

## 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 Bahnmann<sup>[26]</sup> und Meulenkamp<sup>[23]</sup> 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<sup>[40,65,72]</sup>. 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<sup>[45,48]</sup>. 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<sup>[26]</sup> and Meulenkamp<sup>[23]</sup> 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.<sup>[40,65,72]</sup>. 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<sup>[45,48]</sup>.

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.