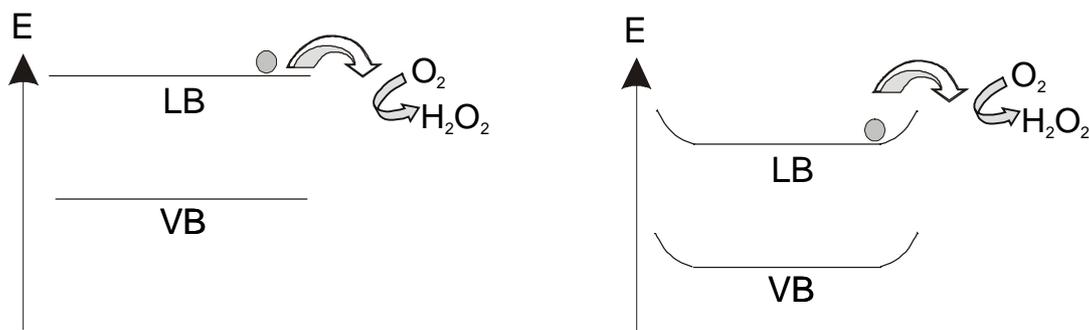


Abb. 4.3.4.: Reaktion von Leitungsbandelektronen mit Sauerstoff in undotierten und dotierten ZnO Kolloiden

Aus letzterer Annahme müsste umgekehrt gefolgert werden, dass sich in anderen ZnO Systemen keine Verarmungsschicht bei der Elektronengenerierung ausbildet. Dies ist plausibel, wenn man davon ausgeht, dass die Schale dadurch entsteht, dass einige Elektronen an der Oberfläche mit Sauerstoff reagieren und dadurch überschüssige lokalisierte positive Ladungen hinterlassen, die dann über Gegenionen an der Oberfläche kompensiert werden müssen. Bei Teilchen, die nicht über Sauerstofffehlstellen, sondern durch Abreaktion des Loches nach Elektronanregung dotiert sind, wird die Ladung der Leitungsbandelektronen nicht im Inneren sondern über Oberflächenionen ausgeglichen. Bei Reaktion mit Sauerstoff kommt es zu keiner Bandverbiegung und die Elektronen reagieren quasi sofort vollständig ab.

Die veränderte Lage des Fermi Niveaus und die Bandverbiegung führen bei den mit Sauerstofffehlstellen dotierten Teilchen also zu einer für ZnO ungewöhnlichen Stabilität von Leitungsbandelektronen.

ZnO Nanoteilchen mit Sauerstoffdefizit werden auch erhalten, wenn die Synthese unter Luft durchgeführt wird. Diese Kolloide zeigen bei der UV Bestrahlung ähnliches Verhalten wie die unter Stickstoff präparierten (Abb. 4.3.5.). Die Bandkante ist nach der Präparation etwas weniger blau verschoben und die durch die Bestrahlung erzeugten Elektronen reagieren erst langsamer dann jedoch schneller ab. Im NIR Bereich des Spektrums findet man verstärkt Störpeaks vermutlich durch die Absorption von Zersetzungsprodukten.

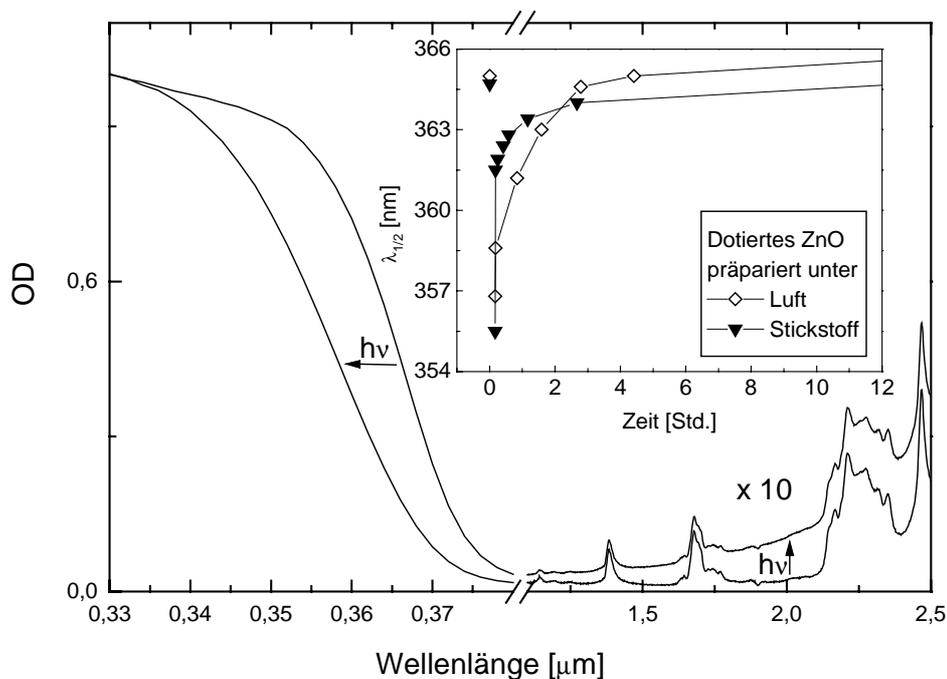


Abb. 4.3.5.: UV und NIR Absorptionsspektren von dotierten, unter Luft präparierten ZnO Nanoteilchen vor und nach UV-Bestrahlung und Vergleich der Bandkantenverschiebung mit unter Stickstoff präparierten ZnO

Zum Vergleich sollten undotierte ZnO Nanoteilchen bestrahlt werden. Da es nicht möglich ist, mit der gleichen Präparationsmethode undotierte Teilchen herzustellen, wurden Kolloide aus

verschiedenen anderen Synthesen verwendet. Hierbei sollten möglichst ähnliche Bedingungen bei der Bestrahlung eingestellt werden.

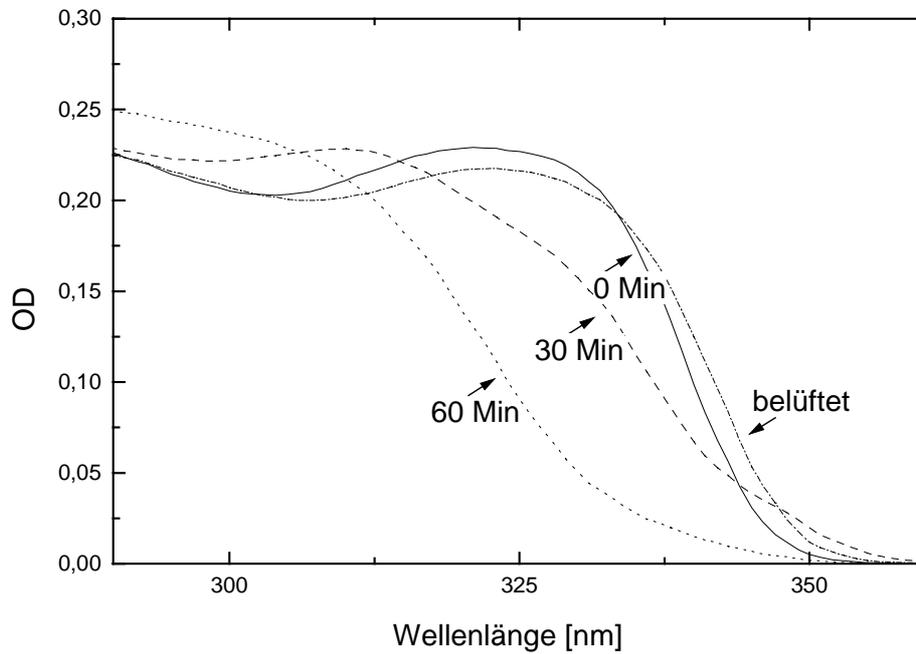


Abb. 4.3.6.: UV Absorptionsspektren von undotierten ZnO Nanoteilchen bei Bestrahlung

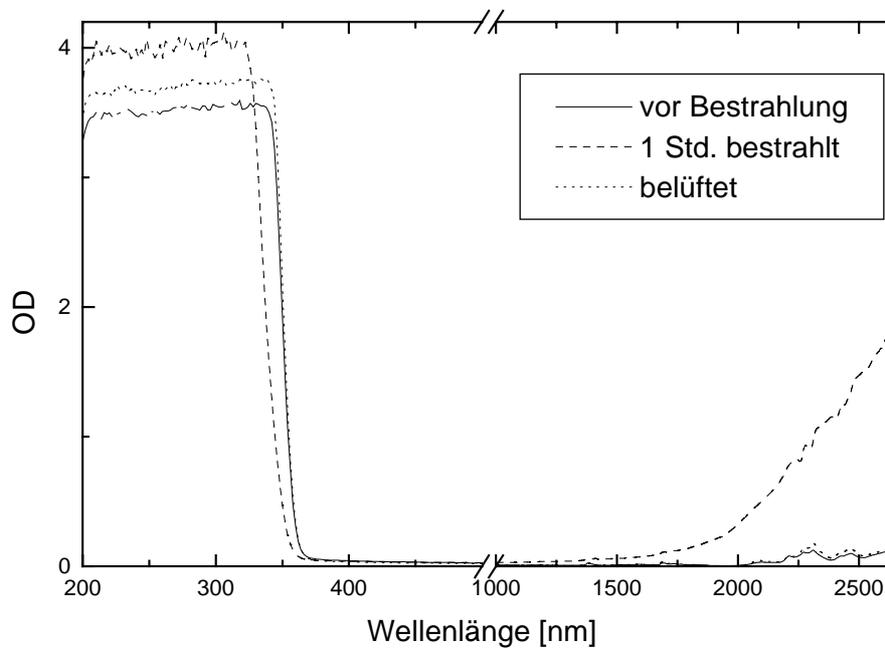


Abb. 4.3.7.: UV und NIR Absorptionsspektren von undotierten ZnO Nanoteilchen bei Bestrahlung

Die Abbildungen 4.3.6. und 4.3.7. zeigen die Absorptionsspektren bei der Bestrahlung verdünnter und konzentrierter Lösungen von etwa 3 nm großen ZnO Nanoteilchen nach Vorschrift 2.1.1.

In der verdünnten Lösung schiebt die UV Absorptionskante bei der Bestrahlung erwartungsgemäß zu höherer Energie und nach Belüften sofort zurück. Da die Teilchen in starker Verdünnung schnell wachsen, liegt die Bandkante nach dem Versuch bei höheren Wellenlänge. In hoher Konzentration erkennt man zumindest qualitativ das gleiche Verhalten, obwohl die Optische Dichte an der Messgrenze des Spektrometers liegt. Gleichzeitig wird hierbei das Auftreten der Plasmonbande als Flanke im NIR beobachtet, die ebenfalls sofort nach Belüften verschwindet.

Hier reagieren also Überschusselektronen an Luft sofort ab. Diese Teilchen unterscheiden sich allerdings auch in der Größe und im Lösungsmittel von den dotierten Kolloiden, da bei dieser Präparationsmethode die Teilchen ab einer Größe von etwa 6 nm ausfallen und durch die Acetatstabilisierung nur in polaren Lösungsmitteln löslich sind.

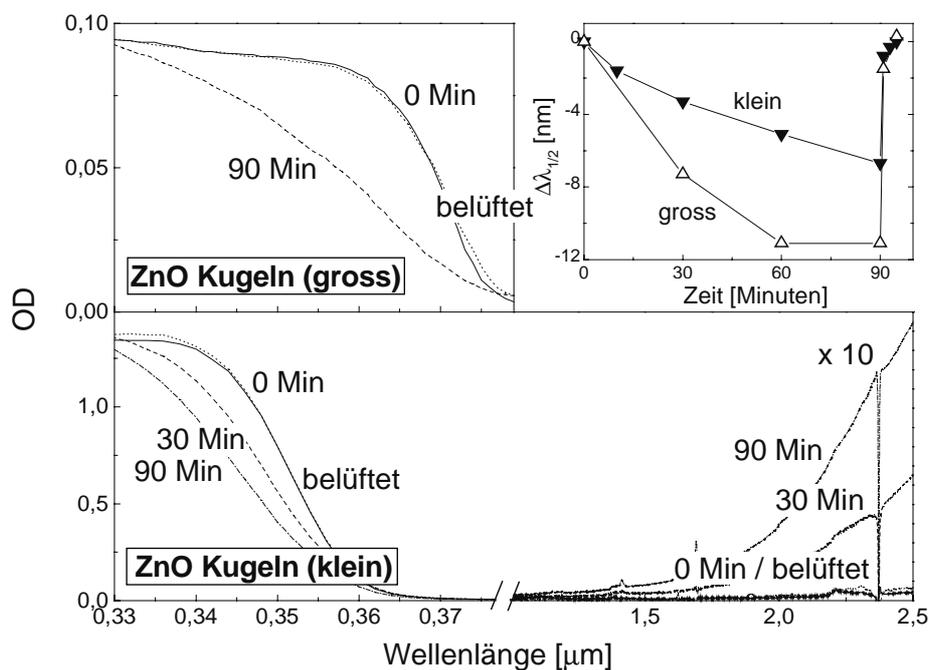


Abb. 4.3.8.: UV und NIR Absorptionsspektren von kleinen und großen ZnO Kugeln bei Bestrahlung und Belüftung nach 90 Min und Verschiebung der Absorptionskante hierbei (oben rechts)

Etwas größere Nanoteilchen (~6 nm) aus einer Synthese in Methanol und längerem Stehen in verdünnter Lösung zeigen das gleiche Verhalten in Isopropanol / Ethandiol / Wasser (Abb. 4.3.8.)^[54]. Um den Einfluss des Lösungsmittels auszuschliessen, wurden etwa 3 nm große Kolloide der gleichen Präparation in Hexadecanol / TOPO erhitzt und nach dieser Oberflächenmodifikation in Chloroform gelöst. Auch hier erhält man nach der Belüftung der bestrahlten Lösung eine sofortige Rückbildung der UV und NIR Spektren (Abb. 4.3.8.). Erst kürzlich wurden nach einer leicht abgewandelten Methode von Pacholski et al. Hexansäure stabilisierte Kolloide hergestellt, die sich direkt in unpolaren Lösungsmitteln lösen lassen^[54]. Diese sind um 7 nm groß und verhalten sich bei Bestrahlung wie die anderen undotierten Kolloide (Abb. 4.3.9.).

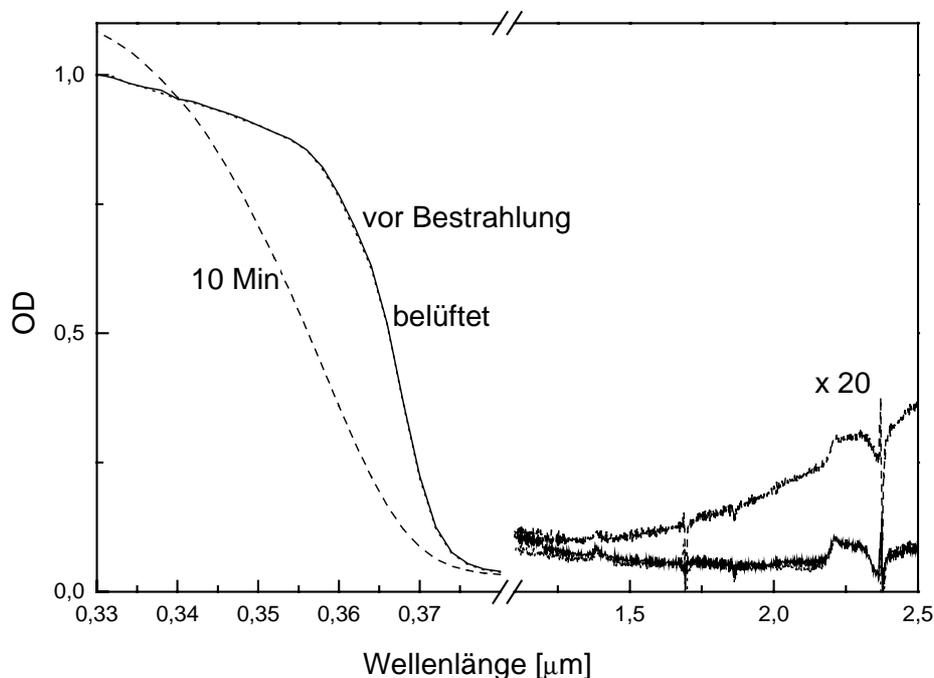


Abb. 4.3.9.: UV und NIR Absorptionsspektren von Hexansäure-stabilisierten ZnO Kugeln bei Bestrahlung

Insgesamt reagieren auf allen untersuchten, undotierten Proben Leitungselektronen unter Luft sofort ab, während dieser Prozess in den dotierten Kolloiden nur langsam abläuft. Die hierfür verantwortlichen Sauerstofffehlstellen entstehen offenbar direkt bei der Kristallisation, da das nachträgliche Erhitzen präparierter Nanoteilchen sich weder auf die optischen Eigenschaften auswirkt (vgl. Kapitel 3) noch das Verhalten bei der Bestrahlung beeinflusst. Die Ergebnisse

aus den Bestrahlungsversuchen fügen sich gut in das theoretische Modell in Kapitel 4.2 ein und geben weitere Hinweise auf die Natur der freien Elektronen im ZnO.

mehr veränderte. Die Absorptionskante der Nanoteilchen liegt nach der Oxidation bei 368 nm und damit schon sehr nahe an dem Wert für undotiertes ZnO ausserhalb der Größenquantisierung. Die Leitungsbandelektronen in dotierten ZnO Kolloiden reagieren also mit diesem Oxidationsmittel deutlich schneller als mit Luftsauerstoff. Auch diese Reaktion läuft jedoch sehr viel langsamer ab, als es für die Reaktion von ZnO Leitungsbandelektronen zu erwarten ist. Dieses Ergebnis unterstützt damit die Schlussfolgerung aus den Bestrahlungsversuchen, nach der das Auffüllen der Sauerstofffehlstellen sehr langsam d.h. mindestens über Wochen erfolgt. Ob es mit Benzochinon gelingt, alle Überschusselektronen zu entfernen, kann nicht eindeutig bestimmt werden, da NIR oder IR Spektren aufgrund der starken Absorption der zugesetzten Substanzen nicht ausgewertet werden können. Die Lage der Bandkante deutet jedoch auf eine weitgehende Abreaktion der Elektronen hin. Auch nach der Oxidation zeigten diese Kolloide keine Fluoreszenz.

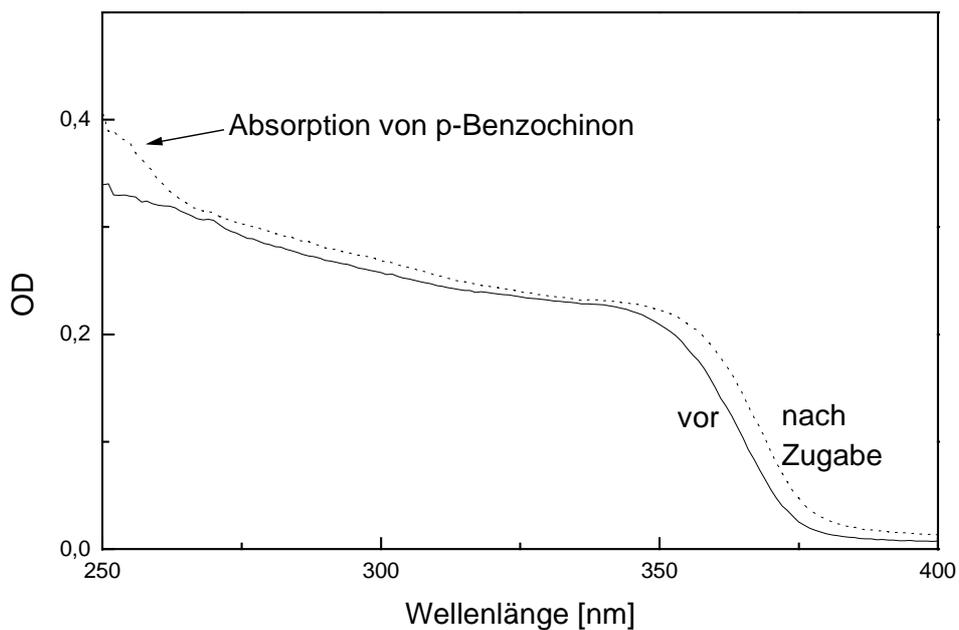


Abb. 4.4.2.: UV Absorptionsspektren von n-dotiertem ZnO vor und nach Zugabe von Benzochinon

4.5 Zusammenfassung

Bei 300°C in Hexadecanol/TOPO präparierte ZnO Kolloide zeigten als Pulver und in konzentrierter Lösung eine blaue Farbe, die auf den Ausläufer einer breiten IR Absorption bei 0,21 eV ins Sichtbare zurückzuführen ist. Obwohl die Nanoteilchen mit einem Durchmesser von 15 nm ausserhalb der Größenquantisierung lagen, war die Absorptionskante des Halbleiters deutlich zu höherer Energie verschoben. Als plausible Erklärung für diese optischen Eigenschaften wurde hier die Erzeugung freier Elektronen in den Kolloiden durch Einbau von Sauerstofffehlstellen im Gitter diskutiert. Diese Elektronen besetzen die untersten Niveaus im Leitungsband und bewirken dadurch, dass die Anregung aus dem Valenzband in höhere Zustände erfolgen muss. Die IR Bande ist auf die Absorption der Leitungsbandelektronen zurückzuführen, wobei die Annahme einer kollektive Elektronenanregung (Plasmonenabsorption) und die entsprechende Anwendung der Drude-Mie-Theorie^[73,76] die Ergebnisse besser erklärte, als das in anderen Artikeln verwendete Modell des Intrabandübergangs^[40,65,72]. Die mit $9 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ bestimmte Elektronendichte liegt nur im Inneren der Teilchen vor, während es an der Oberfläche zur Ausbildung einer Verarmungsschicht durch Verbiegung der Energiebänder kommt. Unter Luft reagierten die Elektronen ungewöhnlich langsam über Wochen ab, wobei hierbei die Dicke der Verarmungsschicht zunahm. Auch nachträglich durch UV Bestrahlung erzeugte Leitungsbandelektronen reagierten auf diesen Kolloiden erst über Tage ab, während dies bei allen undotierten ZnO Partikeln sofort nach Belüften erfolgte. Deutlich schneller liessen sich Elektronen mit dem stärkeren Reduktionsmittel p-Benzochinon entfernen. Insgesamt zeigte sich hier, dass durch Dotierung des Gitters die photokatalytischen Eigenschaften der Nanoteilchen stark beeinflusst werden.

5 Magnetische Eigenschaften von Mn dotiertem ZnO

Nach theoretischen Berechnungen sollen Mangan dotierte Halbleiter ferromagnetisch sein und damit ein interessantes Material für Sensoren oder Datenverarbeitung über elektronische Spins (Spintronic)^[58]. Gemessen wurde Ferromagnetismus in Mn dotierten InAs^[81] und GaAs^[82] mit kritischen Temperaturen von 7,5 bzw. 110 K, während dies für ZnO sogar bei Raumtemperatur vorhergesagt wurde^[58]. Magnetischen Untersuchungen an den nach Kap. 2.1.7. präparierten ZnO:Mn Proben können daher einerseits Informationen darüber liefern, ob die Dotierungsatome in das ZnO Gitter eingebaut wurden und andererseits, ob dieses Material die berechneten Eigenschaften zeigt. Hierzu wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr. Grundler (Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg) mikromechanische Cantilever-Magnetometrie an diesen Proben durchgeführt.

5.1 Messprinzip

Die magnetischen Eigenschaften eines Materials werden durch die Suszeptibilität χ beschrieben, die den Grad der Magnetisierung \vec{m} in einem äusseren Magnetfeld \vec{B} vorgibt.

$$\vec{m} = \chi \cdot \vec{B} \quad (1)$$

In einem inhomogenen Magnetfeld bewirkt die Magnetisierung, dass die Probe in Richtung des stärkeren oder schwächeren Feldes gezogen wird und dabei eine scheinbare Massenänderung erfährt, die sich mit einer Gouy-Waage^[83] oder sehr viel empfindlicher mit einem Cantilever Magnetometer^[84] erfassen lässt. Der hier verwendete Cantilever ist in Abb. 5.1.1. dargestellt. Die Probe wird als Pulver auf die Zunge aufgetragen, die in einem definierten Abstand über einer entsprechend großen Goldschicht frei schwebt. Im Magnetfeld wird die Kapazitätsänderung Δc zwischen dem Probenträger und der Schicht gemessen. Nach Kalibration durch Anlegen eines definierten Stroms an der Leiterschleife auf der Zunge oder einer bestimmten Spannung zwischen den Platten, lässt sich die Magnetisierung aus der Kapazität berechnen. Das äussere Magnetfeld wurde über eine Hall-Sonde bestimmt. Nach Gleichung 1 ergibt sich dann die Suszeptibilität. Mit einem Vacuum-loading ³He System

konnten die Messungen temperaturabhängig zwischen 280 mK und Raumtemperatur durchgeführt werden. Bei Auftragung des Kehrwertes der Suszeptibilität gegen die Temperatur (Curie-Weiss-Plot) ergibt sich die kritische Temperatur aus der Extrapolation der hierbei erhaltenen Geraden bei $\chi^{-1} = 0$.

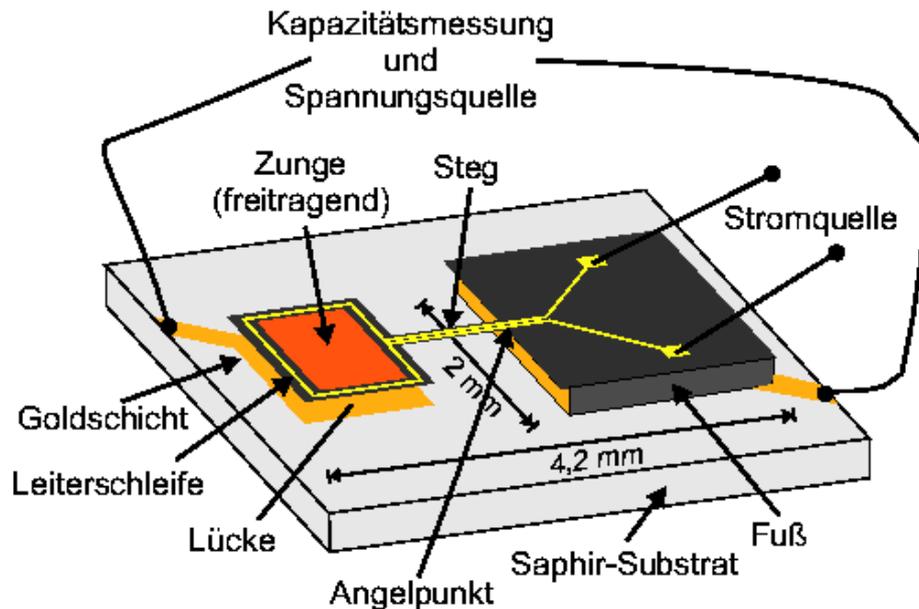


Abb. 5.1.1.: Aufbau des Cantilevers

5.2 Messergebnisse

Die Cantilever Magnetometrie wurde an mit 5% Mn dotierten ZnO Nanoteilchen und makrokristallinen Material durchgeführt, deren Charakterisierung in Kap. 3.7 beschrieben ist. Ausserdem wurde das Ausgangsgemisch der makrokristallinen ZnO Synthese (ZnO mit 5% MnCO_3) untersucht, um die Veränderungen beim Erhitzen im Ofen nachzuweisen.

In den folgenden Abbildungen wird jeweils die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke in der Feldmitte (B_{FM}) und der Temperatur gezeigt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Teil der Messkurven dargestellt ist (komplette Darstellung im kleinen Bild).

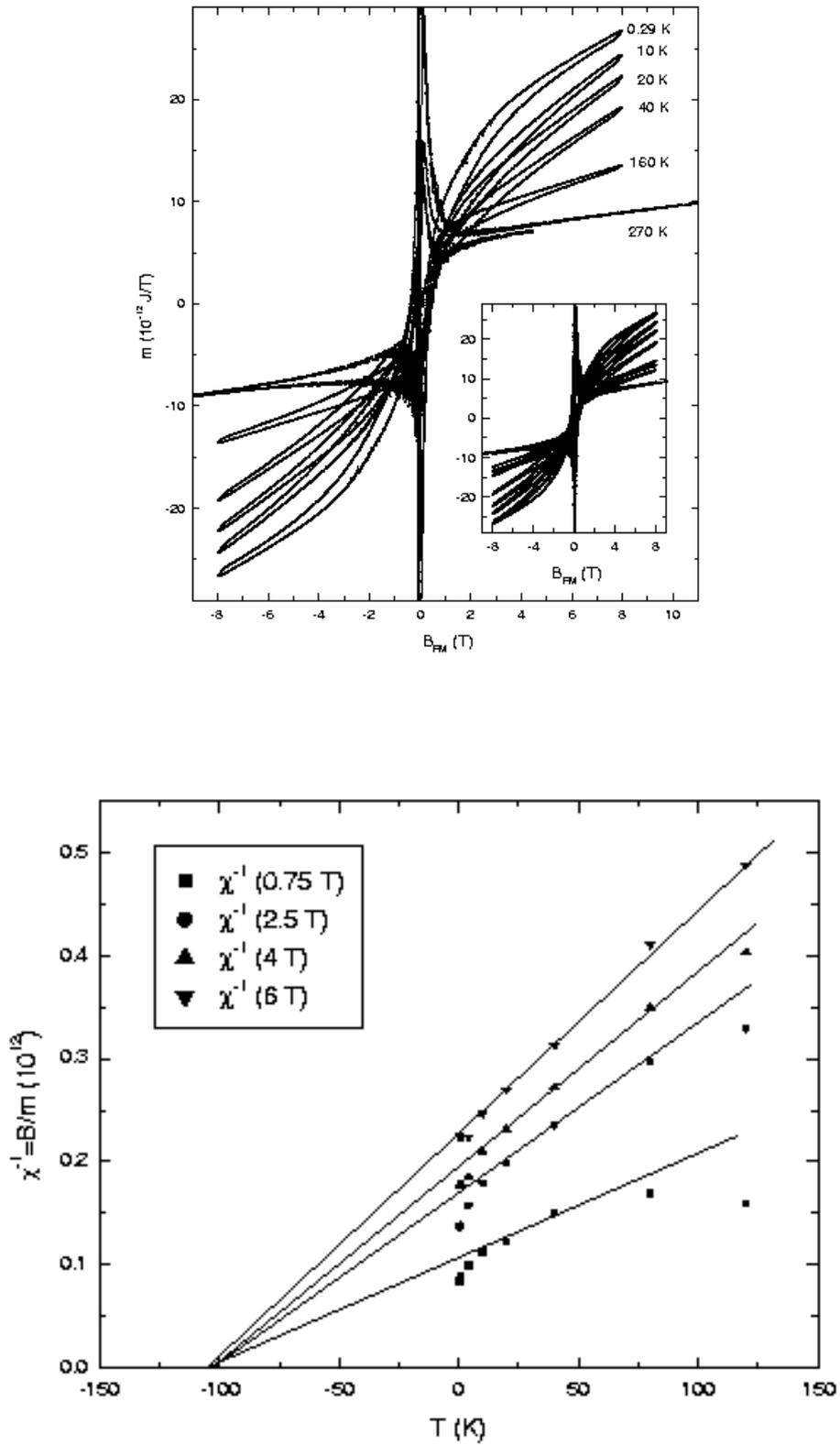


Abb. 5.2.1.: Temperaturabhängige Magnetisierung (oben) und Curie-Weiss-Plot (unten) des Gemisches ZnO mit 5% MnCO₃

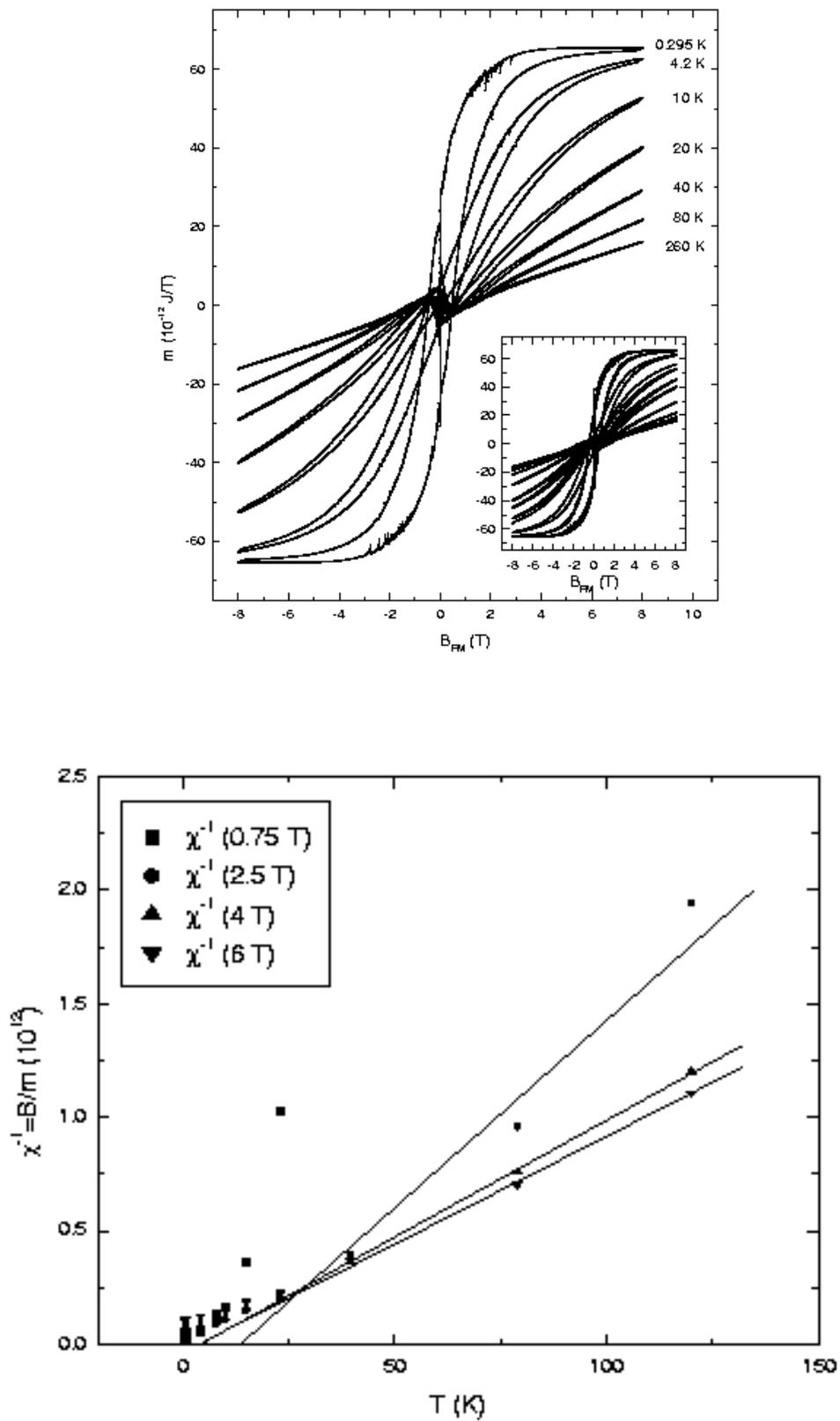


Abb. 5.2.2.: Temperaturabhängige Magnetisierung (oben) und Curie-Weiss-Plot (unten) von makrokristallinen ZnO mit 5% Mn dotiert

Die Proben wurden im Abstand von 10 cm von der Feldmitte gemessen, wo die Feldstärke auf 75 % abgefallen ist. Aus diesen Daten wurden für alle Materialien die Curie-Weiss-Auftragungen erstellt.

Das Gemisch ZnO:MnCO₃ zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (Abb. 5.2.1), wobei die Magnetisierung bis 5 K konstant ist und bei höheren Temperaturen stetig sinkt. Um $B = 0$ zeigt sich eine deutlich größere Hysterese als bei Messungen des Probenhalters (Einfluss von Sensormaterial und Magnetspule), die jedoch nicht von der Probenmenge abhängig ist und damit bei der Auswertung nicht beachtet wird. Es konnte auch keine Erklärung gefunden werden, warum die Hysterese bei hohen Temperaturen stark überhöht war. Die Magnetisierung nahm dagegen erwartungsgemäß mit der Probenmenge zu. In der Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur ergibt die lineare Extrapolation von χ^{-1} auf null eine kritische Temperatur von -105 K. Eine negative kritische Temperatur deutet auf eine antiferromagnetische Probe hin. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, die als Néel-Temperatur bezeichnet wird, zeigen Antiferromagneten paramagnetisches Verhalten. Die gemessene kritische Temperatur kann als Curie-Weiss-Temperatur θ interpretiert werden, die gemäß

$$\chi \sim \frac{1}{T - \theta} \quad (2)$$

das magnetische Verhalten eines Antiferromagneten über der Néel-Temperatur beschreibt. Das ZnO/MnCO₃ Gemisch zeigt demnach antiferromagnetisches Verhalten. Dies entspricht den Literaturdaten nach denen MnCO₃ antiferromagnetisch ist und eine Néel-Temperatur von 32.4 K hat^[85,86]. ZnO ist diamagnetisch und sollte daher nur eine minimale negative Magnetisierung bewirken.

Durch Erhitzen des Gemisches unter reduzierenden Bedingungen sollten die Mn-Ionen in das ZnO Gitter eingebaut werden, ohne dass Mn(II) oxidiert wird. Das hierbei erhaltende Mn dotierte ZnO (makrokristallines Material) zeigt ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (Abb. 5.2.2.). In den Originaldaten fällt die Magnetisierung bei hohen Feldstärken wieder ab, was durch einen diamagnetischen Untergrund erklärt werden kann, der in der Abbildung bereits abgezogen ist. Hierzu wurde eine Gerade an die Magnetisierung im hohen Feldbereich angelegt und so verschoben, dass sie durch Null verläuft. Der diamagnetische Anteil könnte auf das ZnO zurückgeführt werden, wobei das bedeutet, dass

dieser Anteil im Gemisch durch das Signal des Mangancarbonats stärker unterdrückt wurde. Bei tiefen Temperaturen bildet sich um $B = 0$ eine starke Hysterese aus, deren Ursache nicht geklärt werden konnte. Die Extrapolation des Curie-Weiss-Plots ergibt mit 4,5 K eine kritische Temperatur, die nahe bei 0 liegt und als Curie Temperatur, d.h. der Übergangstemperatur eines ferromagnetischen zum paramagnetischen Material, interpretiert wird. Die Probe zeigt also weitgehend paramagnetisches Verhalten. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann nicht sicher bestimmt werden, ob das Material bei sehr tiefen Temperaturen ferromagnetisch ist. Weitere Messungen haben darauf hin gedeutet, dass die Probe durchgängig paramagnetisch ist. Damit entsprechen die magnetischen Eigenschaften nicht den theoretischen Vorhersagen, nach denen Mn dotiertes ZnO sogar bei Raumtemperatur ferromagnetisch sein soll. Allerdings weisen die Ergebnisse auf eine Verteilung der Manganionen im ZnO Gitter hin, da Manganverbindungen wie das Carbonat oder die Oxide antiferromagnetisch sind und die Kopplung erst bei ausreichendem Abstand aufgehoben wird.

Die entsprechend dotierten ZnO Nanoteilchen zeigen ein analoges Verhalten wie das makrokristalline Material (Abb. 5.2.3.). Auch hier ist die Magnetisierung temperaturabhängig und die kritische Temperatur liegt um 0 K. Damit sind die Kolloide ebenfalls paramagnetisch und die Manganionen auch hier offenbar gut im Material verteilt.

Die magnetischen Eigenschaften von Mn dotiertem ZnO hängen nach theoretischen Rechnungen und Messungen verschiedener Gruppen sehr stark davon ab, inwieweit der Halbleiter zusätzlich p- oder n-dotiert ist. Nach Dietl. et al.^[58] soll der Ferromagnetismus auf der Löcher vermittelten Korrelation lokalisierter Spins basieren, wobei der Einbau des zweiwertigen Manganions einerseits die lokalisierten Spins liefert und andererseits als flacher Akzeptor Löcher im Valenzband erzeugt. *Ab initio* Berechnungen^[87,88] ergaben ebenfalls ferromagnetisches Verhalten für p-dotiertes Mn:ZnO, während eine n-Kodotierung zu antiferromagnetischen Material führen sollte. Messungen an Mn dotiertem ZnO ohne zusätzliche, beabsichtigte Ladungsträgerdotierung zeigten stark antiferromagnetisches Verhalten^[89,90], wobei hier allerdings der Mn Anteil 36 % betrug und eine direkte Kopplung der Manganspins nicht völlig ausgeschlossen werden kann. An mit Al n-dotiertem ZnO:Mn wurde im Gegensatz zum entsprechenden ZnO:Co zumindest kein ferromagnetisches Verhalten festgestellt^[91]. Obwohl p-dotiertes ZnO bereits hergestellt wurde^[92,93], gibt es bisher keine Untersuchungen an entsprechendem Mangan dotierten Material.

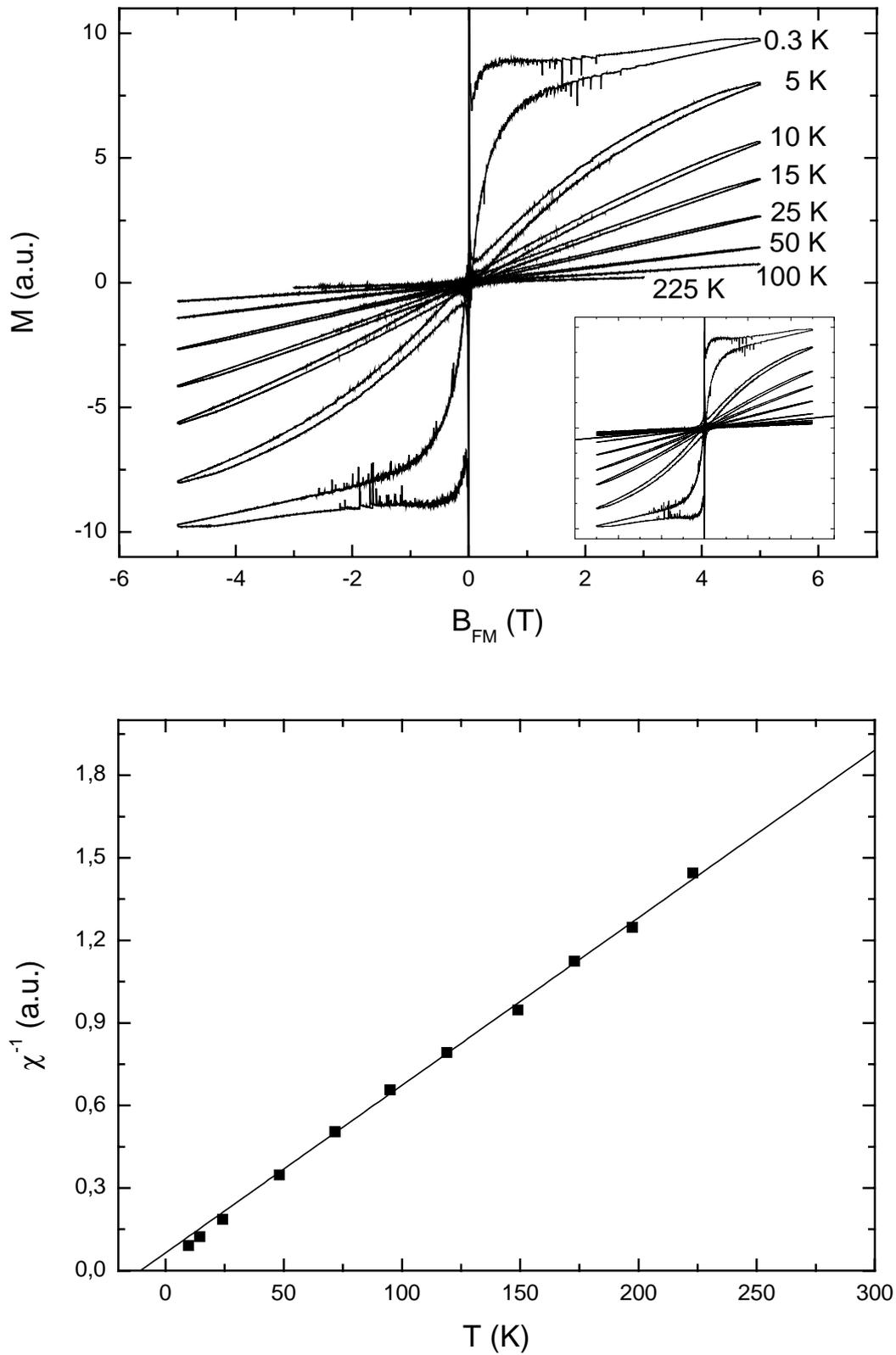


Abb. 5.2.3.: Temperaturabhängige Magnetisierung (oben) und Curie-Weiss-Plot (unten) von mit 5% Mn dotierten ZnO Nanoteilchen

Die Mangandotierung allein führt offenbar nicht zu einer ausreichenden Lochdotierung. ZnO selbst entsteht normalerweise als schwacher n-Halbleiter aufgrund von Sauerstofffehlstellen, wobei dies in der hier verwendeten Synthese der Nanoteilchen besonders stark ausgeprägt ist. Es ist jedoch schwer zu sagen, ob das in dieser Arbeit präparierte ZnO zusätzlich zum Mangan n-, p- oder gar nicht dotiert ist. Das paramagnetische Verhalten der Proben deutet in jedem Fall auf eine Verteilung des Mangans im ZnO hin und gibt damit zusätzlich zu den Absorptionsspektren und Pulver-XRDs (vgl. Kap. 3.7.) einen Hinweis darauf, dass die Dotierung erfolgreich war. Zum eindeutigen Nachweis könnten weitere, aufwendigere Messmethoden wie EPR, XANES, EXAFS oder XPS beitragen, die in anderen dotierten Nanomaterialien wie CdS:Mn^[94], CdSe:Mn^[95], ZnS:Mn^[96] sowie SnO₂:Sb^[97,98] eingesetzt wurden.

6 Fluoreszenzlebensdauermessungen

6.1 Messprinzipien

Fluoreszenzlebensdauern können verschiedene Messmethoden bestimmt werden. Eine Möglichkeit ist die Anregung vieler Elektronen in der Probe durch einen Laserpuls und die Messung der anschließenden zeitabhängigen Abnahme der Fluoreszenzintensität. Durch Mittelung über viele Messungen kann das Signal-Rauschen Verhältnis optimiert werden. Bei der Methode des *Single Photon Counting* wird die Probe dagegen mit einem Lichtpuls von sehr wenigen Photonen angeregt, so dass mit der gegebenen geometrischen Anordnung der Probe bei durchschnittlich jeder hundertsten Anregung ein emittiertes Photon in den Detektor gelangt. Der Vorgang wird vielfach wiederholt und jeweils die Zeitdauer zwischen Anregung und Emission gemessen. Die verschiedenen Zeiten werden als Häufigkeitsverteilung dargestellt, die dann der Abklingkurve aus der Laseranregung entspricht. Der größte Vorteil dieser Methode gegenüber der Laseranregung ist die Vermeidung von Multiphotonenprozessen in der Probe, die durch die hohe Intensität des Anregungslichts und der damit verbundenen großen Zahl angeregter Elektronen ausgelöst werden können und die gemessene Lebenszeit beeinflussen. Ausserdem besteht beim Single-Photon-Counting nicht die Gefahr einer Probenveränderung durch die Messung und das Rauschen kann durch Verwendung eines Constant Fraction Discriminators besser unterdrückt werden.

6.2 Aufbau der Single Photon Counting

Die Apparatur zum Single-Photon-Counting wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und wird daher im folgenden ausführlich beschrieben.

Abb. 6.2.1. gibt einen schematischen Überblick über den gesamten Aufbau. Der von der Lampe ausgesandte Lichtpuls wird über ein Linsensystem und einen Monochromator auf die Probe fokussiert. Gleichzeitig wird das Blitzereignis durch einen Photomultiplier registriert, der mit der Lampe über einen Lichtleiter verbunden ist. Die Intensität des Lichtpulses am Ort der Probe kann über eine Iris an der Lampe, die Spaltbreiten am Monochromator und zusätzlich eingesetzte optische Filter eingestellt werden.

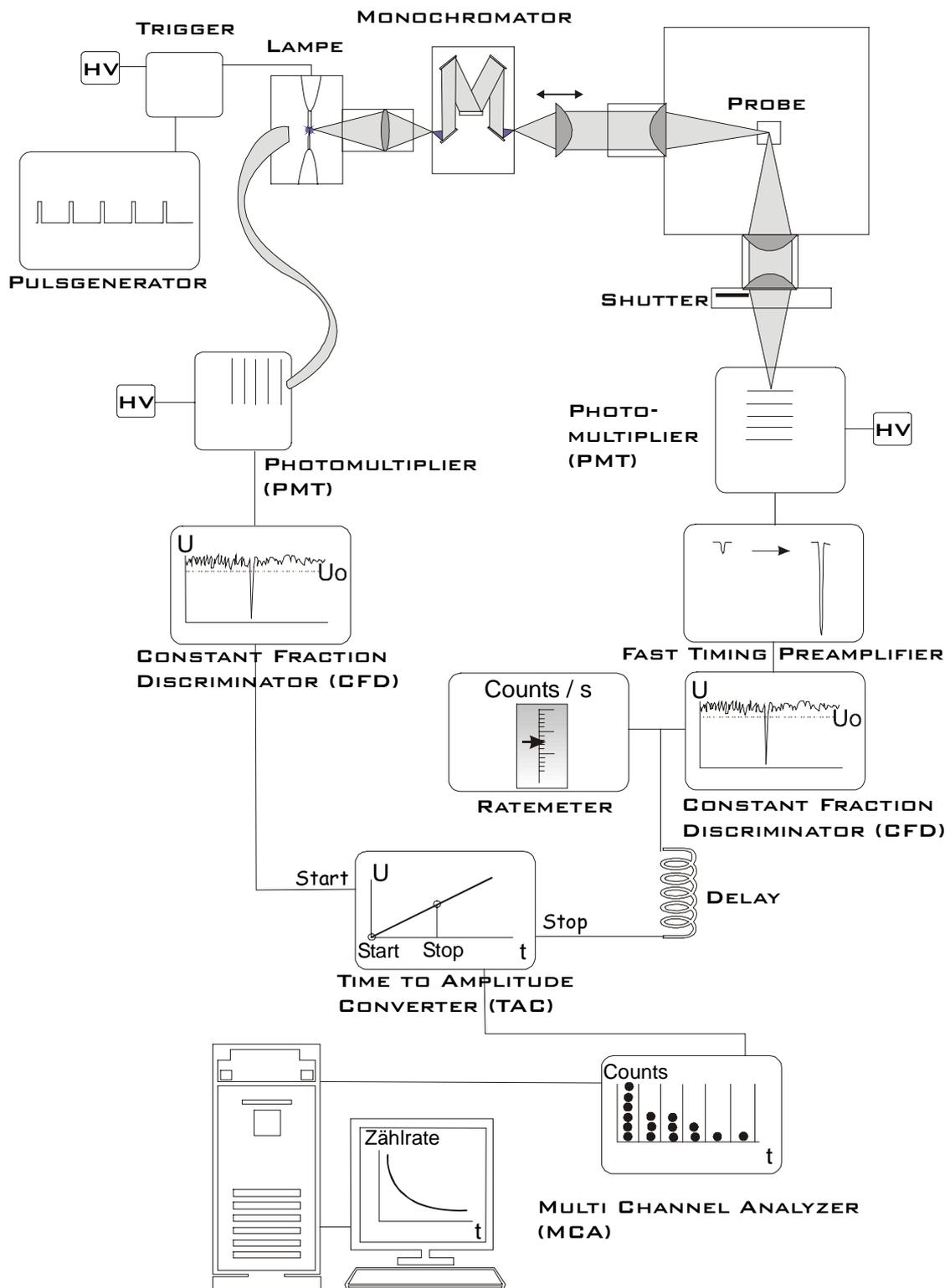


Abb. 6.2.1.: Gesamtaufbau Single-Photon-Counting

Die von der Probe emittierten Photonen werden durch einen zweiten Photomultiplier detektiert, der im 90° Winkel zum Anregungslicht steht. Die Signale der beiden Multiplier werden nach elektronischer Aufarbeitung als Start- und Stoppsignal zur Bestimmung der Zeit zwischen Anregung und Emission verwendet. Die gemessene Zeit wird in den entsprechenden Kanal des Multi Channel Analyzer eingelesen, wo durch Aufaddition der Ergebnisse vieler Messungen die Häufigkeitsverteilung gebildet wird. Im folgenden werden die einzelnen Komponenten detaillierter beschrieben.

Lampe

Es wurde eine Blitzlampe Typ 199 Serien-Nr. 19 der Firma Edinburgh Inst. mit einem Thyatron FX 2530 der Firma Marconi Applied Technologies verwendet. An der Lampe wurde über einen Generator eine Spannung von 7,5 kV angelegt. Die Thyatronsteuerung erfolgte über einen Triggerpuls, der extern durch einen Pulsgenerator vorgegeben wurde. Die Gasentladung erfolgt zwischen zwei 2 mm dicken Stabelektroden aus Wolfram, wobei die Spitze der unteren Elektrode einen Abstand von 0,8 mm zur flachen oberen Elektrode hatte. Der Lampenraum wurde über ein Gasleitungssystem (Abb. 6.2.2.) evakuiert, gespült und mit etwa 500 mbar Stickstoff gefüllt.

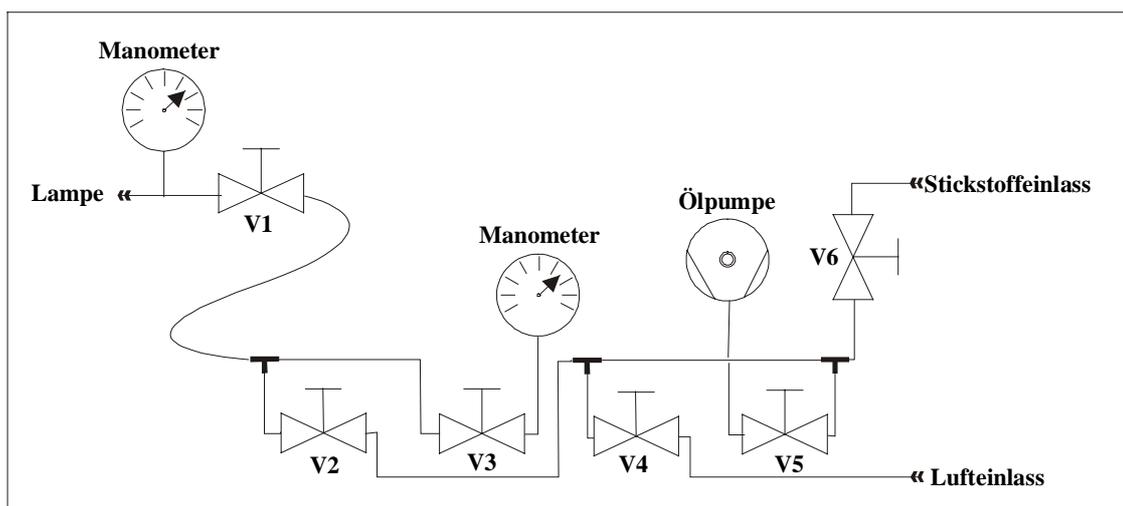


Abb. 6.2.2.: Vakuum- und Begasungssystem der Blitzlampe

Das Lampenspektrum wurde durch Messung der Zählrate mit dem Ratemeter bei verschiedenen Wellenlängen (Einstellung am Monochromator) aufgenommen (Abb. 6.2.3.). Es zeigt die charakteristischen Stickstoffbanden^[99] mit maximaler Intensität bei einer Wellenlänge von 336 nm, die in den weiteren Versuchen als Anregungswellenlänge verwendet wurde.

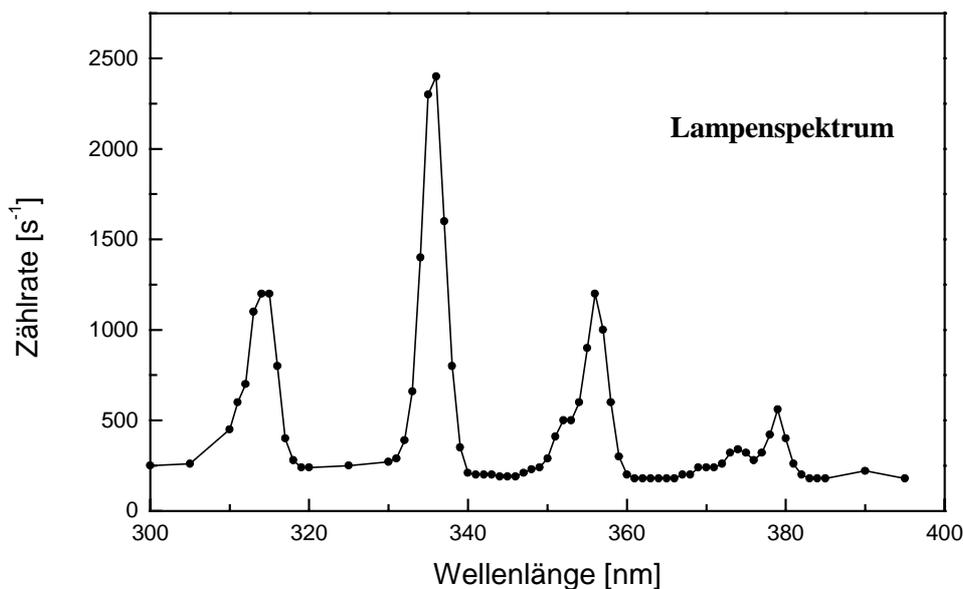
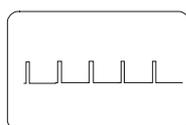


Abb. 6.2.3.: Emissionsspektrum der Blitzlampe



Pulsgenerator

Mit einem Pulsgenerator 8005A von Hewlett Packard wurde die Triggerfrequenz des Thyratrons und damit die Blitzfrequenz der Lampe vorgegeben. Ausgegeben wurde ein positiver Rechteckpuls mit einer Amplitude von 6 V und einer Breite von 1 μ s. Die Frequenz wurde je nach Versuch zwischen 50 kHz und 20 Hz variiert.

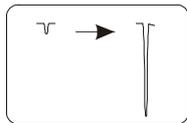


Photomultiplier

An der Lampe wurde ein Photomultiplier der Firma Edinburgh Instruments (Typ s. Lampe) eingesetzt und mit einer Hochspannung von etwa 1 kV versorgt. Bei Entladung der Lampe

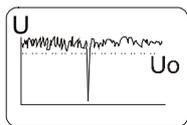
gab der Multiplier hierbei einen negativen Puls von -600 mV mit einer Breite von 25 ns. Bei konstanter Triggerung der Lampe variierte der Zeitpunkt der Zündung um 5 ns.

Als Detektor der Fluoreszenz wurde ein mit Pelletier-Element gekühlter Photomultiplier Serien-Nr. 6871-79-1 der Firma Products for Research, Inc. verwendet. Die Versorgungsspannung betrug 2,2 kV.



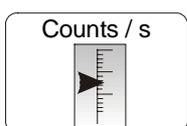
Fast Timing Preamplifier

Der schnelle Vorverstärker Modell VT120A der Firma EG&G Ortec verstärkt das negative elektrische Signal des Detektor-Photomultipliers 200fach mit einer Anstiegszeit < 1 ns. Der ausgegebene Puls liegt zwischen 0 und -5 V.



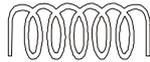
Constant Fraction Discriminator

Mit dem Discriminator Modell 935 der Firma EG&G Ortec können Pulse, die über einem vorgegebenen Schwellenwert liegen, vom verrauschten Untergrund abgetrennt werden. Das Gerät hat vier separate Eingänge, d.h. es können vier Pulse parallel verarbeitet werden. Über eine Schraube an der Frontseite kann der Schwellenwert zur Pulserkennung zwischen -20 mV und -1000 mV eingestellt werden. Zur Pulsformung werden in dem Gerät erkannte Pulse geteilt, teilweise über ein externes Kabel verzögert und wieder übereinander gelegt. Das Ausgangssignal ist ein Rechteckpuls mit einer Amplitude von -800 mV und eine über innere Jumper und einer Schraube an der Frontseite einstellbare Breite von 4 ns bis 1 μ s. Das Gerät wurde im Blockiermodus verwendet, d.h. dass Pulse nur verarbeitet werden, wenn das vorangegangene Signal bereits vollständig ausgegeben wurde.



Ratemeter

Mit dem Ratemeter Model 611 der Firma EG&G können positive oder negative Pulsraten bis 10 MHz bestimmt werden. Hier wurde das Gerät dazu verwendet, die Zählrate im Detektor zu kontrollieren.

 Delay

Das detektierte Fluoreszenzsignal muss verzögert werden, damit die gesamte Abklingkurve im Messbereich des Multichannel Analyzers liegt. Zwischen 10 und 310 ns konnte dies über entsprechend lange 50 Ω Kabel geschehen. Für längere Verzögerungszeiten (bis 1,7 ms) wurde ein Delay gebaut, der jedoch das Signal mit einem zeitlichen Jitter von bis zu 0,1 % ausgibt. Ausserdem konnte der Delay nicht direkt mit dem vom CFD ausgegebenen Detektorsignal verwendet werden, da dieses (vermutlich aufgrund der großen Variation in der Signalstärke des Photomultipliers) in etwa 1% der Fälle sehr viel schmaler als die eingestellten 200 ns war und dann vom Delay zu kurz verzögert wurde. Aus diesem Grund und um Totzeiten zu vermeiden, wurde bei längeren Messzeiten die Start und Stop Logistik am TAC umgekehrt, d.h. das Detektorsignal wurde als Start- und das Lampensignal als Stoppuls verwendet. Hierzu wurde das Lampensignal über fast die gesamte Messzeit verzögert. Abb. 6.2.4. zeigt, dass sich bei dieser inversen Anordnung die Messkurve als vertikal gespiegelt ergibt.

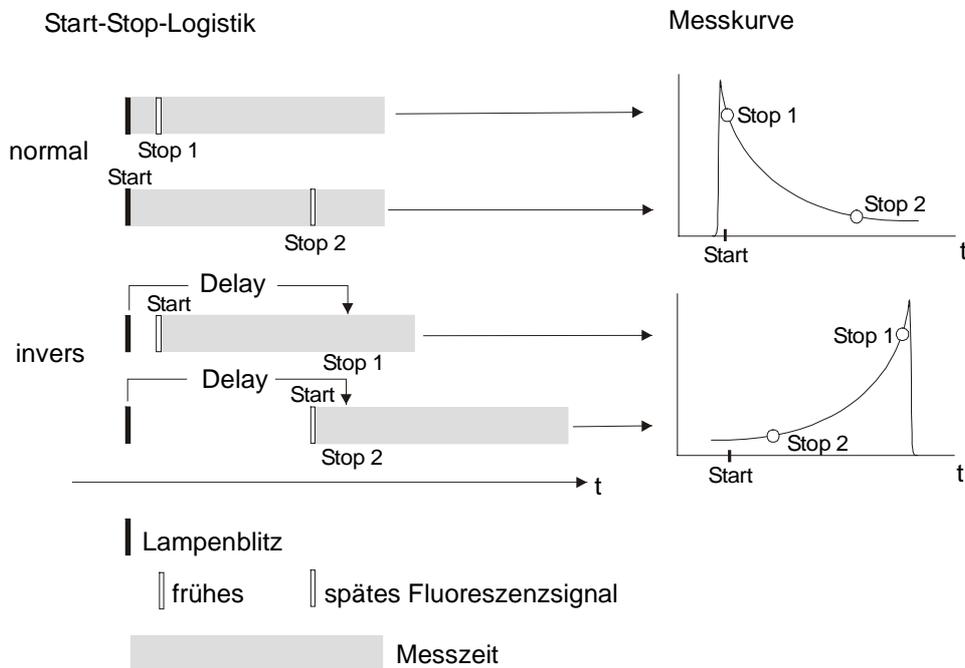
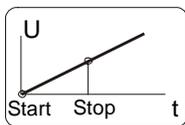


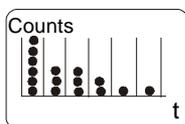
Abb. 6.2.4.: Einfluss der Start und Stop Logistik auf die Messkurven

So kommt in der normalen Anordnung das Stoppsignal eines frühen Fluoreszenzereignisses kurz nach dem Startsignal der Blitzlampe und die gemessene Zeit ist kurz, während bei einem späten Fluoreszenzereignis eine lange Zeit erhalten wird. In der inversen Anordnung beginnt die Messzeit mit dem Fluoreszenzsignal. Das Lampensignal wird um eine konstante Zeit verzögert und dann als Stoppuls genutzt. Dadurch ist die gemessene Zeit lang, wenn die Messzeit früh begonnen hat (frühes Fluoreszenzsignal) und kurz, wenn die Messzeit spät begonnen hat (spätes Fluoreszenzsignal). Die inverse Messkurve lässt sich prinzipiell in die normale Abklingkurve umrechnen, indem die Werte der Zeitskala von der Messzeit abgezogen werden. Zur Berechnung der absoluten Zeiten müssen allerdings die jeweils eingesetzten Verzögerungsstrecken berücksichtigt werden.



Time To Amplitude Converter

Mit dem Time To Amplitude Converter Modell 566 der Firma EG&G kann die Zeit zwischen zwei Pulsen bestimmt werden. Nach Erhalt eines Start-Pulses läuft das Gerät in einem festgelegten Zeitraum eine linear ansteigende Spannungsrampe bis 10 V hoch. Geht in dieser Zeit ein Stop-Puls ein, so wird ein Rechteckpuls mit der Amplitude der bei Stop erreichten Spannung ausgegeben. Wird in der Zeit kein Stop-Signal empfangen, so wird kein Signal ausgegeben. Nach Beendigung des Zeitraums setzt sich das Gerät zurück in Bereitschaft für den nächsten Start-Puls. Der Zeitraum kann mittels zweier Drehknöpfe an der Frontseite über den Bereich (50 ns, 100 ns, 200 ns) und einen Multiplier ($\times 1$, $\times 10$, $\times 100$, 1k, $\times 10k$) zwischen 50 ns und 2 ms eingestellt werden.



Multi Channel Analyzer (MCA)

Der Multi Channel Analyser besteht aus dem Multichannel Buffer TRUMPTM 2K in Form einer Plug-In Karte für einen Rechner und der Software MaestroTM-32 von der Firma EG&G Ortec. Die Software dient sowohl zur Steuerung des MCA als auch zur Auswertung der Messergebnisse. Der Buffer besteht aus 2048 Kanälen auf die der Spannungsbereich des TAC (10 V) und damit die am TAC eingestellte Messzeit linear aufgeteilt wird. Jeder vom TAC gesendete Spannungspuls wird als Ereignis in dem entsprechenden Kanal registriert und zu

den bereits im Kanal vorhandenen hinzuaddiert. Auf diese Weise entsteht eine Häufigkeitsverteilung der Zerfallsdauern des angeregten Zustandes bei Einzelphotonenanregung. Diese entspricht der Abklingkurve bei Multiphotonenanregung. Mit der Software kann die Messung gestartet und gestoppt oder es kann eine feste Messdauer vorgegeben werden. In die ersten 20 Kanäle werden prinzipiell keine Daten eingelesen. Die Umrechnung der Kanäle in Zeit erfolgt dann nach:

$$t = \text{Kanalnr.} \times \frac{\text{Messzeit}}{2048} \quad (2)$$

6.3 Fluoreszenzlebensdauermessungen am Laser

Zeitabhängige Fluoreszenzmessungen von ZnO Nanoteilchen wurden auch mit einer Laserblitzapparatur an Kolloiden verschiedener Größe nach Kap. 2.1. durchgeführt (Abb. 6.3.1.). Detektiert wurde das Signal bei einer Wellenlänge von 520 nm im Bereich des Maximums der grünen Fluoreszenz.

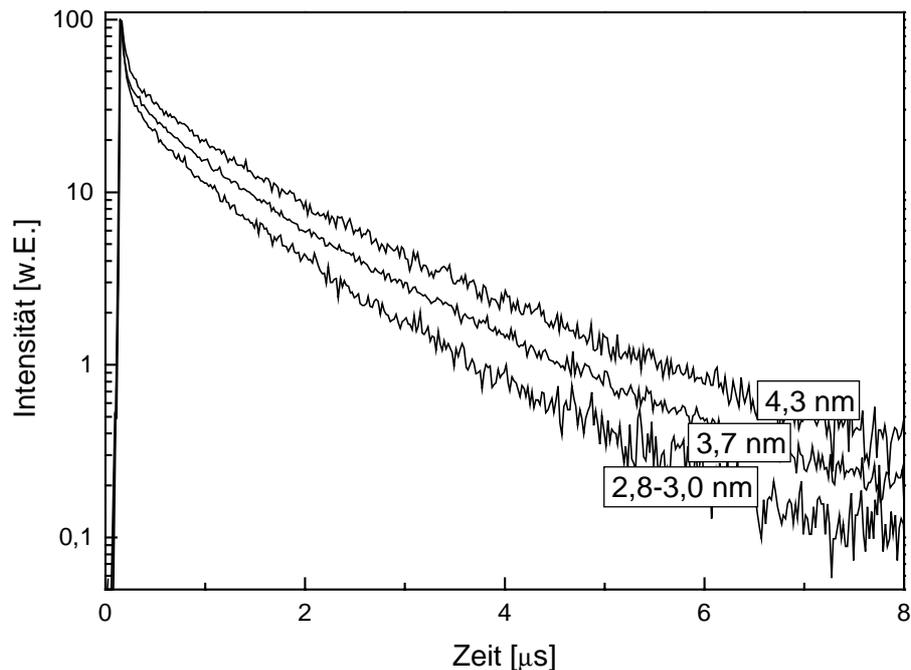


Abb. 6.3.1.: Fluoreszenz-Abklingkurven von ZnO Kolloiden verschiedener Größe in 2-Propanol

Die Lebensdauer der Bandkantenfluoreszenz liegt im ps Bereich und damit innerhalb des Laserpulses von etwa 15 ns und kann daher weder hier noch mittels der Single-Photon-Counting Methode aufgelöst werden. Die Zerfälle sind multiexponentiell, wobei mindestens eine dreifach exponentielle Funktion verwendet werden musste, um eine sinnvolle Anpassung zu erhalten. Bisherige Messungen an ZnO Nanoteilchen ergaben ähnliche zwei- oder dreifach exponentielle Zerfallskurven^[26,100-102]. Die Auswertung erfolgte in allen Fällen mit der einfachen Formel für x-fach exponentielle Zerfälle:

$$I = I_0 + \sum_{n=1}^x A_n \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau_n}} \quad (1)$$

mit I = Intensität, I_0 = Intensität bei t_0 , t_0 = Zeitpunkt des Beginns des exponentiellen Zerfalls, A = Wichtungsfaktor, τ = Lebenszeit

Die Abbildung zeigt, dass die Abklingzeit mit der Teilchengröße abnimmt. Dies erklärt sich damit, dass die Lebensdauern der Elektron-Loch-Paare abhängig von der Überlappung ihrer Wellenfunktionen und damit ihrem Abstand zueinander sind. Die Haftstellen in denen die Ladungsträger je nach energetischer Tiefe teilweise bis vollständig lokalisiert sind und aus denen heraus die grüne Emission erfolgt, sind statistisch über die Teilchen verteilt. Je größer die Kolloide sind, desto höher ist der Anteil von weiter voneinander entfernten und damit längerlebigen Ladungsträgern. Zur Anpassung der Messkurve müsste daher eigentlich von einer Lebensdauerverteilung ausgegangen werden, wie es für CdTe Nanokristalle bereits gezeigt wurde^[103]. Bislang gibt es allerdings noch kein Modell, dass die Beobachtung multiexponentieller Zerfälle in Halbleiter Nanoteilchen erklärt und damit die Anpassung nach einer bestimmten Funktion vorgibt. Die ermittelten Lebenszeiten hängen neben der Quantenausbeute auch von Versuchsparametern wie z.B. dem Messbereich ab. Daher ergeben sich hier in den Laser- und den Single Photon- sowie bei letzterem bei verschiedenen Messungen deutlich unterschiedliche Werte wie auch schon in den Literaturdaten^[26,100,102]. Die Angabe konkreter Zerfallszeiten ist daher nicht sinnvoll, aber es kann festgehalten werden, dass etwa 90% des Fluoreszenzsignals im ns-Bereich abfällt, während der Rest eine Lebensdauer im μ s Bereich hat. Die zweite Komponente sollte jedoch nicht vernachlässigt werden, da sie aufgrund ihrer Langlebigkeit einen deutlichen Anteil an der integralen Fluoreszenz hat. Erkenntnisse über den Fluoreszenzmechanismus können vor allem durch vergleichende Messungen, wie z.B. die der hier gezeigten verschiedenen Teilchengrößen gewonnen werden. Beim Vergleich verschiedener Abklingkurven sollten die statischen Fluoreszenz-Quantenausbeuten der Proben berücksichtigt werden. Mit dem Fluoreszenzzerfall wird die Abnahme der durch den Anregungspuls erzeugten Elektron-Loch-Paare beobachtet. Diese Abnahme beruht hauptsächlich auf der strahlungslosen und nur zu einem kleinen Teil auf der strahlenden Rekombination, wobei die strahlungslosen Prozesse in der Regel deutlich schneller ablaufen. Eine höhere Quantenausbeute bedeutet folglich, dass die langsameren, strahlenden Prozesse einen größeren Anteil an der Rekombination der Ladungsträger haben,

wodurch diese insgesamt längerlebig sein sollten. Bei den hier untersuchten ZnO Kolloiden nimmt die Quantenausbeute mit der Teilchengröße ab, wodurch die Zerfallsgeschwindigkeit zunehmen sollte. Es wird jedoch das Gegenteil beobachtet, d.h. die längeren Fluoreszenzlebensdauern in größeren Partikeln aufgrund der größeren Abstände der Ladungsträger kompensieren diesen Effekt, woraus folgt, dass der Einfluss der Partikelgröße auf die Fluoreszenzkinetik in Wirklichkeit noch stärker ist als es die Messkurven zeigen. Die Messung DIOPS-stabilisierter Kolloide ergab keine signifikanten Unterschiede zu den unstabilierten Nanoteilchen.

Die Abklingzeiten zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge (Abb. 6.3.2.). Im hohen Energiebereich der grünen Fluoreszenz ist der Zerfall deutlich schneller und im langwelligen Bereich etwas langsamer als im Bereich des Maximums bei 520 nm. Diese Beobachtung kann einerseits damit erklärt werden, dass der Ausläufer der kurzlebigen Bandkantenfluoreszenz hier noch unter der Bande liegt und andererseits dass die Ladungsträger in flacheren Haftstellen, aus denen die höherenergetische Emission erfolgt, stärker delokalisiert sind und damit ein besseren Überlapp der Wellenfunktionen gegeben ist. Ladungsträger in tieferen Haftstellen, aus denen niedrigerenergetischere Emissionen erfolgen, sind so stark lokalisiert, dass sich Unterschiede in der energetischen Lage nur noch geringfügig auf die Fluoreszenzzerfall auswirken.

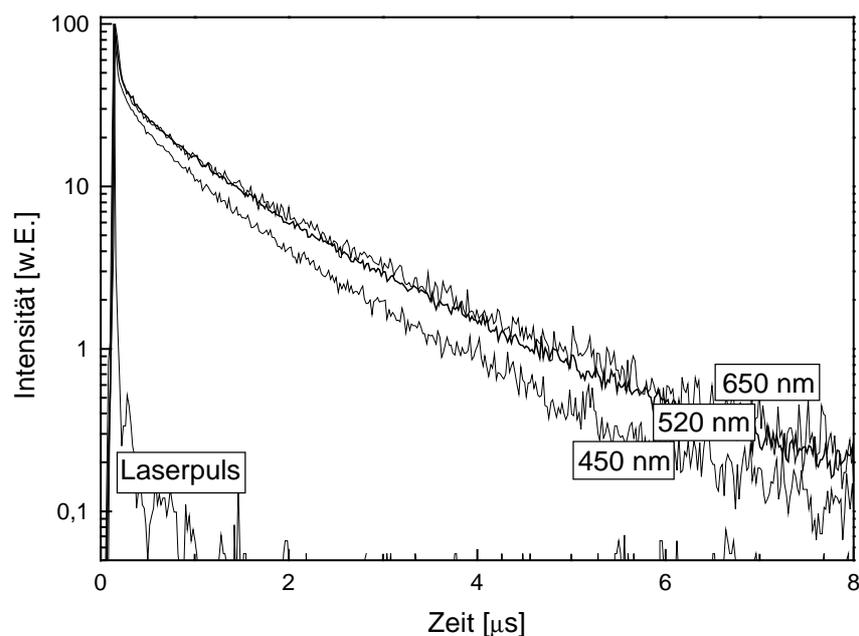


Abb. 6.3.2.: Fluoreszenz-Abklingkurven von ZnO Kolloiden bei verschiedenen Emissionswellenlängen

Während die kinetischen Messungen das in der Einleitung beschriebene statische Fluoreszenzmodell bestätigen, reichen die Daten nicht aus, um eine Theorie zu entwickeln, die mehrfach exponentielle Zerfälle erklärt. Van Dijken et al. haben in temperaturabhängigen Messungen gezeigt, dass die Zerfallszeit mit der Temperatur kürzer wird^[102]. Dies ist ungewöhnlich, da bei tiefen Temperaturen die strahlungslosen Prozesse, die eine Aktivierungsenergie benötigen, abnehmen und der Anteil der langsameren Fluoreszenzvorgänge steigt. Als Erklärung wird diskutiert, dass bei tiefen Temperaturen vor allem die flachen Haftstellen besetzt werden, die bei hohen Temperaturen thermisch depopuliert werden. Dies wird durch eine entsprechende Verschiebung des Maximums der statischen Fluoreszenzbande mit der Temperatur bestätigt. Aus diesen Ergebnissen kombiniert mit Untersuchungen der Verschiebung der Fluoreszenzbanden bei Wachstum der Teilchen^[45], sowie des Einflusses von Sauerstoff auf die Fluoreszenz^[49] wurde von van Dijken ein Modell entwickelt, das in Abb. 6.3.3 skizziert ist^[48,102]. Danach existieren in ZnO einfach ionisierte Sauerstofffehlstellen, die durch die Reaktion mit den Löchern zu zweifach ionisierten Fehlstellen werden. Diese Reaktion soll über Oberflächen-gebundenen Sauerstoff unter intermediärer Bildung von O_s^- erfolgen. Die Lumineszenz erfolgt schließlich durch Rekombination von Leitungsbandelektronen mit den doppelt ionisierten Sauerstofffehlstellen. Dieser gute Ansatz ist jedoch noch weit davon entfernt, die kinetischen Vorgänge quantitativ zu beschreiben. Die mögliche Komplexität der Prozesse wird an Einzelteilchenmessungen von CdSe und CdS deutlich, bei denen ein An/Aus Fluoreszenzmechanismus festgestellt wurde^[104-111] und deren Fluoreszenzzerfall ebenfalls multiexponentiell ist^[112].

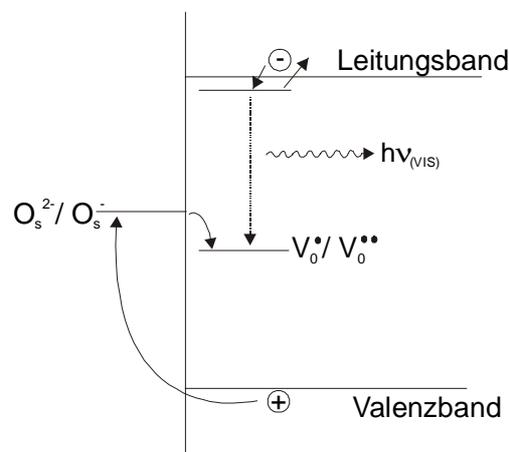


Abb. 6.3.3.: Schematisches Modell zum Mechanismus der sichtbaren Fluoreszenz in ZnO Nanoteilchen

6.4 Fluoreszenzlebensdauermessungen mittels Single Photon Counting

In Abb. 6.4.1 und 6.4.2 sind die an der Single Photon Counting Apparatur gemessenen zeitabhängigen Fluoreszenzintensitäten von ZnO Kolloiden dargestellt. Die Kinetik verschieden großer Teilchen und verschiedener Emissionswellenlängen entspricht in der Tendenz den Ergebnissen der Lasermessungen (vgl. Kap. 6.3), wobei die Unterschiede in den Zerfallszeiten etwas stärker ausgeprägt sind. Die Möglichkeiten zur quantitativen Auswertung sowie die Erklärung für die beobachteten Fluoreszenzkinetiken sind ausführlich im vorigen Kapitel diskutiert worden. Die Anregung mit sehr wenigen Photonen führt hier zum gleichen Ergebnis wie die Anregung mit hoher Lichtintensität, d.h. der Einfluss von Multiphotonenprozessen ist hier offenbar nur gering.

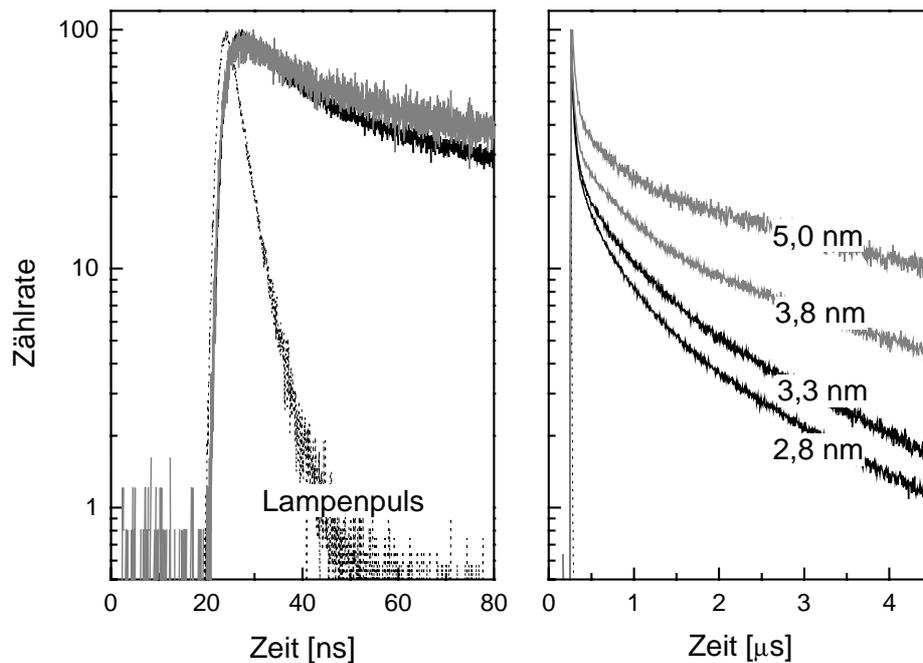


Abb. 6.4.1.: Fluoreszenz-Abklingkurven von ZnO Kolloiden verschiedener Größe in 2-Propanol

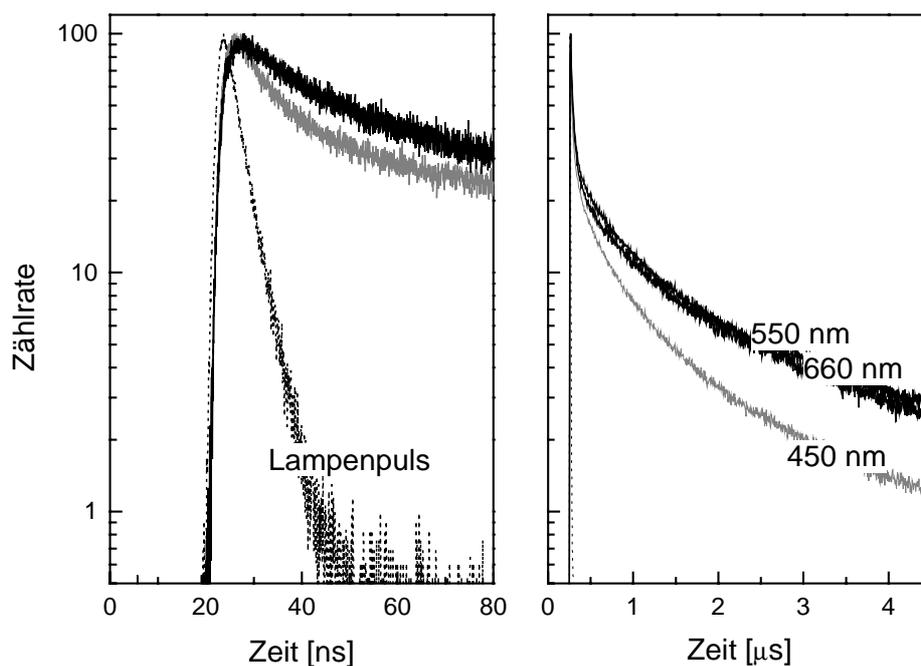


Abb. 6.4.2.: Fluoreszenz-Abklingkurven von ZnO Kolloiden bei verschiedenen Emissionswellenlängen

Während die meisten dynamischen Fluoreszenzmessungen an kugelförmigen Nanoteilchen durchgeführt wurden, gibt es seit kurzem erste Messungen an CdSe Nanostäbchen^[113]. Wie ZnO kristallisiert CdSe im Wurtzitgitter und hat eine Vorzugsrichtung für das Wachstum senkrecht zur 002 Netzebene. Seit es gelungen ist durch geeignete Stabilisatoren stäbchenförmige CdSe Nanoteilchen auch in Lösung herzustellen^[55], ist das Interesse an diesen Systemen sprunghaft gewachsen. Es gibt theoretische Überlegungen zu einer Polarisierung der Teilchen entlang der langen Achse, so dass ein Ende leicht positiv während das andere leicht negativ geladen ist^[114-117]. Diese Eigenschaft sollte die Ladungsträgerdynamik und damit auch die Fluoreszenzkinetik erheblich beeinflussen. Auch für ZnO Nanostäbchen gibt es mittlerweile eine Synthesevorschrift^[54]. Abb. 6.4.3. vergleicht die Fluoreszenz-Abklingkurven von ZnO Kugeln und Stäbchen, die nach der gleichen Präparationsvorschrift jedoch mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt wurden. Die Kugeln sind etwa 6 nm groß und haben eine Quantenausbeute von 5 %, während die Stäbchen 6 nm breit und 20 nm lang sind und nur eine Quantenausbeute von etwa 1 % haben. Zur Anpassung der Zerfallskurven mußten mindestens dreifach exponentielle Funktionen verwendet werden. Die Stäbchen zeigen eine erheblich längere Abklingdauer als die Kugeln.

Im Bereich vor dem Lampenpuls erkennt man, dass die Fluoreszenz der Stäbchen in der Zeit von 20 μs zwischen zwei Pulsen noch nicht ausreichend abgefallen ist, wodurch die Kinetik leicht verfälscht wird, da die Fluoreszenzzerfälle vorhergehender Anregungen mit unter der Kurve liegen.

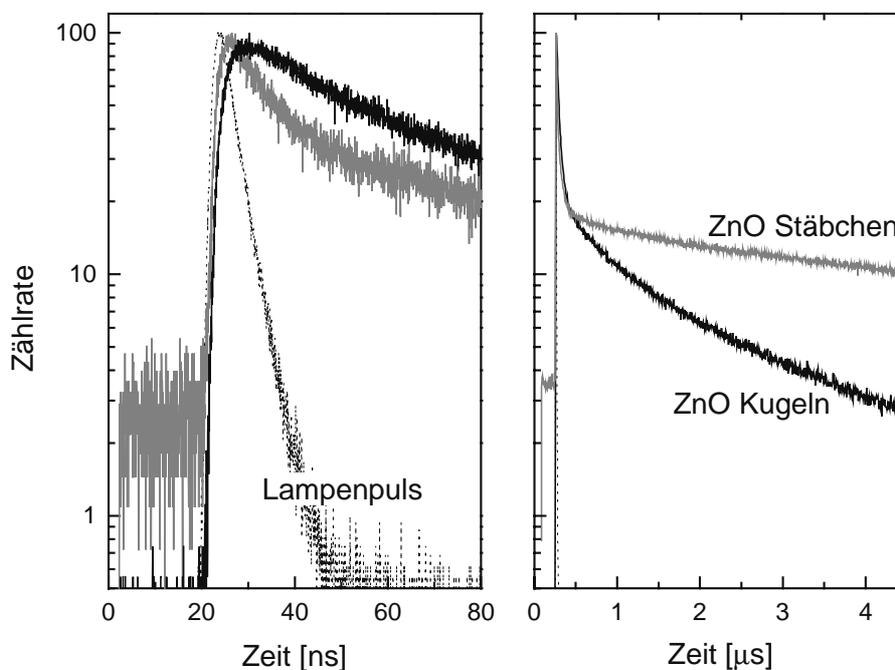


Abb. 6.4.3.: Fluoreszenz-Abklingkurven von ZnO Kugeln und Stäbchen in Lösung

In der ns Auflösung zeigt sich, daß der schnelle Anteil der Fluoreszenz bei den Stäbchen kürzerlebig als bei den Kugeln ist. Eine längere Abklingdauer der Fluoreszenz in den Stäbchen ist schon aufgrund der statistischen Abstandsverteilung von Loch und Elektron, wie sie bei den Partikeln verschiedener Größe diskutiert wurde, zu erwarten. Interessant ist es daher vor allem, ob die beobachtete Kinetik allein diesem Effekt zugeordnet werden kann oder ob eine mögliche Polarisierung der Stäbchen zu einer zusätzlichen Trennung der Ladungsträger durch Coulombkräfte führt. Die deutlich längere Zerfallszeit deutet zwar hierauf hin, für eine eindeutige Aussage reichen diese Ergebnisse jedoch nicht aus.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurden Schichten von ZnO Kugeln und Stäbchen präpariert und bei deutlich niedrigeren Pulsfrequenzen der Lampe ($\nu = 0,2 \text{ kHz}$) gemessen, um einen möglichst weitgehenden Abfall der Fluoreszenz aus der vorhergehenden Anregung zu realisieren. Eine weiter Reduzierung der Anregungsfrequenz war mit dieser Apparatur nicht möglich. Die Messungen bei Raumtemperatur (Abb. 6.4.4.) zeigen, dass auch

in den Schichten die langlebige Komponente der Fluoreszenz in den Stäbchen deutlich länger ist als in den Kugeln. Die Zählrate ist zwar nach 1 ms auf fast 0,1% abgefallen, durch die Langlebigkeit hat diese Komponente jedoch einen deutlichen Anteil an der integralen Fluoreszenz. Auch hier ist die Fluoreszenz in der Zeit zwischen zwei Anregungspulsen (2 ms) noch nicht vollständig abgefallen.

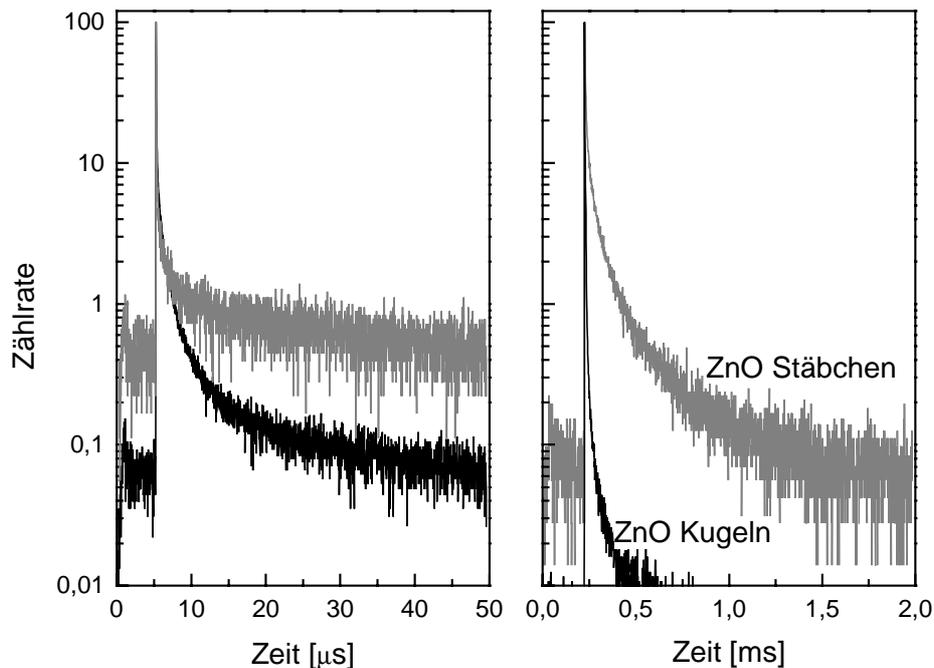


Abb. 6.4.4.: Fluoreszenz-Abklingkurven von ZnO Kugeln und Stäbchen in Schichten

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzkinetik der Kugeln (Abb. 6.4.5.) und der Stäbchen (Abb. 6.4.6.) zeigen die gleichen Charakteristika. Die Zerfallsdauer nimmt bis 200 K zu und dann bis zur Messgrenze des Kryostaten von 30 K wieder ab. Messungen wurden sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufwärmen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier nur wenige Kurven dargestellt. Die Veränderung der Zerfallskurven war reversibel und die weiteren hier nicht gezeigten Messungen zeigten eine graduelle Änderung der Kinetik. Die Zunahme der Zerfallsdauer bei abnehmender Temperatur bis 200 K lässt sich mit der Abnahme des Anteils schnellerer, strahlungsloser Prozesse erklären, die im Gegensatz zur Fluoreszenz eine Aktivierungsenergie bedürfen und bei tiefen Temperaturen daher ausgefroren werden. Unter 200 K könnte dann die Unterdrückung der thermischen Depopulation der flacheren Haftstellen wie sie in Kap. 6.3 diskutiert wurde, die Zerfallsdauer wieder verkürzen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von

van Dijken ist der Fluoreszenzzerfall jedoch bei tiefen Temperaturen nicht langsamer als bei Raumtemperatur.

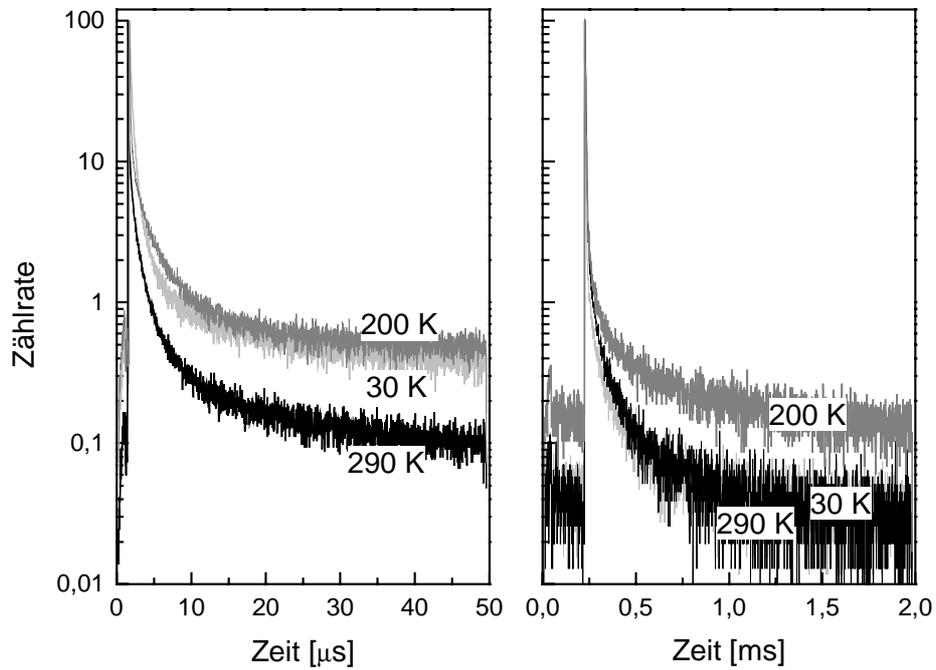


Abb. 6.4.5.: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz-Abklingkurven von ZnO Kugeln

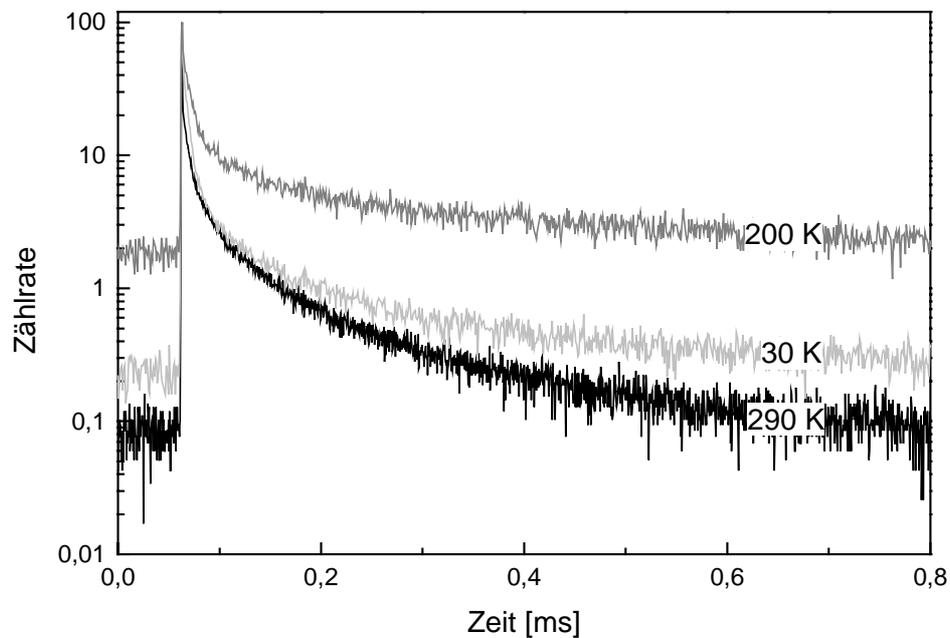


Abb. 6.4.6.: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz-Abklingkurven von ZnO Stäbchen

Die Fluoreszenz der Stäbchen ist auch bei tiefen Temperaturen deutlich längerlebig als die der Kugeln. Die Veränderungen der Abklingkurven mit der Temperatur zeigen jedoch bei beiden Proben den gleichen Trend. Um die Theorie der räumlichen Trennung von Loch und Elektron aufgrund einer möglichen Polarisierung in Stäbchen nachzuweisen, wären weitere Untersuchungen wie z.B. mit polarisiertem Licht am besten an ausgerichteten Stäbchen nötig.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Synthesekonzepte für Zinkoxid Nanoteilchen entwickelt und der Einfluss von Oberflächenmodifikationen und Dotierungen auf die optischen Eigenschaften untersucht. Ausgehend von den Präparationsmethoden von Bahnemann^[26] und Meulenkamp^[23] wurden in 2-Propanol Kolloide mit sehr enger Größenverteilung dargestellt, bei denen erstmals im Absorptionsspektrum mehrere excitonische Übergänge beobachtet werden konnten. ZnO Partikel wachsen in Lösung bei Raumtemperatur kontinuierlich. Bei Versuchen mit verschiedenen Stabilisatoren gelang es mit Diisooctylphosphinsäure das Wachstum vollständig aufzuhalten und die Fluoreszenz zu verstärken.

Bei der Entwicklung einer Hochtemperatursynthese erwiesen sich hochsiedende Alkohole als gut geeignete Lösungsmittel, wenn zusätzliche Stabilisatoren wie Phosphinsäuren oder das koordinierende Lösungsmittel TOPO eingesetzt wurden. Hierbei können bei Temperaturen bis zu 340°C ZnO Nanopartikel erhalten werden, die sich in unpolaren Lösungsmittel redispersieren lassen.

In Hexadecanol/TOPO führte der Einbau von Sauerstofffehlstellen während der Synthese zu n-dotierten Zinkoxid Kolloiden mit freien Elektronen im Leitungsband. Dies zeigte sich in den optischen Spektren in einer Verschiebung der Bandkantenabsorption zu höherer Energie und dem Auftreten einer breiten IR Absorptionsbande, deren Ausläufer ins Sichtbare bewirkte, dass Pulver und konzentrierte Lösungen dieser Proben eine blaue Farbe zeigten. Während die Verschiebung auf die Besetzung der untersten Niveaus im Leitungsband und der entsprechenden höheren Anregung der Valenzbandelektronen erklärt werden kann, gibt es für die IR Absorption verschiedene Modelle. Hier konnte die Annahme einer kollektiven Elektronenanregung (Plasmonenabsorption) und die entsprechende Anwendung der Drude Mie Theorie die Ergebnisse besser erklären, als die von Guyot-Sionnest et al. diskutierte Intrabandabsorption^[40,65,72]. Die Anpassung ergab eine Elektronendichte von $9 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ im Kern und eine breite Verarmungsschicht an der Oberfläche der Nanoteilchen, die auf der Verbiegung der Energiebänder beruht. Bisher wurden freie Elektronen nur durch UV Bestrahlung oder Reduktion auf ZnO Partikel gebracht. Unter Luft reagieren diese Elektronen sofort ab, wohingegen auf den hier präparierten Kolloiden diese Reaktion sowohl mit bei der Präparation erzeugten als auch durch nachträgliche Bestrahlung generierten Elektronen so

langsam ablief, dass die charakteristischen Absorptionen auch nach Wochen noch zu beobachten waren.

Die Dotierung mit Fremdionen führte sowohl mit Synthesen bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen zur Bildung kleinerer Teilchen, wobei die Fluoreszenz von unterschiedlichen Ionen verschieden stark gelöscht wurde. Mangan dotierte Nanokristalle erwiesen sich in temperaturabhängigen magnetischen Messungen als paramagnetisch, was dafür spricht, dass die Mn Ionen im ZnO Gitter verteilt vorliegen.

Zur Untersuchung des Fluoreszenzmechanismus wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Single Photon Counting Apparatur zur Messung von Fluoreszenzlebensdauern aufgebaut. Hiermit konnte gezeigt werden, dass die in ZnO intensive grüne Fluoreszenz in größeren Kolloiden langsamer zerfällt als in kleineren. Diese Ergebnisse bestätigen im Einklang mit den statischen Fluoreszenzmessungen das Modell von van Dijken, der die Emission einem Übergang eines Elektrons aus einer flachen Haftstelle in eine Sauerstofffehlstelle ohne Elektron zugeordnet hat^[45,48]. Erstmals wurden dynamische Fluoreszenzmessungen auch an stäbchenförmigen ZnO Nanokristallen durchgeführt. Hierbei zeigten die Stäbchen eine sehr viel längerlebige Fluoreszenz als runde Partikel, die darauf hindeuten könnte, dass es in diesen Teilchen zu einer Ladungstrennung aufgrund der möglichen Polarisierung des Wurtzitgitters entlang der längsten Achse kommt.

8 Summary

In the present work new concepts for the synthesis of ZnO nanoparticles were developed and the influence of surface modification and doping on the optical properties was investigated. Starting from the preparation methods of Bahnemann^[26] and Meulenkamp^[23] colloids with a very narrow size distribution were prepared in 2-propanol. Several excitonic transitions were observed in the absorption spectra for the first time. ZnO particles grow continuously in solution at room temperature. Experiments with different stabilisers have shown that diisooctylphosphinic acid is capable to stop the growth and to enhance the luminescence.

In the development of a high temperature synthesis high boiling alcohols proved to be suitable solvents if additional stabilisers like phosphinic acid or the coordinating solvent TOPO were used. Following these synthetic protocols nanoparticles can be obtained at temperatures up to 340°C which can be readily redispersed in nonpolar solvents.

The preparation in hexadecanol/TOPO resulted in the formation of oxygen deficiencies within the crystalline lattice of ZnO and thus in the formation of n-doped ZnO colloids with free electrons in the conduction band. The latter could be identified in the optical spectra as a shift of the band gap absorption to higher energies and the appearance of a broad infrared absorption feature with a tail in the visible region. This tail is responsible for the blue colour of the corresponding powders and concentrated solutions. While the shift can be explained by the occupation of the lowest levels of the conduction band and the thereof resulting excitation of the valence band electrons into higher conduction band levels, different models for the infrared absorption are discussed. In this work the corresponding application of Drude Mie theory which describes the collective excitation of an electron gas within the particle could better explain the results than an intraband absorption which was recently discussed by Guyot-Sionnest et al.^[40,65,72]. The Drude Mie fit gave an electron density of $9 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ in the core and a few nm thick depletion layer at the surface of the nanoparticles which is due to band bending. In former experiments free electrons were brought on ZnO particles only by uv illumination or reduction. These electrons immediately reacted with oxygen if present, whereas the latter reaction was slow in the case of the colloids prepared in this work, i.e. electrons could still be observed after weeks.

Doping with transition metals and chalcogenides lead to formation of smaller particles both during the synthesis at high and low temperature. The luminescence quantum efficiencies of

these particles were, however, lower than of the undoped ones. Manganese doped nanocrystals were shown to be paramagnetic. This indicates that the Mn ions are well distributed in the ZnO lattice.

A single photon counting apparatus was built up for luminescence life time measurements. It could be shown that the strong green luminescence of ZnO has a longer decay time in larger particles than in smaller ones. In combination with the static luminescence measurements, these results confirm the model of van Dijken concerning to which photon emission results from a transition of shallow trapped electrons to positively charged oxygen deficiencies sites^[45,48].

Dynamic luminescence measurements have been performed with rod shaped ZnO nanocrystals for the first time. The rods exhibit a much longer lived luminescence compared to spherical shaped particles. This result is interpreted in terms of an efficient charge separation within the rod along the c-axis.

9 Literatur

- [1] Weller, H. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43-55.
- [2] Weller, H. *Adv. Mater.* **1993**, *2*, 88-95.
- [3] Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226-13239.
- [4] Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933-937.
- [5] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- [6] Rensmo, H.; Keis, K.; Lindström, H.; Södergren, S.; Solbrand, A.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E.; Wang, L. N.; Muhammed, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2598-2601.
- [7] Selli, E.; Giorgi, A. d.; Bidoglio, G. *Envir. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 598-604.
- [8] Hoffman, A. J.; Yee, H.; Mills, G.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5540-5546.
- [9] Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature* **1994**, *370*, 354-357.
- [10] Schlamp, M. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5837-5842.
- [11] Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. G. *Science* **2000**, *290*, 314-317.
- [12] Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013-2016.
- [13] Chan, W. C. W.; Nie, S. *Science* **1998**, *281*, 2016-2018.
- [14] Klein, D. L.; Roth, R.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature* **1997**, *389*, 699-701.
- [15] Weller, H. *Angew. Chem.* **1996**, *110*, 1748-1750.
- [16] Rittner, M. N. *Am. Cer. Soc. Bull.* **2002**, *81*.
- [17] Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6514-6528.
- [18] Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403-4409.
- [19] Efros, A. L.; Rosen, M. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7120--7135.
- [20] Lippens, P. E.; Lannoo, M. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 10935-10942.
- [21] Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 525-532.
- [22] Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 482.
- [23] Meulenkamp, E. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566-5572.
- [24] Scherrer, P. *Göttinger Nachr.* **1918**, *2*, 98.

- [25] Koch, U.; Fojtik, A.; Weller, H.; Henglein, A. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 507-510.
- [26] Bahnemann, D. W.; Kormann, C.; Hoffman, M. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3789-3798.
- [27] Spanhel, L.; Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826-2833.
- [28] Wong, E. M.; Bonevich, J. E.; Searson, P. C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7770-7775.
- [29] Guo, L.; Yang, S.; Yang, C.; Yu, P.; Wang, J.; Ge, W.; Wong, G. K. L. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2901-2903.
- [30] Guo, L.; Yang, S. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2268-2274.
- [31] Nishizawa, H.; Tani, T.; Matsouka, K. *Comm. Am. Cer. Soc.* **1984**, 98-100.
- [32] Kamata, K.; Hosono, H.; Maeda, Y.; Miyokawa, K. *Chem. Lett.* **1984**, 2021-2022.
- [33] Castellano, M.; Matijevic, E. *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 78-82.
- [34] Kaneko, D.; Shouji, H.; Kawai, T.; Kon-No, K. *Langmuir* **2000**, *16*, 4086-4089.
- [35] Zhang, W.-H.; Shi, J.-L.; Wang, L.-Z.; Yan, D.-S. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1408-1413.
- [36] Kumar, R. V.; Diamant, Y.; Gedanken, A. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2301.
- [37] Mahamuni, S.; Borgohain, K.; Bendre, B. S.; Leppert, V. J.; Risbud, S. H. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 2861-2865.
- [38] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
- [39] Jezequel, D.; Guenot, J.; Jouini, N.; Fievet, F. *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 77-83.
- [40] Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11651-11654.
- [41] Stöber, W.; Fink, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- [42] Duarte, F. J. *High-Power Dye Lasers*; Springer Verlag: Berlin, 1991.
- [43] Lide, D. L. *Handbook of Chemistry and Physics*; 79 ed.; Lide, D. L., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1998.
- [44] Jensen, E. *phys. stat. sol. b* **1974**, *64*, K51-K54.
- [45] Dijken, A. v.; Meulenkamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. *J. Lumin.* **2000**, *90*, 123-128.
- [46] Vanheusden, K.; Warren, W. L.; Seager, C. H.; Tallant, D. R.; Voigt, J. A.; Gnade, B. E. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7983-7990.
- [47] Vanheusden, K.; Seager, C. H.; Warren, W. L.; Tallant, D. R.; Voigt, J. A. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 403-405.
- [48] Dijken, A. v.; Meulenkamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. *J. Lumin.* **2000**, *87-89*, 454-456.

- [49] Dijken, A. v.; Meulenkamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. *J. Phys. Chem B* **2000**, *104*, 4355-4360.
- [50] Sakohara, S.; Ishida, M.; Anderson, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10169-10175.
- [51] Döllefeld, H.; *Spektroskopische Untersuchungen an Nanokristall Überstrukturen*, Doktorarbeit, Universität Hamburg, **2001**
- [52] Ohmori, M.; Matijevic, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *150*, 594-598.
- [53] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3655-3657.
- [54] Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188-1191.
- [55] Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2000**, *404*, 59-61.
- [56] Kolosky, M.; Vialle, J.; Cotel, T. *J. Chromatogr.* **1984**, *299*, 436-444.
- [57] Borchert, H.; *XPS-Untersuchungen an nanokristallinen III-V Halbleitern*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2000**
- [58] Dietl, T.; Ohno, H.; Matsukura, F.; Cibert, J.; Ferrand, D. *Science* **2000**, *287*, 1019-1022.
- [59] Spanhel, L.; Weller, H.; Henglein, A. *Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6632.
- [60] Hoyer, P.; Eichberger, R.; Weller, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 630-635.
- [61] Hoyer, P.; Weller, H. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 379-384.
- [62] Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14096-14100.
- [63] Burstein, E. *Phys. Rev.* **1954**, *93*, 632-633.
- [64] Moss, T. S. *Proc. Phys. Soc. London* **1954**, *B67*, 775.
- [65] Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. *Nature* **2000**, *407*, 981-983.
- [66] Shum, K.; Wang, W. B.; Alfano, R. R. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3904-3907.
- [67] Guyot-Sionnest, P.; Hines, M. A. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *72*, 686-688.
- [68] Klimov, V. I.; McBranch, D. W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4028-4031.
- [69] Klimov, V. I.; Schwarz, C. J.; McBranch, D. W.; Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, R2177-2180.
- [70] Guyot-Sionnest, P.; Shim, M.; Matranga, C.; Hines, M. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, R2181-2184.
- [71] Shim, M.; Shilov, S. V.; Braiman, M. S.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1494-1496.
- [72] Wang, C.; Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. *Science* **2001**, *291*, 2390-2392.

- [73] Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer-Verlag: Berlin, 1995.
- [74] Felde, U. z.; M. Haase; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9388-9395.
- [75] Nütz, T.; Haase, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8430-8437.
- [76] Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 788-800.
- [77] Boschloo, G.; Fitzmaurice, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3093-3098.
- [78] Hellwege, K.-H. *Landolt-Börnstein*; Hellwege, K.-H., Ed.; Springer Verlag: Berlin, 1982; Vol. 17.
- [79] Perkamus, H. H.; Sandeman, I.; Timmons, C. J. *UV Atlas of Organic Compounds*; Verlag Chemie: Weinheim, 1966.
- [80] Simmons, W. W. *The Sadtlers Handbook of Ultraviolet Spectra*; Sadtlers Research Laboratories: , 1979.
- [81] Ohno, H.; Munekata, H.; T. Penney; Molnár, S. v.; Chang, L. L. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *86*, 2664-2667.
- [82] Ohno, H.; Shen, A.; Matsukura, F.; Oiwa, A.; Endo, A.; Katsumoto, S.; Iye, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 363-365.
- [83] Weiss, A.; Witte, H. *Magnetochemie*; VCH: Weinheim, 1973.
- [84] Groth, S.; *Mikromechanische Cantilever-Magnetometrie an chemisch hergestelltem ZnO*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2001**
- [85] *Taschenbuch der Physik*; 2 ed.; Verlag Harri Deutsch: Frankfurt am Main, 1994.
- [86] Dumesh, B. S.; Panfilov, V. A. *JETP Lett.* **1996**, *64*, 684.
- [87] Sato, K.; Katayama-Yoshida, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, 555-558.
- [88] Sato, K.; Katayama-Yoshida, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 334-336.
- [89] Fukumura, T.; Jin, Z.; Ohmoto, A.; Koinuma, H.; Kawasaki, M. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3366-3368.
- [90] Fukumura, T.; Jin, Z.; Kawasaki, M.; Shono, T.; Hasegawa, T.; Koshihara, S.; Koinuma, H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 958-960.
- [91] Ueda, K.; Tabata, H.; Kawai, T. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 988-990.
- [92] Minegishi, K.; Koiwai, Y.; Kikuchi, Y.; Yano, K.; Kasuga, M.; Shimizu, A. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L1453-1455.
- [93] Joseph, M.; Tabata, H.; Kawai, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L1205-1207.
- [94] Levy, L.; Feltin, N.; Inger, D.; Pileni, M. P. *Langmuir* **1999**, *15*, 3386-3389.

- [95] Mikulec, F. V.; Kuno, M.; Bennati, M.; Hall, D. A.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2532-2540.
- [96] Soo, Y. L.; Ming, Z. H.; Huang, S. W.; Kao, Y. H. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 7602-7607.
- [97] McGinley, C.; Borchert, H.; Pflughoefft, M.; Moussalami, S. A.; Castro, A. R. B. d.; Haase, M.; Weller, H.; Möller, T. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 245312-1-245312-9.
- [98] Rockenberger, J.; Felde, U. z.; Tischer, M.; Tröger, L.; Haase, M.; Weller, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4296-4303.
- [99] Herzberg, G. *Observed Molecular Spectra*; Herzberg, G., Ed.; D. van Nostrand Company, inc.: Princeton, New Jersey, pp 36,32.
- [100] Kamat, P. V.; Patrick, B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6829-6834.
- [101] Monticone, S.; Tufeu, R.; Kanaev, A. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2854-2862.
- [102] Dijken, A. v.; Meulenkamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1715-1723.
- [103] Kapitonov, A. M.; Stupak, A. P.; Gaponenko, S. V.; Petrov, E. P.; Rogatsch, A. L.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10109-10113.
- [104] Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautmann, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. *Nature* **1996**, *383*, 802-804.
- [105] Empedocles, S. A.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3873-3876.
- [106] Empedocles, S. A.; Neuhauser, R.; Shimizu, K.; Bawendi, M. G. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1243-1256.
- [107] Koberling, F.; Mews, A.; Basché, T. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1921-1927.
- [108] Banin, U.; Bruchez, M.; Alivisatos, A. P.; Ha, T.; Weiss, S.; Chemla, D. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1195-1201.
- [109] Kuno, M.; Fromm, D. P.; Hamann, H. F.; Gallagher, A.; Nesbitt, D. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3117-3120.
- [110] Shimizu, K. T.; Neuhauser, R. G.; Leatherdale, C. A.; Empedocles, S. A.; Woo, W. K.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 205316.
- [111] Koberling, F.; Mews, A.; Basché, T. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 672-676.
- [112] Schlegel, G.; Bohnenberger, J.; Potapova, I.; Mews, A. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 137401.
- [113] Mohamed, M. B.; Burda, C.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 589-593.
- [114] Colvin, V. L.; Alivisatos, A. P. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 730-733.

- [115] Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G. *Science* **1997**, 278, 2114-2117.
- [116] Blanton, S. A.; Leheny, R. L.; Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 865-868.
- [117] Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 6955-6964.

A.1. Chemikalien und Gefahrstoffhinweise

Alle Chemikalien wurden in p.a. Qualität von den Firmen Aldrich, Alfa, Fluka, Merck und Sigma bezogen und - wenn nicht anders angemerkt - ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Substanz	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Aluminiumacetat (basisch)			22-24/25
Aluminiumtriisopropylat	F	11	8-16
Ammoniaklösung (25%)	C, N	34-50	26-36/37/39-45-61
Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäure	C	21-34	26-36/37/39-45
Cäsiumhydroxid	C	20/21/22-34	26-28.1-36/37/39-45
Chloroform	X _n	22-38-40-48/20/22	36/37
DBU	C	22-34-52/53	26-36/37/39-45-61
Diisooctylphosphinsäure	X _i	36	24-26
Dodecylamin	C	22-35	26-28.1-36/37/39-45
Ethanol	F	11	7-16
Ethylenglycol	X _n	22	
2-Ethylhexanol	X _i	36/38	
Extran (alkalisch)	X _i	36/38	26
Galliumacetylacetonat	C	20/21/22-36/37/38-40	26-36/37/39
Hexadecylamin	C	34	26-36/37/39-45
Hexansäure	C	34	26-36/37/39-45
Indiumchlorid	X _n	36/37/38	22-26-36/37/39
Isopropanol	F, X _i	11-36-67	7-16-24/25-26
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
Kohlenmonoxid	F ⁺ , T	61-12-E23-E48/23	53-45
15-Krone-5	X _n	22-36/37/38	26-36
Lithiumchlorid	X _n	22-36/38	
Lithiumhydroxid Monohydrat	C	35	26-36/37/39-45
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
Natrium	F, C	14/15-34	5.3-8-43.7-45
n-Heptan	F, X _n , N	11-38-50/53-65-67	9-16-28-33-60-61-62
p-Benzochinon	T, N	23/25-26/37/38-50	26-28.1-45-61
Phenylethanol	X _n	22-26/38	26
Phosphazenebase P1	C	34	26-36/37/39-45
Phosphorsäure (85%)	C	34	26-36/37/39-45
Salzsäure	C	34-37	26-36/37/39-45
Schwefelwasserstoff	F ⁺ , T ⁺ , N	12-26-50	9-16-28.1-36/37-45-61
Tetrabutylammoniumhydroxid (40% in Methanol)	F, T	11-23/24/25-34-39/23/24/25	7-16-26-36/37/39-45
Tetrachlorkohlenstoff	T, N	23/24/25-40-48/23/-52/53-59	23.2-36/37-45-59-61
Tetramethylguanidin	C	10-22-34	26-36/37/39-45
THF	F, X _i	11-19-36/37	16-29-33
Toluol	F, X _n	11-20	16-25-29-33
Tributylphosphat	X _n	22	25
Trichlorethan	X _n , N	20-59	24/25-59-61
Triethoxysilan		10	23.3-24/25
Trioctylamin	X _i	36/37/38	26
Trioctylphosphin	X _i	26/37/38	26-36
Trioctylphosphinoxid	C, N	34-50/53	26-36/37/39-45-60-61
Zinkacetat Dihydrat	X _n	22	25
Zinkoxid			

A.2. R und S Sätze

Gefahrenhinweise (R-Sätze)

R10: Entzündlich
R11: Leichtentzündlich.
R12: Hochentzündlich.
R19: Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R21: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R26: Sehr giftig beim Einatmen.
R34: Verursacht Verätzungen.
R35: Verursacht schwere Verätzungen.
R36: Reizt die Augen.
R37: Reizt die Atmungsorgane.
R38: Reizt die Haut.
R40: Irreversibler Schaden möglich.
R45: Kann Krebs erzeugen.
R50: Sehr giftig für Wasserorganismen.
R59: Gefährlich für die Ozonschicht.
R61: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R65: Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
R67: Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Kombinationen der R-Sätze

R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R23/25: Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R36/38: Reizt die Augen und die Haut.
R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R39/23/24/25: Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
R48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
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.
R E22: Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R E23: Auch giftig beim Einatmen.
R E48/23: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

S3: Kühl aufbewahren.
S5.3: Unter Paraffinöl aufbewahren.
S7: Behälter dicht geschlossen halten.
S8: Behälter trocken halten.
S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S16: Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
S22: Staub nicht einatmen.
S23.2: Dampf nicht einatmen.
S23.3: Aerosol nicht einatmen.
S24: Berührung mit der Haut vermeiden.
S25: Berührung mit den Augen vermeiden.
S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.
S28.1: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
S43.7: Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
S53: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -
S59: Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
S60: Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.

Kombination der S-Sätze

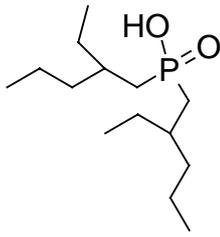
S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.
S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Gesichtsschutz/Schutzbrille tragen.

A.3. Abkürzungen und Symbole

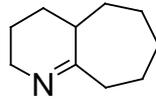
Ac	Acetat
Acac	Acetylacetonat
\vec{B}	Magnetfeld
BEHP	Bisethylhexylphosphat
c	Lichtgeschwindigkeit
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_{ZnO}	Konzentration an ZnO
d	Dicke der Schale bei Kern-Schale-Partikeln
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dest.	destilliert
DIOPS	Diisooctylphosphinsäure
DIOPS15	Diisooctylphosphinsäure mit Na-15-Krone-5
EDX	Energy disperse x-ray emission
ESR	Elektronenspin Resonanz
EXAFS	Extended x-ray absorption fine structure
FM	Feldmitte
HDA	Hexadecylamin
HOMO	Highest occupied molecular orbital
I	Intensität des Anregungslichtes nach Absorption
I_0	Intensität des Anregungslichtes vor Absorption
IR	Infrarot
k	Absorptionskonstante
l	Mittlere freie Weglänge von Elektronen
LCAO	Linear combination of atomic orbitals
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
M	Molmasse
\vec{m}	Magnetisierung
m_{eff}	Effektive Elektronenmasse
N	Teilchendichte
N_e	Elektronendichte
NIR	nahes Infrarot
n_m	Brechungsindex des Mediums
OD	Extinktion ("Optische Dichte")
Q_{abs}	Absorptionseffizienz
q_e	Elementarladung
R	Teilchenradius
T	Temperatur
TBP	Tributylphosphat
TEG	Triethylenglycol
TEGME	Triethylenglycolmonomethylether
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
Tetraglyme	Tetraethylenglycoldimethylether
THF	Tetrahydrofuran
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV	Ultraviolett
V_0	Teilchenvolumen

Vis	Visueller (sichtbarer) Bereich
w.E.	willkürliche Einheiten
x	Dicke der Probe
XANES	X-ray absorption near edge structure
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
Δc	Kapazitätsänderung
Γ	Streuungsfrequenz
α	Polarisierbarkeit
χ	Suszeptibilität
ϵ	Dielektrische Funktion
ϵ_{∞}	Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante
ϵ'	Realteil der dielektrischen Funktion
ϵ''	Imaginärteil der dielektrischen Funktion
ϵ_k	Dielektrizitätskonstante des Kerns bei Kern-Schale-Partikeln
ϵ_m	Dielektrizitätskonstante des Mediums
ϵ_s	Dielektrizitätskonstante der Schale bei Kern-Schale-Partikeln
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
λ	Wellenlänge
v_F	Fermigeschwindigkeit von Elektronen
ρ	Dichte
θ	Einfallswinkel bzw. Curie-Weiss-Temperatur (Kap. 5)
σ	Absorptionskoeffizient
ω	Kreisfrequenz einer Lichtwelle
ω_p	Plasmafrequenz

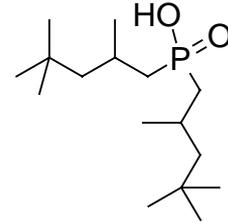
A.4. Strukturformeln



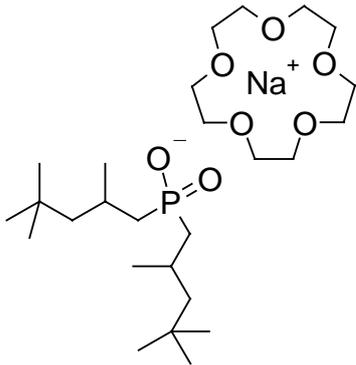
Bis(2-ethylhexyl)phosphat



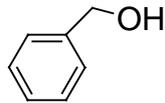
DBU



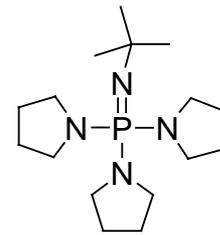
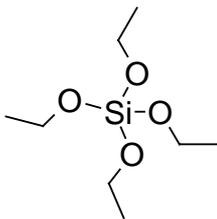
DIOPS



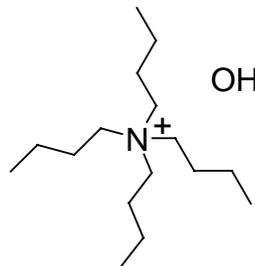
DIOPS15



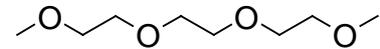
Phenylethanol

Phosphazenebase P₁

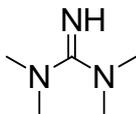
TEOS



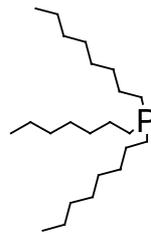
Tetrabutylammoniumhydroxid



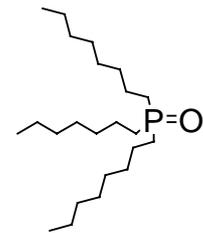
Tetraglyme



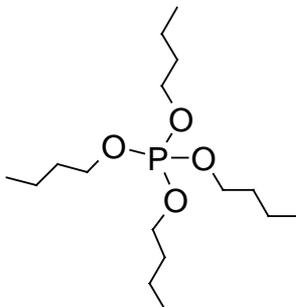
Tetramethylguanidin



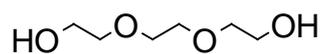
TOP



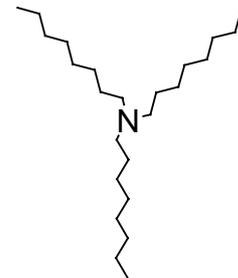
TOPO



Tributylphosphat



Triethylglycol



Trioctylamin

A.5. Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Bereitstellung und Betreuung dieses interessanten Themas, für die Schaffung idealer Rahmenbedingungen, für viele fruchtbare Diskussionen und einigen Stunden gemeinsamer Bastelei an meiner Apparatur.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. Markus Haase für viele wertvolle Ratschläge im Labor (winning experiments!) und für die Einführung in die Drude Mie Theorie und die Bedeutung von Excel bedanken.

Herrn Dr. Eychmüller danke ich für die hilfreiche Einführung am Kryostaten.

Ich danke Herrn Dr. Dirk Grundler, Institut für Angewandte Physik, und seinen Mitarbeitern Herrn Dipl.-Phys. Sönke Groth und Herrn Dipl.-Phys. Markku Schwarz für die Cantilever-Messungen und die interessanten Diskussionen der Ergebnisse.

Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski und Frau Sylvia Batholdi-Nawrath danke ich für die Aufnahme der TEM-Bilder.

Frau Dipl.-Chem. Joanna Kolny danke ich für die XRD Messungen und das nette Zusammenleben im dritten Stock.

Ganz besonders danken möchte ich Herrn Frank Bürli für die großartige Unterstützung bei der Vielzahl der elektronischen Probleme beim Aufbau meiner Apparatur.

Meinen PraktikantInnen Martin Wienke, Maren Krack, Björn Wilde und Chris Thomas danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihren Beiträgen zu dieser Arbeit.

Ich danke Herrn Dr. Karsten Kömpe für die konstruktiven Ratschläge bei diversen Rechner- und Druckerproblemen und für die hüftaktive Versorgung im Schreibräum.

Frau R. Pakula danke ich für die Hilfe im bürokratischen Chaos und für die gute Informationspolitik.

Ich danke den Glasbläser für die Anfertigung vieler Geräte. Herrn Ruth und seinem Werkstatt-Team danke ich besonders für die Zusammenstellung meiner Apparatur.

Herrn Dr. Eugene Petrov danke ich für viele interessante wissenschaftliche Diskussionen über Lebensdauermessungen.

Ganz besonders herzlich möchte ich Frau Claudia Pacholski für die sehr gute wissenschaftliche Zusammenarbeit und die vielen netten und aufbauenden Gespräche danken. Herrn Dr. Karsten Riwozki danke ich für die Einführung am Laser und für einige schöne Stunden, die wir zusammen verbracht haben.

Allen hier nicht namentlich erwähnten Arbeitskreismitgliedern danke ich für die angenehme Atmosphäre, die große Hilfsbereitschaft und für die vielen netten Gespräche innerhalb und außerhalb des Labors.

Ganz herzlich danke ich meiner Familie für ihre Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt meinem Freund Holger Leptien, der mich in allen Höhen und Tiefen dieser Arbeit unterstützt und motiviert hat.

A.6. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : Kirsten Feddern
 Geburtsdatum : 15.09.72
 Geburtsort : Hamburg
 Familienstand : Ledig

Schulbildung

1979 - 1983 Grundschole Bramfelder Dorfplatz
 1983 - 1992 Gymnasium Bramfeld mit Abschluss Abitur

Studium

Okt. 92 - Sept. 98 Studium der Chemie an der Universität Hamburg mit Abschluss Diplom
 März 95 Diplomvorprüfung
 Jan. 96 - März 96 Dreimonatiges Forschungspraktikum an der University of Bangor, Wales
 Jan. 98 - Sept. 98: Diplomarbeit
 „Präparation und Charakterisierung Phosphonsäure-stabilisierter TiO₂-Nanoteilchen“

Dissertation

seit Okt. 98 Dissertation in der Arbeitsgruppe Prof. Weller, Universität Hamburg, Inst. f. Phys. Chemie
 Thema: „Synthese und optische Eigenschaften von ZnO Nanokristallen“

Weitere Tätigkeiten

SS 95 - SS 98 Fachbereichspolitische Arbeit in der Studentenvvertretung (Fachschaftsrat), im Fachbereichsrat, im Institutsrat PC und in verschiedenen Kommissionen (Evaluierung, Berufung, Venia Legendi, Umstrukturierung)
 WS 95 Betreuung der Studieneingangsphase
 SS 98 Leitung von Mathematik Übungen
 seit Okt. 98 Wissenschaftliche Angestellte der Universität Hamburg, Betreuung des fortgeschrittenen Praktikums in Physikalischer Chemie

Weiterbildung

Sachkenntnis nach §5 ChemikalienverbotsVO	Okt. 95
Vorlesung „BWL für Chemiker“	SS 99
Vorlesung „Einführung in den gewerblichen Rechtsschutz“	Jan. 99

Poster:

K. Feddern, H. Weller, Präparation von blauen ZnO-Nanoteilchen in hochsiedenden Lösungsmitteln, Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Stuttgart, 2001

A.7. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig 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 14.06.02

Kirsten Feddern