

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Präparation von ZnO Nanostäbchen beschrieben und ihr Bildungsmechanismus aufgeklärt. Die Ladungsträgerdynamik der elongierten Kolloide wird vermutlich durch ein starkes Dipolmoment entlang der c-Achse der Kristalle bestimmt.

Durch Variation der Reaktionsparameter konnte die Morphologie von ZnO Nanoteilchen kontrolliert werden. Anisotropes Wachstum wurde durch hohe Reaktionstemperaturen und eine hohe Eduktkonzentration gefördert. Das Verhältnis von Base zu Zinksalz wies für das Wachstum von Nanostäbchen ein Optimum bei einem Verhältnis von 1,75:1 auf. Die Stabilisierung der ZnO Nanoteilchen erfolgte dabei durch Carbonsäuren, die mit zunehmender Kettenlänge die Bildung von ZnO Nanostäbchen behinderten.

Im Gegensatz zu klassischen Kristallwachstumsmechanismen wurde in dieser Arbeit die Bildung von einkristallinen Nanostäbchen in Lösung hauptsächlich durch orientierte Anlagerung von vorgeformten quasi-sphärischen Nanoteilchen realisiert. Dieser Mechanismus umfaßt die Bildung von perlenkettenartigen Strukturen und Polykondensation bevorzugt zwischen den 002 Netzebenen. Einkristalline Nanostäbchen mit Längen von bis zu 500 nm konnten auf diesem Wege dargestellt werden, wobei Ostwald Reifung als unterstützender Mechanismus in der letzten Wachstumsphase angesehen wird. Die orientierte Anlagerung von Halbleiter Nanoteilchen konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals durch Röntgendiffraktometrie und TEM-Untersuchungen belegt werden.

Für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurde Methylviologen als Modellsystem eingeführt. Die Quantenausbeute hing hauptsächlich von der Form der Kolloide ab. Während die ZnO Nanokugeln eine Quantenausbeute von 5 % besaßen, lag sie für Nanostäbchen trotz des ungünstigen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses bei 67 %. Durch Beschichtung der ZnO Nanostäbchen mit Silikat konnte ihre photokatalytische Aktivität auf mit Methylviologen nicht nachweisbare Mengen reduziert werden. Eine Stabilisierung der Kolloide mit Diisooctylphosphinsäure ermöglichte den Transfer in 2-Propanol und senkte ebenfalls die Quantenausbeute. Die Dotierung der ZnO Kolloide mit Magnesium und Seltenerdionen beeinflusste die Partikelform nicht, erhöhte aber die photokatalytische Aktivität. Aluminium, Indium und Mangan hingegen verhinderten das anisotrope Wachstum der ZnO Nanoteilchen und erniedrigten die Quantenausbeute.

Zusammenfassung

Aufgrund der polaren Wurtzitstruktur sollten die ZnO Nanostäbchen ein Dipolmoment besitzen. Durch photokatalytische Reduktion von Metallsalzen wurde diese theoretische Überlegung überprüft. Es konnte gezeigt werden, daß sich Silbercluster fast ausschließlich an einem Ende der ZnO Nanostäbchen bilden. Die positiv geladenen Ag^+ -Ionen reagierten wahrscheinlich bevorzugt an dem sauerstoffreichen Ende der Stäbchen und wurden dort durch die durch Coulombkräfte effektiver getrennten Ladungsträger reduziert. Eine asymmetrische Funktionalisierung konnte hier erstmals gezeigt werden. Die Abscheidung von Platin erfolgte hingegen statistisch auf den ZnO Nanostäbchen. Der negativ geladenen Platinkomplex wurde vermutlich vor der Reduktion auf der positiv geladenen oxidischen Oberfläche der ZnO Kolloide adsorbiert.

Die Abscheidung von ZnO Nanostäbchen auf Elektrodenstrukturen mittels Schleuderbeschichtung ermöglichte die Messung ihrer Leitfähigkeit. Diese stieg durch Einstrahlung von Licht deutlich an und macht die ZnO Nanostäbchen für optoelektronische Anwendungen interessant. Um die ZnO Nanostäbchen auf den Elektrodenstrukturen zwischen den Elektroden zu positionieren, wurde ein elektrisches Wechselfeld angelegt. Die Ausrichtung von Halbleiter Nanodrähten konnte hier zum ersten Mal demonstriert werden. Die dadurch ermöglichte Messung einer Strom-Spannungskurve an einem einzelnen ZnO Nanostäbchen ergab eine Diodenkennlinie. Sie weist ebenfalls auf einen Potentialabfall entlang der c-Achse des Kristalls hin.

Summary

The preparation of ZnO nanorods and their formation mechanism is described. The charge carrier dynamic of the elongated particles is mainly determined by a dipole moment along the c-axis of the crystal.

The morphology of the ZnO nanoparticles can be controlled by varying the reaction conditions. Anisotropic growth was promoted by high reaction temperatures and high educt concentrations. Also, the relation between base and zinc source had an influence on the formation of ZnO nanorods. The colloids were stabilised by carboxylic acids. With increasing chain lengths of the stabilisers the growth of elongated nanoparticles was repressed.

In contrast to the classic crystal growth mechanism it was found that single crystalline nanorods of ZnO are formed in solution mainly by the oriented attachment of pre-formed quasi-spherical particles. This mechanism includes the formation of pearl chain-like structures and polycondensation reactions preferentially at the 002 lattice plains. Single crystalline nanorods with lengths of up to 500 nm could be grown, whereby Ostwald ripening is believed to be a supporting mechanism at the final stages of growth. The oriented attachment of nanoparticles was proven for the first time by X-ray diffraction and TEM.

Methylviologen was used as a model system for the determination of photocatalytic activity. The quantum efficiency mainly depended on the morphology of the colloids. The nanorods even though possessing an unfavourable surface/volume ratio showed an enlarged quantum efficiency in comparison with the nanospheres. After coating the ZnO nanoparticles with silica the photocatalytic activity was reduced to non-detectable amounts. The stabilisation of the colloids with diisooctylphosphonic acid allowed the transfer to 2-propanol at the expense of a decreased quantum efficiency. Doping of the ZnO colloids with magnesium, lanthan, europium, and neodym had no influence on the morphology of the colloids and increased the quantum efficiency. In contrast aluminium, indium, and mangan prevented anisotropic growth along the c-axis and reduced the photocatalytic activity.

The ZnO nanorods should possess a dipole moment because of the polar wurtzite structure. This dipole moment could be shown by the photocatalytic reduction of metal salts. Silver clusters are preferentially formed at one end of the ZnO nanorods. The positively charged silver ions react at the oxygen-rich end of the rods where they are reduced by the charge carriers effectively separated by Coulomb forces originated by the dipole moment. An

Summary

asymmetric functionalisation was realised here for the first time. In contrast the deposition of platinum results in a statistical coverage of the ZnO nanorods. The negatively charged platinum complex was probably adsorbed on the positively charged surface of the ZnO nanoparticles before reduction.

The deposition of ZnO nanorods on electrode structures by spin-coating allowed conductivity measurements. The conductivity was increased by light which makes the rods be of interest for optoelectronic devices. In order to place the ZnO nanorods on the electrode structures between two electrodes an alternating field was applied. In this work the alignment of semiconductor nanowires was demonstrated for the first time. The positioning of only one nanorod between the electrodes made it possible to measure its current-voltage characteristic which showed diode behaviour. This points in the direction of a potential gradient and dipolar character along the c-axis of the crystal in agreement with all other experimental data.