

Synthese und Strukturmodifikation von Halbleiternanodrähten *via* der Solution-Liquid-Solid Methode und Kationenaustausch

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl. Chem. Andreas Johannes Nielsen

Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie der Universität Hamburg
Institut für Physikalische Chemie

Hamburg
2018

1. Gutachter: Professor Dr. Alf Mews
 2. Gutachter: Professor Dr. Volker Abetz
- Datum der Disputation: 15.06.2018

Publikationen

1. Xiao Tang, Elvira Kröger, Andreas Nielsen, Christian Strelow, Alf Mews, Tobias Kipp. *Ultrathin and Highly Passivating Silica Shells for Luminescent and Water-Soluble CdSe/CdS Nanorods*, *Langmuir*, **2017**, 33 (21), 5253–5260.

Kurzfassung

Die vorliegende Forschungsarbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Strukturmodifikation von halbleitenden II-VI-Nanodrähten. Ziel war die Herstellung von axial-segmentierten Nanodrähten, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung an den Grenzflächen (Interfaces) untersucht werden sollten. Hierzu wurden die Techniken der *solution-liquid-solid*-(SLS)-Synthese in mehreren Stufen und des Kationenaustausches angewendet. Die Charakterisierung erfolgte mikroskopisch, spektroskopisch und diffraktometrisch.

Im SLS-Ansatz stand speziell die Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Vorläuferverbindungen (VVB) auf die Ausdehnung der Interface-Region und dem Nanodrahtdurchmesser im Vordergrund. Experimentell wurden hierzu die Zugabesequenzen und Kombinationen der unterschiedlichen Cadmiumselenid (CdSe) und Cadmiumtellurid (CdTe) VVB variiert. Als VVB kamen die molekulare VVB TOP-Se/Te, die *single-source* VVB (CdSe)₃₄-Nanocluster und (CdTe)₁₉-Nanocluster zum Einsatz. Die SLS basierenden CdSe-CdTe-Block-Nanodrähte konnten in beiden Wachstumssequenzen aus allen VVB-Kombinationen hergestellt werden. Weiter wurde die Bildung ausgedehnter Interface-Regionen unter Einsatz von Nanoclustern und eines scharfen Interfaces bei Verwendung von molekularen-VVB beobachtet. Außerdem zeigte sich eine Abhängigkeit des Nanodrahtdurchmessers von der Art der VVB und des Materials.

Die Experimente zum Kationenaustausch (KA) befassten sich zum einen mit der Generierung von axial-segmentierten Hetero-Nanodrähten aus CdTe und Silbertellurid (Ag₂Te) und zum anderen mit der Aufklärung des KA-Mechanismus an CdTe-Nanodrähten von verschiedener Kristallstruktur und Durchmessern. Hierzu wurden *small-diameter* (SD)-CdTe-Nanodrähte mit polytypischer (Wurtzit/Zinkblende), SD-Nanodrähte mit primär-Wurtzit-(WZ)-Kristallstruktur und *large-diameter* (LD) Nanodrähte hergestellt. Die Templat-Nanodrähte wurden im Anschluss verschiedenen Konzentrationen an Silber(I)-Ionen ausgesetzt und die Transformation mittels analytischer Verfahren verfolgt. Für alle drei Nanodrahtklassen, wurde die Möglichkeit einer vollständigen Nanodrahttransformation von CdTe zu Ag₂Te nachgewiesen. Wesentliche Unterschiede im KA zeigten sich bei Silberkonzentrationen <10%. Dabei kam es zur Bildung kleiner Ag₂Te-Punkte an der Nanodrahtoberfläche (LD-Nanodrähten), sehr schmaler Ag₂Te-Segmente im Nanodrahtverlauf (SD-Nanodrähten, polytypisch) und zur Bildung eines ausgedehnten amorphen Bereichs (SD-Nanodrähte, primär-WZ). Die Bildung einer amorphen Phase stellt einen Übergangszustand (Interphasischer-Zustand) im KA dar. Ausgehend von den gesammelten Beobachtungen, wurde ein Mechanismus für den KA an CdTe-Nanodrähten postuliert.

Abstract

This thesis discusses the synthesis and structural modification of II-VI semiconductor nanowires. Key was to yield axial-segmented nanowires composed of two or more materials and the characterization of the interface regions. Two techniques were applied to acquire such nanowires: a multi-step solution-liquid-solid (SLS) approach and cation exchange. Characterization was done by microscopic, spectroscopic, and x-ray diffraction methods.

The focus of the SLS approach was the exploration of precursor influence on the interface extent and nanowire diameter. Therefore, the semiconductor materials Cadmiumselenide (CdSe) and Cadmiumtelluride (CdTe) were synthesized in two sequences from a bismuth catalyst particle, resulting in Bi-CdSe-CdTe-block-nanowires and *vice versa* combination. Two types of chemical compounds served as precursors: the molecular composites TOP-Se and TOP-Te and the single-source precursor (CdSe)₃₄- and (CdTe)₁₉-nanocluster. All precursor combinations and growth sequences yielded axial-segmented block-nanowires. Further, the formation of sharp interfaces between the semiconductor compounds was observed using molecular precursor exclusively, and the establishment of a few nanometers spanning interface region, if nanoclusters were involved. Moreover, a nanowire-diameter-to-precursor-choice dependence was discovered and discussed.

Cation exchange (CE) as a tool for structural modification in CdTe-nanowires yielded axial-segmented block-nanowires as well. Using silver(I)-ions, the complete CE-process from CdTe- to silver-telluride-(Ag₂Te)-nanowires *via* an intermediary CdTe-Ag₂Te-block-nanowire stage, could be monitored. Experiments were performed on three dissimilar classes of CdTe-nanowires. Differences in the templates' exchange behavior occurred especially in the early stages of the CE-process, at silver concentrations below 10%. For the class of large-diameter nanowires, first notice of CE was the formation of Ag₂Te-spots at the nanowire surface, for the small-diameter nanowires with polytypic wurtzite and zinkblende crystal structure, slim Ag₂Te-segments formed along the nanowire growth-axis, and the small-diameter primary wurtzite structured nanowires displayed an amorphous phase as a first sign. The amorphous phase expresses a transition-state (interphase-state) between the annulment of the templates CdTe crystal-phase and the creation of the new Ag₂Te crystal-phase. In acknowledgement of the three different manifestations of CE in the early stages, and compiled other observations, a CE-mechanism for CdTe-nanowires was postulated.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis.....	X
1 Einleitung.....	1
2 Theorie und Hintergrundinformationen	2
2.1 Elektronische und optische Eigenschaften.....	2
2.1.1 Größe und Dimensionalität	2
2.1.2 Elektronische Eigenschaften von Halbleiter-Heterostrukturen	4
2.2 Kristallstruktur von Halbleiter-Nanodrähten	6
2.3 Synthese von halbleitenden Nanodrähten.....	9
2.4 Solution-Liquid-Solid Methode.....	9
2.4.1 Katalysator-Nanokristall	10
2.4.2 Temperatur.....	11
2.4.3 Vorläuferverbindungen	13
2.4.4 Lösungsmittel/Ligand:	14
2.5 Heterostrukturen via SLS-Technik	16
2.6 Heterostrukturen und Nanodrahttransformation via Kationenaustausch	18
2.6.1 Grundlagen des Kationenaustausches	18
2.6.2 Theoretische Betrachtung des Silber-Kationenaustausches nach Ott <i>et al.</i>	23
3 Block-Nanodrähte.....	25
3.1 Kenntnistand	25
3.2 Ergebnisse und Diskussion	27
3.2.1 Mikroskopie und Spektroskopie.....	27
3.2.2 Sequenzen	30
3.2.3 Interfacelängen	31
3.2.4 Durchmesser.....	42
3.2.5 Möglicher Nanodraht-Wachstumsmechanismus.....	50
3.3 Fazit	52
4 Kationenaustausch an Nanomaterialien	53
4.1 Einleitung und Kenntnisstand.....	53
4.2 Ergebnisse und Diskussion	54

Inhaltsverzeichnis

4.2.1	Strategien und Herausforderung der Synthese.....	55
4.2.2	Reaktionsverfolgung und Analytik.....	58
4.2.3	Vergleich der CdTe-Nanodrahtklassen.....	72
4.2.4	Amorphe Bereiche.....	76
4.2.5	Mögliche Kationenaustauschmechanismen.....	81
4.2.6	Besondere Phänomene des Kationenaustauschs	99
4.3	Fazit	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	102
6	Experimente	103
6.1	Chemikalien.....	103
6.2	Synthese von nicht kommerziell erhältlichen Reagenzien.....	103
6.3	Herstellung der Vorläuferverbindungen	104
6.4	Synthese von Bismut Nanokristallen.....	105
6.5	Nanodrahtsynthese mittels SLS und SSS Methoden	106
6.5.1	SLS Nanodrahtsynthese.....	106
6.5.2	SSS-Synthese von CdTe-Nanodrähten mit primär-WZ Struktur.....	107
6.5.3	Cluster-SLS Nanodrahtsynthese	107
6.5.4	Synthese von Block-Nanodrähten.....	107
6.6	Kationenaustausch an CdTe-Nanodrähten	108
6.6.1	Herstellung einer 0.02 M Silber-Vorläuferverbindung.....	108
6.6.2	Herstellung der 0.002 M CdTe-Nanodrahtlösung	108
6.6.3	Kationenaustauschreaktion.....	108
6.7	Instrumente zur Charakterisierung und Strukturaufklärung.....	109
6.7.1	Absorptionsspektroskopie.....	109
6.7.2	Fluoreszenzspektroskopie	109
6.7.3	Transmissionselektronenmikroskopie.....	109
6.7.4	Röntgen-Diffraktometrie	109
7	Literatur.....	110
	Sicherheit.....	120
	Danksagung	122
	Erklärung der Selbstständigkeit.....	123

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Illustration eines Nanokristalls (a), Nanodrahtes (b) und Nanoplättchens (c). Die Größen der Darstellungen stehen in keinem Kontext zueinander.....	2
Abbildung 2: (a) Absorptionsspektrum von CdTe-Nanodrähten mit Durchmessern von 5.3 bis 10.2 nm und nichtlinearer Fit der Absorptionskanten zur Veranschaulichung der Energiewerte (b).	4
Abbildung 3: Schematische Darstellung von Nanodraht-Heterostrukturen und möglichen Bandstrukturaufspaltungen am Material-Interface.....	5
Abbildung 4: Schematische Darstellung der WZ- (a) und ZB- (b) Kristallstruktur. Die WZ-Struktur weist eine Stapelfolge von ABAB... und die ZB-Struktur von ABCABC... auf.....	6
Abbildung 5: HRTEM Bilder der Wurtzit- (Rot) und Zinkblende- (Grün) Kristallstruktur von CdTe-Nanodrähten.....	7
Abbildung 6: HRTEM Bildausschnitte von CdTe-Nanodrähten mit verschiedenen Kristallstrukturzusammensetzungsanteilen.....	8
Abbildung 7: Histogramme zur WZ-ZB-Kristallstrukturverteilung in <i>small-diameter</i> Nanodrähten mit primär-WZ Struktur.....	8
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Wachstumsmechanismus von Halbleiter-Nanodrähten mittels des SLS-Verfahrens.	10
Abbildung 9: Phasendiagramm des temperaturabhängigen Mischverhaltens von Bismut und CdSe im Bulk.	12
Abbildung 10: Darstellung eines computersimulierten (CdSe) ₃₄ -Nanoclusters(a) und der UV-VIS-Spektren von (CdSe) ₃₄ (b) und (CdTe) ₁₃ -Nanoclustern (c).....	14
Abbildung 11: Skizze einer <i>hot-injection</i> Apparatur für die Nanodrahtsynthese (a) und des sequenzweisen Block-Nanodrahtwachstums (b).	17
Abbildung 12: Vereinfachte Darstellung einer Kationenaustauschreaktion an der Oberfläche eines Halbleiternanomaterials.	19
Abbildung 13: Graphische Darstellung verschiedener, im Kationenaustausch verwendeter, Ionen und ihren proportionalen Ionenradien in periodischer Anordnung.	20
Abbildung 14 : Silberaustausch an CdSe NP in vier Phasen.....	23
Abbildung 15: Mikroskopisches Model von Silberdoping und Silber-Kationenaustausch an CdSe NP.....	23
Abbildung 16: TEM Aufnahme von zwei Tri-Block-Nanodrähten in der Zusammensetzung Bi-CdSe-CdTe-CdSe.	27
Abbildung 17: AFM Bild eines Tri-Block-Nanodrahtes bestehend aus Bi-CdSe-CdTe-CdSe (a) mit gemessenes Höhenprofil (b)..	28
Abbildung 18: UV-VIS Absorptionsspektren von CdTe-CdSe-Nanodrähten.	29
Abbildung 19: TEM Bild eines CdTe-CdSe-CdTe-Tri-Block-Nanodrahtes (a), ein EFTEM Bild des gleichen Drahtes (b) und die zugehörige EFTEM Tellur-Bild (c)..	32

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 20: (a) STEM Aufnahme eines CdSe-CdTe-CdSe-Tri-Block-Nanodrahtes, (b,d) STEM Aufnahmen der EDX- <i>line scan</i> Regionen und (c,e) Abbildungen der <i>scan</i> -Profile dieser Regionen.	33
Abbildung 21: (a,b) STEM Bilder der Interface-Regionen eines CdSe-CdTe-CdSe-Tri-Block-Nanodrahtes. Die eingefärbten Bilder stellen EDX- <i>maps</i> der gleichen Interface-Regionen dar. Die farbliche Kodierung ist wie folgt: (c,d) Grün repräsentiert Cadmium, (e,f,) Rot repräsentiert Selen und (g,h) Blau repräsentiert Tellur.	35
Abbildung 22: HRTEM Vergrößerungsreihe einer CdSe-CdTe-Interface-Region. (a) Übersichtsbild vieler CdSe-CdTe- Block-Nanodrähte. Der rote Kasten markiert den nächsten Bildausschnitt. (b) Vergrößerte Darstellung der vermuteten Interface-Region eines Nanodrahtes.	37
Abbildung 23: HRTEM Bilder der Interface-Regionen von CdSe-CdTe-Block-Nanodrähten, hergestellt aus unterschiedlichen VVB und in beiden Sequenzfolgen.	38
Abbildung 24: HRTEM Bilder der Interface-Regionen von CdSe-CdTe-Block-Nanodrähten, hergestellt aus unterschiedlichen VVB und in beiden Sequenzfolgen.	40
Abbildung 25: TEM Bilder von Tri-block-Nanodrähten, hergestellt aus Cluster-Vorläuferverbindung in der Kombination Bi-CdSe-CdTe-CdSe (a) und aus molekularer Selen und (CdTe)-Cluster-Vorläuferverbindung in der Kombination Bi-CdSe-CdTe-CdSe (b).	42
Abbildung 26: TEM (a), HRTEM (b), EFTEM Se-map (d) – Bilder von CdSe-CdTe-Block-Nanodrähten hergestellt aus molekularem Tellur- und CdSe-Cluster-Vorläuferverbindung.	45
Abbildung 27: TEM Bilder von CdSe-Nanodrähten, hergestellt aus Cluster- (a) und molekularer-Vorläuferverbindung (b).	46
Abbildung 28: TEM Aufnahme eines CdS-Nanodrahtes hergestellt mittels tropfenweiser Zugabe von molekularer Vorläuferverbindung.	47
Abbildung 29: Bismut-Nanokristall mit angeschlossenen CdSe-Nanodraht, hergestellt aus Cluster- Vorläuferverbindung (a) und molekularen Vorläuferverbindungen (b).	49
Abbildung 30: Illustrationen des Nanodrahtwachstums aus Bismut-Nanokristall unter Verwendung von molekularem- (a) und Cluster-Vorläuferverbindungen (b).	50
Abbildung 31: TEM Bilder der drei im Kationenaustausch eingesetzten Nanodrahtklassen und zugehörige Histogramme zum Nanodraht-durchmesser.	54
Abbildung 32: (a) Aggregation der Nanodrähte mit zunehmender Silberkonzentration während des Kationenaustauschprozesses. (b) TEM Aufnahme des Überkonzentrationseffektes an Ag ₂ Te-Nanodrähten. Die Auswüchse an den Nanodrähten bestehen aus Silber.	56
Abbildung 33: HRTEM Aufnahmen unterschiedlicher Kristallstrukturen nach dem Silber-Kationenaustausch an <i>small</i> - <i>diameter</i> CdTe-Nanodrähten.	56
Abbildung 34: Foto der Kationenaustausch-Reaktionslösungen mit steigendem Silbergehalt, zugehörige UV-VIS- und NIR-Spektren und Auftragung der elementaren Nanodrahtzusammensetzung über die Zugabeintervalle ermittelt via EDX.	58

Abbildung 35: (a) Auftragung des per EDX gemessenen Silbergehalts in den Nanodrähten (x-Achse) gegen die zugegebene prozentuale Silbermenge in Bezug auf die eingesetzte Cadmiummenge (y-Achse). (b) Differenz aus der eingesetzten zur detektierten Silbermenge in der Kationenaustauschreaktion aufgetragen gegen die Zugabe-Nummer.....	61
Abbildung 36: (a) Röntgenbeugungsdiffraktogramme des Silber-Kationenaustauschprozesses von CdTe- zu Ag ₂ Te-Nanodrähten (SD polytypisch) und TEM Aufnahmen der zugehörigen Nanodrähte (b-e).....	64
Abbildung 37: (a) Röntgenbeugungsdiffraktogramme des Silber-Kationenaustauschprozesses von CdTe- zu Ag ₂ Te-Nanodrähten (SD polytypisch) und TEM Aufnahmen der zugehörigen Nanodrähte (b-e).....	65
Abbildung 38: (a) Röntgenbeugungsdiffraktogramme des Silber-Kationenaustauschprozesses von CdTe- zu Ag ₂ Te-Nanodrähten (SD primär-WZ) und TEM Aufnahmen der zugehörigen Nanodrähte (b-e).....	66
Abbildung 39: Referenzdaten zu den Röntgenbeugungsdiffraktogrammen von CdTe in seiner WZ- (Schwarz, JCPDS Ref.: 19-0193) und ZB-Kristallstruktur (Rot, JCPDS Ref.: 15-0770).	69
Abbildung 40: Simulierte Röntgenbeugungsdiffraktogramme von CdTe-Nanodrähten.	69
Abbildung 41: Röntgenbeugungsdiffraktogramm von <i>small-diameter</i> Nanodrähten mit (a) gleicher Kristallstrukturzusammensetzung aber aus unterschiedlichen Synthesen und (b) von Nanodrähten mit polytypischer- und primär-WZ-Struktur.	70
Abbildung 42: HRTEM Aufnahmen von CdTe-Nanodrähten vor (a, c, e) und nach (b, d, f) dem Kationenaustausch bei niedrigen Silberkonzentrationen.	72
Abbildung 43: HRTEM Bilder von CdTe-Ag ₂ Te-Nanodrähten zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Stadien) des Kationenaustausches.....	74
Abbildung 44: (a) TEM Aufnahme von <i>small-diameter</i> CdTe-Nanodrähten mit primär-WZ Struktur im Stadium 1 des Kationenaustausches.....	77
Abbildung 45: (a) STEM-EDX <i>line scan</i> eines <i>large-diameter</i> Nanodrahtes.....	78
Abbildung 46: EDX <i>elemental mapping</i> von CdTe-Nanodrähten mit primär-WZ Struktur im Stadium 1 des Kationenaustausches.....	79
Abbildung 47: Illustration der Nanodrahttransformation für: (links) <i>large-diameter</i> Nanodrähte, (Mitte) <i>small-diameter</i> Nanodrähte mit primär WZ-Struktur und (rechts) <i>small-diameter</i> Nanodrähte mit polytypischer Struktur. Der Silberanteil steigt von oben nach unten an.	81
Abbildung 48: TEM Bild von <i>large-diameter</i> CdTe-Ag ₂ Te-Nanodrähten in verschiedenen Stadien des Kationenaustausches.....	82
Abbildung 49: TEM Bilder von <i>large-diameter</i> Ag ₂ Te-Nanodrähten nach vollendetem Kationenaustausch.	83
Abbildung 50: <i>large-diameter</i> Nanodrähte (ca. 25 nm im Durchmesser, gleiche Probe) während des Kationenaustauschprozesses zwischen Stadium 2 und 3.	84
Abbildung 51: (a,b) HRTEM Aufnahmen von <i>large-diameter</i> Ag ₂ Te-CdTe-Nanodrähten im Stadium 3 des Kationenaustausches. (c) HRTEM Aufnahmen eines <i>large-diameter</i> CdTe-Nanodrahtes mit polytypischer Kristallstruktur.	85

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 52: HRTEM Aufnahmen von <i>small-diameter</i> CdTe-Nanodraht mit primär-WZ Struktur vor (a) und nach (b) dem Kationenaustausch.	86
Abbildung 53: Statistik der WZ- und ZB-Segmentlänge in CdTe-Nanodrähten mit primär-WZ Kristallstruktur (a) und Statistik zur Länge der amorphen Regionen in CdTe-Ag ₂ Te-Nanodrähten im Stadium 1 des Kationenaustausches (b).	87
Abbildung 54: <i>small-diameter</i> CdTe-Ag ₂ Te-Nanodrähte mit primär-WZ Struktur im Stadium 1 des Kationenaustausches.	88
Abbildung 55: Verschiedenen Darstellungsformen der CdTe ZB- (oberer Reihe) und WZ- (untere Reihe) Kristallstrukturen.	89
Abbildung 56: (a,b) Schematische Darstellung des Kationenaustausches an <i>small-diameter</i> Nanodrähten mit primär-WZ Struktur.	91
Abbildung 57: <i>small-diameter</i> CdTe-Ag ₂ Te-Nanodrähte mit primär-WZ Struktur im Stadium 2 und 3 des Kationenaustausches.	93
Abbildung 58: (a) Schematische Abbildung der Ag ⁺ -Ionenbewegung in einem Nanodraht nach Eintritt der repulsiven Wechselwirkungen. (b) HRTEM Bild eines <i>small-diameter</i> CdTe-Ag ₂ Te-Nanodrahtes mit primär-WZ Struktur im Stadium 3 des Kationenaustausches.	94
Abbildung 59: HRTEM Bild eines <i>small-diameter</i> polytypischen CdTe-Ag ₂ Te Nanodrahtes.	97
Abbildung 60: HRTEM (a) und zugehöriges EFTEM Bild (b) eines <i>small-diameter</i> Nanodrahtes mit polytypischer Kristallstruktur im Stadium 2 des Silber-Kationenaustausches.	98
Abbildung 61: HRTEM Aufnahme von <i>small-diameter</i> Nanodrähten mit polytypischer Kristallstruktur in einem Zwischenstadium des Kationenaustausches.	99
Abbildung 62: HRTEM Bilder von <i>small-diameter</i> Nanodrähten mit primär WZ-Struktur in einem Zwischenstadium des Kationenaustauschs.	100

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Untersuchte Sequenzfolgen der Block-Nanodrahtsynthese	30
Tabelle 2: Silbereinsatz und detektierter Silbergehalt (EDX) in Nanodrähten über den Verlauf des Kationenaustauschprozesses	60
Tabelle 3: Anzahl der ausgewerteten (HR)TEM Bilder zu den in Abschnitt 4.2.3 gezeigten und beschriebenen Phänomenen	76
Tabelle 4: Syntheseparameter für die Bismut-Nanokristallherstellung	106
Tabelle 5: Sicherheitshinweise der verwendeten Substanzen.	120

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
ALD	Atomlagenabscheidung
Bi	Bismut
CdS	Cadmiumsulfid
CdSe	Cadmiumselenid
CdTe	Cadmiumtellurid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
demin.	Demineralisiert
DFT	Diskrete Fourier-Transformation
DIPB	Di- <i>iso</i> -propylbenzol
DOP	Diocetylphosphin
DOPA	Diocetylphosphinsäure
DOPO	Diocetylphosphinoxid
EDX	Energiedispersive-Röntgenspektroskopie
EFM	Elektrostatische Rasterkraftmikroskopie
EFTEM	Energiegefilterten- Transmissionselektronenmikroskopie
eV	Elektronenvolt
HDA	Hexadecylamin
HL	Halbleiter
HRTEM	Hochauflösende-Transmissionselektronenmikroskopie
HSAB	Konzept der harte und weichen Säuren und Basen
KA	Kationenaustausch
keV	Kiloelektronenvolt
LB	Leitungsband
LED	Lichtemittierende-Diode
LD	Large-diameter
NBE	Nukleations-Energie-Barrieren
ND	Nanodraht
NK	Nanokristall
NMTO	N th -order muffin-tin orbital technique
NP	Nanopartikel
OCA	Octansäure
ODPA	Octadecylphosphinsäure
OE	Diocylether
PL	Photolumineszenz
PLA	Laserstrahlverdampfen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QP	Quantenpunkt
rpm	Umdrehungen pro Minute
SD	<i>Small-diameter</i>
SLS	<i>Solution-Liquid-Solid</i>
SSS	<i>Solid-Solid-Solid</i>
STEM	Dunkelfeld-Rastertransmissionselektronenstrahlmikroskopie
TBP	Tributylphosphin

TDPA	Tetradecylphosphinsäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV-VIS-NIR	Ultraviolett-Sichtbar-Nahinfrarot
VB	Valenzband
VBH	Verbindungshalbleiter
VVB	Vorläuferverbindung
VLS	<i>Vapor-Liquid-Solid</i>
VVB	Vorläuferverbindung
wt%	Gewichtsprozent
WZ	Wurtzit
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZB	Zinkblende

1 Einleitung

Die Forschung zum Thema Nanodrähte reicht bis in die 1960er Jahre zurück. Als Pioniere auf diesem Gebiet sind die Wissenschaftler Wagner und Ellis zu nennen, denen als erste die Darstellung von Silizium-Nanodrähten mittels eines metallkatalysierten Verfahrens gelang¹. Diese via *vapor-liquid-solid* (VLS) Technik hergestellten Nanodrähte wiesen einen Durchmesser von ca. 100-300 nm auf und wurden aus Gold-Katalysatorpartikeln mit einer Mischung aus Wasserstoff und Siliziumtetrachlorid bei 950 °C von einem Siliziumträger aus gewachsen. Die VLS-Technik wurde seither von vielen Arbeitsgruppen weiterentwickelt, was den Zugang zu einer großen Bandbreite an neuen Materialien erschlossen hat. Hierbei hat sich besonders die Herstellung von III-V Halbleitermaterialien etabliert. Speziell die Gruppe um Charles Lieber hat sich hier im Bereich Elektronikanwendung hervorgetan². Allerdings birgt das VLS-Herstellungsverfahren, neben seinen vielen Vorteilen, auch gravierende Nachteile. Zu nennen sind vor allem die hohen instrumentellen Kosten, die geringen synthetischen Ausbeuten und nicht zuletzt die Einschränkungen im Materialbereich. Halbleitermaterialien der II-VI Klasse, welche beispielsweise besonders gut für die Photovoltaik geeignet sind, sind über dieses Verfahren nur schwer zugänglich³. Eine Lösung dieser Probleme bietet die von Buhro *et al.* etablierte *solution-liquid-solid* (SLS)-Technik⁴. Dieses nasschemische Verfahren ermöglicht den kostengünstigen Zugang zu sowohl III-V als auch II-VI Halbleiter-Nanodrähten in guter Qualität wie quantitativ relevanten Mengen^{5,6}. Eine Erweiterung zu den herkömmlichen Halbleiter-Nanodrähten stellen die Block-Nanodrähte dar, welche mindestens zwei unterschiedliche Halbleitermaterialien in einem Draht vereinen. Über die Wahl der axial miteinander verknüpften Materialien kann gezielt ein p-n-Übergang am Interface erzeugt werden^{7,8}. Dies macht die Nanodrähte sehr interessant für mögliche Anwendungen in Feldeffekttransistoren, LEDs oder Solarzellen und Batterien der nächsten Generation^{7,9-14}. Neben der SLS-Technik stellt der Kationenaustausch ein weiteres vielseitiges und präzises Werkzeug zum Erhalt materialmodifizierte Nanodrähte dar¹⁵. Ein besonderes Merkmal ist hier, dass bereits bestehende Strukturen unter Wahrung ihrer Morphologie nachträglich in ihren Eigenschaften beeinflusst werden können. Durch teilweisen oder vollständigen Kationenaustausch kann so z.B. die Leitfähigkeit in Halbleitern verändert werden¹⁶, was in Sensoren mit Nanodrähten als Komponente von Interesse ist¹⁷. Diese Forschungsarbeit befasst sich zum einen mit der SLS-Synthese von II-VI-Block-Nanodrähte und untersucht den Einfluss verschiedener Vorläuferverbindung auf die Bildung der Interface-Region (Kapitel 3: Block-Nanodrähte) und zum anderen mit der Erzeugung von Heterostrukturen über den Kationenaustausch (Kapitel 4: Kationenaustausch an Nanomaterialien). Im letzteren Fall wurde im Speziellen der Transformationsmechanismus von Cadmiumtellurid-(CdTe)-Nanodrähten zu Silbertellurid-(Ag₂Te)-Nanodrähten erforscht, der als Zwischenstadium axial-heterostrukturierte CdTe-Ag₂Te-Nanodrähte hervorbringt.

2 Theorie und Hintergrundinformationen

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die Synthese und die elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanodrähten gegeben. Dies soll zu einem grundlegenden Verständnis des untersuchten Nanodrahtsystems beitragen. Ein kurzer Fachliteraturüberblick zu den in dieser Arbeit durchgeführten Strukturmodifikationen an den Nanodrähten wird separat in den jeweiligen Kapiteln vorgestellt.

2.1 Elektronische und optische Eigenschaften

In diesem Abschnitt wird kurz auf die Besonderheiten von Halbleiter-Nanomaterialien in Bezug auf Größe, Dimensionalität und elektronischer Bandstruktur eingegangen.

2.1.1 Größe und Dimensionalität

Allgemein muss zwischen Bulk- und Nanomaterialien unterschieden werden. Die Abgrenzung zum Größenbereich „Nano“ ist willkürlich festgelegt, wird aber meist für Materialien gebraucht, deren Dimension in wenigstens einer Raumrichtung unter 100 nm ausgedehnt ist¹⁸. Dies hat zur Folge, dass wir drei Strukturtypen unterscheiden können. In **Abbildung 1** sind von links nach rechts abgebildet: ein Nanokristall, ein Nanodraht und ein Nanoplättchen.

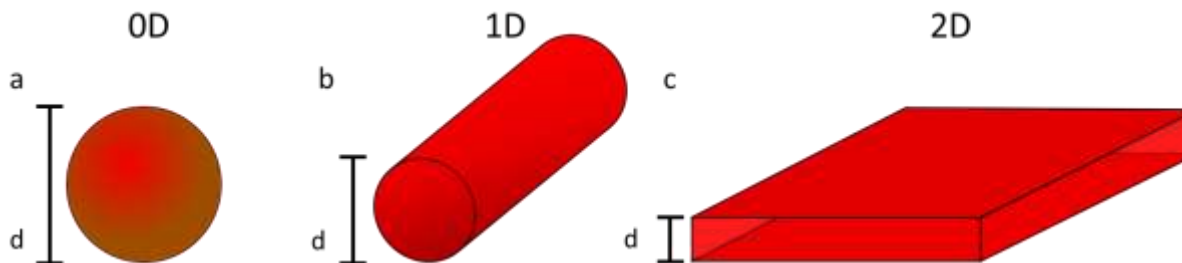


Abbildung 1: Illustration eines Nanokristalls (a), Nanodrahtes (b) und Nanoplättchens (c). Die Größen der Darstellungen stehen in keinem Kontext zueinander.

Die Größeneinschränkung in wenigstens einer Dimension ist entscheidend für die Eigenschaften dieser Materialien. In makroskopischen Materialien können sich Ladungsträger nach äußerer Anregung frei in alle Raumrichtungen bewegen, sie besitzen also alle „Freiheitsgerade“. Wird diese Freiheit nun in mindestens einer Raumrichtung beschränkt (*confinement*), kommt es zu einem Größenquantisierungseffekt. Ab wann dieser eintritt ist materialspezifisch. Die Dimensionalität der Systeme steht also für die Anzahl der Raumrichtungen (Freiheitsgrade), in denen sich die Ladungsträger frei bewegen können. Für einen sphärischen Nanokristall gilt eine Bewegungseinschränkung in alle drei Raumrichtungen, wenn der Exziton-Bohr-Radius unterschritten wird; somit ist er ein null dimensionales (0D) System. Bei Nanodrähten sind zwei Dimensionen bewegungsbeschränkt und die Ladungsträger können sich nur entlang der Drahtachse (1D) frei

bewegen. Bei den Nanoplättchen ist lediglich eine Dimension beschränkt und es stehen zwei Raumrichtungen (2D) offen.

Die Auswirkung dieser Beschränkungen lässt sich am besten am Beispiel der sphärischen Nanokristalle beschreiben¹⁹. Wird einem Nanokristall von außen Energie zugeführt, so kommt es zur Bildung eines Ladungsträgerpaares (Exziton) aus einem negativ geladenes Elektron und einem positiv geladenen Loch. Die beiden Ladungsträger sind über die Coulombwechselwirkung miteinander verbunden und bilden ein Elektron-Loch-Paar. Die Ausdehnung dieses sogenannten Exziton wird durch den Exziton-Bohr-Radius (α_B) definiert (Gleichung 1).

$$\alpha_B = \frac{4\pi\epsilon n^2 \hbar^2}{m^* q^2} \quad (1)$$

Dabei stehen \hbar für die Planckkonstante, ϵ für die Dielektrizitätskonstante, n für die Hauptquantenzahl und m^* für die reduzierte effektive Masse von Loch und Elektron.

Wenn die dimensionale Einschränkung eines Halbleitermaterials den Exziton-Bohr-Radius unterschreitet, wird die kinetische Energie von Elektron und Loch größer als die Coulombenergie. Die Folge ist, dass die Bandlücke des Systems zunimmt. Sie wird nun im Wesentlichen von der Größe des Nanokristalls bestimmt (Größenquantisierungseffekt). Desto kleiner der Nanokristall wird, desto größer wird die Bandlücke des Materials.

Um die Veränderung der Bandlückenenergie im Zusammenhang mit der Nanokristallgröße zu beschreiben, kann das Teilchen-im-Kasten-Modell herangezogen werden¹⁹. Dabei wird sowohl das Leitungsband (LB) als auch das Valenzband (VB) als Potentialkasten beschrieben, die durch die Bandlücke getrennt sind. Beide Teile des Exziton werden als eigenständige Teilchen angesehen. Ihre kinetische Energie lässt sich unter Verwendung der effektiven Masse berechnen. Unter Berücksichtigung des Bindungscharakters durch die Coulombenergie wird für den niedrigsten angeregten Zustand (Wannier-Exziton) nach Brus²⁰ folgende Formel erhalten:

$$\Delta E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} * \left(\frac{1}{m_e^2} + \frac{1}{m_h^2} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (2)$$

Dabei ist E_g Kastenabstand, R der Radius des Nanokristalls, ϵ die Dielektrizitätskonstanten, e die Elementarladung und m effektive Masse von Elektron und Loch. Der zweite Term steht für die kinetische Energie, der dritte Term für die Coulombwechselwirkung.

Durch die Abhängigkeit der Bandlücke von der Größe verändern sich die optischen Eigenschaften des Nanokristalls. Je kleiner der Nanokristall ist, desto weiter blauverschoben sind Absorption als auch Emission. Dieses Prinzip kann auf die halbleitenden Nanodrähte und Nanoplättchen übertragen werden. Allerdings überwiegen in Strukturen mit mehr Freiheitsgeraden die strahlungslosen

Rekombinationsprozesse gegenüber den Photon emittierenden (strahlenden). Abbildung 2 zeigt ein Absorptionsspektrum von CdTe-Nanodrähten mit unterschiedlichen Durchmessern. Die Absorptionskanten verschieben sich mit zunehmenden Durchmessern von 5.3 nm (1.85 eV, rot) zu 10.2 nm (1.65 eV, orange).

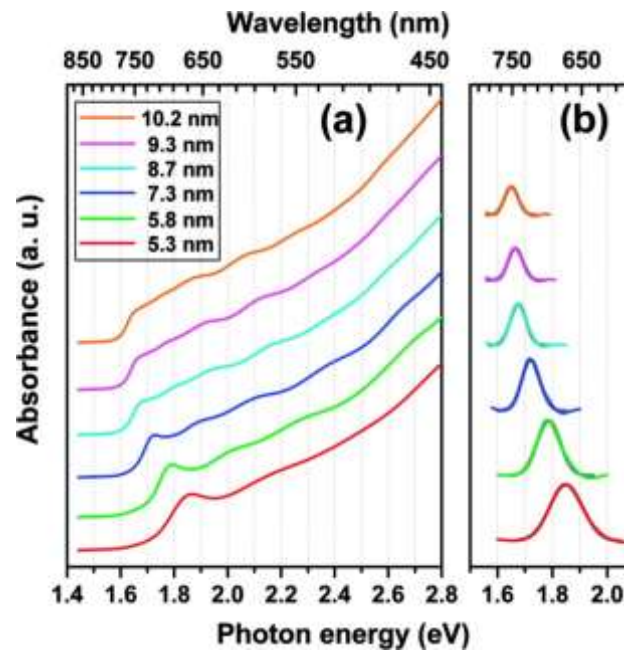


Abbildung 2: (a) Absorptionsspektrum von CdTe-Nanodrähten mit Durchmessern von 5.3 bis 10.2 nm und nichtlinearer Fit der Absorptionskanten zur Veranschaulichung der Energiewerte (b). Reprinted with permission from "Synthesis of Cadmium Telluride Quantum Wires and the Similarity of Their Effective Band Gaps to Those of Equidiameter Cadmium Telluride Quantum Dots" by Jianwei Sun, Lin-Wang Wang and William E. Buhro. Copyright (2008) American Chemical Society

2.1.2 Elektronische Eigenschaften von Halbleiter-Heterostrukturen

Halbleiter-Heterostrukturen entstehen bei der Kombination von mindestens zwei Halbleitermaterialien. Wird die Verbindungsstellen der beiden Halbleitermaterialien in Hinblick auf ihre elektronische Bandstruktur zueinander betrachtet, so können diese Verbindungshalbleiter (VBH) in zwei Kategorien unterteilt werden. Im Falle der Typ-I Struktur liegen Valenzband- und Leitungsband-Kante vom ersten Halbleitermaterial (HL-1) innerhalb der Bandlücke des zweiten Halbleitermaterials (HL-2). Nach Photoanregung werden die Ladungsträger (e^- und h^+) in HL-1 lokalisiert, da Valenzband und Leitungsband den energetisch günstigsten Anregungszustand bieten. Bei der Typ-II Struktur sind die VB- und LB-Kanten beider Halbleitermaterialien zueinander verschoben. Als Folge dieser Verschiebung tritt bei Photoanregung des Elektrons und Lochs eine Separation in beide Halbleitermaterialien auf. Dies ist möglich, da an der Verbindungsstelle die Bandlücke zwischen VB-Kante des HL-2 und der LB-Kante von HL-1 kleiner ist als die Bandlücken der jeweilig einzelnen Halbleitermaterialien. Das Exziton wird praktisch räumlich separiert. In Abbildung 3 sind der Typ-I und der Typ-II grafisch veranschaulicht.

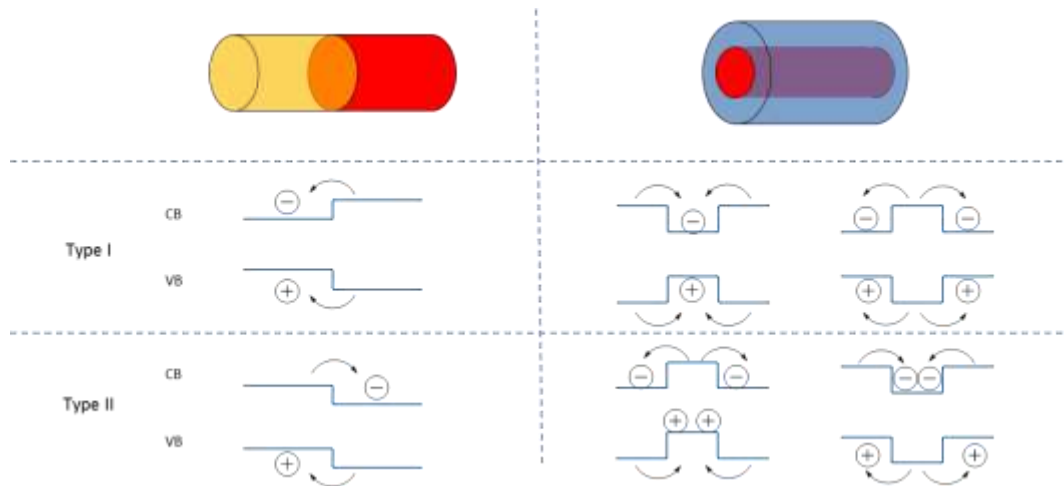


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Nanodraht-Heterostrukturen und möglichen Bandstrukturaufspaltungen am Material-Interface. Auf der linken Seite ist ein axial-Heteronanodraht und auf der rechten Seite ein Kern-Schale-Heteronanodraht abgebildet. Unterhalb der Skizzen sind die möglichen Bandstrukturkombinationen an den Verbindungsstellen aufgezeigt und nach Typ-I und Typ-II aufgeteilt. Die jeweilige Ladungsträger Verschiebung wird mittels der Ladungszeichen und Pfeile gezeigt.

Im Fall der quantisierten Block-Nanodrähte sind die einzelnen Halbleiterkomponenten entlang der Wachstumsrichtung miteinander verknüpft. An den axialen Verbindungsstellen kommt es je nach Materialzusammensetzung, und somit der relativen Anordnung der Bandstruktur zueinander, zur Lokalisierung der Ladungsträger in entweder einer Komponente (Typ-I) oder zur Aufteilung der Ladungsträger nach Ladung in die jeweiligen Komponenten. In dieser Arbeit wurde mit CdSe-CdTe-Block-Nanodrähte gearbeitet, bei denen es zu einer Ladungsträgerseparation von e^- und h^+ in die verschiedenen Blöcke nach Typ-II kommt. Dies wurde bereits anhand von EFM-Untersuchungen von Schäfer et al. nachgewiesen²¹. Die Arbeitsgruppe um Wang et al. kam unter Verwendung ihres Computer gestützten Simulationsmodells zu den gleichen Ergebnissen für CdTe-CdSe Nanorods²². Ein Beispiel für Typ-I System wurde von Ouyang et al. anhand eines CdSe-CdS Nanorod Systems vorgestellt²³.

Wie der Begriff Kern-Schale Nanodraht bereits andeutet, bestehen diese Heterostrukturen aus mindestens zwei Halbleitermaterialien die radial miteinander verknüpft sind. Die Kontaktfläche ist sehr viel größer als bei den axial-verknüpften Drähten. Dies führt zu einer Ausdehnung des Verbindungsstelleneffektes auf den ganzen ND. Das Prinzip der Bandanordnung zueinander verändert sich hierdurch aber nicht. Im Fall einer Typ-I Struktur ist das LB-Minimum des Kernmaterials energetisch niedriger (oder höher) als das der Schale, und das VB-Maximum des Kernmaterials höher (oder niedriger) als das der Schale. Dies führt zur Beschränkung beider Ladungsträger auf entweder das Kern- oder Schale-Material. Die Typ-II Struktur auf der anderen Seite führt zur Aufspaltung des Ladungsträgerpaares, d.h. alle Elektronen werden auf das Kernmaterial und alle Löcher auf die Schale beschränkt (oder umgekehrt).

Kern-Schale Systeme vom Typ-I eignen sich aufgrund der elektronischen Struktur und der gleichzeitig oberflächenpassivierenden Wirkung (Ladungsträger von Oberflächeneinflüssen ferngehalten) besonders für Anwendungen bei denen eine gesteigerte Photolumineszenz (PL) erwünscht ist. Beispiele hierfür sind ZnSe-CdSe-Kern-Schale-Nanodrähte²⁴ und CdSe-CdS-Kern-Schale-Nanodrähte, die in der Theorie sich ähnlich der PL starken CdSe-CdS-DotRods (Dot-in-Rods) verhalten sollten²⁵. Ein weiteres Kern-Schale-Nanodrahtsystem mit nachgewiesener PL-Steigerung wurde von Liu et al.²⁶ vorgestellt. Die beschriebenen CdTe-CdS-Kern-Schale-Nanodrähte (Typ-II) erfahren hier allerdings aufgrund von Oberflächenpassivierung ihre PL-Steigerung von 0.1-0.3% auf 25% Quantenausbeute.

Kern-Schale Systeme vom Typ-II eignen sich aufgrund der Ladungstrennung besonders gut für Photovoltaikanwendung. Beispiele sind CdSe-ZnTe-Kern-Schale-Nanodrähte²⁷, CdSe-CdTe-Kern-Schale-Nanodrähte²⁸ und CdS-Cu₂S-Kern-Schale-Nanodrahtsysteme²⁹.

2.2 Kristallstruktur von Halbleiter-Nanodrähten

Bei Halbleiter-Nanodrähten der Klasse II-VI handelt es sich im Allgemeinen um Metall-Chalkogenid-Verbindungen. In dieser Arbeit wurden die Cadmium basierenden Verbindungen des Selens (CdSe) und Tellurs (CdTe) untersucht. Beide Verbindungen liegen als Kristallmischstrukturen mit Anteilen aus Wurtzit (WZ) und Zinkblende (ZB) vor (Abbildung 4). Bei der WZ-Struktur handelt es sich um ein hexagonales Kristallsystem der Raumgruppe P63mc (JCPDS: 19-0193). Bei der ZB-Struktur um ein kubisches Kristallsystem der Raumgruppe F-43m (JCPDS: 15-0770). Die Wachstumsachse der Nanodrähte liegt im Falle der WZ-Struktur in [0001] und bei ZB-Struktur in [111] Richtung. Wird die Stapelfolge der WZ-Struktur aus Richtung $[2\bar{1}10]$ (senkrecht zur c-Achse) betrachtet, so ist diese als ABABAB... anzusehen. Für die ZB-Struktur ist die Sichtachse [011] und die Stapelfolge ABCABC....

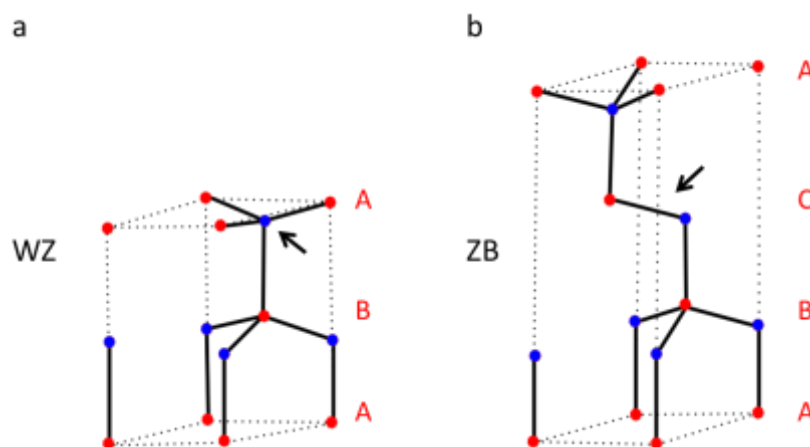


Abbildung 4: Schematische Darstellung der WZ- (a) und ZB- (b) Kristallstruktur. Die WZ-Struktur weist eine Stapelfolge von ABAB... und die ZB-Struktur von ABCABC... auf. Die Pfeile zeigen an, dass eine 60 ° Verschiebung im Torsionswinkel entlang der [0001]/[111]-Achse zwischen den beiden Strukturen vorliegt. Die A-Ebene dient dabei als Fixpunkt der Betrachtung. Werden beide Kristallstrukturen entlang ihre Wachstumsachse gekoppelt sind sie als zueinander Gestaffelt zu betrachten

Mittels hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) kann die Stapelfolge der einzelnen WZ- und ZB-Segmente sichtbar gemacht werden (Abbildung 5). Bei der zwischen den roten Bereichen eingefassten Kristallstruktur handelt es sich um die WZ-Kristallstruktur eines CdTe-Nanodrahtes. Visuell-charakteristisch für diese Struktur ist die alternierende ABAB-Anordnung der einzelnen Atome in einer Art flachen Wellenlinie (blau). Die Gitterkonstanten des hexagonalen Kristallsystems der Raumgruppe P63mc betragen in a/b -Richtung 4.58 \AA und in c -Richtung 7.50 \AA . Die Winkel α und β betragen 90° und der Winkel γ beträgt 120° (Quelle: JCPDS 19-0193).

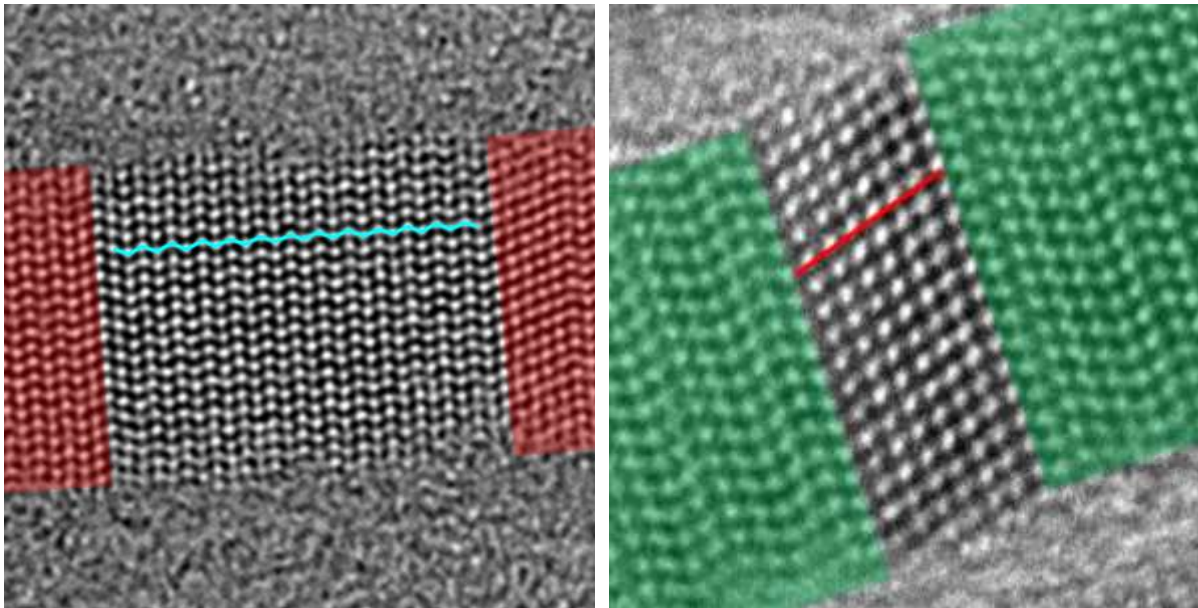


Abbildung 5: HRTEM Bilder der Wurtzit- (Rot) und Zinkblende- (Grün) Kristallstruktur von CdTe-Nanodrähten.

Die zwischen den grünen Bereich eingefasste Kristallstruktur, zeigt die ZB-Kristallstrukturmodifikation eines CdTe-Nanodrahtes. Auffällig bei dieser Struktur die alternierende ABCABC-Anordnung der einzelnen Atome, welche sich im HRTEM als geraden Linie darstellt (rot). Die ZB-Struktur in Nanodrähten wird in der Regel alle ein bis sieben Atomen von einem WZ-Segment unterbrochen und beginnt dann von neuem. Dies führt optisch zu einer unregelmäßigen Wellenstruktur (grün unterlegt). Die Gitterkonstante des kubischen Kristallsystems mit der Raumgruppe F-43m ist für alle Richtung ($a/b/c$) 6.48 \AA . Die Winkel $\alpha/\beta/\gamma$ betragen entsprechend 90° (Quelle: JCPDS 15-0770).

Sowohl in den CdSe-, als auch CdTe-Nanodrähten, liegen normalerweise in alternierenden Sequenzen und sequenzlängen von WZ- und ZB-Stapelfolgen vor. Die Strukturaufklärung kann über HRTEM und Röntgendiffraktometrie (XRD, Abschnitt: 4.2.2.3) erfolgen. Die HRTEM-Methode bietet die Möglichkeit das Verhältnis an WZ zu ZB über einfaches Auszählen der Segmente zu ermitteln (Abbildung 6). Der Nachteil dieser Methode ist die nur beschränkt zur Verfügung stehende Anzahl an Nanodrähten zum Analysieren. Die Nanodrähte müssen in genau dem oben genannten Blickwinkel auf dem TEM-Substrat ausgerichtet sein um einen Strukturunterschied wahrzunehmen. Da bei einem hexagonalen System

drei äquivalente Sichtachsen zur Verfügung stehen, ist statistisch nur ein Drittel der Drähte analysierbar. Diese müssen zudem noch im perfekten Winkel zum Elektronenstrahl liegen.

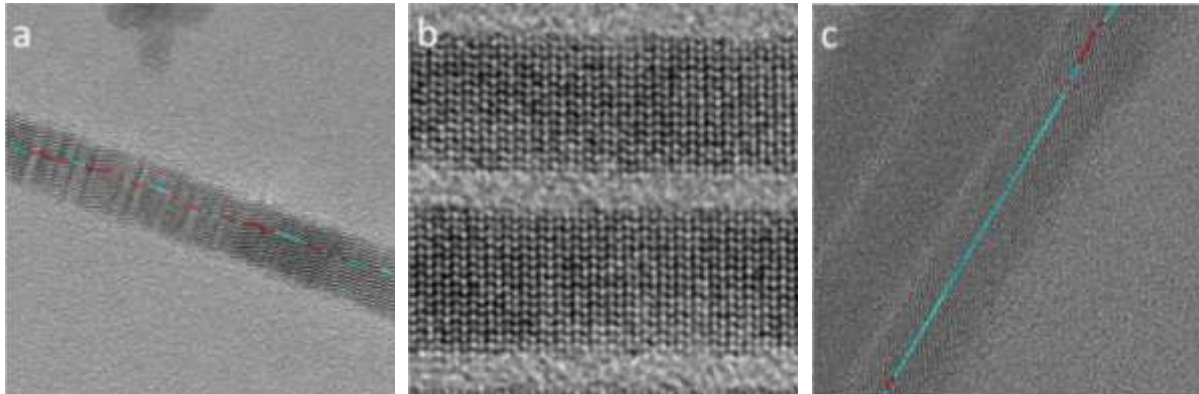


Abbildung 6: HRTEM Bildausschnitte von CdTe-Nanodrähten mit verschiedenen Kristallstrukturzusammensetzungsanteilen. (a) zeigt einen Nanodraht mit alternierender WZ/ZB-Kristallstruktur in stöchiometrischer Verteilung, (b) zwei nahezu phasenreine Nanodrähte (WZ: 99%, synthetisiert von der Gruppe Buhro³⁰) und (c) einen Nanodraht mit primär-WZ-Struktur (WZ: 81%). Alle gezeigten Nanodrähte weisen Durchmesser von 7-8 nm auf.

In Nanodrähten liegt üblicherweise eine stöchiometrische Verteilung der einzelnen WZ- und ZB-Kristallstruktursegmente mit Längen zwischen 1-3 nm vor (Abbildung 6a). Durch spezielle Syntheseverfahren konnten die Segmentlängen der WZ-Kristallstruktur in beiden Materialien bis auf 7 nm ausgedehnt werden und im Falle der CdTe-Nanodrähte die Bildung der ZB-Struktur fast vollständig unterdrückt werden. In Abbildung 6b ist ein solcher nahezu phasenreiner Nanodraht gezeigt, welcher von der Arbeitsgruppe Buhro synthetisiert wurde³⁰. Eigene Arbeiten an diesem Nanodrahttyp brachten allerdings nur Nanodrähte mit einem Strukturverhältnis von bestenfalls 6:1 WZ zu ZB hervor (Abbildung 6c). Die Segmentlängen der einzelnen Kristallphasen variiert dabei stark. In Abbildung 7 sind zwei Histogramme zur Häufigkeit der auftretenden Segmentlängen für die WZ- (a) und die ZB-Phase (b) gezeigt.

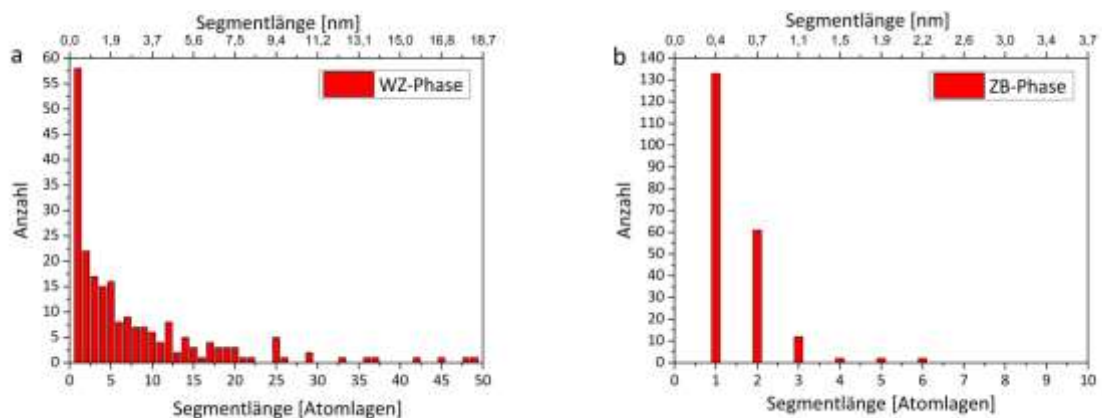


Abbildung 7: Histogramme zur WZ-ZB-Kristallstrukturverteilung in *small-diameter* Nanodrähten mit primär-WZ Struktur.

Aus den Histogrammen wird deutlich, dass sehr kurze Segmente von 1-3 Atomanlagen in beiden Fällen die Mehrheit ausmachen. Für die WZ-Phase ist allerdings mit relativer Häufigkeit eine Präsenz von längeren Segmenten mit bis zu 50 Atomanlagen zu beobachten. ZB-Segmente mit Längen größer

6 Atomlagen konnten hingegen kaum beobachtet werden. Die statistische Auswertung spiegelt die Eindrücke zur Kristallstrukturverteilung aus den Abbildung 6 (a) polytypische Nanodrähte und (b) primär-WZ Struktur Nanodrähte wieder.

2.3 Synthese von halbleitenden Nanodrähten

Die Synthesestrategien für Nanodrähte aus einem oder mehreren Materialien sind mannigfaltig. Generell kann aber zwischen zwei Herangehensweisen unterschieden werden, dem *bottom-up*- und *top-down*-Verfahren.

Bei der *top-down* Methode wird aus einem makroskopischen Festkörper durch Zerkleinern am Ende eine Nanostruktur erhalten. Gängige Verfahren zum Erhalt genau definierter Nanostrukturen stellen hierbei z.B. die Elektronenstrahlepitaxie³¹ oder die optische Lithographie³² dar. Bei der *bottom-up* Methode hingegen wird auf der molekularen Ebene begonnen und die gewünschte Nanostruktur unter Verwendung formgebender Techniken aus den einzelnen Atomen aufgebaut. Hierzu zählen z.B. solvothermale⁻³³, gasphasen⁻¹ und nasschemische-Verfahren⁴. Für einen umfassenden Überblick über alle Synthesestrategien bietet sich das von Neil Dasgupta und Peidong Yang verfasste *Review* in *Advanced Materials* aus 2014 an³⁴.

Für diese Arbeit ist allerdings einzig das nasschemische *Solution-Liquid-Solid*-(SLS)-Verfahren⁴ von Relevanz. Die Attraktivität der SLS- gegenüber z.B. der Gasphasentechnik (VLS) liegt in der Einfachheit des Verfahrens. So werden keine aufwendigen Hochvakuumapparaturen benötigt und die Reaktionstemperaturen sind mit unter 400 °C im moderaten Temperaturbereich. Des Weiteren liefert dieses Verfahren sehr hohe Ausbeuten an qualitativ hochwertigen Nanodrähten mit Durchmesser im quantisierten Bereich. Über das gewählte Ligandensystem können zudem die optischen und elektronischen Eigenschaften der Nanodrähte beeinflusst werden. Diese Methode bietet den besten Kosten-Nutzen-Zugang zu II-VI Halbleiterdrähten.

2.4 Solution-Liquid-Solid Methode

Die SLS-Methode von Trentler et al.⁴ wurde ursprünglich zur Synthese von Indiumphosphid (InP) Nanodrähten, einem III-V Halbleitermaterial, entwickelt. Als Katalysator für das Drahtwachstum dienten Indium-Nanokristall, welche aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes und der nur bedingten Fähigkeit zur Legierung mit dem Halbleitermaterial ausgewählt wurden. Ein niedriger Schmelzpunkt der Katalysator Nanokristall ist von Bedeutung, da die eingesetzten molekularen Indium- und Phosphor-Vorläuferverbindungen bei höheren Temperaturen instabil werden und zur Thermolyse neigen. Sollte der Katalysator zu diesem Zeitpunkt noch nicht seinen flüssigen Aggregatzustand

eingenommen haben, würde keine katalytische Wirkung eintreten und die Reaktion aus den Vorläuferverbindungen würde Nanokristalle hervorbringen.

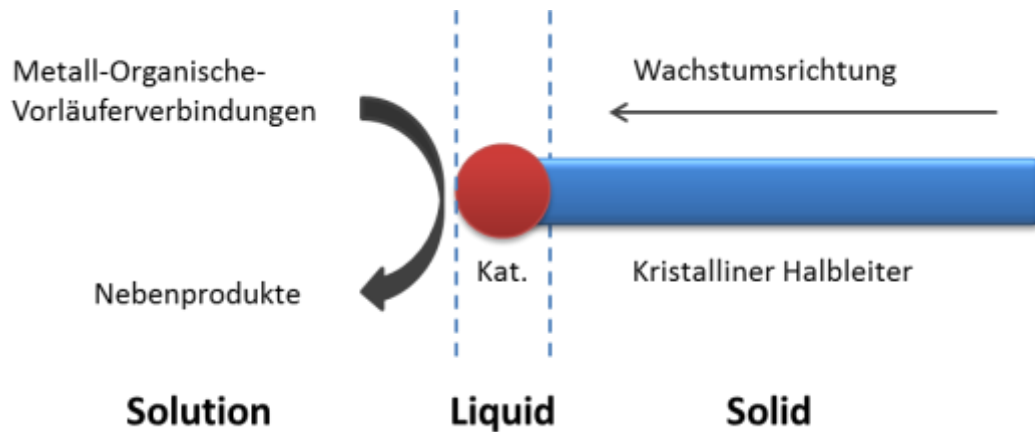


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Wachstumsmechanismus von Halbleiter-Nanodrähten mittels des SLS-Verfahrens. Die sich in Lösung befindlichen Vorläuferverbindungen (*Solution*) reagieren am Katalysatorpartikel und werden in Metall, Chalkogenide und Liganden gespalten. Metall und Chalkogenide dringen in den flüssigen Katalysatorkristall ein (*Liquid*). Nach Übersättigung im Katalysatorpartikel kommt es zur Ausbildung der kristallinen Halbleiterphase an der Oberfläche des Partikels (*Solid*). Vom Nukleationskeim aus, wächst der Nanodraht mit weiter hinzukommenden Vorläuferverbindungen in die Länge.

In Abbildung 8 ist eine schematische Darstellung des SLS-Prozesses gezeigt. Dabei trifft im ersten Stadium der Reaktion die gelöste Vorläuferverbindung (*Solution*) auf den katalytisch aktiven Nanokristall und bildet mit den metallischen Komponenten eine Legierung (*Liquid*). Die begrenzte Aufnahmefähigkeit des Katalysatormetalls führt zu einer schnell eintretenden Übersättigung der Nanokristalle, was wiederum zum Ausstoß der aufgenommenen Elemente in ihrer kristallinen Mischform an der Nanokristalloberfläche führt (*Solid*). Weiter hinzukommende Vorläuferverbindungen werden im folgenden dem Kristallkeim hinzugefügt und es entsteht ein Nanodraht. Das Lösungsmittel und die Zersetzungsprodukte der organischen Vorläuferverbindungen (meist phosphorhaltige Säuren) dienen als passivierende Liganden und schützen so die Nanodrahtoberfläche.

Seit der ersten Vorstellung des SLS-Verfahrens zur Herstellung von Halbleiternanodrähten wurde diese Methode von vielen Arbeitsgruppen übernommen und vielseitig modifiziert. Speziell in den Punkten Katalysator, Halbleiter-Material und Ligandensystem ergaben sich viele Neuerungen. Im Folgenden werden diese Punkte kurz im Allgemeinen besprochen und im Anschluss wird spezifisch auf die in dieser Arbeit untersuchten II-VI Halbleitersysteme CdTe und CdSe eingegangen.

2.4.1 Katalysator-Nanokristall

Als Katalysator für das SLS-Verfahren werden aus oben genannten Gründen generell nur niedrig schmelzende (<400 °C) Metalle oder deren Legierungen verwendet, wie beispielsweise Indium³⁵,

Gold³⁶, Gallium³⁷, Zinn³⁸, und Bismut⁵. Die Wahl des Katalysators ist stark von der Zielverbindung abhängig. Für II-VI Halbleitersysteme eignet sich Bismut als Katalysator am besten.

Die Größe der Katalysatorpartikel bestimmt im weiteren Verlauf der Nanodrahtsynthese den Durchmesser der Nanodrähte. Der Durchmesser der Nanodrähte wiederum ist entscheidend für die Eigenschaften der Nanodrähte (z.B. Quantisierung bei Durchmessern <10 nm). Für potentielle praktische Anwendungen der Nanodrähte ist somit eine definierte Größenverteilung der Bismut-Nanokristall von Vorteil.

Die Herstellung der Bismutnanokristall basiert auf einer Reduktionsreaktion von Bismutsalzen und kann je nach Reaktionsbedingungen sehr schnell, aber relativ unspezifisch³⁹, oder langsam mit genau definierter Größe^{40,41} erfolgen. In dieser Forschungsarbeit wurde zum Erhalt monodisperser Bismut-Nanokristall mit definierten Größen die Methode nach F. Wang et al.⁴¹ angewandt. Diese setzt BiCl_3 und $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ als Vorläuferverbindung ein, welche die in einem Lösungsmittelgemisch und unter Zusatz eines Polymers für mehrere Stunden unter Rückfluss miteinander reagieren. Über die genaue Einstellung des Verhältnisses der Vorläuferverbindungen zueinander, der Reaktionszeit und der Temperatur, können genau definierte Bismut-Nanokristall erhalten werden. Die genauen Reaktionsbedingungen sind im Kapitel Experimente (6.4) aufgeführt.

2.4.2 Temperatur

Anhand des Bi-CdSe-Beispielsystems soll der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Nanodrahtbildung diskutiert werden. In Abbildung 9 ist ein Phasendiagramm zum temperaturabhängigen Mischverhalten von Bismut und CdSe gezeigt.

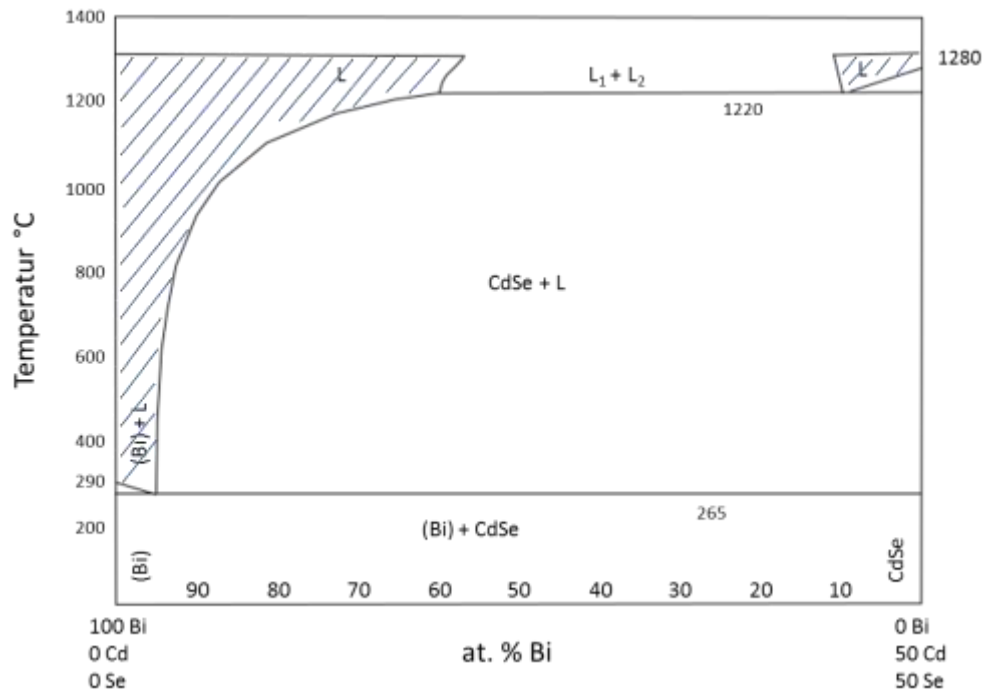


Abbildung 9: Phasendiagramm des temperaturabhängigen Mischverhaltens von Bismut und CdSe im Bulk. Abbildung: Bi-Cd-Se Vertical Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" (http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0978787).

Die Daten des Phasendiagramms wurden mittels Untersuchung an makroskopischem Material erhoben und sind daher nur eingeschränkt zutreffend, verdeutlichen aber dennoch das Konzept. Das Diagramm zeigt, dass reines Bismut eine Schmelztemperatur von 283 °C besitzt. Unterhalb dieser Temperatur kann es nicht zu einer Legierung des Bismuts mit Cadmium (Cd) und Selen (Se) kommen. Allerdings zeigt sich, dass nach Einsetzen der Vermischung der Materialien eine Schmelzpunktsenkung auftritt die bei 262 °C und einem Bismut (Bi) zu Cadmiumselenid (CdSe) Verhältnis von 95:5 Prozent ein Minimum erreicht (eutektischer Punkt). Weiter hinzukommendes Cd und Se kann nach katalytischer Aufspaltung von ihrem Liganden nicht mehr im Katalysator gelöst werden und kristallisiert auf der Nanokristalloberfläche als fester Nanodraht aus. Der Durchmesser der Nanokristall gibt dabei die Breite des Kristallkeims und somit den Durchmesser der Nanodrähte vor. Die Abhängigkeit des Nanodrahtdurchmessers vom Durchmesser des Katalysatorpartikels ist universell für alle Katalysatormaterialien gültig. In der Regel beträgt das Größenverhältnis von Nanodraht zu initial verwendeten Nanokristall 0.5-1.0⁴².

In der Praxis gibt es Unterschiede im Schmelzpunkt zwischen Bulkmaterialien und sehr kleinen Nanomaterialien. Untersuchungen von Olson et al.⁴³ zeigen, dass Bismut-Nanokristall mit einer Größe von 7-3 nm eine Schmelzpunktniedrigung von 272 °C auf 150 °C erfahren. Das Nanodrahtsynthesen in diesen Temperaturbereich möglich sind, beschreiben Z. Wang et al.⁴⁴ mit ihren Untersuchungen zur Nanodrahtsynthese unter Verwendung von *magic-size* Nanoclustern (CdSe)₃₄ als *single-source* Vorläuferverbindung. Die dort eingesetzten nicht Polymer stabilisierten Bismut-Nanokristall werden

quasi-*in-situ* (Reduktion aus Bismutsalzen mit Ligand; 1h Reaktionszeit) verwendet und haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 3 nm. Diese wurden bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C mit der Cluster-Vorläuferverbindung zur Reaktion gebracht. Durch Agglomeration der Bismut-Nanokristall in Abhängigkeit zur Reaktionszeit konnten auf diese Weise Nanodrähte mit Durchmessern von 4.9 bis 6.2 nm erhalten werden. Weitere Experimente bei gleichen Reaktionsbedingungen demonstrieren, dass das Nanodrahtwachstum unter Verwendung von bis zu 8 nm großen polymerstabilisierten Bismut-Nanokristall ebenfalls möglich ist. Hier greift vermutlich das Modell der Schmelzpunktniedrigung durch Legieren (Abbildung 9). Bei größeren Durchmessern der Bismut-Nanokristall sind allerdings entsprechend höhere Synthesetemperaturen nötig.

Ein weiterer Aspekt der Reaktionstemperatur ist ihr direkter Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Höhere Temperatur führen zur schnelleren „Aktivierung“ der Katalysatorpartikel und beeinflussen zudem die Zersetzungsgeschwindigkeit der Vorläuferverbindungen und bestimmen damit auch deren Wahl. Rein anorganische Metall-Verbindungen sind aus diesem Grund nicht für die Synthese geeignet. Daher haben sich die meisten Synthesestrategien an den weitverbreiten Nanokristallsynthesen in organischen Medien als Lösungsmittel orientiert, die u.a. von der Forschungsgruppe um Bawendi et al.⁴⁵ untersucht wurde.

2.4.3 Vorläuferverbindungen

Als Vorläuferverbindung zur Nanodrahtsynthese dienten in dieser Forschungsarbeit zum einen *single-source* VVB wie $(\text{CdSe})_{34}$ - und $(\text{CdTe})_{19}$ -Cluster und zum anderen eine Kombination aus organisch gebundenen Chalkogenid und Metall. Bei den Chalkogeniden wurden primär Trioctylphosphin-Selen (TOP-Se) und Trioctylphosphin-Tellur (TOP-Te) eingesetzt, wobei das TOP auch gegen Tributylphosphin (TBP) substituiert werden kann. Für die metall-organische VVB wurde Cadmium an Dioctylphosphinsäure (DOPA) gebunden. Als Alternativen können allerdings auch die Tetradecylphosphonsäuren (TDPA) oder Octadecylphosphonsäure (ODPA) eingesetzt werden.

Bei den Cluster VVB handelt es sich um so genannte *magic-size* Nanocluster; thermodynamisch stabile Strukturmodifikationen des Cadmiums und Selens bzw. Tellurs⁴⁵⁻⁴⁸. In Abbildung 10 (a) ist als Beispiel ein von Atsuo Kasuya et al.⁴⁶ computersimuliertes Modell der in der Synthese eingesetzten $(\text{CdSe})_{34}$ -Cluster dargestellt. Diese 1-2 nm großen Nanocluster weisen eine *core-cage* Struktur auf, wobei ein $(\text{CdSe})_6$ -Cluster (Hellbraun: Se; Grün: Cd) von einem $(\text{CdSe})_{28}$ -Cluster (Braun: Se; Weiß: Cd) umschlossen ist. Für die verwendeten *magic-size* $(\text{CdTe})_{13}$ -Cluster (<1 nm) wird ebenfalls eine *core-cage* Struktur angenommen^{46,48}.

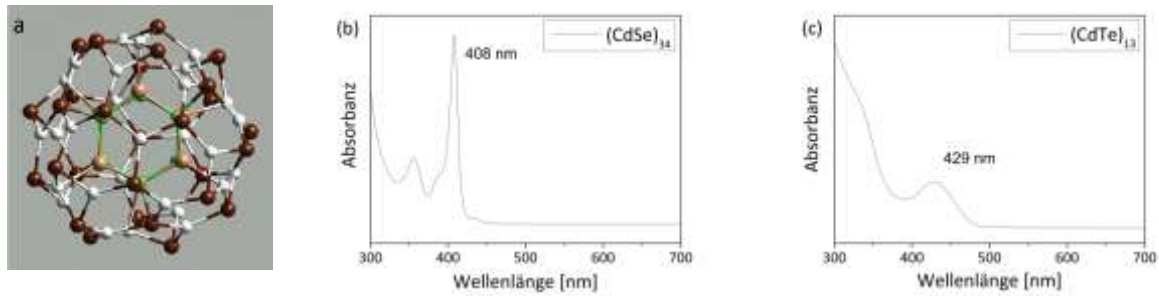


Abbildung 10: Darstellung eines computersimulierten (CdSe)₃₄-Nanoclusters (a) und der UV-VIS-Spektren von (CdSe)₃₄ (b) und (CdTe)₁₃-Nanoclustern (c). Die *core-cage* Struktur der (CdSe)₃₄-Cluster in (a) ist aus einem Kern (Atomfarben: Hellbraun/Grün) und einem Käfig (Atomfarben: Braun/Weiß) veranschaulicht. Die Absorptionsmaxima für (CdSe)₃₄ liegen bei 408 nm (b) und für (CdTe)₁₃ bei 429 nm (c). Bei Abbildung (a) handelt es sich um eine bereits publizierte Grafik 4b (figure 4b) aus der Publikation: „Ultra-stable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectrometry“ von Atsuo Kasuya et al., Nature Materials, Vol. 3, 99-102, 2004. Reprinted under the license number: 4304171178209 (DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1056>).

Die Herstellung der im Experiment verwendeten Nanocluster mit TOP-Oberflächenbedeckung erfolgte nach der Synthesvorschrift nach Kasuya⁴⁶. Die Verifikation der Synthese erfolgte über UV-VIS Spektroskopie, wobei eine scharfe Absorptionsbande bei 408 nm (CdSe)₃₄ (Abbildung 10 b) und eine Absorptionsbande bei 429 nm (CdTe)₁₃ (Abbildung 10 c) material-charakteristisch ist und für den Erfolg der Synthese steht. Die Herstellung der einzelnen VVB ist im Abschnitt 6.3 beschrieben. Auf die Unterschiede in der Reaktivität der VVB und die Auswirkungen auf die Nanodrahtsynthese wird im Kapitel 3.2: *Block-Nanodrähte* im Detail eingegangen.

2.4.4 Lösungsmittel/Ligand:

Das gängigste Lösungsmittel zur Synthese von Halbleiternanodrähten ist Trioctylphosphinoxid (TOPO), welches sich durch seinen hohen Siedepunkt (212 °C bei 40 Pa) und koordinativen Eigenschaften gegenüber Halbleitern auszeichnet. TOPO ist mit einer Reinheit von bis zu 99% kommerziell erhältlich. Eine hohe Reinheit ist wichtig, da als Nebenprodukt im TOPO viele Phosphorverbindungen enthalten sind, die die Halbleiter-Nanostruktursynthese in vielerlei Hinsicht beeinflussen. Literaturbekannte Beispiele im Fall der Nanodrahtsynthese sind Dioctylphosphinoxid (DOPO) und Dioctylphosphin (DOP), welche beide das Wachstum von Nanokristallen stark fördern (Konkurrenzreaktion). Weitere Beispiele sind bestimmte Alkyl-Phosphorsäuren wie Dioctylphosphinsäure (DOPA), Tetradecylphosphonsäure (TDPA) und Octadecylphosphonsäure (ODPA), welche Nanodrahtwachstum fördern^{49,50}. Um eine genaue Steuerung der Synthesebedingungen zu erreichen, sollte das gekaufte TOPO vor Verwendung von Verunreinigungen durch Umkristallisieren in Acetonitril befreit werden.

Zur Steuerung der Reaktionsführung haben sich zwei Reagenzien als besonders potent erwiesen. Zum einen dient das bereits erwähnte DOPA als idealer Ligand/Komplexant für Kationen⁴¹ und zum anderen stellt Trioctylphosphin ein wirkungsvolles Lösungsmittel für Chalkogenide (S, Se, Te) dar. Über die Jahre wurde eine ganze Reihe ähnlicher Verbindungen zum Komplexieren der Metalle mit minderem Erfolg

getestet. Dabei handelte es sich in den meisten Fällen um Carboxylate und Phosphate, die mit Cadmiumoxid (CdO) umgesetzt wurden⁵¹. Auch das hochgradig giftige und krebserzeugende Dimethylcadmium fand Anwendung⁵². Auf Chalkogenidseite ist das vor allem in der Nanokristallsynthese viel verwendete Tributylphosphine (TBP) zu nennen. Die TBP-Chalkogenidverbindungen sind aber für die Nanodrahtsynthese zu reaktiv und zudem durch ihre Pyrophorität an Luft schwierig zu handhaben.

Einen starken Einfluss auf die Nanodrahtsynthese hat des Weiteren das Mischungsverhältnis der Vorläuferverbindung zueinander. Hier gibt es allerdings keine klare Regel welche Komponente im Überschuss verwendet werden muss. Dieses Thema wurde von mehreren Forschungsgruppen intensiv untersucht. Als Beispiel sind hier u.a. die Arbeiten von Kuno et al. an CdSe- und CdTe-Nanodrähten aus den Jahren 2004/06 anzuführen^{53,54}. Kuno fand heraus, dass unter Verwendung von Au/Bi-Katalysatorkristallen das Verhältnis der beiden Vorläuferverbindungen über gerade oder verzweigte Nanodrähte entscheidet. Im Ergebnis wurde ein hoher Cadmiumüberschuss für nicht verzweigte Nanodrähte angeraten. Sun et al. kamen bei ihren Untersuchungen zu CdTe-Nanodrähten zu ähnlichen Ergebnissen⁵⁰. Die Forschungsgruppe um Buhro et al. publizierte 2008, dass bei der Synthese von ZnTe- und ZnSe-Nanodrähten ein Verhältnis von 8:1 von Zn zu Te bzw. 1:6 von Zn zu Se optimal ist⁵⁵. Weiterhin haben die unterschiedlichen Liganden einen Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeit, den Grad der Oberflächenpassivierung und die Suspendierbarkeit in Lösungsmitteln (organisch, wässrig)⁵⁶. Hierdurch können u.a. die optische Eigenschaften oder das Wachstumsverhalten bei Multimaterial-Nanodrähten (Block oder Kern-Schale Struktur) beeinflusst werden²⁶.

Auch die Kristallstruktur der Nanodrähte wird über das Ligandensystem beeinflusst. So erreichte F. Wang et al.⁴¹ eine Verschiebung des stöchiometrischen Kristallstrukturverhältnisses von Wurtzit (WZ) zu Zinkblende (ZB) zu Gunsten der Wurtzit-Struktur. Normalerweise alternieren die WZ- und ZB-Segmente alle 1-3 nm in einem Nanodraht. Wang et al. erreichten WZ-Segmente mit Längen von bis zu 7 nm in dem sie ODPa als Ligand zusetzten. Eine Weiterentwicklung dieser Synthesestrategie wurde 2016 ebenfalls von F. Wang et al. veröffentlicht³⁰, in der sie unter Verwendung der Liganden DOPA und DOP nahezu phasenreine WZ Nanodrähte (CdTe) herstellten. Wichtig zu erwähnen ist allerdings, dass in diesem Zusammenhang von einem anderen Reaktionsmechanismus ausgegangen wird. Der *Solution-Solid-Solid* (SSS)-Mechanismus ähnelt dem SLS-Mechanismus sehr. Es wird aber davon ausgegangen, dass der Bismut-Katalysatorpartikel während der Reaktion nicht schmilzt. Durch die morphologische Stabilität der Bismut-Nanokristall, die reaktionsbeschleunigende Wirkung des hoch reaktiven DOP und die hohen Reaktionstemperaturen von 300 °C werden spontane Fluktuationen zwischen ZB- und WZ-Kristallphase während der Kristallnukleation vermieden.

2.5 Heterostrukturen via SLS-Technik

Heterostrukturen sind kombinierte Struktur aus mindestens zwei unterschiedlichen Materialien. Für Nanodrähte gibt es zwei Typen von Heterostrukturen: Die „Kern-Schale“- und die „Block“-Struktur. Bei der Block-Struktur sind die einzelnen Materialkomponenten in axialer Richtung miteinander verknüpft, bei der Kern-Schale-Struktur im radialen Sinne (Abbildung 3). Im Weiteren werden kurz die Syntheseprozesse zur Herstellung der jeweiligen Strukturen erläutert.

Die Vorreiter der Hetero-Nanodrahtsynthese stammen alle aus dem VLS-Bereich. Besonders zu erwähnen wären hier die Arbeiten der Forschungsgruppe um Charles Lieber. Im Jahr 2002 stellte Gudiksen et al.⁹ (Lieber) in mehrere Segmente unterteilte GaAs-GaP-Block-Nanodraht vor. Er erreichte diese Nanodrahtstruktur in dem er die Zufuhr des Vorläuferverbindungsgasstroms zwischen den einzelnen Komponenten alternierte. In 2005 wurde diese Technik von Yang et al.⁵⁷ weiterentwickelt und es wurden „*modulation-doped*“ (*n-doped*) Silizium Nanodrähte mit definierter periodischer Struktur erhalten. Die Forschungsgruppe um Wu et al.⁷ erzielte ebenfalls in 2002 eine axiale segmentierte Si-SiGe-Nanodrahtstruktur unter Verwendung der „*pulsed-laser-ablation/chemical-vapor-deposition*“ (PLA-CVD) Technik.

Das Syntheseprinzip für Block-Nanodrähte nach dem nasschemischen SLS-Verfahren ist grundsätzlich das gleiche wie für VLS-Nanodrähte. Der Unterschied liegt in einer sequenziellen Zugabe der Vorläuferverbindung unter Einhaltung individueller Wachstumsperioden. In Abbildung 11 (a) ist der bei der „*hot-injection*“-Methode zur Anwendung kommende Syntheseaufbau skizziert, und in Abbildung 11 (b) der zugehörige Wachstumsmechanismus einer klassischen Synthese.

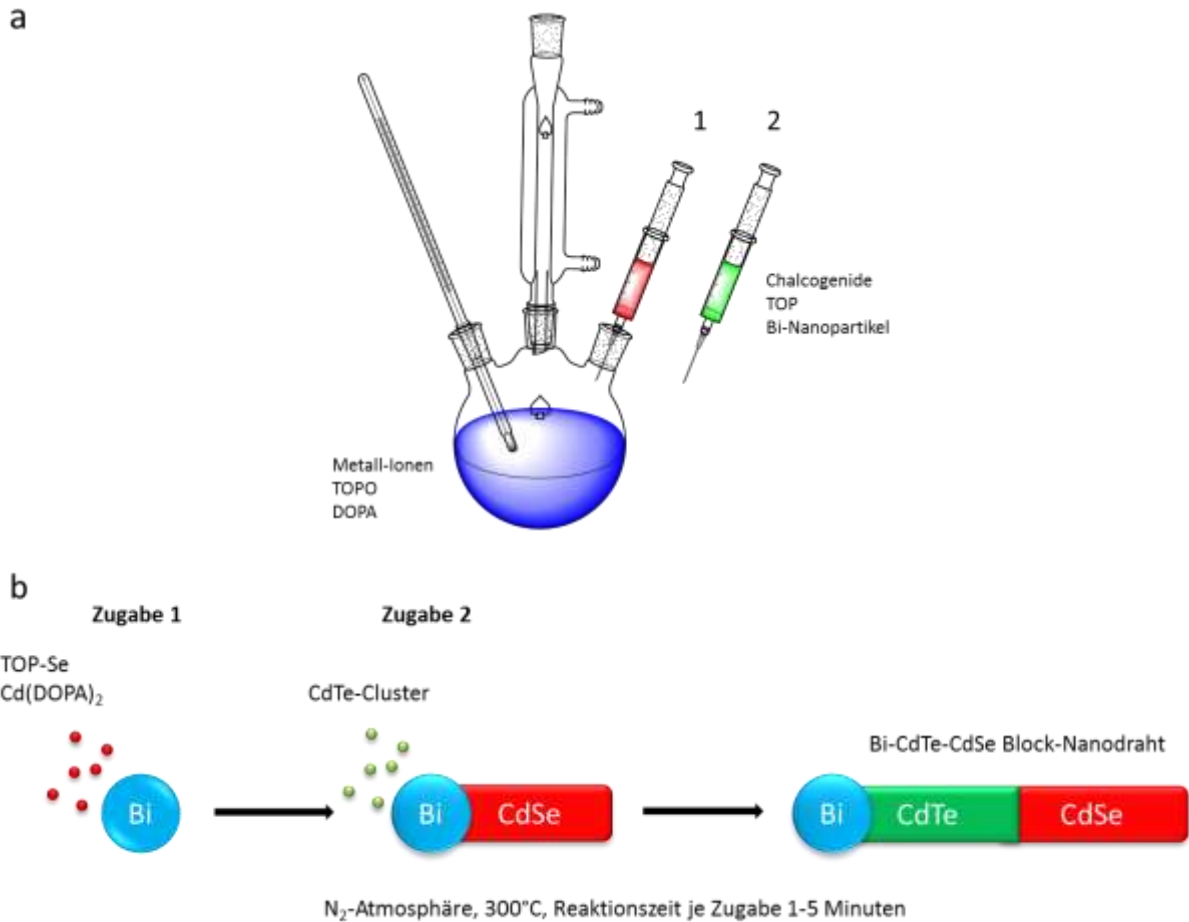


Abbildung 11: Skizze einer *hot-injection* Apparatur für die Nanodrahtsynthese (a) und des sequenziellen Block-Nanodrahtwachstums (b). Zu einer Lösung aus TOPO, DOPA und Metallionen werden Bi-Nanokristall, und ein TOP-Chalkogenid-Komplex bei hohen Temperaturen injiziert. Für Block-Nanodrähte erfolgt die Synthese in sequenzieller Zugabe der einzelnen Chalkogenid/Cluster-Vorläuferverbindungen (Spritze 1 und 2).

Im ersten Schritt werden Bismut-Nanokristall (Blau) zusammen mit den Vorläuferverbindungen TOP-Se und Cd(DOPA)₂ zur Reaktion gebracht (Zugabe 1). Nach einer Wachstumsperiode von 1-5 Minuten ist das erste Segment, bestehend aus CdSe (Rot), vollständig synthetisiert. Im Anschluss erfolgt die zweite Zugabe der Vorläuferverbindung(en). Im dargestellten Fall CdTe-Clustern, welche beide Komponenten für das Drahtwachstum enthalten (Zugabe 2). Nach einer erneuten Wachstumsperiode von 1-5 Minuten ist die CdTe-Nanodrahtkomponente (Grün) ebenfalls vollständig ausgebildet. Alle Komponenten sind axial miteinander verknüpft.

Für alle in dieser Forschungsarbeit durchgeführten Experimente, wurden polymerstabilisierte Bismut-Nanokristall nach F. Wang et al.⁴¹ verwendet und es wurde mit einem Cadmiumüberschuss gearbeitet.

Die zur Anwendung kommende SLS-Methode basiert zum Teil auf den Arbeiten von Park²³, Buhro¹² und Z. Wang et al.⁵⁸. Park et al. beschrieben im Jahr 2007 eine Synthese, bei der erst Bismut-Katalysatorpartikel auf einer Maske aufgebracht wurden und anschließend schrittweise die Selen- und die Schwefel-Vorläuferverbindung zu einer Vorlage aus Cadmium und Phosphor basierenden Liganden

gegeben wurden. Buhro et al. veröffentlichten im gleichen Jahr ein ähnliches Verfahren, bei welchem allerdings keine Maske benötigt wurde. Außerdem konnten neben ZnSe-ZnTe-Block-Nanodrähten auch radiale Kern-Schale-Nanodrähte durch Anpassung der Synthesebedingungen erhalten werden. Z. Wang et al. aus der Forschungsgruppe Mews entwickelte diese Verfahren weiter und stellte im Jahr 2011 ein CdTe-CdSe-Block-Nanodrahtsynthese unter Verwendung einer „*single-source-cluster*-Vorläuferverbindung vor⁵⁸.

Der Bereich der Kern-Schale-Nanodrahtsynthese ist nicht Teil dieser Forschungsarbeit und wird hier nicht weiter besprochen. Um Allerdings einen kurzen Überblick zu diesem Feld zu geben, seien folgende Publikationen und Techniken genannt.

Im Bereich der Gasphasentechniken sind meiner persönlichen Meinung nach maßgebliche Publikationen die Arbeiten von Lauhon et al.⁵⁹, Tian et al.⁶⁰ (VLS-CVD) und Law et al.⁶¹ (ALD). Im nasschemischen Bereich sind vor allen die Arbeiten von Goebel et al.²⁷, Li et al.⁵² und Morrison⁶² interessant. Alle drei Techniken beruhen auf SLS-Nanodrähten als Templat für das Schalenwachstum. Zusätzlich von Interesse sind die Arbeiten von Z. Wang⁵⁸, welche eine Beschichtung der SLS synthetisierten Nanodraht mittels einer SILAR Methode untersucht hat.

2.6 Heterostrukturen und Nanodrahttransformation via Kationenaustausch

Kern-Schale- oder Multiblock-Nanodrahtsysteme lassen sich neben den nasschemischen, auf SLS basierenden An/Auf-Wachstechnik, auch durch Ionentauschreaktionen erhalten. In diesem Abschnitt werden kurz die Grundlagen der in dieser Forschungsarbeit verwendeten Kationenaustauschmethode vorgestellt. Die logische Erweiterung eines partiellen Kationenaustausches unter Erhalt der Nanodrahtmorphologie stellt die vollständige Materialtransformation dar. Diese beruht auf den gleichen Grundsätzen.

2.6.1 Grundlagen des Kationenaustausches

Beim Kationenaustausch handelt es sich um eine seit Jahrzehnten bekannte Technik zur Materialmodifizierung in ionischen Kristallen⁶³. Sie beruht auf dem einfachen Prinzip, die positiv geladenen Atome (Kationen) einer beliebigen Struktur gegen eine andere Art von Kationen zu ersetzen, wobei die negativ geladenen Atome (Anionen) vom Austausch unberührt bleiben. In Nanostrukturen stellen die Anionen eine Matrix dar, worauf die Formstabilität der Nanomaterialien während des Austausches beruht. Diese Eigenschaft macht den Kationenaustausch zum idealen Kandidaten, um Arten von Nanostrukturen herzustellen, deren Synthese mittels klassischer Methoden wie der *hot-injection*-Technik nicht möglich ist. Weiter kann diese Technik zur Modifizierung von

Materialeigenschaften z.B. durch *Doping* oder die Erzeugung von Heterostrukturen und kompositionell/strukturell neuen Nanomaterialien (metastabile Phasen) verwendet werden⁶³.

Beim Kationenaustausch handelt es sich um einen Diffusionsprozess (**Abbildung 12**). Er kann sowohl als Festphasenreaktion, als auch in flüssigem Medium erfolgen. Die Reaktion kann unter bestimmten Umständen vollständig reversibel sein. Zudem zeigen Experimente, dass mehrere Austauschzyklen ohne signifikanten Qualitätsverlust der Ausgangsstruktur möglich sind⁶⁴. Voraussetzungen für einen gut funktionierenden Kationenaustausch sind, dass beide Kationenarten über eine hohe Mobilität verfügen und in den verwendeten Trägermedien (meist Lösungsmittel) löslich sind. Da es sich beim Kationenaustausch um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist darauf zu achten, dass die austretenden Kationen eine bessere Löslichkeit im Lösungsmittel aufweisen als die zuzuführenden Kationen. Dies kann über Zugabe von Additiven (z.B. Komplexbildnern) gesteuert werden⁶⁵⁻⁶⁷. Das Produkt sollte außerdem über eine größere Gitterenergie als das Edukt verfügen. Des Weiteren ist auf die Kompatibilität der Gitterkonstanten der Edukt- und Produktphase zu achten, um starke Verspannungen im Kristallgitter zu vermeiden.

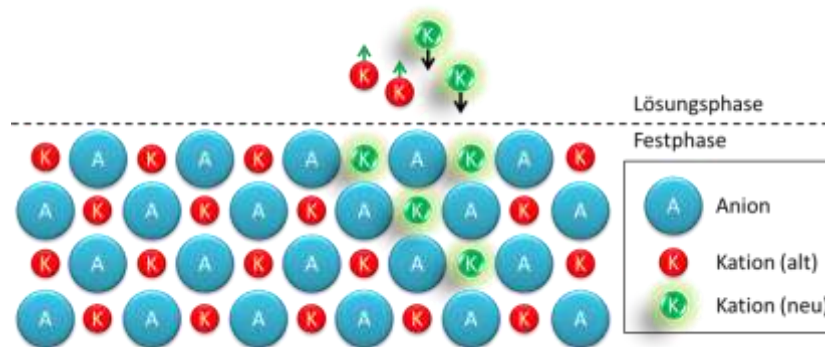


Abbildung 12: Vereinfachte Darstellung einer Kationenaustauschreaktion an der Oberfläche eines Halbleiternanomaterials. Die grünen zugeführten Kationen dringen in das Nanomaterial ein und tauschen die roten original Kationen der Festphase aus; welche in die Lösung übergehen.

Ideale Kandidaten für den Kationenaustausch sind Halbleitermaterialien und hier insbesondere die Gruppe der Metall-Chalkogenide. Ihr stark ionischer Charakter bietet optimale Voraussetzungen für Kationendiffusion in und aus dem Kristallgitter. Die Formstabilität der jeweiligen Nanostruktur während der Kationenaustauschreaktion wird durch das Anionengitter gewährleistet. Ursächlich ist das vergleichbar große Volumen der Anionen gegenüber der Kationen, welches durch die zusätzlichen Valenzelektronen bedingt ist (Abbildung 13). Dies führt zu einer geringeren Mobilität der Anionen, wodurch die Kationendiffusion erheblich begünstigt wird. Ein Anionenaustausch ist unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht möglich. Beim Kationenaustausch handelt es sich in den meisten Fällen um einen topotaxialen Vorgang. Während des Austausches an Nanostrukturen kommt es zu leichten

Veränderungen in der Größe der Nanostrukturen, was durch die Veränderung der Kristallgitterkonstanten und Änderungen in der Symmetrie der Elementarzelle bedingt ist^{64,68}.

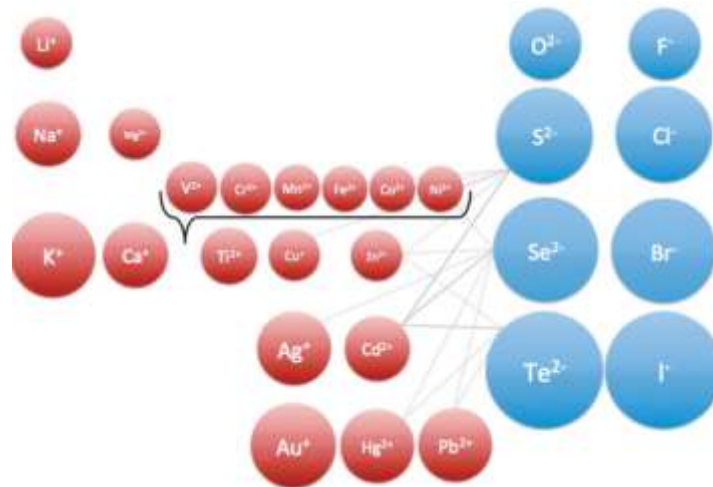


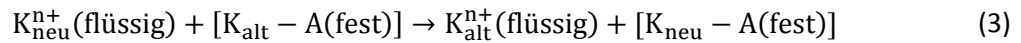
Abbildung 13: Graphische Darstellung verschiedener, im Kationenaustausch verwendeter, Ionen und ihren proportionalen Ionenradien in periodischer Anordnung. Die Verbindungslinien zeigen typische Kationenaustauschpaare. (Reprinted figure 6 from the publication: "Cation exchange on the nanoscale: an emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemical sensing" with permission from Jessy B. Rivest, Prashant K. Jain, Chemical Society Reviews, 42, 95, 2013. Copyright 2012 by the Royal Society of Chemistry under the license number 4181850044434. DOI: 10.1039/c2cs35241a).

Limitierende Faktoren des Kationenaustausches sind zum einen die Größe der Struktur und zum anderen die Artverwandtschaft von einzelnen Ionen. In makroskopischen Materialien ist der Kationenaustausch nur an der Oberfläche möglich. Dies liegt vor allem an der Diffusionsträgheit der Kationen über weitere Strecken. Der Kationenaustausch kann hier Wochen in Anspruch nehmen, wenn er nicht sogar kinetisch oder thermodynamisch unmöglich ist. Grob kann gesagt werden, dass die Reaktionszeit proportional zum Quadrat der Größe ist⁶⁴. In Nanomaterialien spielt dieser Faktor jedoch keine Rolle, da Bereiche von bis zu 100 nm in einer angemessenen Zeitspanne ausgetauscht werden können (z.B. ca. 10h für 100 nm CdS Nanodrähte⁶⁹). Besonders schnell ist der Austausch über die ersten paar Nanometer unterhalb der Oberfläche. Dieser 1-3 nm große Bereich wird als Kationenaustausch-Reaktive-Zone oder *interphasischer* Bereich bezeichnet¹⁵. Dieser Bereich „wandert“ während der Kationenaustauschreaktion durch das Nanomaterial. Das Voranschreiten verlangsamt sich allerdings wie bereits beschrieben quadratisch proportional mit der Eindringtiefe. Das größere Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Nanomaterialien begünstigt zudem den Austauschprozess, da die Aktivierungsbarriere für Ionendiffusion niedriger ist als in makroskopischen Materialien.

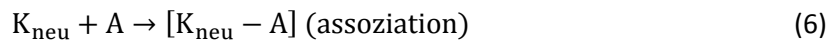
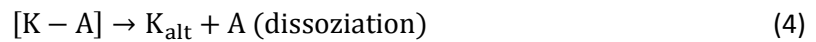
Für makroskopische Festkörper ist die Antriebskraft des Kationenaustauschprozesses vorwiegend thermodynamischer Natur. Mit abnehmender Größe der Festkörper wandelt sich der Kationenaustausch zu einem kinetischen kontrollierten Prozess. In Nanomaterialien reichen häufig

schon große Überschüsse an auszutauschenden Ionen oder die bessere Solvatisierbarkeit der austretenden Ionen um die Reaktion bei Raumtemperatur stattfinden zu lassen⁶³.

In Gleichung (3) wird der Austauschprozess vereinfacht für einen makroskopischen Festkörper anhand eines *iso*-valenten Systems versinnbildlicht^{63,70}. Dieselben Prinzipien gelten aber auch für nicht-*iso*-valente Systeme.



K_{neu} ist hier das neu hinzukommende Kation und K-A steht für das Kation und das Anion der Eduktphase. Um einen genauen Einblick in die Thermodynamik des Systems zu erhalten, wird die obere Gleichung in vier Teilgleichungen für die einzelnen Schritte aufgespalten.



Die Gleichung (4) beschreibt die Dissoziation des Edukt-Kristalls in austretendes Kation und verbleibendes Anion. Gleichung (6) gibt die Assoziation des Produktkristalls aus verbliebenen Anion und neuem Kation wieder. Beide Gleichungen dienen zur Beschreibung der Kristallenergien der Systeme, welche sich im Wesentlichen aus der Born-Landé Gitterenergie (Coulombenergie bezogen auf ionische Systeme) und der Oberflächenenergie zusammensetzen. Weitere relevante Energiebeiträge auf der thermodynamischen und kinetischen Ebene sind Verspannungs- und Fehlstellenenergien⁶⁴ zwischen der Edukt- und Produktphase des ionischen Kristalls. Gleichung (5) beschreibt die Desolvatisierungsenergie des neu hinzukommenden Kations und Gleichung (7) die Solvatisierungsenergie des austretenden Kations. Die Fähigkeit des Stammkations aus der Kristallstruktur zu dissoziieren und im Anschluss zu solvatisieren entscheidet über die Energiebalance des Kationenaustausches. Die Machbarkeit einer Reaktion ist wahrscheinlicher, wenn das Austrittskation besser im Reaktionsmedium löslich ist, als das Eintrittskation. Zusammenfassend kann die thermodynamische Antriebskraft des Kationenaustausches definiert werden als die Summe der Beiträge aus Kristallgitterenergie, Verbindungsstellenverspannungsenergie, Dissoziations- und Solvatisierungsenergie.

Kationenaustauschreaktionen sind bei Raumtemperatur selten in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Aus diesem Grund müssen auch kinetische Faktoren wie die Nukleations-Energie-Barrieren (NEB) berücksichtigt werden. Die Kinetik des Austausches wird durch Aktivierungsenergie

jeder einzelnen Unterreaktion bestimmt. Alle Unterreaktionen stehen in einer direkten Beziehung zueinander, die Produkte der einen Reaktion sind die Edukte der nächsten Reaktion.

Wie bereits erwähnt, kann der Erhalt der Templatstruktur während des gesamten Kationenaustausches, über die Ausbildung einer Reaktionszone oder eines Interphasenzustandes erklärt werden. In dieser Zone wird die morphologische Information des Templatmaterials an das Produktmaterial weitergegeben. Dies ist möglich, da hier die Auflösung des ursprünglichen Kristalls und die Rekristallisation des Produktes gleichzeitig stattfinden, was sozusagen eine Kommunikation der beiden Phasen zulässt. Unterschreitet eine Templatstruktur allerdings eine kritische Größe (Ausdehnungsgrenze der reaktiven Phase) tritt ein Spezialfall ein, in dem neben den Kationen auch die Anionen mobil sind. Dies erklärt warum anisotrope Nanostrukturen wie Nanorods mit Durchmessern unter 5 nm ihre Form verlieren und zur thermodynamisch stabileren Form der Nanokristalle konvertieren⁶⁴. Die Natur dieser Reaktionszone ist also von großer Bedeutung: Diffusionsraten von Zwischengitteratomen, Delokalisierung, und Gitterleerstellen kontrollieren die Kommunikation zwischen Templat und Produktkristall und können sich auf die finale Kristallinität und Porosität auswirken⁶³.

Um ein besseres Verständnis für den Kationenaustausch mit Silber(I)-Ionen am Cadmium-Chalkogenid-System zu bekommen, wird im Folgenden der Austauschprozess an CdSe-Nanokristallen anhand des theoretischen Modells nach Ott *et al.* erklärt⁷¹. Es handelt sich dabei um ein analoges System zu CdTe. Dieses Modell liefert im weiteren Verlauf dieser Forschungsarbeit plausible mechanistische Erklärungsansätze für die beobachteten Phänomene während des Kationenaustausches an den CdTe-Nanodrähten.

2.6.2 Theoretische Betrachtung des Silber-Kationenaustausches nach Ott *et al.*

Ott *et al.*⁷¹ beschreiben den Silber-Kationenaustausch anhand eines mit DFT berechneten Modells an einem CdSe-Nanokristallsystem in vier Phasen. Beginnend mit dem Eintritt eines Silberions in das Kristallsystem entsteht im ersten Schritt ein dotiertes System, in dem das Silberion nahe dem Nanokristallzentrum zu finden ist (Abbildung 14a). Bei Zunahme der Silberionenmenge im Kristallsystem kommt es dann zu Abstoßungseffekten der positiv geladenen Silberkationen untereinander, was diese in Richtung der Nanopunktoberfläche treibt (b). Im Falle, dass kein weiteres Silber zum System gegeben wird, bilden sich an der Oberfläche des Nanopunktes mit der Zeit Cluster von „Silberverunreinigungen“ (c). Weitere Zugabe von Silber führt schließlich zur Ausbildung von Ag_2Se an der Nanokristalloberfläche (d). Die Bewegung der Ionen Richtung Oberfläche und die Neigung zur Bildung von Clustern verursacht letztlich den Ausstoß der Cadmiumionen aus dem Kristallsystem.

In Abbildung 15 ist eine detailliertere Betrachtung des theoretischen Modells des Kationenaustausches, über einen Zwischengitterplatz nutzenden Diffusionsprozesses, graphisch dargestellt.

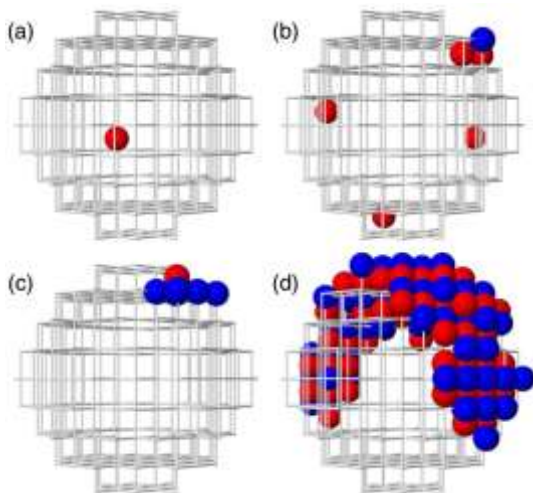


Abbildung 14 : Silberaustausch an CdSe NP in vier Phasen nach Ott *et al.*⁷¹: Die roten und blauen Sphären repräsentieren jeweils Ag_{int}^+ und Ag_{ca}^- . (a) Eintritt eines Silberionen welches sich grundsätzlich in der Mitte des NP befindet. (b) Weiteres Silber, welches sich aufgrund gegenseitiger Abstoßung an die NP-Oberfläche getrieben wird. (c) Silberverunreinigungen (hauptsächlich Ag_{ca}^-) lagern sich als Cluster an der Oberfläche an bei gleichbleibender Silberkonzentration. (d) Bei weiterer Silberzugabe entsteht Ag_2Se an der Nanopunktoberfläche

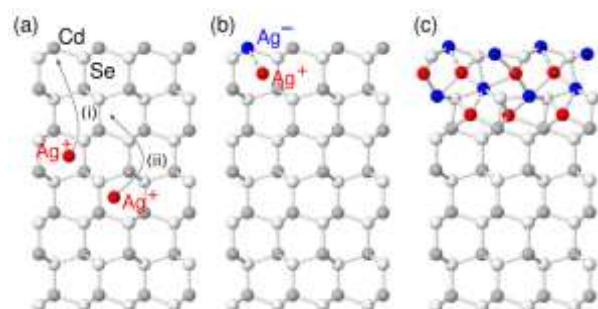


Abbildung 15: Mikroskopisches Modell von Silberdoping und Silber-Kationenaustausch an CdSe NP nach Ott *et al.*⁷¹: (a) Hochmobile Silber(I)-Ionen bewegen sich über Zwischengitterplätze in Richtung NP-Oberfläche. (b) Ein Cadmiumatom wurde aus dem Kristallgitter vertrieben und durch ein Silberionen ersetzt. Dieses komplexiert ein weiteres Silberionen mittels seiner negativen Ladung und bildet einen Ag_2Se -Nukleus. (c) Alle Zwischengitterplätze sind mit Ag^+ -Ionen gefüllt und ein Ag_2Se -Kristallsystem hat sich ausgebildet.

Reprinted figures No. 2 and 3 from the publication “Microscopic Theory of Cation Exchange in CdSe Nanocrystals” with permission from Florian D. Ott, Leo L. Spiegel, David J. Norris, and Steven C. Erwin, *Physical Review Letters*, 113, 156803ff, 2014. Copyright 2014 by the American Physical Society under the license number: 4123140394758. (DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.156803>)

Liegen sehr niedrigen Silberkonzentrationen im Nanokristall vor, sind die Silber(I)-Ionen als positiv geladene, hochmobile Ionen (Ag_{int}^+) anzusehen, die sich über Zwischengitterplätze im Nanokristall bewegen können (a). Mit sich vergrößernder Anzahl an Silberionen nehmen die repulsiven Kräfte unter den einzelnen Ionen zu und sie bewegen sich vom Zentrum in Richtung Nanokristalloberfläche. Hier

kann es zu einem *kick-out* Prozess kommen, bei dem ein Cadmium-Ion durch ein Silber-Ion im Kristallgitter ersetzt wird (Abbildung 15 a-(i)). Das Cadmium-Ion verlässt daraufhin das Kristallgitter des Nanokristalls in die umgebende Lösung (Solvatisierung). Cadmium verlässt die Kristallmatrix als zweifach positiv geladenes Ion (Cd^{2+}). Es wird angenommen, dass beim *kick-out* zwei Elektronen an das Silber(I)-Ion übertragen werden, woraus sich für das substituierende Silber ein einfach negativer Ladungszustand (Ag_{Cd}^-) ergibt. Dieses Ag_{Cd}^- hat zwei Wirkungen auf das System. Zum einen zieht es weitere Ag^+ -Ionen an (Abbildung 15a-(ii)), und zum anderen stabilisiert es die sich an der Oberfläche akkumulierenden positiven Ladungen, die sich von den Silberionen in den Zwischengitterplätzen her ergeben (b). Hierdurch wird die energetische Barriere gegenüber dem *kick-out* Prozess weiter erniedrigt und es entstehen wiederum neue Plätze für Zwischengitter-Ionen und substituierende Silberverbindungen in oberflächennahen Regionen. Die in (b) dargestellte Silber-Silber-Verbindung, bildet gleichzeitig den Nukleus für das entstehende Silberselenid (Ag_2Se) aus dem bei immer weiter steigender Silberkonzentration eine neue Ag_2Se -Phase im CdSe an der Nanopunktoberfläche entsteht (c).

3 Block-Nanodrähte

In diesem Abschnitt der Forschungsarbeit lag der Schwerpunkt zum einen in der Optimierung des Syntheseverfahrens von CdSe-CdTe-Block-Nanodrähten und zum anderen in der Untersuchung der Interface-Regionen/Verbindungsstellen der verschiedenen Halbleitermaterialien in einem Nanodraht. Die Herstellung der Block-Nanodrähte erfolgte auf Grundlage der bereits bekannten Synthesestrategien von Z. Wang⁵⁸ und F. Wang⁴¹, welche im Rahmen dieser Arbeit kombiniert und weiterentwickelt wurden. Das Ziel der Untersuchungen zu den Interface-Regionen lag in der Feststellung, ob verschiedenen Vorläuferverbindungen (Abschnitt 2.4.3) einen Einfluss auf die Ausdehnung der Verbindungsstellen haben. Durch Alternation der VVB in Art und Zugabesequenz konnten hier Änderungen erreicht und im Anschluss elektronenspektroskopisch untersucht werden. Aus den experimentellen Ergebnissen wurden Rückschlüsse auf das Wachstumsverhalten von Block-Nanodrähten gezogen. Eine detaillierte Beschreibung der Syntheseparameter ist in Abschnitt 6.5 aufgeführt.

3.1 Kenntnistand

Das Konzept der Block-Nanodrähte ist bereits weitreichend an III-V- und Gruppe IV-Halbleitern diskutiert worden, welche leicht über die VLS Technik zugänglich sind⁹. Verbindungshalbleiter der Gruppe II-VI lassen sich hingegen nur sehr schwer über dieses Verfahren herstellen. Verschiedene Arbeitsgruppen haben sich seither bemüht, die diversen Probleme in der Herstellung von axialen II-VI Verbindungshalbleitern zu lösen. Erste Lösungsansätze präsentierte Milliron et al.⁷² Anfang der 2000er Jahre mit der Synthese von heterostrukturierten Nanorods mittels eines nasschemischen Verfahrens. Erst im Jahr 2007 gelangen sowohl Ouyang et al.²³ als auch Dong et al.⁷³ die Synthese von SLS-basierenden heterostrukturierten Nanodrähten in guter Qualität und quantitativ relevanten Mengen. In beiden Fällen werden Bismut-Nanokristall als Katalysator zum eingesetzt, wobei Ouyang auf eine Templat basierte Strategie zurückgriff, was zu CdS-CdSe-Block-Nanodrähten mit Durchmessern (>30 nm) außerhalb des *confinement* Bereichs führte. Dong et al. wählte für seine Experimente ZnSe und ZnTe als Materialien und zeigte die Machbarkeit von Block-Nanodraht-strukturen mit kleinem Durchmesser. Allerdings konnten die angestrebten axialen Verbindungsstellen nur durch Zugabe der Vorläuferverbindung in einer Sequenzfolge erreicht werden, in der umgekehrten Reihenfolge entstanden Kern-Schale-Nanodrähte. Die optoelektrischen Eigenschaften der genannten Beispiele werden in den Veröffentlichungen nicht diskutiert.

Die erfolgreiche Synthese von Block- und Multiblock-Nanodrähten aus CdTe-CdSe via SLS-Verfahren wird erstmals in der Promotionsschrift von Z. Wang aus dem Jahr 2011 beschrieben⁵⁸. Z. Wang stellte mittels *magic-size* Nanoclustern und Bismut-Nanokristall-*seeds* (<3 nm) Block-Nanodrähte in beiden

Block-Nanodrähte

Sequenzfolgen mit Durchmessern <10 nm (*confinement*-Bereich) her. Optische und elektronische Untersuchungen von Schäfer et al. zeigten, dass es bereits unter Beleuchtung zu einer Ladungstrennung an der Verbindungsstelle der verschiedenen Segmente kommt (Typ-II Interface)⁷⁴.

In Jahr 2013 gelangen Laocharoensuk et al.⁷⁵ ein Durchbruch in der Synthese von Multiblock-Nanodrähten unter Verwendung eines *microfluidic* Reaktors. Dabei werden verschiedenen Vorläuferverbindungen alternierend über ein Substrat mit Bismut-Nanokristall geleitet, auf welchem es zum SLS-Wachstum der Block-Nanodrähte kommt. Auf diese Weise konnten diese mit bis zu acht Segmente aus alternierend CdSe und ZnSe hergestellt werden.

Da es sich bei allen Vorläuferverbindungen um hochreaktive Reagenzien handelt, ist die Einhaltung einer sequenziellen Zugabe mit entsprechenden Wachstumsperioden essenziell für ein Gelingen der Block-Nanodrahtsynthese. Bei zeitgleicher Zugabe der Vorläuferverbindungen kommt es zum Wachstum von teil- oder vollständig-legierten Nanodrähten, wie Yang et al. am Beispiel von $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ trinären Nanodrähten demonstrierten⁷⁶. Yang et al. berichten Nanodrähte mit vollständig homogener Komposition in Längen von mehreren Mikrometern synthetisiert zu haben. Als Vorläuferverbindung dienten TOP-S, TOP-Se und in-situ geformte Bismut-Nanokristall. Über die Veränderungen des VVB-Verhältnisses konnte die Bandlücke der Nanodrähte im Bereich von 2-2.45 eV eingestellt werden. Die Drähte erreichten im Durchschnitt Dicken von 16 nm und wiesen eine Photolumineszenz von bis zu 8.8% auf, was im Vergleich zu reinen CdS und CdSe Nanodrähten (0.1-0.3%) eine enorme Steigerung ist¹³. Weitere Beispiele für SLS basierende trinäre Nanodraht kommen aus den Arbeitsgruppen von Buhro⁷³, Dong⁷⁷ ($\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$) und Kuno⁷⁸ ($\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$).

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Mikroskopie und Spektroskopie

Um einen ersten Eindruck von Block-Nanodrähten zu bekommen, ist in Abbildung 16 exemplarisch ein über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) aufgenommenes Bild von zwei Tri-Block-Nanodrähten gezeigt. Die gezeigten Nanodrähte entsprechen der Idealvorstellung eines axialen Drei-Komponenten-Nanodrahtes. Es handelt sich um zwei sehr gerade, wohldefinierte Nanodrähte, deren unterschiedliche Materialzusammensetzung sich bereits aus den Durchmesserunterschieden entlang der einzelnen Nanodrähte erahnen lässt. Beide Nanodrähte weisen eine Länge von ca. 2 μm und einen Durchmesser von 15-25 nm auf. Bei dem breiten Teilabschnitt handelt es sich um CdTe und bei den dünnen Abschnitten um CdSe. An den Enden der Nanodrähte (rechts) lassen sich die Bismut-Katalysatorpartikel erkennen. Die Länge der Abschnitte kann idealerweise über die Menge an zugegebener Vorläuferverbindung gesteuert werden. Der Durchmesser steht in direkter Beziehung zur Katalysatorpartikelgröße.

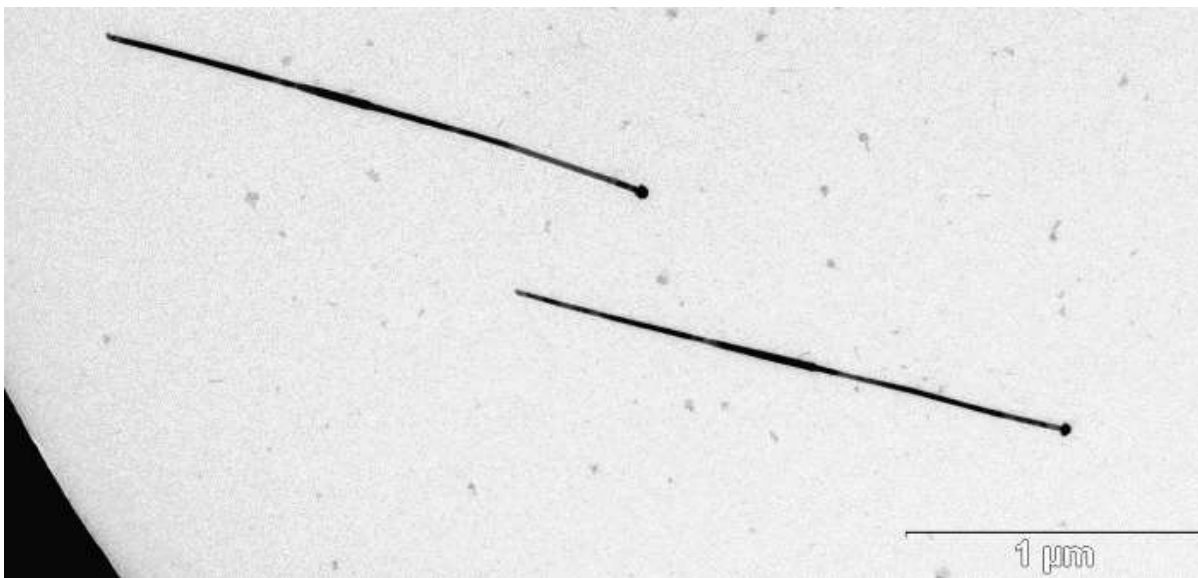


Abbildung 16: TEM Aufnahme von zwei Tri-Block-Nanodrähten in der Zusammensetzung Bi-CdSe-CdTe-CdSe. Auf der rechten Seite der Nanodrähte ist jeweils der Bismut-Katalysatorpartikel zu sehen. Bei den schmalen Segmenten handelt es sich um CdSe und bei dem breiteren Segment um CdTe.

Die Morphologie der (Tri)-Block-Nanodrähte ist allerdings nicht immer wie in Abbildung 16 gezeigt. Sie hängt auf der einen Seite von der Wachstumssequenz der einzelnen Komponenten (Abschnitt 3.2.2) und auf der anderen Seite von der Art der eingesetzten Vorläuferverbindung (Abschnitt 2.4.3) ab. In späteren Abschnitten sind daher auch TEM Aufnahmen von (Tri)-Block-Nanodrähten zu sehen, welche z.B. einen Knick in ihrem Verlauf aufweisen. Dieses Phänomen und die Durchmesserunterschiede in den Block-Nanodrähten werden separat diskutiert in Abschnitt 3.2.4.

Block-Nanodrähte

Die Strukturaufklärung und Charakterisierung der hergestellten Nanodrähte erfolgte primär über die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und damit gekoppelte Techniken wie energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) oder energiegefiltertem-TEM (EFTEM). Die Gründe hierfür liegen in der Einfachheit und hohen Genauigkeit der Methode. Insbesondere für die spätere Betrachtung der Interface-Regionen ist das hohe Auflösungsvermögen (bis zu 0.7 \AA , HRTEM) von Relevanz. Ein alternatives bildgebendes Analyseverfahren zum TEM stellt die Rasterkraftmikroskopie (AFM) dar. In Abbildung 17 ist ein AFM Bild (a) und das zugehörige Höhenprofil (b) eines Tri-Block-Nanodrahtes gezeigt.

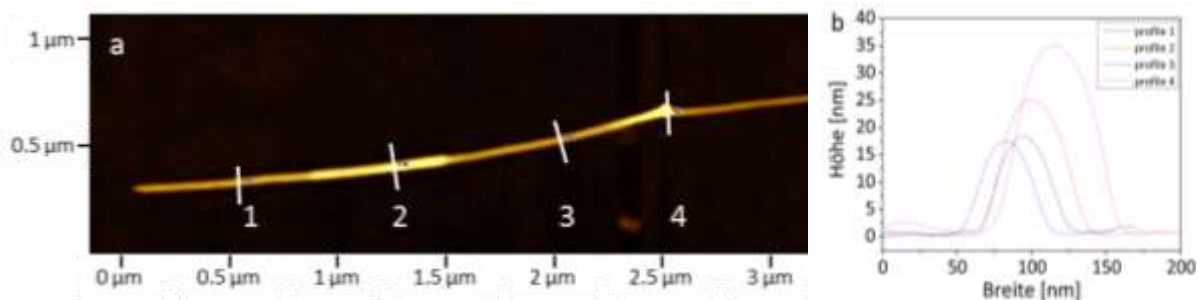


Abbildung 17: AFM Bild eines Tri-Block-Nanodrahtes bestehend aus Bi-CdSe-CdTe-CdSe (a) mit gemessenes Höhenprofil (b). Die eingezeichneten Linien kennzeichnen Stellen, an denen ein Höhenprofil gemessen wurde; Punkte 1 und 3 CdSe, Punkt 2 CdTe und Punkt 4 Bismut-Nanokristall. Rechts von Punkt 4 ist vermutlich ein weiteres CdSe-Segment zu sehen. Die Profillinienbezeichnungen entsprechen den Messpunkten in (a). Für die CdSe-Segmente wurde eine Höhe von 17 m, für CdTe von 25 nm und für Bi von 35 nm gemessen.

Obleich in der AFM Aufnahme die Unterschiede in der Struktur des Nanodrahtes ebenfalls gut zu erkennen sind, so ist diese Methode doch sehr viel langsamer, aufwendiger in der Präparation und schlechter in der Auflösung verglichen mit der TEM. Die Einschränkung in der Auflösung wird deutlich, wenn der Blick auf das Höhenprofil (b) gerichtet wird. Die gemessenen Werte für die Breiten sind mehr als dreimal so groß wie die für die Höhe. Die Bestimmung der Nanodrahtdurchmesser erfolgt deshalb einzig über die gemessene Höhe des Drahtes. Die vergrößerte laterale Ausdehnung resultiert aus der Faltung der Spitzegeometrie mit der Geometrie der untersuchten Struktur. Bei der AFM-Spitze handelt es sich um einen Konus, welcher über seinen ganzen Körper in Wechselwirkung zur Probe tritt. Das gemessene Profil ergibt sich also auch über die Seiten. Daraus resultiert, dass die AFM Spitze in lateraler Ebene die Probe viel früher „spürt“ als in horizontaler Ebene. Mathematisch gesehen wird das Produkt der Funktionen beider Geometrien (Spitze und Draht) abgebildet. Durch Anpassung des Messmodus an die zu untersuchende Struktur, die Einstellung der Messgeschwindigkeit oder die Verwendung bestimmter Spitzenarten, lässt sich dieser Effekt reduzieren. Die hier gezeigte Probe wurde im *tapping*-Modus mit einer Siliziumspitze vermessen, was für die Nanodrähte den Optimalfall darstellt. Außerdem sollte noch erwähnt werden, dass im EFM-Modus, in Kombination mit optischen oder elektrischen Verfahren, orts aufgelöste Informationen über den Ladungszustand der Nanodrähte gewonnen werden können. In den Arbeiten von L. Schäfer^{21,74} sind erste Erkenntnisse hierzu zu finden.

Eine weitere Charakterisierungsmethode zur Feststellung der Nanodrahtzusammensetzung, des Syntheserfolgs und ersten Einschätzung des Nanodrahtdurchmessers stellt die UV-VIS Spektroskopie dar. CdSe und CdTe verfügen als II-VI-Halbleiter über unterschiedliche materialspezifische Bandlücken (Bulk: CdSe 1,74 eV, CdTe 1.56 eV^{79,80}; Exziton-Bohr-Radien von 5.4 nm (CdSe) und 7.5 nm (CdTe)¹³), die über ihre Absorptionskanten im UV-VIS-Spektrum nachgewiesen werden können. In Abbildung 18 sind mehrere Absorptionsspektren von Block-Nanodrähten gezeigt, welche aus verschiedenen Vorläuferverbindungen und in unterschiedlichen Sequenzen synthetisiert wurden.

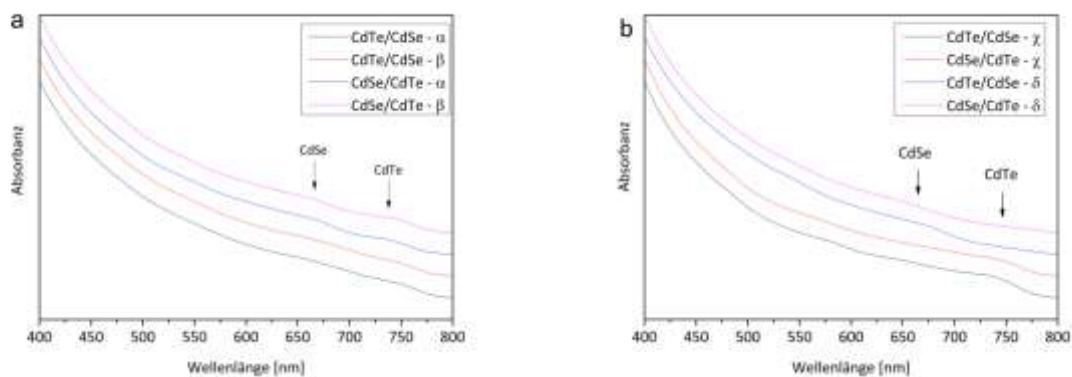


Abbildung 18: UV-VIS Absorptionsspektren von CdTe-CdSe-Nanodrähten. (a) Nanodrähte hergestellt aus molekularen Vorläuferverbindungen unter Verwendung des Additivs DOP (α -Reihe) und ohne (β -Reihe). (b) Nanodrähte synthetisiert aus Cluster und molekularer Vorläuferverbindung (X-Reihe CdSe-Cluster, δ -Reihe CdTe-Cluster). Für jede VVB-Kombination wurden jeweils zwei Synthesen unter den gleichen Bedingungen aber unterschiedlicher Zugabe-Reihenfolgen vorgenommen. Die Absorptionskanten für CdTe sind bei ca. 743 nm und CdSe bei ca. 665 nm zu beobachten.

In Abbildung 18 (a) sind die Absorptionskanten beider Nanodrahtkomponenten bei ca. 665 nm (CdSe) und 743 nm (CdTe) für alle Proben deutlich zu erkennen. Für die gezeigten Synthesereihen kamen ausschließlich molekulare Vorläuferverbindungen zum Einsatz. Für die α -Reihe waren dies TOP-Se und TOP-Te + 1 % DOP, für die β -Reihe TOP-Se und TOP-Te. In Abbildung 18 (b) sind Absorptionsspektren von Block-Nanodrähten gezeigt, welche zur einen Hälfte unter Verwendung von Cluster-Vorläuferverbindung hergestellt wurden. In der X-Reihe sind dies $(\text{CdSe})_{34}$ -Cluster und in der δ -Reihe $(\text{CdTe})_{13}$ -Cluster. Beide Synthesereihen zeigen ebenfalls die Absorptionskanten beider Komponenten, wobei allerdings die Cluster-Komponente sehr viel stärker ausgeprägt ist. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür ist ein vermehrtes Auftreten von Nanokristallen als Nebenprodukt der Synthese. Nanocluster als Vorläuferverbindung neigen dazu ein starkes Wachstum von Nanokristallen zu verursachen, welche sich nur sehr schwer abtrennen lassen.

3.2.2 Sequenzen

Block-Nanodrähte bestehen aus mindestens zwei unterschiedlichen Materialien die axial miteinander Verknüpft sind. Neben dem Parameter der Zugabesequenz, also welche Komponente als erste und welche als zweite im SLS-Prozess synthetisiert wird, kann auch die Art der VVB verändert werden. Dies erhöht zum einen die Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten und zum anderen kommt der Faktor Reaktivität der VVB zum Tragen, welcher auf die Ausdehnung der Interface-Region einen entscheidenden Einfluss hat (Abschnitt 3.2.3).

In den Experimenten dieser Arbeit wurden TOP-Se und TOP-Te mit und ohne DOP-Zusatz, CdSe- und CdTe-Nanocluster als auch TBP-Se und TBP-Te als VVB eingesetzt. Verwertbare Ergebnisse wurden allerdings nur für die Experimente mit den Nanoclustern und TOP-Verbindungen erhalten, welche im Folgenden auch als „Cluster-“ und „molekulare-“ VVB bezeichnet werden. Der DOP-Zusatz zeigte in Hinblick auf die Interface-Ausdehnung keine Wirkung und beeinflusst offenbar nur die Kristallstrukturverteilung WZ- zu ZB-Kristallstruktur in den CdTe-Nanodrähten (Abschnitt 2.2).

In Tabelle 1 sind die Kombinationsfolgen der untersuchten Block-Nanodrähte samt verwendeter VVB-Art gelistet. Die Bezeichnung richtet sich nach dem Synthesebild und wird von rechts gelesen. Beispielsweise bedeutet die Sequenzfolge: Bi-CdSe-CdTe, dass CdTe als VVB 1 angesehen werden muss, da diese zuerst mit dem Bi-Katalysator reagiert hat. CdSe ist demnach als VVB 2 zu sehen. Bei Tri-Block-Nanodrähten bildet die VVB 1 auch das dritte Segment. Die Statistik-Spalte gibt zu einen an wie viele Interface-Regionen mittels HRTEM untersucht wurden und zum anderen den Wert: EDX Probe. Dieser klärt über die Zusammensetzung der Probe nach Elementen in Atomprozent auf und dient neben den UV-VIS Spektren dem Beweis, dass die Block-Nanodrahtsynthese erfolgreich verlaufen ist. Die Identifizierung einzelner Abschnitte in einer Block-Nanodrahtsynthese wurde nur im Rahmen der genaueren Untersuchungen zu den Interface-Regionen unternommen.

Tabelle 1: Untersuchte Sequenzfolgen der Block-Nanodrahtsynthese

Klasse	Block-Nanodraht	VVB 2	VVB 1	Statistik
A	Bi-CdSe-CdTe	molekular	molekular	Untersuchte Interfaces per HRTEM: 3 EDX Probe [%]: Cd/Se/Te = 48/21/31
	Bi-CdTe-CdSe	molekular	molekular	Untersuchte Interfaces per HRTEM: 5 EDX Probe [%]: Cd/Se/Te = 48/27/25
B	Bi-CdTe-CdSe-CdTe	Cluster	molekular	Untersuchte Interfaces per HRTEM: 11 EDX Probe [%]: Cd/Se/Te = 50/25/25
C	Bi-CdSe-CdTe-CdSe	Cluster	molekular	Untersuchte Interfaces per HRTEM: 8 EDX Probe [%]: Cd/Se/Te = 49/16/35
D	Bi-CdSe-CdTe-CdSe	Cluster	Cluster	Untersuchte Interfaces per HRTEM: 12 EDX Probe [%]: Cd/Se/Te = 49/30/21

Alle Synthesen wurden sowohl in den Varianten (Di)-Block- als auch Tri-Block-Nanodraht durchgeführt. Ein Unterschied an den Verbindungsstellen konnte bei Vergleich der beiden Varianten nicht festgestellt werden. Die Bevorzugung der Tri-Block-Variante für die Auswertung (Tabelle 1: B-D) ist auf praktische Gesichtspunkte zurückzuführen. Tri-Block-Nanodrähte vereinen Materialübergänge in beiden Wachstumsfolgen in einem Nanodraht, was die Identifizierung der Interfaceregion im HRTEM deutlich vereinfacht. Zusätzlich kommt von experimenteller Seite hinzu, dass sich manche Wachstumssequenzen besser als andere herstellen lassen und sich auf diese Weise Probleme in der Synthese umgehen lassen. Im folgenden Abschnitt 3.2.3: *Interfacelängen* wird auf die einzelnen Sequenzfolgen unter dem Begriff **Klasse A-D** Bezug genommen.

3.2.3 Interfacelängen

Die Reaktivität und Konzentration der Vorläuferverbindungen (Abschnitt 2.4.3) spielt eine große Rolle in der Synthese von Nanodrähten. Sie bestimmen, ob es zum Wachstum einzelner oder mehrerer Nanodrähte aus einem Bismut-Katalysatorkristall kommt. Hat Einfluss auf die Kristallstruktur der Nanodrähte³⁰, das Produkt-zu-Nebenprodukt-Verhältnis^{49,81,82} oder ob sich Block- bzw. Kern-Schale-Systeme bilden (heterostrukturierten Nanodrähte)⁷³. In Anbetracht der bereits genannten Einflussfaktoren liegt die Vermutung nahe, dass die Wahl der Vorläuferverbindung auch Auswirkungen auf die Länge und Art der Interface-Region (scharf oder legiert) in den Block-Nanodrähten hat. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der molekularen Chalkogenid-Vorläuferverbindungen (TOP-Te, TOP-Se) mit dem der Cluster-Vorläuferverbindungen auf die Synthese von Block-Nanodrähten miteinander verglichen. Innerhalb der Chalkogenid-Vorläuferverbindungsgruppe wurde zudem das Alkyl-Phosphin variiert (TBP statt TOP), da dieses die Reaktivität ebenfalls beeinflusst^{83,84}. Untersuchungen zu den Alkyl-Phosphinen führten allerdings zu keinen relevanten Ergebnissen.

Neben der Variation der Vorläuferverbindungsart, wurde der Einfluss der Zugabe-Reihenfolge auf das Wachstum der Nanodrähte untersucht (Abschnitt 3.2.2). So ist z.B. die Molekular-Cluster-Synthese einmal in der Sequenzfolge CdTe-CdSe-CdTe und CdSe-CdTe-CdSe durchgeführt worden. Die entstandenen Nanodrähte sind im Anschluss mittels HRTEM, EFTEM, STEM und EDXS untersucht worden.

Abbildung 19 zeigt ein TEM Bild (a), EFTEM Bild (b) und eine EFTEM Tellur-Bild (c) eines CdTe-CdSe-CdTe-Nanodrahtes hergestellt aus molekularer Te-VVB und CdSe-Clustern. Bei Betrachtung der Bilder (a) und (b) fällt eine Veränderung im Nanodrahtdurchmesser von breit-zu-dünn-zu-breit (27-19-23 nm) auf. Im EFTEM-Modus (b) ist eine Veränderung des Nanodrahtkontrastes sichtbar, was auf eine Änderung der Materialzusammensetzung hindeutet. Die EFTEM Tellur-Bild (c) zeigt, dass nur die

Block-Nanodrähte

Außenbereiche des Nanodrahtes Tellur enthalten und somit aus CdTe gebildet wird, während der Mittelbereich aus einem andrem Material (CdSe) besteht.

EFTEM basiert auf dem Prinzip der Elektronenstreuung. Es wird der spezifische Energieverlust, der unelastisch gestreuten Elektronen in kernnaher Umgebung (Änderung der Geschwindigkeit und Richtung) bei Materialdurchtritt im TEM gemessen. Der entstehende Energieverlust der Elektronen ist materialcharakteristisch und kann somit einem Element zugeordnet werden.

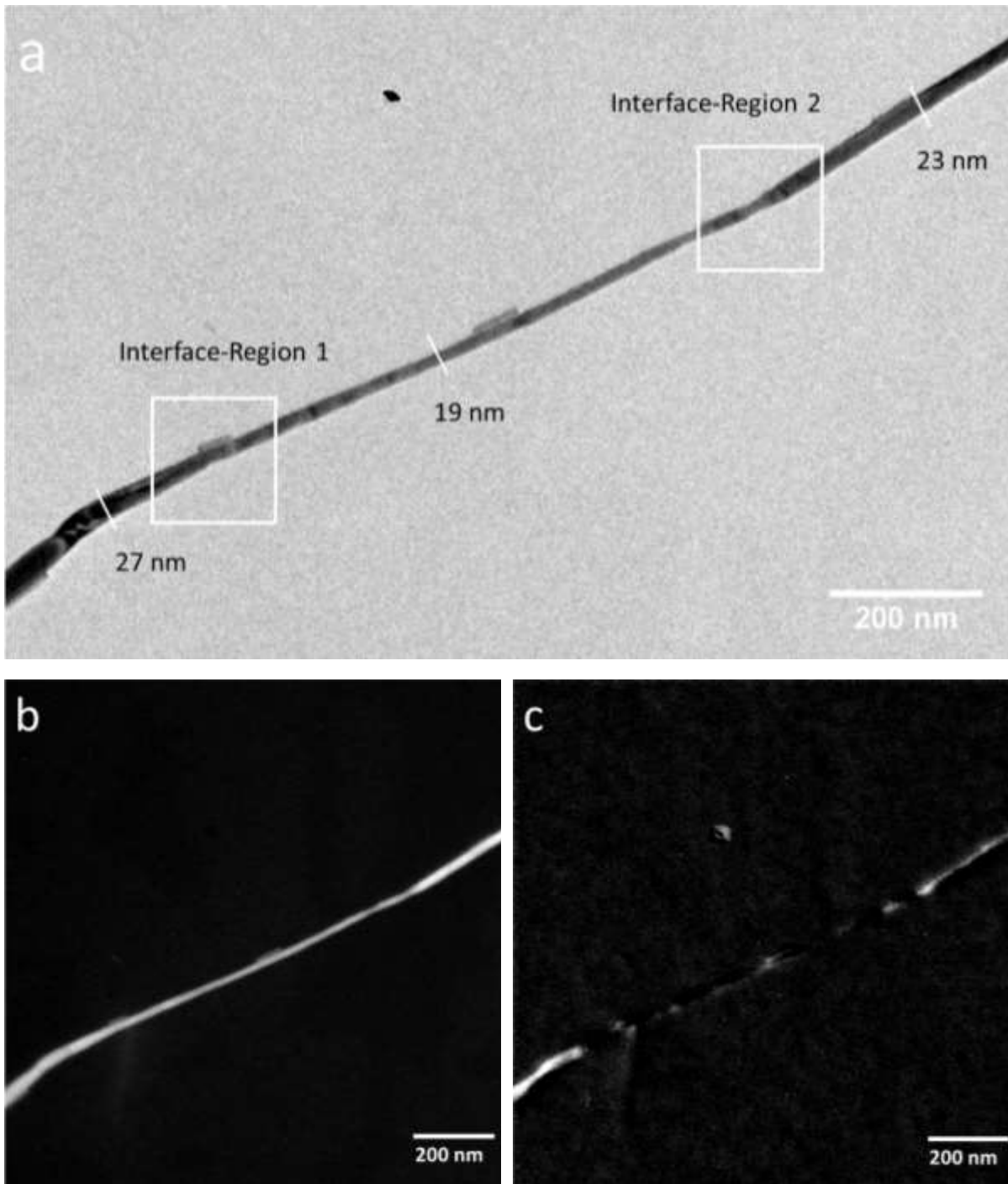


Abbildung 19: TEM Bild eines CdTe-CdSe-CdTe-Tri-Block-Nanodrahtes (a), ein EFTEM Bild des gleichen Drahtes (b) und die zugehörige EFTEM Tellur-Bild (c). In (c) repräsentieren die kontraststarken Regionen CdTe.

Für eine genauere Analyse der Interfaceausdehnung, wurde ein EDX-*line scan* der Interface-Regionen durchgeführt. In Abbildung 20 sind STEM Bilder und zugehörige *scan*-Profile der Interface-Regionen eines Cluster-Cluster CdSe-CdTe-CdSe-Tri-Block-Nanodrahtes gezeigt. Der abgebildete Nanodraht in (a) weist eine Gesamtlänge von ca. 3 μm auf. Ausgehend vom Bismut-Katalysatorkristall (oben) ist die Zusammensetzung: CdSe (dünn), CdTe (breit), CdSe (dünn). In Hinblick auf den Nanodrahtdurchmesser erscheint der Übergang von CdSe nach CdTe (d) gleichmäßig und langgezogen und der Übergang CdTe nach CdSe (b) abrupt. Die Kontrastveränderung zwischen den Segmenten in (b) und (d), lässt allerdings für beide Interface-Regionen auf einen scharfen Übergang schließen. Die *line scan*-Profile (c,e) zeigen für beide Übergänge einen ähnlichen Verlauf am Knotenpunkt. Für den Übergang in (b) zeigt das Profil (c) einen gleichmäßigen Cadmiumgehalt (Grün), einen am Interface ansteigenden Tellurgehalt (Blau) und einen abnehmenden Selengehalt (Rot). Der leichte Intensitätsanstieg für Cadmium steht in Verbindung mit dem größer werden Nanodrahtdurchmesser. Das Profil (e) für den Übergang (d) zeigt einen analogen Verlauf zu dem eben beschriebenen für (b) und (c).

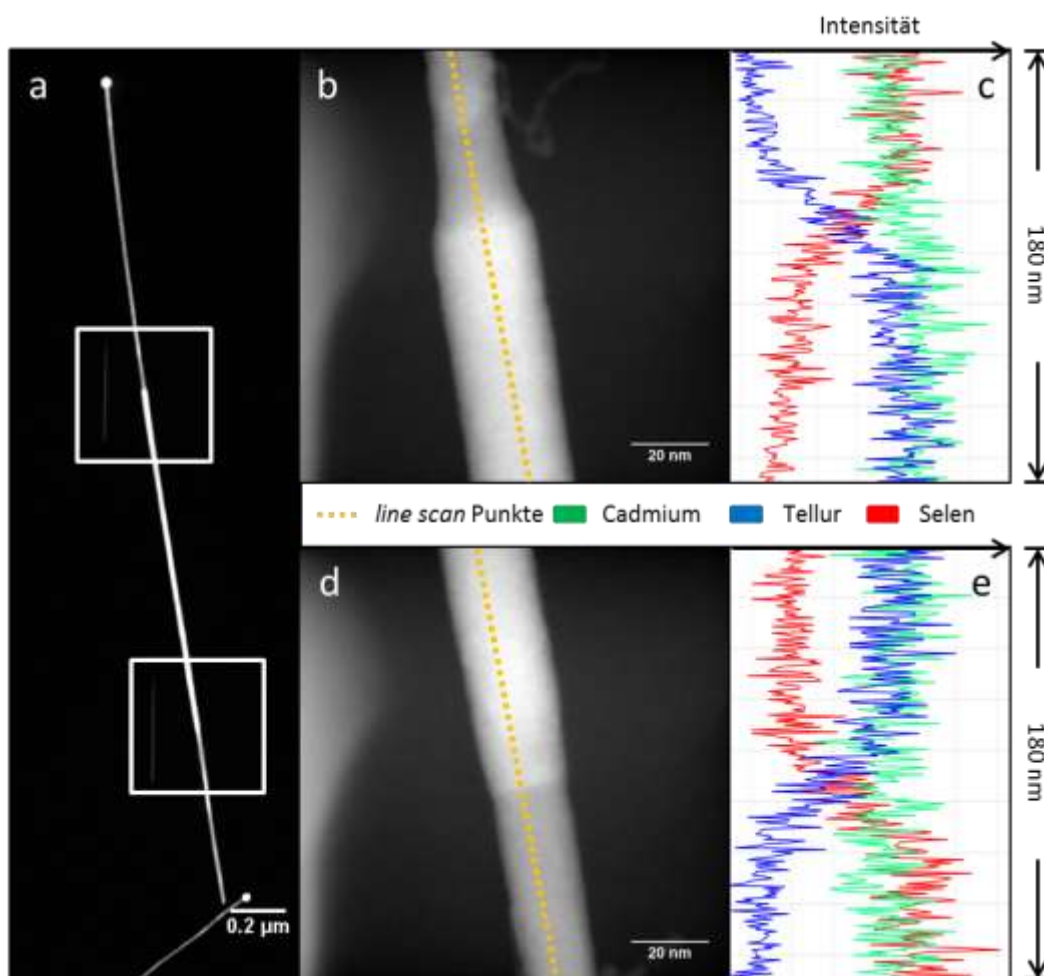


Abbildung 20: (a) STEM Aufnahme eines CdSe-CdTe-CdSe-Tri-Block-Nanodrahtes, (b,d) STEM Aufnahmen der EDX-*line scan* Regionen und (c,e) Abbildungen der *scan*-Profile dieser Regionen. Die orange gepunkteten Linien sollen den Verlauf des *line scan* veranschaulichen, repräsentieren aber nicht die tatsächlichen *scan*-Punkte.

Block-Nanodrähte

In Abbildung 21 sind STEM EDX-*maps* der Interface-Regionen eines weiteren Cluster-Cluster CdSe-CdTe-CdSe Tri-Block-Nanodrahtes abgebildet. Das STEM Bild (a) zeigt den Wachstumsübergang von CdSe nach CdTe und (b) von CdTe nach CdSe. Auch für diesen Nanodraht erscheint der Übergang in (a) fließend (von dünn nach breit) mit einer Länge von ca. 40 nm zu sein und der in (b) eher abrupt, wobei die Verjüngung in einem Bereich von ca. 20 nm erfolgt.

Die EDX-*maps* in Abbildung 21 zeigen über den gesamten Nanodraht für Cadmium (c,d; Grün) eine gleichmäßige Verteilung, wohingegen für Selen (e,f; Rot) und Tellur (g,h; Blau) jeweils eine Segmentseite eindeutig zugeordnet werden kann. Eine Aussage über die genaue Länge der einzelnen Interface-Regionen, kann allerdings auch über dieses Verfahren nicht getroffen werden. Es kann lediglich gesagt werden, dass die Übergänge in beiden Fällen als relativ scharf angesehen werden können. Speziell der CdSe- zu CdTe-Übergang (e,g) zeigt dies deutlich. Die Ausdehnung der Übergangsregion (Durchmesseranpassung) hat offensichtlich nur wenig mit der Interfaceausdehnung zu tun.

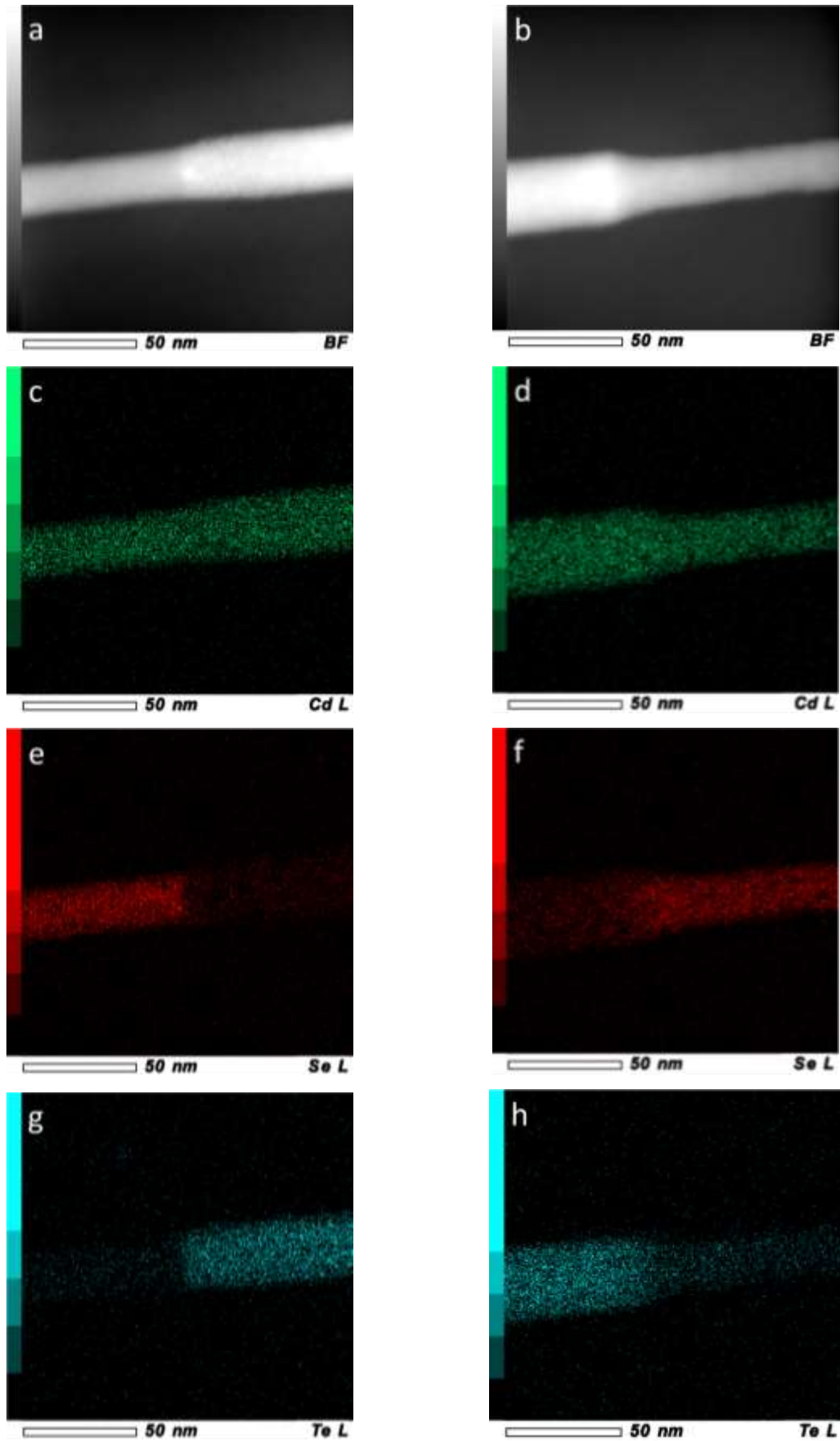


Abbildung 21: (a,b) STEM Bilder der Interface-Regionen eines CdSe-CdTe-CdSe-Tri-Block-Nanodrahtes. Die eingefärbten Bilder stellen EDX-maps der gleichen Interface-Regionen dar. Die farbliche Kodierung ist wie folgt: (c,d) Grün repräsentiert Cadmium, (e,f,) Rot repräsentiert Selen und (g,h) Blau repräsentiert Tellur.

Block-Nanodrähte

Für eine genaue Einschätzung der Interfaceausdehnung muss auf die HRTEM-Technik zurückgegriffen werden. Hierbei wird bei sehr hohen Auflösungen und einem Vergrößerungsfaktor von >300.000 der Abstand der einzelnen Netzebenen zueinander vermessen. Um Messfehler zu minimieren, werden immer zehn Atomlagen als eine Messeinheit zusammengefasst. Im Folgenden entsprechen zehn Atomlagen CdSe der Länge eines roten Balkens und zehn Atomlagen CdTe der Länge eines blauen Balkens. Diese Messeinheit wird dann über die Netzebenen des Nanodrahtes im HRTEM Bild in Richtung Interface verschoben. An der Stelle wo die Messeinheit nicht mehr mit dem Abstand der Netzebenen übereinstimmt ist das Interface erreicht. Der gleiche Vorgang wird von der anderen Seite des Nanodrahtes, mit angepasster Messeinheit, wiederholt. In Abbildung 22 ist eine mittels HRTEM aufgenommene Vergrößerungsreihe zur Identifizierung des Interface bzw. der Interface-Region gezeigt. Die Abbildungen zeigen einen großen Probenausschnitt mit vielen CdTe-CdSe-Block-Nanodrähten (a), einen Bildausschnitt der Materialübergangsregion (b) und starke Vergrößerung der Interface-Region selbst (c). Für die gezeigte Block-Nanodrahtprobe ist das Interface als bis auf eine Atomlage scharf einzustufen (c, schwarze Pfeile). Der Abstand der einzelnen Netzebenen beträgt 0.354 nm für CdSe und 0.374 nm für CdTe, was dem Abstand aus der Literatur für die [002]-Orientierung im hexagonalen Wurtzit-Kristallsystem entspricht (CdTe: 0.375, JCPDS Ref.: 0-015-0770; CdSe 0.351, JCPDS Ref.: 1-077-2307). Für andere Block-Nanodrahtsysteme kann das Interface auch über mehrere Atomlagen ausgedehnt sein (wird im Weiteren diskutiert). Bei den Bereichen, die sich nicht mit den Messeinheiten (Rot, Blau) decken, handelt es sich um Regionen in denen eine Legierung aus CdSe und CdTe vorliegt.

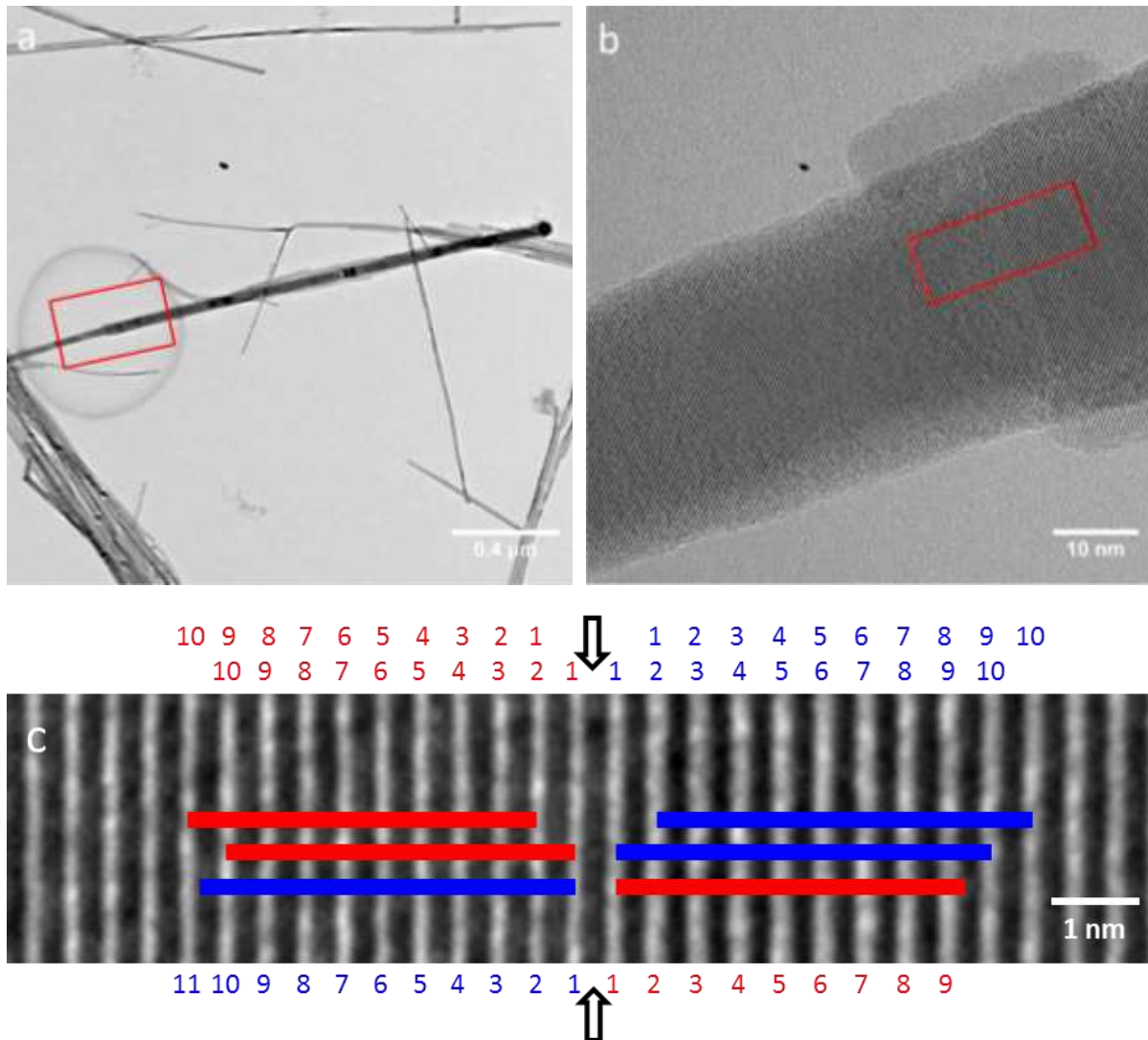


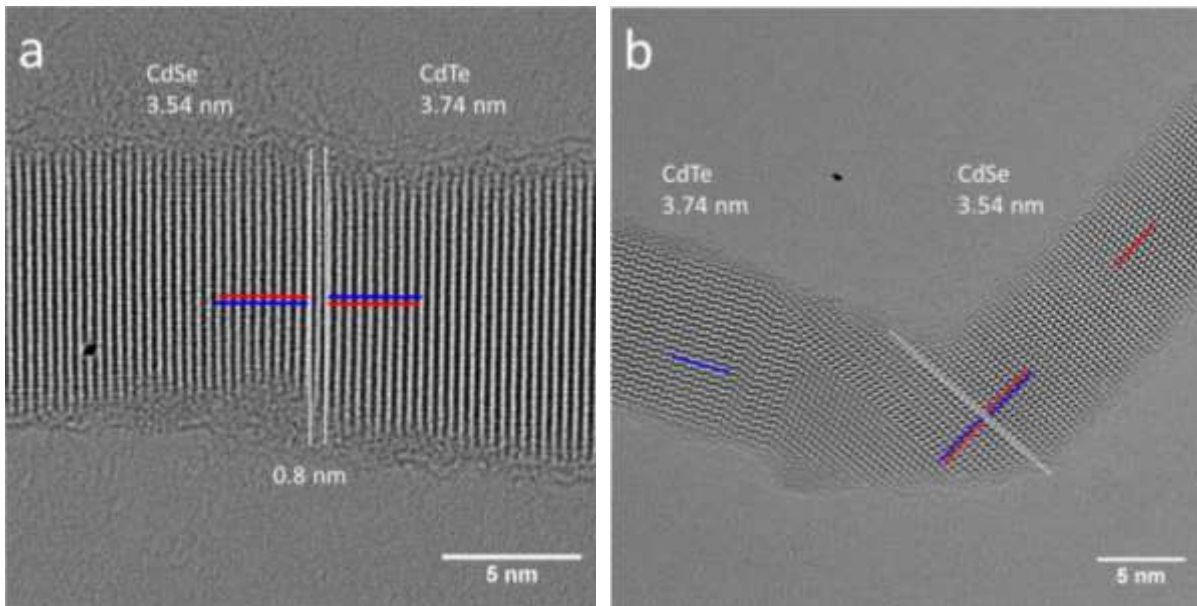
Abbildung 22: HRTEM Vergrößerungsreihe einer CdSe-CdTe-Interface-Region. (a) Übersichtsbild vieler CdSe-CdTe-Block-Nanodrähte. Der rote Kasten markiert den nächsten Bildausschnitt. (b) Vergrößerte Darstellung der vermuteten Interface-Region eines Nanodrahtes. Der rote Kasten zeigt das nächste vergrößerte Areal an. (c) Hochauflösendes TEM Bild der CdSe-CdTe-Interface-Region. Die in hell und dunkel gehaltenen senkrechten Linien geben die einzelnen Atomlage oder Netzebenen im Nanodraht wieder. Die schwarzen Pfeile zeigen das atomar scharfe Interface der beiden Materialien an. Die blauen Linien stellen jeweils eine Messeinheit im CdSe-System, und die roten Linien im CdTe-System dar. Bei Betrachtung des CdSe-Kristallgitters (linkes vom Interface) entspricht die Länge der roten Messeinheit genau 10 Netzebenen, die blaue Messeinheit hingegen ca. 11 Netzebenen. Für das CdTe-Kristallsystem (rechts vom Interface) verhält es sich umgekehrt. Hier entspricht die blaue Messeinheit genau 10 Netzebenen und die rote ca. 9 Netzebenen.

Wie im Abschnitt 3.2.2: *Sequenzen* beschrieben, können CdSe-CdTe-Block-Nanodrähte aus verschiedenen VVB synthetisiert werden. Die Art der VVB (molekular/Cluster) und auch die Synthesesequenz wirken sich dabei auf das Wachstumsverhalten (Durchmesser und Interface-Ausdehnung) aus. Im Weiteren werden ausgewählte Interface-Regionen von Block-Nanodrähte gezeigt und der Einfluss der VVB auf das Interface beschrieben. Der Einfluss der VVB auf den Durchmesser wird in Abschnitt 3.2.4 diskutiert. Die jeweiligen Interface-Regionen sind in den TEM Bildern durch die weißen Linien gekennzeichnet. Die roten und blauen Linien repräsentieren die Messeinheiten, welche zur Identifizierung genutzt worden sind.

Block-Nanodrähte

In den folgenden Abbildung 23 und Abbildung 24 sind verschiedene Interface-Regionen aus den Block-Nanodrahtsynthesen der **Klassen A-D** (Tabelle 1) gezeigt. Die Block-Nanodrähte in den Abbildung 23 (a) und (b) sind unter Verwendung von molekularen Vorläuferverbindungen (TOP-Se, TOP-Te) in jeweils umgekehrter Reihenfolge hergestellt worden und gehören der **Klasse A** an. Die Nanodrähte in (c) und (d) sind Syntheseprodukte aus einer molekularer Tellur-Vorläuferverbindung und einer CdSe-Cluster-Vorläuferverbindung und repräsentieren die **Klasse B**.

Klasse A: Sequenz: (a) von CdTe nach CdSe, (b) von CdSe nach CdTe



Klasse B: Sequenz: (c) von CdSe nach CdTe, (d) von CdTe nach CdSe

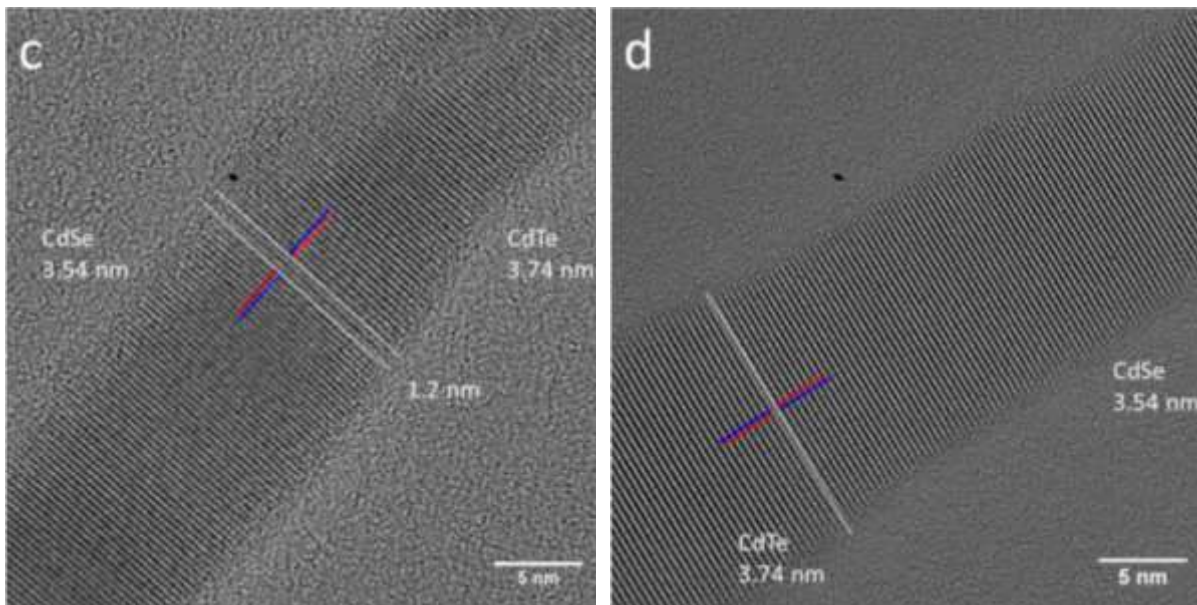


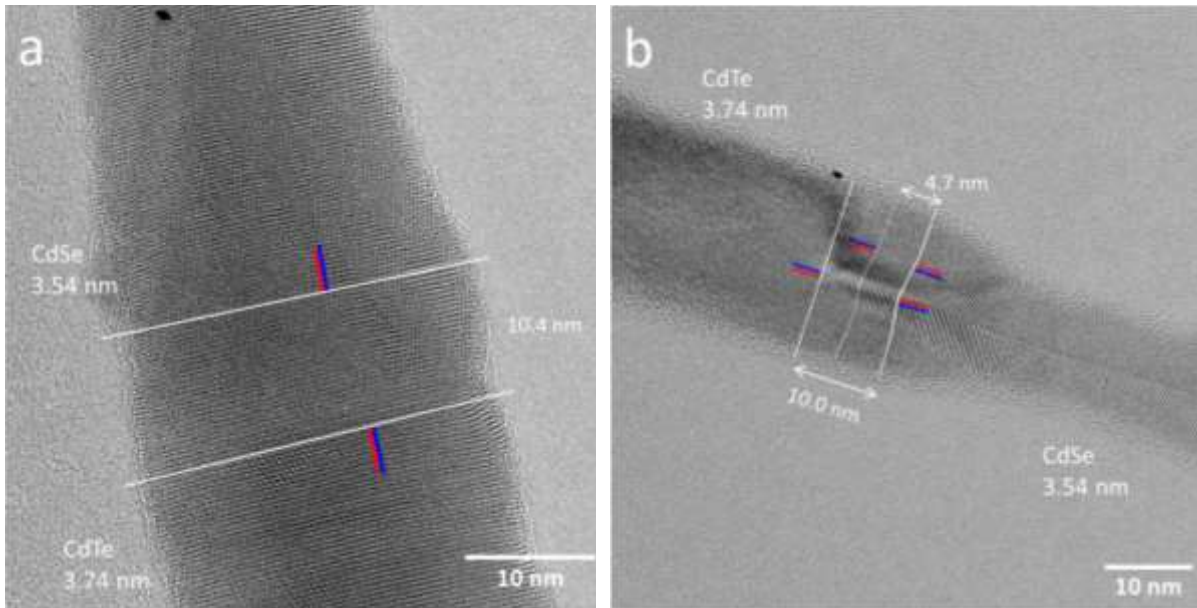
Abbildung 23: HRTEM Bilder der Interface-Regionen von CdSe-CdTe-Block-Nanodrähten, hergestellt aus unterschiedlichen VVB und in beiden Sequenzfolgen. Die Nanodrähte in (a) und (b) sind mittels molekularer Vorläuferverbindungen, die in (c) und (d) via molekularer Vorläuferverbindung (CdTe) und Cluster-Vorläuferverbindung (CdSe) synthetisiert worden. Die roten und blauen Markierungen repräsentieren die Messeinheiten (bestehend aus je 10 Netzebenen), die weißen Linien zeigen den Standort des Interfaces (eine Linie) oder der Interface-Region (zwei Linien) an. Die Zahlen unter der Materialkennzeichnung geben die Länge der Messeinheit an, die am Interface die Ausdehnung der Mischphase.

Die HRTEM Bilder der Nanodrähte der **Klasse A** stammen von (Di)-Block-Nanodrähten und somit aus unterschiedlichen Synthese-Ansätzen, die HRTEM Bildern der **Klasse B** stammen von Tri-Block-Nanodrähten, welche in einem Nanodraht beide Wachstumssequenzfolgen besitzen (CdSe Mittelsegment). Das Interface ist für alle in Abbildung 23 gezeigten Drähte als scharf zu bezeichnen, obgleich in Abbildung (a) und (c) kurze Übergangsregionen von 0.8 nm bzw. 1.2 nm zu finden sind. In beiden Synthesen wurde molekulare Tellur-Vorläuferverbindung vor der Selen-Vorläuferverbindung eingesetzt. Phänomene wie Verschlenkungen (a) bzw. Knicks (b) sind häufig an den Materialverbindungsstellen bei der Verwendung molekularer VVB zu finden. Es scheint ein Knick entsteht bevorzugt, wenn TOP-Te die zweite Komponente in der Block-Nanodrahtsynthese ist (Abschnitt 3.2.4).

Die Abbildung 24 (a) und (b) stammen von Tri-Block-Nanodrähten der **Klasse C**, synthetisiert aus molekularer Selen-Vorläuferverbindung und CdTe-Clustern-Vorläuferverbindung (Mittelsegment). In beiden Sequenzfolgen ist eine deutlich ausgeprägte Interface-Region von 10.4 nm (a) und 10.0/4.7 nm (b) sichtbar. In Abbildung 24 (c) und (d) sind Interface-Regionen der letzten Kombination in der Block-Nanodraht Synthesereihe, dem Cluster-Cluster-System (**Klasse D**), dargestellt. Es zeigt sich, dass beim Übergang CdSe zu CdTe (c) eine Interface-Region von 4.0 nm und für den Wechsel CdTe zu CdSe (d) eine von nur 1.1 nm auftritt. Allgemein kann der erste Materialübergang als gestreckt und der zweite als abrupt bezeichnet werden. Für die abrupten Übergänge, bei denen große Durchmesserunterschieden zwischen den Segmenten auftreten, kommt es zudem häufig zu Verformungen der Nanodrähte am Interface, welche sich von einer leichten Krümmung des Nanodrahtes bis hin zu Verwerfungen im Draht äußern können. In Abbildung 24 (b) ist dieses Phänomen besonders stark zu beobachten. Hier führt es sogar zu unterschiedlich ausgeprägten Interface-Regionen. Im Regelfall ist jedoch, neben der Reduktion der lateralen Netzebenenanzahl, nur eine leichte Verbiegung im Kristallgitter zu beobachten (Abbildung 24 (d) Interface-Region).

Block-Nanodrähte

Klasse C: Sequenz: (a) von CdSe nach CdTe, (b) von CdTe nach CdSe



Klasse D: Sequenz: (c) von CdSe nach CdTe, (d) von CdTe nach CdSe

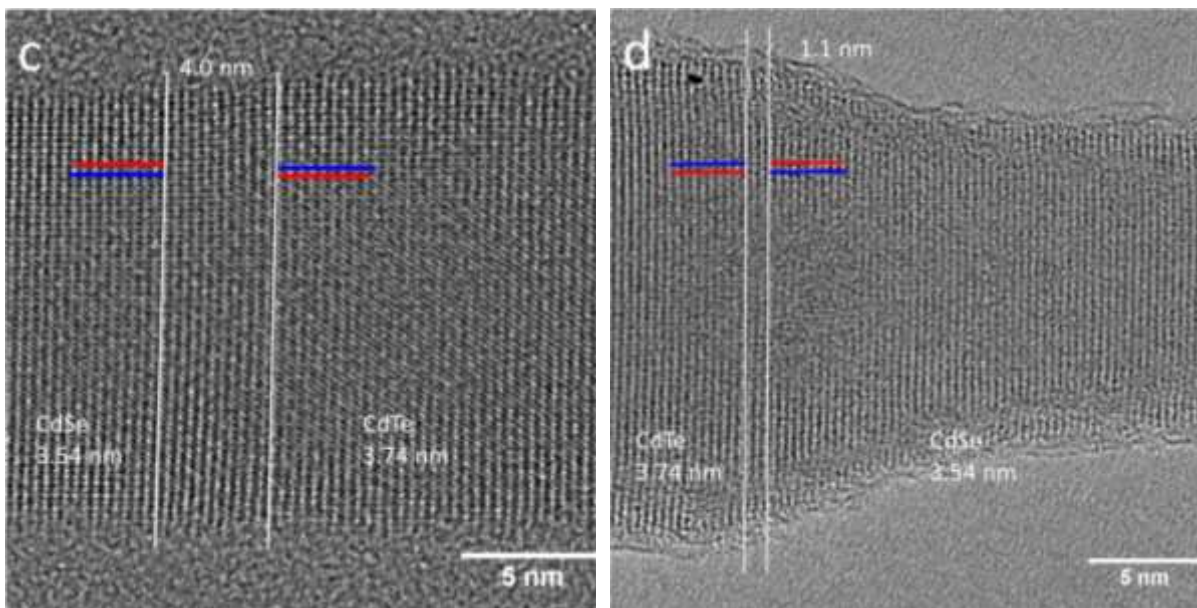
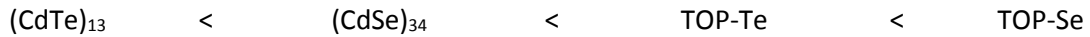


Abbildung 24: HRTEM Bilder der Interface-Regionen von CdSe-CdTe-Block-Nanodrähten, hergestellt aus unterschiedlichen VVB und in beiden Sequenzfolgen. Die Nanodrähte in (a) und (b) sind mittels molekularer Vorläuferverbindung (CdSe) und Cluster-Vorläuferverbindung (CdTe), die in (c) und (d) via Cluster-Vorläuferverbindungen synthetisiert worden. Die roten und blauen Markierungen repräsentieren die Messeinheiten (bestehend aus je 10 Netzebenen), die weißen Linien zeigen den Standort der Interface-Region an. Die Zahlen unter der Materialkennzeichnung geben die Längen der Messeinheit an, die am Interface die Ausdehnung der Mischphase.

Aus den durchgeführten Experimenten lässt sich erkennen, dass der Einsatz von Cluster-Vorläuferverbindung zur Bildung einer Interface-Region führt, wohingegen bei molekularen Vorläuferverbindungen dies gar nicht passiert oder nur in sehr geringer Ausprägung. Weiter scheinen innerhalb der Cluster-Klasse, die CdTe-Cluster ausgedehntere Interface-Regionen zu erzeugen als die CdSe-Cluster. Die molekularen Vorläuferverbindungen zeigen eine ähnliche Reaktivität, wobei rein subjektiv Tellur reaktionsträger als Selen ist. Hieraus ergibt sich für die Reaktivitäten der Block-Nanodraht Vorläuferverbindungen folgende Reihe:



Ein weiterer Faktor zur Beeinflussung der Interface-Region ist die Reaktionszeit oder vielmehr die Dauer zwischen den Zugaben der unterschiedlichen Vorläuferverbindungen. Erfolgen die Zugaben in zu kurzer Zeit aufeinander, kommt es am Übergang zur Bildung einer Mischphase, ähnlich der Zusammensetzung in trinären Nanodrähten (insbesondere bei Verwendung von molekularen Vorläuferverbindungen). Dieser Zusammenhang wurde auch von Dong et al.¹² in Verbindung mit ZnSe-ZnTe axialen Heteronanodrähten beobachtet und beschrieben. Dong et al. führen allerdings nicht die Reaktionszeit als Ursache an, sondern eine nicht vollständig abreagierte Vorläuferverbindung der ersten Komponente. Als Lösung dieser Problematik wird eine zweite Zn-Zugabe oder eine Zwischenreinigungsschritt vorgeschlagen. Für die in dieser Arbeit hergestellten Nanodrähte ist die Einhaltung einer längeren Reaktionszeit ausreichend, da in allen Reaktionsschritten mit einem Cadmiumüberschuss gearbeitet wird. Außerdem wurde festgestellt, dass sich ein zusätzlicher Reinigungsschritt negativ auf den Bismut-Katalysator auswirkt, da es leicht zur Passivierung durch Oxidation oder im schlimmsten Fall zum Bruch des Bismut-Nanokristalls vom Nanodraht kommt. Durch die sequenzielle Zugabe-Technik als *one-pot* Reaktion, konnten bis zu vier Drahtsegmente synthetisiert werden.

Neben der Limitierung der Segmentanzahl ist auch die Ausbeute der Nanodrahtsynthesen abhängig von der Wahl der Vorläuferverbindung und der Zugabesequenz. Ouyang et al.²³ beschreiben für ihre Synthese, dass die Ausbeute an Nanodrähten mehr als doppelt so hoch ist, wenn CdSe vor CdS gewachsen wird. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurde eine ganz ähnliche Beobachtung gemacht. Ohne quantitative Angaben zu machen kann gesagt werden, wird CdTe vor CdSe gewachsen fällt die Ausbeute deutlich schlechter aus als im umgekehrten Fall. Insbesondere Synthesen mit CdTe-Cluster als erste Komponente und CdSe-Cluster als zweite Komponente weisen sehr geringe Ausbeuten auf. Ein möglicher Grund ist die relative Reaktionsträgheit der Cluster gegenüber den molekularen Vorläuferverbindungen. Die längere Verweilzeit der CdTe-Cluster auf der Bismut-Katalysatoroberfläche oder nicht vollständig abreagierte Edukt-Cluster könnten hierbei eine entscheidende Rolle spielen. Wenn der Katalysatorkristall blockiert wird, reagieren die nachfolgenden Vorläuferverbindungen nicht zu Nanodrähten, sondern zu Nanokristallen.

3.2.4 Durchmesser

Wird der Durchmesser der Block-Nanodrähte betrachtet ist über alle Synthesen hinweg zu beobachten, dass bei gleicher Bismut-Nanokristallgröße die CdTe-Segmente breiter sind als die CdSe-Segmente, welche wiederum breiter sind als CdS-Segmente (nicht gezeigt). Dieses Phänomen ist unabhängig von der Wahl der Vorläuferverbindungsart. Um einen Eindruck der Durchmesserunterschiede, ihrem Verhältnis zueinander und dem Einfluss auf die Morphologie der Block-Nanodrähte zu bekommen sind in Abbildung 25 TEM Bilder von zwei unterschiedlichen Tri-Block-Nanodrahttypen gezeigt. Die Kombinationsfolgen der Materialien in den gezeigten Nanodrähten ist: (a) CdSe(Cluster)-CdTe(Cluster)-CdSe(Cluster) und (b) CdSe(Molekular)-CdTe(Cluster)-CdSe(Molekular). Allgemein kann gesagt werden, dass der Durchmesserunterschied innerhalb der Vorläuferverbindungsklassen geringer ausfällt (a; Cluster-Cluster) als in Kombination der verschiedenen Klassen (b; Cluster-molekular).

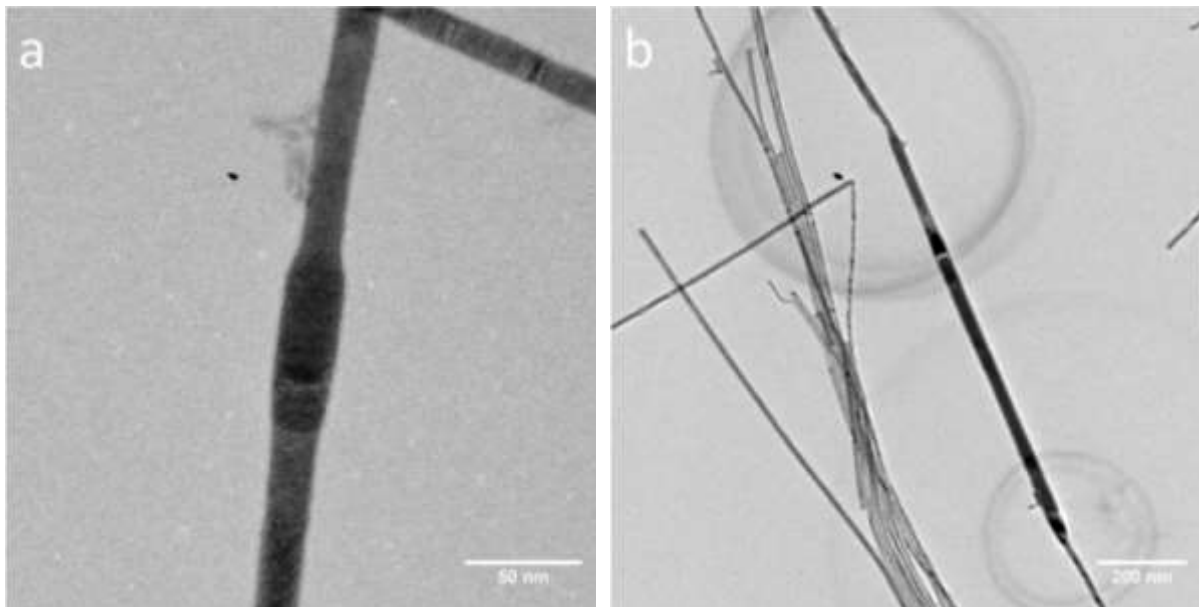


Abbildung 25: TEM Bilder von Tri-block-Nanodrähten, hergestellt aus Cluster-Vorläuferverbindung in der Kombination Bi-CdSe-CdTe-CdSe (a) und aus molekularer Selen und (CdTe)-Cluster-Vorläuferverbindung in der Kombination Bi-CdSe-CdTe-CdSe (b). Der Durchmesserunterschied zwischen den Segmenten fällt für den Nanodraht in (a) geringer aus als für (b).

Für die verschiedenen Nanodrahtsynthesen gilt: Der Durchmesserunterschied steigt mit den Kombinationen molekular/molekular über CdSe-Cluster/molekularer-Tellur zu CdSe-Cluster/CdTe-Cluster und erreicht seine größte Ausprägung in der Kombination CdTe-Cluster/molekular-Selen.

Die Forschungsgruppen um Ouyang et al.²³ und Dong et al.¹² beschreiben für ihr SLS basiertes CdSe-CdS- bzw. ZnTe-ZnSe-System ein ähnliches Verhalten, wobei die erste Komponente jeweils die breitere ist. Als mögliche Erklärung führen Ouyang et al. zum einen die unterschiedliche Aufnahmefähigkeit des Bismuts gegenüber CdS und CdSe an, und zum anderen die unterschiedliche Oberflächenspannung an

den Bi-CdS bzw. Bi-CdSe Grenzflächen. Dong et al. vermuten, dass leicht unterschiedliche Kontaktwinkel zwischen Bismut-Nanokristall und den einzelnen Materialien der Grund sein könnten.

Die aufgestellte These von Ouyang et al.²³ zu den Unterschieden in der Aufnahmefähigkeit der Bismut-Katalysatorkristall gegenüber den Halbleiterverbindungen scheint auf den ersten Blick plausibel. Allerdings decken sich die Beobachtungen nicht mit den in der Literatur angegebenen Werten für die Legierungen. Zwischen 271-300 °C Reaktionstemperatur beträgt die Aufnahmefähigkeit des Bismuts gegenüber CdTe 0.03%⁸⁵, CdSe 4%⁸⁶ und CdS 0,01%⁸⁷ (Werte aus Phasendiagrammen für makroskopische Materialien). Um die von Ouyang et al. aufgestellte These zu untermauern, müsste die Löslichkeitsreihenfolge aber entweder CdTe-CdSe-CdS oder umgekehrt sein. Selbst wenn davon ausgegangen wird, dass die Cadmium-Vorläuferverbindung zuerst mit dem Bismut eine Legierung (50:50) bildet und erst im Anschluss die Chalkogenid-Komponente reagiert, ändert sich nichts am Verhältnis der Aufnahmefähigkeiten zueinander. Die Löslichkeit ändert sich für eine Bismut-Cadmium-Legierungen auf 2% für CdTe⁸⁵, 1.2% für CdSe⁸⁶ und 3% für CdS⁸⁷. Dies würde eine Systematik von CdSe-CdTe-CdS ergeben, welche ebenfalls nicht dem erwarteten Muster entspricht. Da jedoch die Zugabe der Bismut-Nanokristall simultan mit der Chalkogenid-Vorläuferverbindung erfolgt, ist die Bildung einer Bismut-Cadmium-Legierung ohnehin fraglich und somit ihr Einfluss auf die Reaktion. Daten zur Oberflächenspannung von geschmolzenen Bismut-Nanokristall zu erhalten und dann über die Grenzflächenreaktion mit den einzelnen Halbleitermaterialien zu spekulieren ist schwierig. Das sich aber eine Änderung für die Oberflächenspannung in Verbindung mit den unterschiedlichen Halbleitermaterialien ergibt scheint allerdings plausibel, denn der Ionenradius der Chalkogenide nimmt von Schwefel über Selen zu Tellur zu. Damit verändern sich sowohl der Bindungscharakter von stark ionisch in Richtung kovalent als auch die Abstände der Atome zueinander und somit die Kristallgitterabstände⁸⁸. Ein Einfluss der verschiedenen Halbleiter auf die Kristallbildungsenergie zum Zeitpunkt der Übersättigung im Bismut-Nanokristall ist also nicht auszuschließen.

Das Argument von Dong et al.¹², eine Verschiebung im Kontaktwinkel wäre für die verschiedenen Durchmesser verantwortlich, kann weder bestätigt noch widerlegt werden. Allerdings wurde die Beobachtung gemacht, dass es bei Verwendung von molekularer Tellur-Vorläuferverbindung als zweite Komponente zum vermehrten Auftreten von Knicken am oder in der unmittelbaren Nähe der Interface-Region kommt. Dies könnte ein Indiz für die Theorie von Dong et al. sein. In Abbildung 26 sind TEM Bilder zweier parameter-identischer CdSe-CdTe-Block-Nanodrähte dargestellt (a,b/c,d), welche unter Verwendung von CdSe-Clustern als erste, und TOP-Te als zweite Komponente synthetisiert wurden.

In Abbildung 26 (a) ist ein TEM Übersichtsbild einer CdSe-CdTe-Block-Nanodrahtsynthese gezeigt. Mehrere der abgebildeten Nanodrähte zeigen einen deutlichen Knick in ihrem Verlauf (roter Kreis). In

Block-Nanodrähte

(b) ist eine HRTEM Aufnahme eines solchen Knicks gezeigt. Das Interface ist atomar scharf und befindet sich etwas unterhalb des eigentlichen Knicks. Wird das CdTe-Teilsegment betrachtet zeigt sich, dass die Netzebenen sich über den Knick hinaus fortsetzen und das das CdSe-Teilsegment nahtlos anschließt. In der Abbildung (c) ist ein EFTEM Bild mehrerer Knick-Regionen abgebildet. Der Kontrastunterschied innerhalb der Nanodrähte lässt bereits auf eine unterschiedliche Zusammensetzung schließen. Über die EFTEM Selen-*map* der gleichen Region (d) lassen sich die verschiedenen Segmente auch spezifisch zuordnen. In diesem Fall ist die EFTEM-*map* als eine Art Negativ der tatsächlichen Selen-*map* anzusehen. Selen ist als Element schlecht im energiegefilterten Modus des TEM detektierbar und hebt sich nur wenig vom Hintergrundsignal ab. Daher sind die CdSe-Segmente im Bild nur zu erahnen. Die CdTe-Segmente haben eine abschirmende Wirkung auf alle Signale (Selen und Hintergrundsignal) und sind als schwarze Regionen sichtbar. Die Zuordnung kann also im Vergleich der Aufnahmen (c) und (d) im Kehrschluss erfolgen.

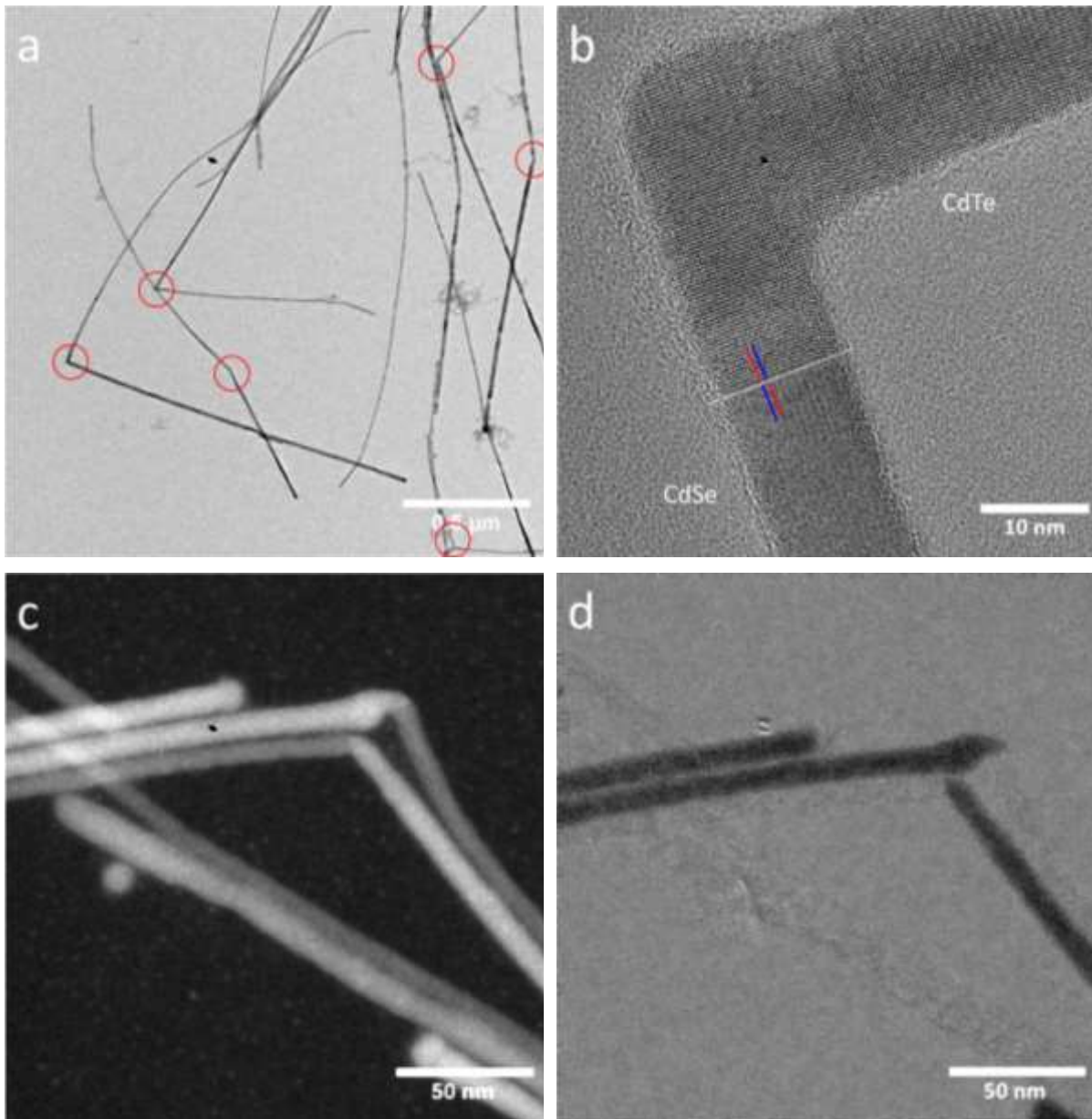


Abbildung 26: TEM (a), HRTEM (b), EFTEM Se-map (d) – Bilder von CdSe-CdTe-Block-Nanodrähten hergestellt aus molekularem Tellur- und CdSe-Cluster-Vorläuferverbindung. In (a) wird eine Ansammlung von Block-Nanodrähten mit Knick gezeigt, in (b) ist die Vergrößerung einer entsprechenden Interface-Region zu sehen. Am Kristallgitter in (b) ist eine Winkelverschiebung im Kristallwachstum zu beobachten (Netzebenen ansehen). In (c) wird der Materialunterschied anhand des unterschiedlichen Kontrastes in der EFTEM Aufnahme deutlich. (d) zeigt eine EFTEM Se-map der Aufnahme (c). Die schwarzen Regionen stellen Bereiche dar, in denen kein Selen zu finden ist, aber dadurch die Te-Regionen verdeutlicht; Negativaufnahme. Die Nanodrähte in Abbildung (a) und (b) entstammen dem gleichen Syntheseansatz, die in (c) aus einer analogen Synthese.

3.2.4.1 Mögliche Ursachen der unterschiedlichen Nanodrahtdurchmesser

Unter Einbeziehung der Überlegungen von Ouyang und Dong et al.^{12,23}, möchte ich die Thesen zu den Ursachen der Durchmesserunterschiede in Block-Nanodrähten um den Faktor Reaktivitäten der Vorläuferverbindungen erweitern. Grundlage meiner Überlegungen und des am Ende dieses Kapitels postulierten Mechanismus, sind Beobachtungen aus verschiedenen TEM Bilder die im Laufe der folgenden Diskussion nach und nach vorgestellt werden.

Block-Nanodrähte

Wie bereits im Abschnitt 3.2.3 zu den Interfacellängen besprochen, besteht die größte Diskrepanz in den Reaktivitäten, zwischen den Cluster- und molekularen-Vorläuferverbindungen. Innerhalb der einzelnen Vorläuferverbindungsklassen, Cluster oder molekular, sind die Unterschiede jedoch geringer, wobei die Selenide reaktiver als die Telluride sind. Warum die Cluster reaktionsträger als molekularen Vorläuferverbindungen sind, lässt sich logisch herleiten, wenn bedacht wird das die ligandenstabilisierten Nanocluster sich erst katalytisch an den Bismut-Nanokristallen in ihre Atome oder zumindest Monomer zersetzt müssen bevor sie reagieren können. Atome aus den molekularen Substanzen können hingegen direkt zum Nanodrahtwachstum beitragen. Es muss also einen Zusammenhang zwischen Zufuhrgeschwindigkeit der Edukte in das Bismut-Katalysatorkristall und dem Drahtwachstum selbst geben. Erste Hinweise auf einen Unterschied in der Nanodrahtbildung bei Verwendung der unterschiedlichen Vorläuferverbindung liefern Beobachtungen zur Synthese von einfachen CdSe-Nanodrähten. In Abbildung 27 sind zwei Nanodrähte, synthetisiert aus den unterschiedlichen VVB, gezeigt. Zu achten ist hier auf den Inhalt der roten Markierungen.

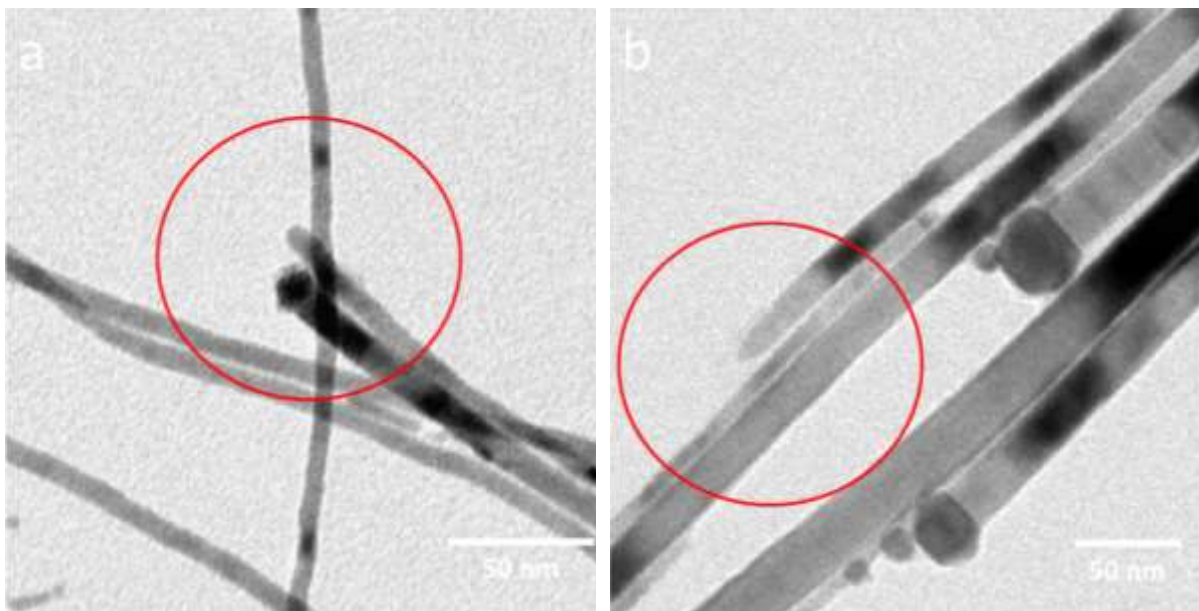


Abbildung 27: TEM Bilder von CdSe-Nanodrähten, hergestellt aus Cluster- (a) und molekularen-Vorläuferverbindung (b). Die CdSe-Nanodrähte in (a) zeigen ein rundes Ende (roter Kreis), die in (b) ein spitz zulaufendes Ende (roter Kreis). Die Nanodrähte wurden mit unterschiedlich großen Bismut-Nanokristallen synthetisiert, daher sind die Durchmesser selbst nicht vergleichbar.

Der auf Cluster basierende Nanodraht in Bild (a) besitzt ein rundes Ende, der auf molekularen-Vorläuferverbindung basierende Nanodraht in Bild (b) ein spitzes Ende. Das spitze Ende ist, meiner Meinung nach, das Resultat eines sehr schnellen Nanodrahtwachstumsprozesses, während das runde Ende auf ein langsames geordnetes Wachstum hindeutet. Die Geschwindigkeit der Edukt-Zufuhr im Bismut-Katalysatorkristall zum Nanodrahtkeim entscheidet über die spätere Form des Nanodrahtendes. Im Fall des spitzen Endes, erfolgt der Zustrom an Cadmium- und Selen-Edukt-Atomen in das Bismut-Katalysatorkristall sehr schnell. Der Übersättigungspunkt der Legierung wird somit ebenso schnell erreicht. Der CdSe-Nanodrahtkeim bildet sich am Ort der höchsten Konzentration in

der Mitte des Katalysatorkristalls. Aufgrund des ständigen schnellen Edukt-Nachschubs wird der neu entstandene Nanodrahtkeim sofort aus dem Katalysatorkristall herausgedrückt, wobei die Konzentration an Edukt im Katalysatorkristall zunimmt bis eine gleichmäßige Sättigung erreicht ist. Hierdurch steigt auch der Nanodrahtdurchmesser an, bis sich ein Gleichgewicht aus Wachstumsgeschwindigkeit (Kristallbildung) und Edukt-Zufuhrgeschwindigkeit einstellt. Dieses Gleichgewicht in Verbindung mit der Oberflächenspannung bestimmt letztlich auch den späteren Nanodrahtdurchmesser.

Einen Eindruck für die Wichtigkeit dieses Gleichgewichts vermittelt das TEM Bild in Abbildung 28. Bei dem abgebildeten Nanodraht (a), handelt sich um ein CdS-Nanodraht, der via kontinuierlicher, sehr langsamer, tropfenweiser Zugabe von molekularer Schwefel-Vorläuferverbindung zu einer Vorlage aus Cadmium-Vorläuferverbindung und Bismut-Katalysatorkristallen synthetisiert wurde. Die Einschnürung innerhalb des Nanodrahtverlaufs (rote Markierung) ist ein Resultat aus eingetretener Edukt-Verknappung (zwischen den Tropfen) und erneuter Edukt-Verfügbarkeit. Die Einschnürung hat die Form einer (><)-Doppelspitze (b). Unter Berücksichtigung der obenstehenden Argumentation, ist die Ausbildung der gegenläufigen Spitzen ein Indiz, für zum einen die Nanodrahtbildung innerhalb des Katalysatorkristalls, und zum anderen der Abhängigkeit der Edukt-Konzentration im Bismut-Katalysatorkristall zum Nanodrahtdurchmesser. Im Fall der molekularen (Schwefel)-Vorläuferverbindung kommt es also zu einem konzentrationsabhängigen, von innen heraus katalysierten, Wachstumsprozess der letztlich für das spitzte Nanodrahtende verantwortlich ist.

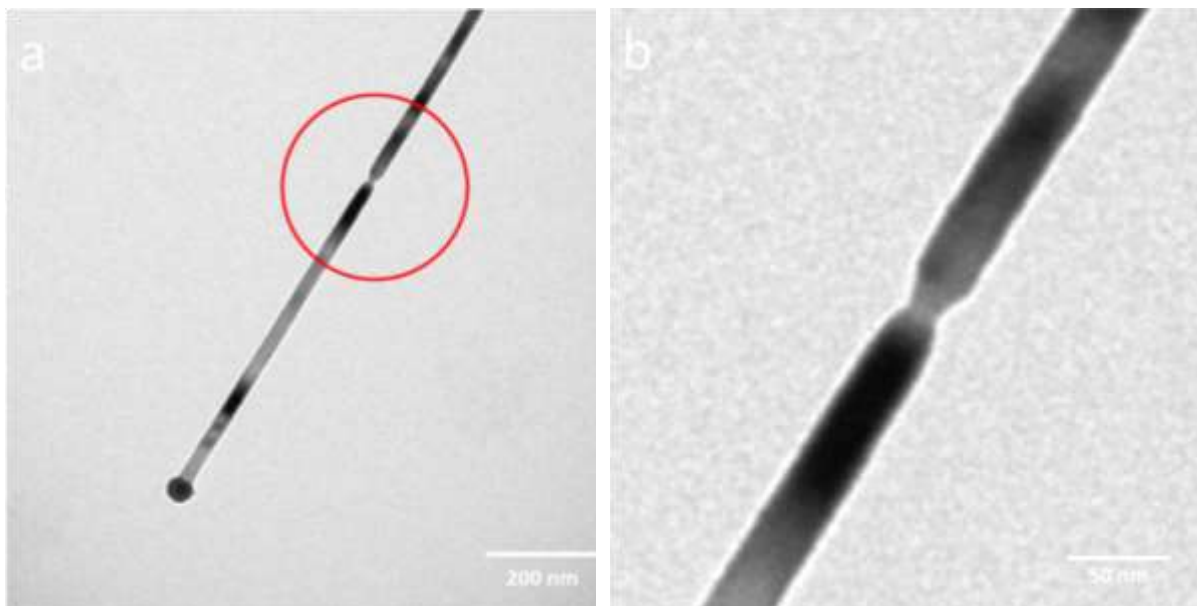


Abbildung 28: TEM Aufnahme eines CdS-Nanodrahtes hergestellt mittels tropfenweiser Zugabe von molekularer Vorläuferverbindung. Innerhalb der roten Markierung (a) ist eine Einschnürung sichtbar, welche durch Schwankungen in der Vorläuferverbindungskonzentration bedingt ist. In (b) ist eine Vergrößerung der im roten Bereich abgebildeten Einschnürung oder auch (><)-Doppelspitze gezeigt.

Block-Nanodrähte

Es gibt allerdings Einschränkungen zu der eben postulierten Spitzenbildungstheorie. Im Fall der CdSe-CdTe-Block-Nanodrähte beobachten wir trotz längerer Zugabepause kein Doppelspitzenwachstum am Interface (molekular-molekular; Abbildung 23 a). Bei der Cluster-molekular-Sequenz ist hingegen eine Art Spitze auf der molekularen Seite, welche aber von der Cluster Seite umschlossen wird (Abbildung 24b), zu beobachten. Die Interface-Region weist in diesem Fall mindestens zwei unterschiedliche Ausdehnungen auf.

Ich halte die Doppelspitze bei dem gezeigten CdS-Nanodraht dennoch für einen guten Hinweis auf das postulierte Wachstum „von innen heraus“, und vermute das die Wachstumsgeschwindigkeit des CdS noch einmal höher ist als bei CdSe und CdTe (bei Verwendung von molekularen Vorläuferverbindungen), woraus sich das einzigartige Auftreten der Einschnürung bei CdS ergibt. Es stellt sich die Frage, ob die Werte aus den Phasendiagrammen für die unterschiedlichen CdX-Bismut-Legierungen uneingeschränkt im Nanometerbereich anzuwenden sind, und ob CdS nicht doch vielleicht den geringsten Wert für die Sättigung im Bismut aufweist. Leider konnten keine Vergleichsversuche zwischen CdS-Nanodrähten aus molekularer- und Cluster-Vorläuferverbindung durchgeführt werden, da keine CdS-Cluster zur Verfügung standen. Weitere Forschungen in diese Richtung sollten unternommen werden.

Im Gegensatz zu dem eben beschriebenen Wachstumsverhalten, steht die Bildung des runden Nanodraht-Endes unter Einsatz von Nanoclustern als *single-source* Edukt-Quelle; gezeigt in Abbildung 27a. Der breite gleichmäßige Durchmesser über den gesamten Drahtverlauf (inklusive Keim), deutet auf einen langsamen und oberflächenkatalysierten Wachstumsprozess hin. Das Edukt für die Nanodrähte stellen hier die Nanocluster dar, welche sich erst an der Katalysatoroberfläche zersetzen müssen bevor das Wachstum beginnen kann. Der Zersetzungsprozess ist hier sicherlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die langsame Edukt-Zufuhr führt zu zwei Dingen: erstens der Katalysatorkristall wird nicht mit Edukt überschwemmt und zweitens das Edukt hat Zeit sich an der Oberfläche anzureichern bevor die Übersättigung erfolgt und der Draht zu wachsen anfängt. Wird zusätzlich davon ausgegangen, dass die Nanocluster sich nur soweit auflösen bis sie mit dem Bismut interagieren können, ist fraglich ob zwingend eine vollständige Bismut-Edukt-Legierung entsteht. Anders als bei einzelnen Edukt-Atomen, könnte auch CdSe-Monomer in der Katalysatoroberfläche gebunden werden, sich anreichern und schließlich zum Drahtwachstum führen. Der Nanodraht würde in diesem Fall die maximale Breite des Katalysatorkristalls einnehmen, die die Oberflächenspannung zulässt. Das Ausbleiben einer „Überschwemmung“ von Edukt im Kristall und die oberflächennahe Anreicherung, könnte die Ursache für die größeren Durchmesser bei den clusterbasierten Nanodrähten sein.

In Abbildung 29 sind TEM Aufnahmen von CdSe-Nanodrähten beider Klassen mit Fokus auf das Katalysatorkristall gezeigt. Der gerade angesprochene geringe Unterschied im Durchmesser zwischen Nanodraht- und Katalysatorkristall im Fall der Cluster basierten Synthese, ist im umgekehrten Fall auch bei den molekular basierten Nanodrähten zu beobachten.

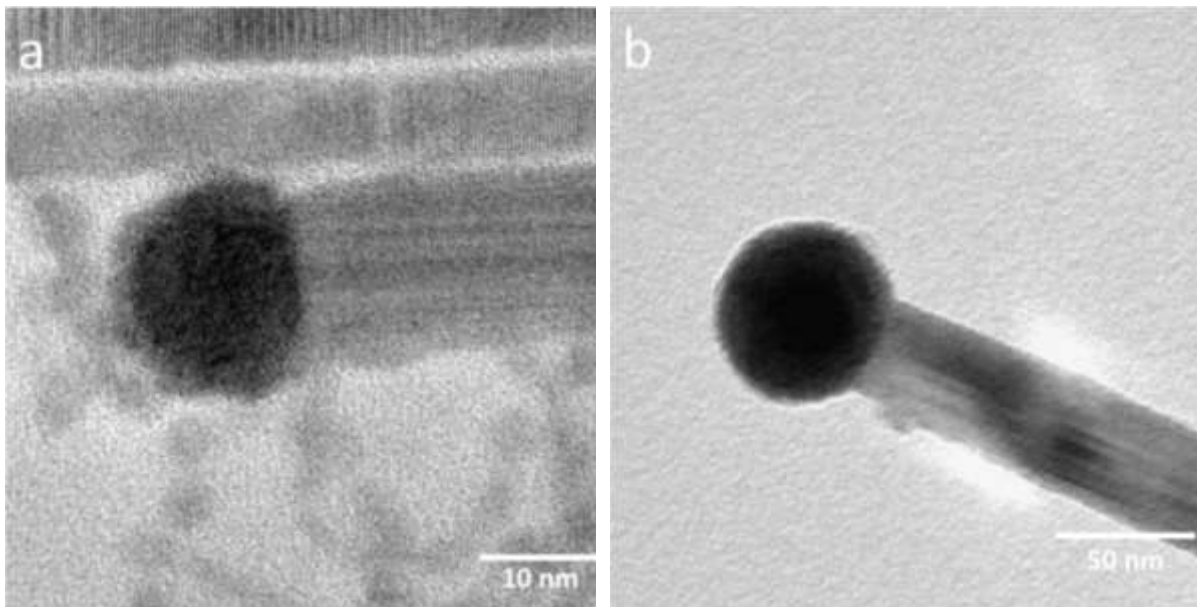


Abbildung 29: Bismut-Nanokristall mit angeschlossenem CdSe-Nanodraht, hergestellt aus Cluster-Vorläuferverbindung (a) und molekularen Vorläuferverbindungen (b). In (a) sind um das Bismut-Kristall viele kleine CdSe –Nanokristall und –Nanocluster zu erkennen, welche teilweise noch direkt mit dem Nanokristall verbunden sind. In (b) sind keine Rückstände um den Bismut-Nanokristall zu erkennen. Im Vergleich nimmt der Nanodraht in (a) einen größeren Querschnitt des Bismut-Nanokristalls ein als der Draht in (b).

Der Bismut-Katalysatorpartikel in Abbildung (a) stammt aus einer Cluster basierten Synthese, der in (b) aus einer molekular basierten Synthese. Zwei Dinge fallen in diesen TEM Aufnahme auf. Erstens das Draht-zu-Partikel-Durchmesser Verhältnis ist in (a) viel geringer als in (b) und zweitens, der Katalysatorpartikel in (a) ist von Nanokristallen/Clustern umgeben, welche bei genauer Betrachtung teilweise noch an den Katalysator gebunden sind. Vermutlich handelt es sich bei den gebundenen Nanoclustern am Katalysator um nicht vollständig reagiertes Edukt. Dies würde die These untermauern, dass Drahtwachstums über „langsame“ Zersetzung der Cluster an der Nanokristalloberfläche geschieht untermauern. Der Verbleib von Edukt-Rückstand am Bismut-Katalysator, nach der Cluster-Synthese, könnte zudem ein Hinweis darauf sein, warum sich bei der Block-Nanodrahtsynthese via Cluster eine Interface-Region bildet und unter Einsatz der molekularen Vorläuferverbindungen so gut wie nicht. Zu vermuteten wäre, dass der verbliebene Rückstand an der Katalysatoroberfläche erst abreagieren muss bevor die zweite Vorläuferverbindung zum Zuge kommt. Die Interface-Region würde dann entstehen, wenn Teile der Katalysatoroberfläche wieder frei sind und an anderen Stellen die Cluster noch umgesetzt werden. Dieser Argumentation steht aber die Frage entgegen, warum die Cluster nicht vollständig in ihrer Wachstumsperiode umgesetzt werden. Eine mögliche Antwort wäre, dass die als Nebenprodukt entstehenden Nanokristalle sich in einer

kontinuierlichen Reifungsreaktion befinden und so für ein kontinuierliches langsames Drahtwachstum sorgen. Die sich auflösenden kleineren Nanokristalle dienen dabei als Edukt. In dem Moment, in dem die zweite Vorläuferverbindung zugegeben wird, sorgt zum einen der Konzentrationsunterschied für ein bevorzugtes Wachstum der zweiten Komponente, und zum anderen erfolgt vermutlich eine Art Passivierung der verbliebenen Nanokristalle durch die zweite Vorläuferverbindung, was auch die erhöhte Signalintensität in den UV-VIS Spektren erklären würde (Abschnitt 3.2.1).

3.2.5 Möglicher Nanodraht-Wachstumsmechanismus

In Abbildung 30 sind die oben geschilderten Beobachtung zu zwei mögliche Reaktionsmechanismen für das Nanodrahtwachstum in Bezug auf die unterschiedlichen Vorläuferverbindungsklassen (Cluster/molekular) und die entstehenden Nanodrahtdurchmesser am Beispiel CdSe zusammengefasst und illustriert.

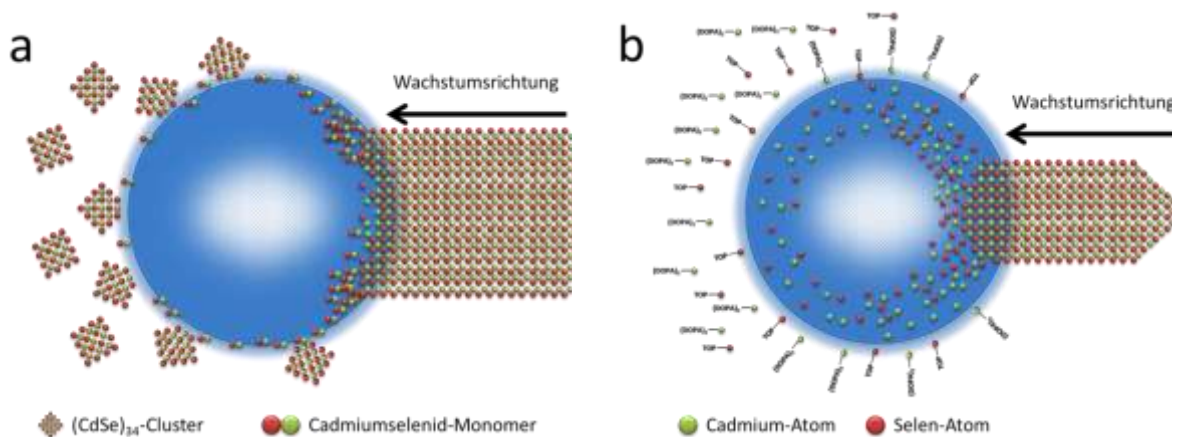


Abbildung 30: Illustrationen des Nanodrahtwachstums aus Bismut-Nanokristall unter Verwendung von molekularem- (a) und Cluster-Vorläuferverbindungen (b). Mechanismus 1: Der molekulare Vorläufer zersetzt sich direkt an der Bismutpartikeloberfläche und die Cd/Se-Atome diffundieren tief in den Nanokristall unter Bildung einer Legierung. Wird die Übersättigungsgrenze erreicht, entsteht ein CdSe-Kristallkeim und der Nanodraht wächst aus dem inneren Bereich der geschmolzenen Zone (a). Mechanismus 2: Die als Vorläuferverbindung dienen Nanocluster lagern sich an der Oberfläche der Bismut-Nanokristalls an und zerfallen schrittweise in Monomer. Das Monomer reichert sich nur in der geschmolzenen Bismutpartikeloberfläche an und bildet zum Zeitpunkt der Übersättigung einen Nanodraht-Kristallkeim; das Drahtwachstum beginnt (c). Da die Zufuhr des Edukt-Monomers ausschließlich über die Oberfläche erfolgt, entsteht ein breiterer Nanodraht als im Fall der molekularen Vorläuferverbindung als Edukt.

Für den Reaktionsmechanismus der Cluster-Vorläuferverbindung (Abbildung 30a) wird davon ausgegangen, dass sich die $(\text{CdSe})_{34}$ -Nanocluster an der Oberfläche der Bismut-Nanokristall erst anlagern und anschließend langsam zersetzt werden. Die Cluster zerfallen allerdings nicht zwingend in einzelne Atome, sondern können auch als eine Art $(\text{Cd-Se})_x$ -Monomer vorliegen. Die potenziell geringere Mobilität des Monomers gegenüber den einzelnen Atomen aus den molekularen Vorläuferverbindungen bedingt eine geringere Eindringtiefe und somit eine eher oberflächenkatalysierte Reaktion. Zum Zeitpunkt der Übersättigung des Bismut-Katalysators kommt es daher über einen großen Bereich der Bismut-Nanokristalloberfläche zur Bildung der neuen CdSe-Phase und ein breiter Nanodraht entsteht. Der Kristallkeim kann sich bis zur maximalen Breite im

Bismut-Nanokristall ausdehnen, welche die Oberflächenspannung zulässt. Erst im Anschluss beginnt das Längenwachstum. Hierdurch entsteht auch das in Abbildung 30a illustrierte und in Abbildung 27a gezeigte runde Ende der Nanodrähte. Auf der anderen Seite (Abbildung 30b) führt der deutlich schnellere Zustrom an einzelnen Atomen (hohe Mobilität) aus den molekularen Vorläuferverbindungen zur Entstehung einer gleichmäßigen Legierung über den gesamten oder zumindest größten Teil des Bismut-Nanokristalls, wobei die Übersättigung zuerst im inneren des Partikel eintritt. Zum Zeitpunkt der Übersättigung, erfolgt die Entstehung des CdSe-Kristallkeims. Da die Zufuhr an Edukten sehr schnell über den gesamten Bereich des Nanokristalls und nicht ausschließlich über die Oberfläche erfolgt, wächst der neu entstehende CdSe-Nanodraht viel schneller als der Cluster basierte. Der schnelle Nachschub an Edukt-Atome zum Kristallkeim bedingt, dass sich der Nanodraht hauptsächlich in seiner Länge ausdehnt und nur eine kritische Breite erreicht. Das in Abbildung 30b illustrierte und in Abbildung 27b gezeigte spitze Ende des Nanodrahtes ist ein Resultat dieses Vorgangs.

3.3 Fazit

Die Ausprägung der Interface-Region und die Durchmesser der Nanodrähte stehen in keiner direkten Beziehung zueinander*. Vielmehr sind sowohl die elongierten Interface-Regionen als auch die unterschiedlichen Durchmesser eine Folge der Reaktivitäten und der Kombinationsfolge der einzelnen Vorläuferverbindungen. Molekulare Vorläuferverbindungen wie TOP-Se/Te zersetzen sich sofort an der katalytisch aktiven Oberfläche der Bismut-Nanokristall in ihren organischen Rest und das Metall-Ion. Die Cluster Vorläuferverbindungen hingegen müssen erst einen Zersetzungsprozess in Ihre Elemente oder zumindest Monomer an der Bismut-Nanokristalloberfläche durchlaufen. Der Zustrom an Nanodraht-Bausteinen ist im Fall der Cluster viel langsamer als im Fall der molekularen Vorläuferverbindung. Die geringere Edukt-Zufuhr rate und die geringere Mobilität des Monomers im Bismut-Nanokristall bedingt eine eher oberflächenkatalysierte Reaktion. Hingegen kommt es bei den auf molekularer Vorläuferverbindung basierenden Nanodrähten, zu einer Reaktion von „innen heraus“, was durch die hohe Mobilität und Zufuhr rate der ungebundenen einzelnen Atome gewährleistet ist. Die Übersättigung und somit die Nanodrahtkeimbildung erfolgt im Zentrum der Bismut-Katalysatorpartikel. Die Folge ist ein geringerer Nanodrahtdurchmesser als bei der oberflächenkatalysierten Reaktion der Cluster, wo die Nanodraht-Keimbildung außen erfolgt.

Die elongierten Interface-Regionen sind ähnlich dem breiten Nanodrahtwachstum ein Resultat des langsamen Zerfalls der Nanocluster an der Oberfläche der Bismut-Katalysatorpartikel. Sie entstehen, wenn noch Edukt-Nanocluster an der Katalysatoroberfläche gebunden sind, während bereits die nächste Vorläuferverbindung hinzukommt, oder umgekehrt, wenn der Cluster-Zerfall erst langsam einsetzt und die restliche Vorläuferverbindung aus dem Katalysator ausgetrieben wird. In beiden Fällen werden die Vorläuferverbindungen parallel umgesetzt und es bildet sich über ein kurzes Stück eine Legierung aus. Die Untersuchungen zeigten, dass es bei Einsatz von CdTe-Clustern zur Bildung der längsten Interface-Regionen kommt, und bei ausschließlicher Verwendung molekularer Vorläuferverbindungen ein scharfes Interface entsteht.

* Eine Ausnahme bilden die sehr kurzen Verbiegungsinterface-Regionen, die bei starken Durchmesserunterschieden auftreten können.

4 Kationenaustausch an Nanomaterialien

In diesem Kapitel wird eine kurze Einleitung in das Forschungsgebiet des Kationenaustausches (KA) gegeben und der Stand der Forschung vorgestellt. Im Anschluss werden die Forschungsergebnisse dieser Arbeit präsentiert und diskutiert.

4.1 Einleitung und Kenntnisstand

Kationenaustausch wurde bereits erfolgreich eingesetzt um sowohl partielle Materialmodifikationen als auch vollständige Materialtransformationen in Nanomaterialien vorzunehmen. Dabei ist bemerkenswert, dass in den meisten Fällen die ursprüngliche Morphologie der Templatstruktur vollständig erhalten werden konnte^{64,89}. Dies ermöglichte den Zugang zu Nanomaterialien in Strukturmodifikationen, die ihnen von Natur aus, aus thermodynamisch oder kinetischen Gesichtspunkten, verwehrt sind⁶³. Insbesondere gut eignen sich für den Kationenaustausch die Übergangsmetall-Chalkogenide. Ihre stark ionische Natur erleichtert die Festphasendiffusion der einzelnen Kationen in oder aus dem Kristallgitter des Templates⁶⁴. Zudem ist der Kationenaustausch aufgrund der großen Stabilität des anionischen Gitteranteils meistens vollständig reversibel. Die im Verhältnis kleinen und sehr mobilen Kationen können einfach und schnell austauschen⁸⁹. Dieser Austausch bedingt allerdings eine gewisse Diskrepanz in den Kationeneigenschaften wie z.B. Unterschiede im Ionenradius oder Ladungsunterschiede (Abschnitt 2.6.1). Sollen zwei gleichartige Kationen wie z.B. Cadmium gegen Zink ausgetauscht werden, muss ein Umweg über eine Zweistufenreaktion genommen werden⁹⁰. Für den Zwischenschritt in der Reaktionskette werden dann einfach-valente Kationen wie z.B. Silber(I) und Kupfer(I) benutzt^{64,65}.

Diese Arbeit befasst sich primär mit dem Kationenaustausch an CdTe-Nanodrähten mittels Silber(I)-Ionen. Ziel war zum einen axial-heterostrukturierte CdTe-Ag₂Te-Nanodrähte zu erhalten und zum anderen ein tieferes Verständnis über den vollständigen Kationenaustauschprozess zu erlangen. Die Einführung von Ag₂Te-Segmenten in CdTe-Nanodrähte verändert die Eigenschaften der Nanodrähte in Hinblick auf ihre Lichtabsorptions- und elektronischen Charakter. So wird das Absorptionsspektrum deutlich in den nahinfraroten Bereich ausgedehnt, da die Bandlücken der beiden Materialien sich ergänzen (Ag₂Te 0.67 eV⁹¹, CdTe 1.51 eV⁷⁹). Weiter bleiben durch den direkten Kontakt der Materialien im Nanodraht die guten morphologischen Eigenschaften als 1D-Struktur erhalten, was z.B. den Ladungsträgertransport nach äußerer Anregung deutlich vereinfacht und Kontaktwiderstände minimiert²¹. Zusätzlich bieten Ag₂Te-Segmente den Vorteil durch eine zweite Austauschreaktion mit Zink den Nanodraht von einem Absorber- in ein potentielles Emitter-Material umzuwandeln⁹².

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Diskussion des Kationenaustauschprozesses ist unterteilt in zwei verschiedene Aspekte. Zum einen werden die Unterschiede in Bezug auf den Durchmesser (Dick >20 nm und Dünn <10 nm) und zum anderen betreffend der Kristallstrukturzusammensetzung (polytypisch-WZ/ZB und primär-WZ Struktur) der Nanodrähte (ND) diskutiert. Weiter wird auf die verschiedenen Reaktionsstadien in Hinblick auf die zugegebene Silberkationenmenge eingegangen. Der Einfluss von sauerstofffreier Atmosphäre und Licht wird ebenfalls erörtert.

In Abbildung 31 sind TEM Bilder der drei im Kationenaustausch zum Einsatz kommenden Nanodrahtklassen gezeigt. Sie sind zu unterscheiden in dicke oder *large-diameter* (LD) Nanodrähte (a) und dünne bzw. *small-diameter* (SD) Nanodrähte mit primär-WZ (b) und polytypischer Kristallstruktur (c). Der durchschnittliche Durchmesser beträgt im Fall der LD-Nanodrähte 25.7 ± 3.0 nm, für die SD-ND mit primär-WZ Struktur 7.8 ± 2.5 nm und für die SD-ND mit polytypischer Struktur 9.0 ± 3.4 nm. Die SD Nanodrähte mit polytypischer Kristallstruktur weisen einen WZ/ZB Anteil von ca. 1/1 auf, die mit primär-WZ einen von ca. 6/1. Genauere Angaben sind im Abschnitt 2.2: *Kristallstrukturen von Halbleiter-Nanodrähten* zu finden. Die Längen der Nanodrähte liegen in einem Bereich zwischen 1-10 μ m und stehen in direkter Relation zur verwendeten Menge an Vorläuferverbindung.

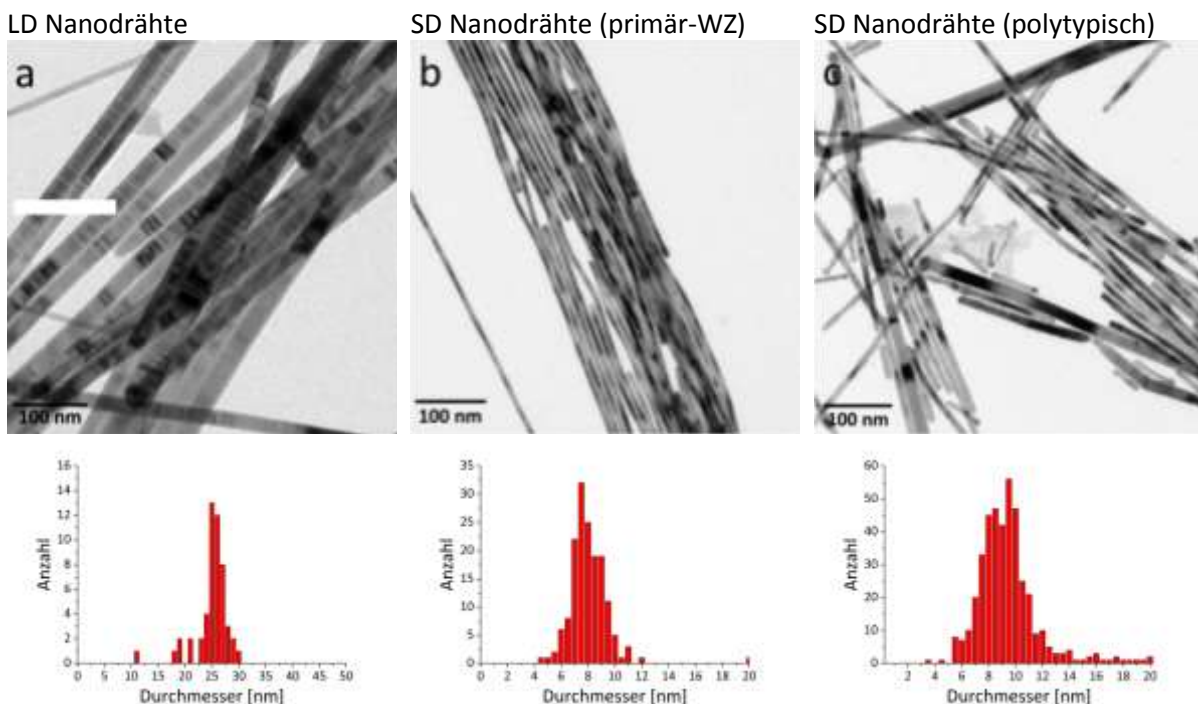


Abbildung 31: TEM Bilder der drei im Kationenaustausch eingesetzten Nanodrahtklassen und zugehörige Histogramme zum Nanodrahtdurchmesser. (a) zeigt LD Nanodrähte mit Durchmessern von 25.7 ± 3.0 nm, (b) zeigt SD Nanodrähte mit primär-WZ Kristallstruktur und Durchmessern von 7.8 ± 2.5 nm und (c) zeigt SD Nanodrähte mit polytypischer Kristallstruktur und Durchmessern von 9.0 ± 3.4 nm.

Im weiteren Diskussionsverlauf stellen die drei Nanodrahtklassen den verändernden Parameter im Kationenaustausch dar. Die Reaktionsbedingungen wie z.B. Temperatur, Silberkonzentration,

Durchmischung etc. werden für die Experimente konstant gehalten um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

4.2.1 Strategien und Herausforderung der Synthese

Eine vollständige Umwandlung der CdTe- in Ag₂Te-Nanodrähte ist via Kationenaustausch nur schwierig zu erreichen. Aus synthetischen Gesichtspunkten spielen zwei Faktoren hier eine Rolle: die abnehmenden Suspendierbarkeit („Löslichkeit“) der Nanodrähte mit zunehmender Silberzugabe und Lichteinstrahlung.

Ab einem molaren Silber-zu-Cadmium-Verhältnis von ca. 1:1 in den Nanodrähten lässt die Suspendierbarkeit der Nanodrähte in Toluol drastisch nach. In Abbildung 32 (a) sind drei Fläschchen mit einer Nanodraht-Toluol-Suspension gezeigt, deren Silbergehalt von links nach rechts ansteigt. Die zu beobachtende Farbveränderung und „Flockenbildung“ sind Zeichen für eine verstärkte Aggregation der Nanodrähte mit steigender Silberkonzentration. In Konsequenz führt dies bis zur Ausfällung der Nanodrähte. Die resultierende mangelnde Durchmischung des Systems bedingt, dass die Nanodrähte nicht mehr gleichmäßig mit den hinzukommenden Silberionen in Kontakt kommen, was wiederum zu lokalen Über- und Unterkonzentrationen führt. Auf der einen Seite werden die Nanodrähte nicht mit ausreichend Silberionen für den voranschreitenden Kationenaustausch versorgt, was eine heterogene Probe mit Nanodrähten in verschiedenen Stadien des Kationenaustausches zur Folge hat, auf der anderen Seite kommt es zur Bildung von elementarem Silber an den Nanodrahtoberflächen, was die Aggregation noch verstärkt. In Abbildung 32b ist eine TEM Aufnahme von Nanodrähten mit anhaftendem Silber an der Oberfläche abgebildet. Die Ausprägung der Silberabscheidung ist hier allerdings nicht nur die Folge lokaler Silberionen-Überkonzentration, sondern auch die Folge von Lichteinstrahlung während des Kationenaustausches. Lichteinstrahlung generiert freie Ladungsträger in Halbleitermaterialien, welche die Reduktion von Silber(I)-Ionen an der Nanodrahtoberfläche begünstigen. Im Extremfall führt dies sogar zum Auftreten von elementarem Silber an den Nanodrähten auch bei niedrigeren Silberkonzentrationen in der Reaktionslösung. Die Kombination aus Licht und hoher Silberkonzentration führt zu den in Abbildung 32 (b) gezeigten silberbesetzten Nanodrähten.

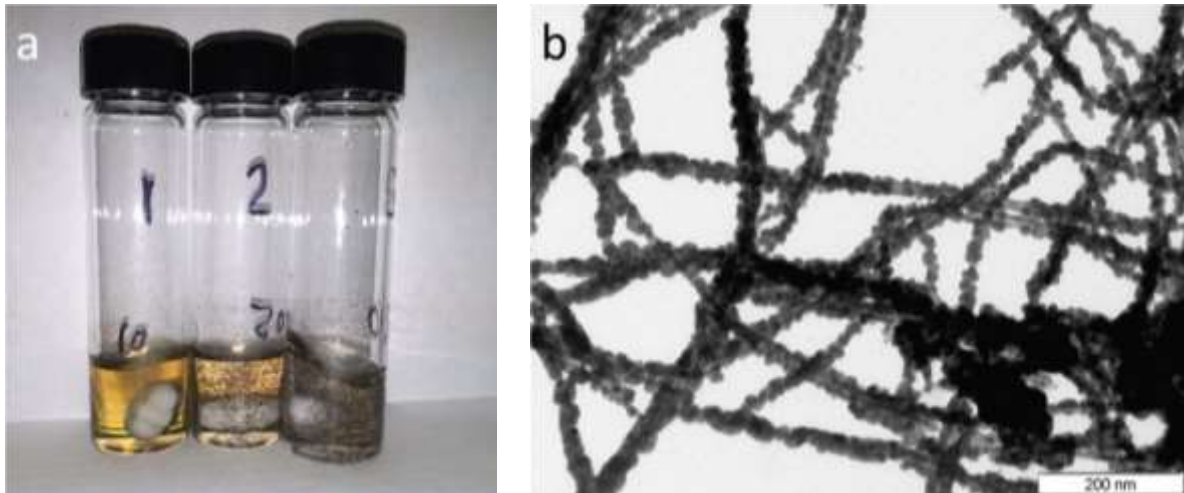


Abbildung 32: (a) Aggregation der Nanodrähte mit zunehmender Silberkonzentration während des Kationenaustauschprozesses. (b) TEM Aufnahme des Überkonzentrationseffektes an Ag_2Te -Nanodrähten. Die Auswüchse an den Nanodrähten bestehen aus Silber.

Neben Licht- und Konzentrationseffekten als Einflussfaktoren auf den Kationenaustauschprozess spielt auch die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Sauerstoff eine gewisse Rolle in den KA-Experimenten. In Abbildung 33 sind zwei HRTEM Bildausschnitte von *small-diameter* $\text{CdTe-Ag}_2\text{Te}$ -Nanodrähten mit Fokus auf die silberausgetauschte Region gezeigt. Bei der in Blau eingerahmten Kristallstruktur handelt es sich die monokline Ag_2Te - Kristallstruktur, in seiner hessite Modifikation. Sie ist das Produkt des Kationenaustausches unter Sauerstoffausschluss. Die in Gelb eingefasste Kristallstruktur zeigt ein Silbertellurat.

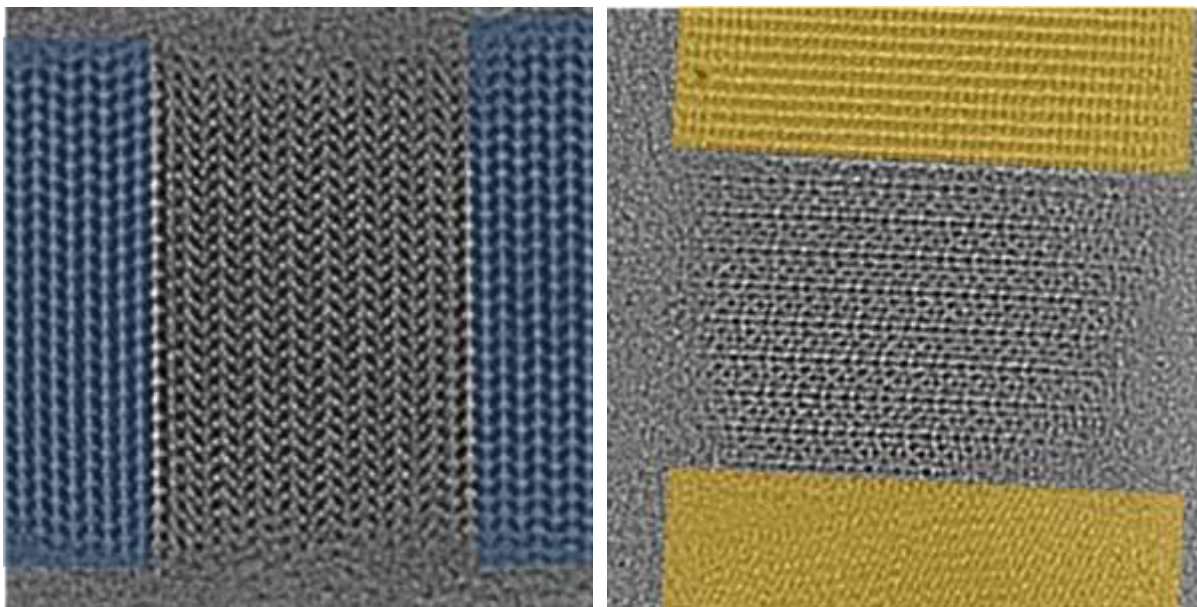


Abbildung 33: HRTEM Aufnahmen unterschiedlicher Kristallstrukturen nach dem Silber-Kationenaustausch an *small-diameter* CdTe -Nanodrähten. (Blau) Hessit-Kristallstruktur von Ag_2Te , (Gelb) Beispiel einer Silbertellurat-Kristallstruktur Ag_xTeO_y

Charakteristisch für die Hessit-Kristallstruktur (Blau) ist die Anordnung der einzelnen Atome in einer sich wiederholenden V-Formation. Das monokline Kristallsystem gehört der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ an⁹³.

Die Literatur gibt für die Gitterkonstanten in Richtung a, b und c Beträge von 8.16 Å, 4.47 Å und 8.98 Å an. Der Winkel β beträgt 124.16 ° (Quelle: JCPDS 34-01-42).

Bei Silbertelluraten (Gelb) handelt es sich um Verbindungen der Klasse Ag_xTeO_y . Sie können als monokline, orthorhombische und tetragonale Systeme vorliegen. Die abgebildete, und weiteren Kristallstrukturen können beim Silber-Kationenaustausch an *small-diameter* Nanodrähten dann auftreten, wenn nicht unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wird. In Abschnitt 4.2.4 wird die Relevanz des Sauerstoffausschlusses auf die Reaktion genauer erörtert.

In Anerkennung der beschriebenen Problematiken, wurde der Silber-Kationenaustauschprozess für alle Nanodrahtklassen und bei allen Konzentrationen unter Sauerstoffausschluss, Lichtausschluss und mit stark verdünnten methanolischen Silbernitratlösungen durchgeführt. Da trotz dieser Maßnahmen eine vollständige Transformation der CdTe- in Ag_2Te -Nanodrähte nur sehr schwer zu erreichen war, ist für die letzte Stufe des Kationenaustauschs die im Experimentaltail beschriebene Synthesestrategie (Abschnitt 6.6.3) umgekehrt worden. Eine stark verdünnte Nanodraht-Toluol-Lösung (0,002 M) wurde tropfenweise zu einer methanolischen Silbernitratlösung (0.02 M) gegeben. Vermutlich konnte durch die gleichmäßige Verteilung der Silberionen in der Reaktionsvorlage und die geringe Konzentration an suspendierten CdTe-Nanodrähten eine weitestgehend homogene Nanodrahttransformation erfolgen.

4.2.2 Reaktionsverfolgung und Analytik

Die Verfolgung der Austauschreaktionen erfolgte mittels spektroskopischer (UV-VIS-NIR, EDX), diffraktometrischer (XRD) und mikroskopischer (TEM, HRTEM, EFTEM) Techniken. Aber auch visuelle Kontrolle gibt schon erste Hinweise auf die ablaufende Austauschreaktion. So ist beim Silber-Kationenaustausch eine Änderung des Farbverlaufs der Reaktionslösung von Gelb/Gold zu Grau zu beobachten (Abbildung 34 a).

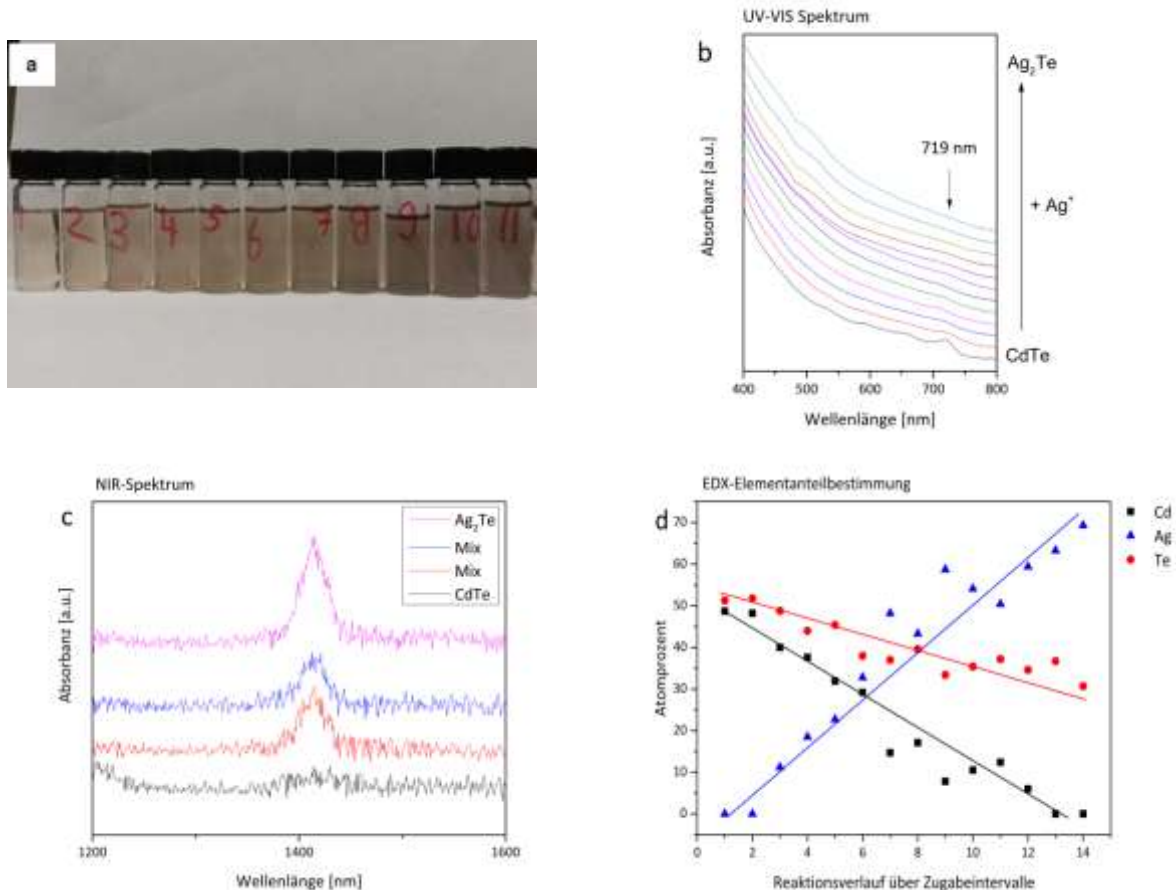


Abbildung 34: Foto der Kationenaustausch-Reaktionslösungen mit steigendem Silbergehalt, zugehörige UV-VIS- und NIR-Spektren und Auftragung der elementaren Nanodrahtzusammensetzung über die Zugabeintervalle ermittelt via EDX. (a) Foto der Kationenaustausch-Reaktionslösungen mit steigendem Silbergehalt von links nach rechts. (b) VIS-Absorptionsspektrum von SD CdTe-Ag₂Te-Nanodrähten. Die Signalstärke der Absorptionskante bei ca. 719 nm nimmt mit steigender Silberkonzentration von Schwarz (CdTe) nach Türkis (Ag₂Te) ab. (c) Das NIR-Signal bei ca. 1400 nm ist der Präsenz von Ag₂Te nach Ausbilden einer kristallinen Phase in den Nanodrähten zuzuordnen. (d) Auftragung der Silber, Cadmium und Tellur Konzentration über den Verlauf einer typischen Kationenaustauschreaktion (gezeigte Abbildungen gehören nicht zu einem einzelnen Versuchsansatz).

4.2.2.1 Absorptionsspektroskopie

Bei der Verfolgung der einzelnen Reaktionsstufen mittels UV-VIS Absorptionsspektroskopie (Abbildung 34 b), kann beobachtet werden, dass die für CdTe spezifische Absorptionskante des ersten exzitonen Übergangszustands bei ca. 719 nm (Beispiel: SD Nanodrähte) mit zunehmender Silberkonzentration über den Reaktionsverlauf von Schwarz nah Türkis abnimmt und schließlich komplett verschwindet. Eine Konzentrationsbestimmung der Nanodrahtlösung über den

Absorptionskoeffizienten war nicht möglich, da die Nanodrähte mit zunehmender Konzentration zum Ausfallen aus der Lösung neigen (Abschnitt 4.2.1) und es so zur Verfälschung der Daten kommen würde.

In Abbildung 34 (c) sind exemplarisch NIR-Spektren der gleichen Nanodrahtprobe wie in Abbildung 34 (b) gezeigt. Mit zunehmender Silbermenge in den Nanodrähten entsteht ein neues Signal bei ca. 1400 nm. Die Bandlücke von Ag_2Te liegt bei 0.67 eV^{91} (1850 nm, Bulk). Die starke spektrale Blauverschiebung zum Bulk-Wert, könnte eine Folge des Größenquantisierungseffekts in Nanomaterialien sein. Dies steht in Analogie zu den Ergebnissen der Arbeitsgruppen von Norris⁹⁴ und Murray⁹⁵, die in ihren Arbeiten zu Ag_2Te -Nanokristallen/-stäbchen von einer Absorption bei 1200 nm berichten und sich dabei ebenfalls auf den Größenquantisierungseffekt beziehen. Einschränkend muss hier allerdings erwähnt werden, dass beide Gruppen nur Signale für Nanomaterialien mit Größen von 3-8 nm (Norris) und 3.1 nm (Murray) beobachtet haben. Die Position der Absorptionskante im Spektrum wird zudem als Größenunabhängig (Norris) aber deutlich Temperaturabhängig (Murray) beschrieben. Erstere Aussage steht zum Teil im Widerspruch zu unseren Beobachtungen, da die von uns detektierte Absorptionsbande bei 1400 nm liegt. Hier stellt sich die Frage, ob eventuell der morphologische Unterschied (Kristall/Draht) neben dem Größenquantisierungseffekt für die unterschiedlichen Signalverschiebungen verantwortlich ist. Ältere Arbeiten von Murray et al.⁹⁶ zur Synthese von monodispersen Ag_2Te -Nanokristall-*superlattices* zeigen, dass es während des mehrtägigen Synthesevorgangs zur zeitweiligen Ausbildung einer zweiten Ag_2Te -spezifischen Absorptionsbande bei 1400 nm kommt. Diese steht im Zusammenhang mit sehr großen Nanokristallen (12-15 nm) und der Bildung von anisotropen Nanokristallen. Das Produkt zeigt wieder ausschließlich die bereits beschriebene Absorptionsbande bei 1200 nm. Die Vermutung, dass die stark anisotrope Form der Nanodrähte ausschlaggebend ist für die Signalposition bei 1400 nm, scheint aber aufgrund der beschriebenen Beobachtungen wahrscheinlich. Der oben aufgeführte Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der NIR-Signale der Ag_2Te -Nanokristalle von Murray et al.⁹⁵ wird als Beleg angeführt, dass es sich nicht um ein Signal plasmonischen Ursprungs handelt.

Der komplette Verlust der UV-VIS-Absorptionsbande bei 719 nm während des Kationenaustausches steht in direkter Relation zur Verringerung des CdTe-Anteils in der Probe über den Kationenaustauschprozess. Für das NIR-Signal kann an dieser Stelle keine dezidierte Aussage getroffen werden. Die exklusive Präsenz des Signals nach dem Kationenaustausch indiziert allerdings eine Zugehörigkeit des Signals zu Ag_2Te . Photolumineszenzmessungen (Emission) an Nanodrähten wurden für die Austauschreaktionen nicht durchgeführt, da Silber die Photolumineszenz unterdrückt.

4.2.2.2 EDX-Analyse

Neben der qualitativen Bestimmung des Silbergehalts über die Zeit mittels Absorptions-spektroskopie, wurde der Silbergehalt quantitativ in erster Linie über energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt. In Abbildung 34 (d) ist eine graphische Auftragung des steigenden Silbergehaltes (blau) gegen den abfallenden Cadmiumgehalt (schwarz) über den Reaktionsverlauf gezeigt. Die Auftragung ist in Atomprozent gehalten, woraus sich auch der Abfall des Tellurgehalts (rot) über den Reaktionsverlauf ergibt; es werden zwei Silberatom für ein Cadmiumatom getauscht. Die EDX-Messungen wurden für jede Probe der verschiedenen Kationenaustauschreaktionen an mindestens drei verschiedenen Stellen durchgeführt. Dabei sind i.d.R. zwischen 20-100 Nanodrähte auf einmal analysiert worden. Dennoch handelt es sich um Stichproben, die zudem noch mit einem Messfehler von 2-3% behaftet sind. Die Ausreißer-Werte 7 und 9 in Tabelle 2 und Abbildung 35 ergeben sich vermutlich aus der nur stichprobenartigen Untersuchung der Nanodrahtproben. Das EDX-Verfahren eignet sich aus diesen Gründen nur bedingt zu quantitativen Analyse des Silbergehalts, stellt aber in Verbindung mit der visuellen TEM-Untersuchung das präziseste Werkzeug zur Untersuchung des KA-Fortschritts dar.

Werden die synthetisch eingesetzten Silbermengen und der im EDX ermittelte Silbergehalt der Nanodrahtproben miteinander verglichen, zeigt sich eine Diskrepanz. In Tabelle 2 ist in der oberen Zeile die eingesetzte Silbermenge in Bezug auf die vorhandene Cadmiummenge in den Nanodrähten aufgelistet. Die zweite Zeile gibt den mittels EDX ermittelten Silbergehalt in den Nanodrähten wieder.

Tabelle 2: Silbereinsatz und detektierter Silbergehalt (EDX) in Nanodrähten über den Verlauf des Kationenaustauschprozesses.

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Silbereinsatz [%]	15	30	46	61	76	91	105	122	136	150	164	178	196
Silbergehalt (EDX) [%]	0	0	17	28	34	50	72	66	89	82	76	90	96
Differenz	15	30	29	33	42	41	33	56	47	68	88	88	100

Die prozentualen Angaben des Silbereinsatzes stehen im Verhältnis zur eingesetzten Cadmiummenge. Beispielsweise bedeuten 15% Ag-Einsatz, dass die eingesetzte Silbermenge rechnerisch reichen sollte um 15% der Cadmiumatome in allen Nanodrähten zu ersetzen. Der EDX-Silbergehalt bezieht sich ebenfalls auf die maximal austauschbare Menge an Cadmiumatomen; 100% Silbergehalt = 66.7% Silber und 33.3% Tellur in den Nanodrähten.

Die Diskrepanz der Werte kann verschiedene Ursachen haben. Die wahrscheinlichste Ursache ist, dass die zur Reaktionslösung gegebenen Silberionen nicht auf Anhieb mit den Nanodrähten interagieren. Mögliche Gründe hierfür sind die Notwendigkeit einer Mindestkonzentration an Silberionen für den Reaktionsstart oder das Vorhandensein eines Komplexbildners in der Reaktionslösung, welcher die

Silberionen „abfängt“ bevor sie reagieren können. Ersteres ist unwahrscheinlich, da Silberdoping von Nanokristallen auch bei geringsten Silberkonzentrationen möglich ist⁹⁷. Für den zweiten Grund spricht die Präsenz der Chemikalie TOP in der Reaktionslösung, welche bekannt für seine komplexbildende Wirkung gegenüber Silberionen ist⁸⁴.

Werden die beiden ersten Werte der Tabelle 2 betrachtet, so lässt sich vermuten, dass die Silberionen aus den ersten beiden Zugaben durch das TOP gebunden werden und daher kein Silber im EDX detektiert werden kann. Sobald alle TOP-Moleküle verbraucht sind, beginnt der Silberaustausch an den Nanodrähten. Wird der Silbereinsatz gegen den detektierten Silbergehalt aufgetragen, zeigt sich ein linearer Reaktionsverlauf der Austauschreaktion (Abbildung 35 a).

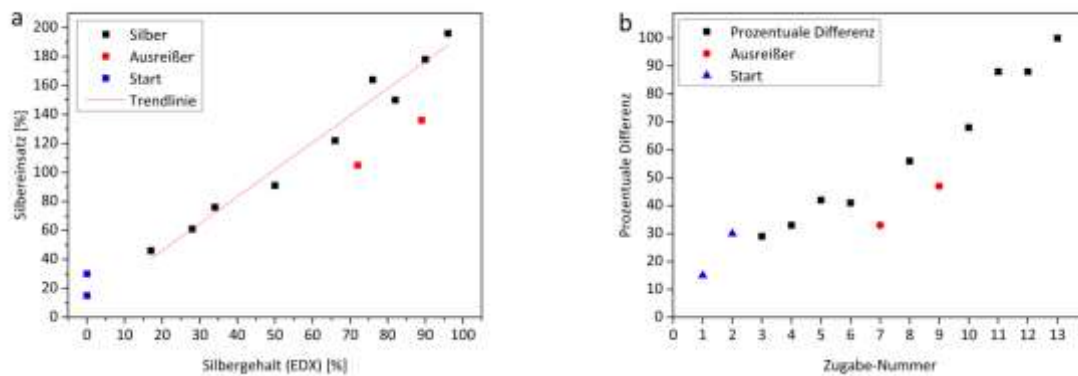


Abbildung 35: (a) Auftragung des per EDX gemessenen Silbergehalts in den Nanodrähten (x-Achse) gegen die zugegebene prozentuale Silbermenge in Bezug auf die eingesetzte Cadmiummenge (y-Achse). (b) Differenz aus der eingesetzten zur detektierten Silbermenge in der Kationenaustauschreaktion aufgetragen gegen die Zugabe-Nummer. Für einen vollständigen Silberaustausch ist in etwa die vierfache Menge (200%) an Silberionen verglichen mit Cadmiumionen nötig (2 Ag^+ für 1 Cd^{2+}). Ab einem Silbergehalt von 50% in den Nanodrähten werden deutlich höhere Silbermengen benötigt um einen Fortschritt im Austauschprozess zu erreichen.

Die trendgebenden Werte für den Silberaustausch sind in Schwarz, die beiden Start-Zugaben in Blau und die Ausreißer in Rot gekennzeichnet. Die Trendlinie setzt mit der ersten Detektion von Silber im EDX ein und endet mit den fast vollständig ausgetauschten Nanodrähten. Es zeigt sich, dass mit voranschreiten der Austauschreaktion immer mehr Silberionen benötigt werden. Zu Verdeutlichung ist in Abbildung 35 (b) die Differenz zwischen Silbereinsatz und Silbergehalt gegen die einzelnen Zugaben abgebildet. Es zeigen sich ein moderater Anstieg der benötigten Silbermengen von dritter bis zur sechsten Zugabe (17 bis 50% Silbergehalt in den Nanodrähten), und ein deutlicher stärkerer von achter bis zur dreizehnten Zugabe (66 bis 96% Silbergehalt in den Nanodrähten).

4.2.2.3 XRD-Analyse

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) offeriert eine lageunabhängige Möglichkeit, sich möglichst viele Nanodrähte hinsichtlich ihrer Kristallstrukturzusammensetzung gleichzeitig anzusehen. Über die Lage und Intensitätsverhältnisse der einzelnen Reflexe zueinander kann theoretisch, unter Zuhilfenahme von Diffraktogrammen reinphasiger Nanomaterialien/-drähte als Referenz, das genaue Verhältnis von z.B. WZ- zu ZB- im CdTe-Nanodraht (quantitativ) oder zu einer anderen Kristallstruktur wie monoklinem Ag_2Te (qualitativ) ermittelt werden.

Die XRD-Analysetechnik wurde in dieser Forschungsarbeit primär zur qualitativen Reaktionsverfolgung des Silber-Kationenaustauschs eingesetzt. Über die Veränderung der Beugungsmuster während des Austauschprozesses, lässt sich das Voranschreiten gut visualisieren. Mit dem Wandel der Kristallstruktur von CdTe (WZ/ZB) zu Ag_2Te (monoklin) schwinden erstere Signale und letztere entstehen. Untersucht wurde der Transformationsprozess an *large-diameter* (LD) Nanodrähte mit Durchmessern von ca. 25.7 nm (Abbildung 36), *small-diameter* (SD) Nanodrähten mit polytypischer Kristallstruktur und Durchmessern von ca. 9.0 nm (Abbildung 37) und SD Nanodrähten mit primär-WZ und Durchmessern von ca. 7.8 nm (Abbildung 38). Unterschiede in den Messungen der LD- und SD-Nanodrähte zeigten sich in erster Linie in den Ausprägungen der Signale aber nicht im Aufspaltungsmuster.

Die stärkere Ausprägung der Signale bei den *large-diameter* Nanodrähten kommt aufgrund der höheren Zahl an Atomlagen im Nanodraht zustande. Der strukturelle Wandel der Kristallstruktur von CdTe zu Ag_2Te ist in den XRD exemplarisch über fünf Stufen für die LD und SD polytypischen Nanodrähte gezeigt. Für die SD-Nanodrähte mit primär-WZ Struktur sind hingegen nur Diffraktogramme für CdTe, Ag_2Te und CdTe- Ag_2Te mit amorphem Bereich dargestellt. In Schwarz ist immer das Ausgangsmaterial CdTe und in Rot das Zielmaterial Ag_2Te abgebildet. Blau, Pink und Grün stellen Zwischenstufen des Kationenaustausches dar. Als Signalfenster wurde ein Bereich von $15-55^\circ$ (2θ) ausgewählt, da in diesem Bereich der Signalwandel über die Reaktion hinweg am stärksten ist. Die Balkendiagramme unterhalb der Diffraktogramme entsprechen den Referenzsignalwerten der Literatur, wobei Schwarz als Referenz für CdTe (JCPDS Nr. 19-0193) und Rot als Referenz für Ag_2Te (JCPDS Nr. 34-0142) steht. Die TEM Bilder unterhalb der Abbildung 36, Abbildung 37 und Abbildung 38 sind entsprechend ihrer farblichen Kodierung den einzelnen Diffraktogrammen zuzuordnen. Sie stellen bildliche Auszüge der jeweilig vermessenen XRD Probe dar. Bei genauer Betrachtung ist die Zunahme des Ag_2Te -Anteils über den Reaktionsverlauf visuell ersichtlich.

Die geringe Signalintensität und das hohe Hintergrundsignal (Glaskapillare) bei den vollständig ausgetauschten Nanodrähten (Rot) sind auf die verhältnismäßig geringe Menge an Probenmaterial, welches zur Verfügung stand, zurückzuführen. Wie bereits beschrieben (Abschnitt 4.2.1) ist es

synthetisch anspruchsvoll einen vollständigen Silberaustausch zu erreichen ohne das sich auf der Nanodrahtoberfläche elementares Silber bildet oder das die Nanodrähte vor Reaktionsende ausfallen. Leichte Verschiebungen der Signale zu den Literaturwerten im höheren Winkelbereich sind durch die Eindimensionalität der Nanodrähte und Effekte wie Bündelbildung und Verbiegung der Nanodrähte (Stauchung und Streckung des Kristallgitters) zu erklären. Die Arbeitsgruppen um Kuno⁶, Li⁹⁸ und Scholes⁹⁹ berichten bezüglich der XRD Analyse ihrer CdTe Nanomaterialien von ähnlichen Effekten. Auf Seiten der Ag₂Te-Nanodrähten sind experimentell entstandene Röntgenbeugungen von den Autoren Samal *et al.*¹⁰⁰, Moon *et al.*¹⁰¹ und Som *et al.*¹⁰² einsehbar.

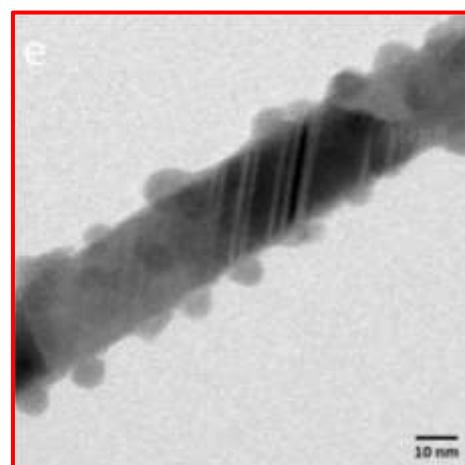
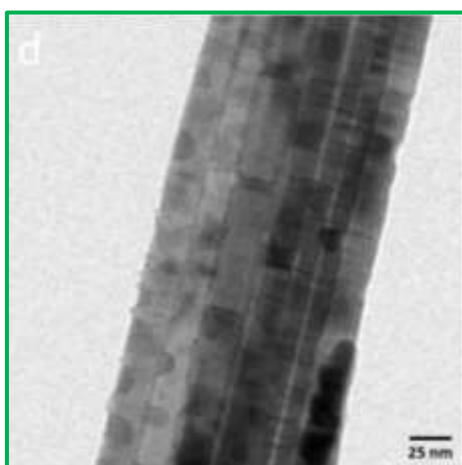
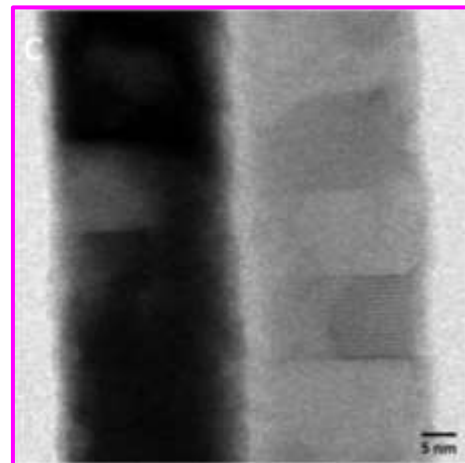
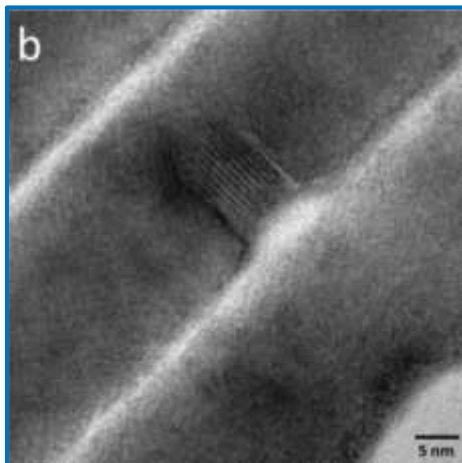
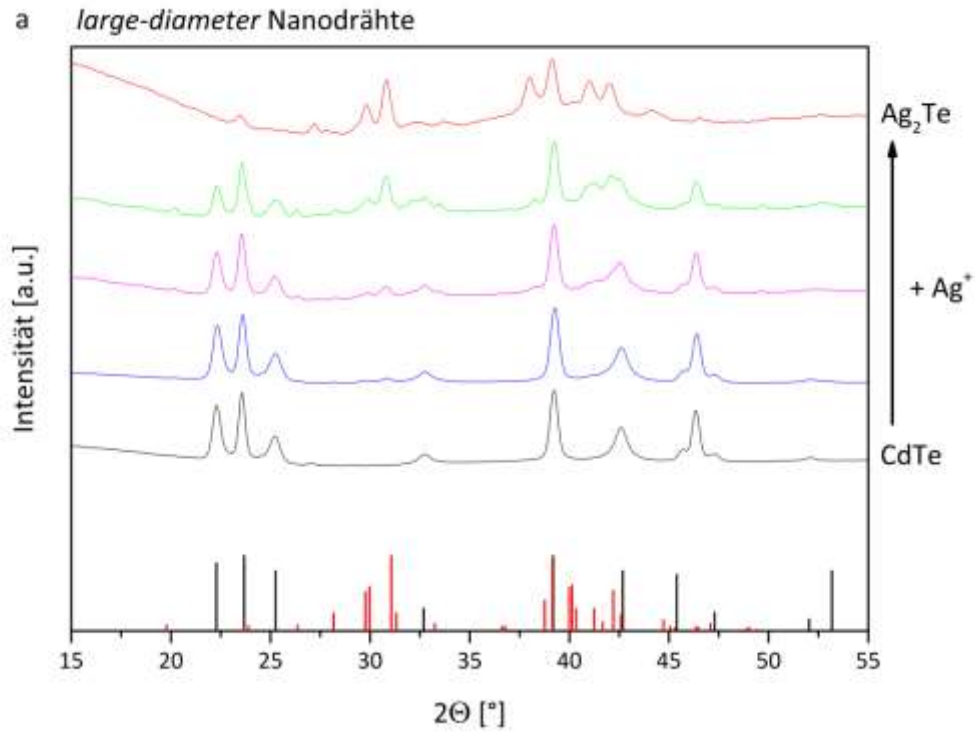


Abbildung 36: (a) Röntgenbeugungsdiffraktogramme des Silber-Kationenaustauschprozesses von CdTe- zu Ag₂Te-Nanodrähten (SD polytypisch) und TEM Aufnahmen der zugehörigen Nanodrähte (b-e). (entsprechend farblich kodiert). Der Silberanteil nimmt von Schwarz nach Rot zu. Die Balkendiagramme zeigen die Literaturreferenzen nach der JCPDS Datenbank an. CdTe (WZ) in Schwarz (JCPDS Nr. 19-0193) und Ag₂Te (monokline, hesstite) in Rot (JCPDS Nr. 34-0142).

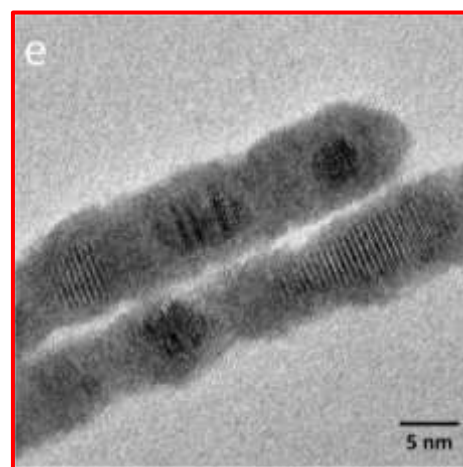
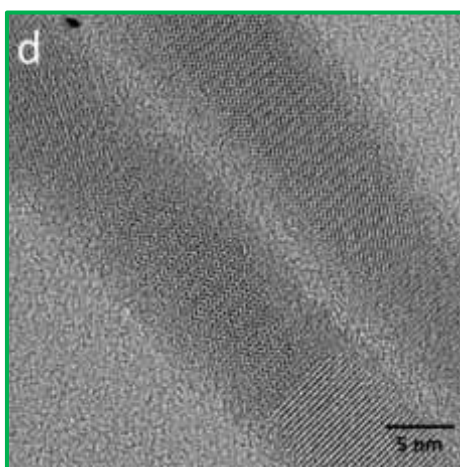
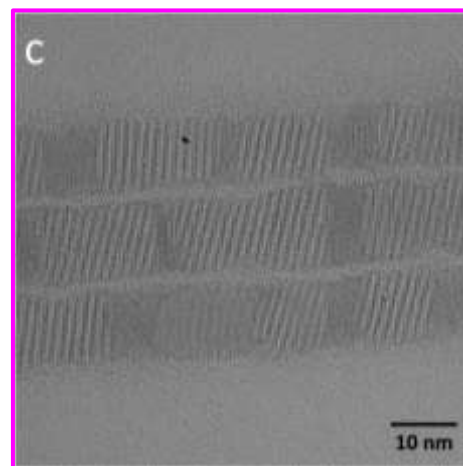
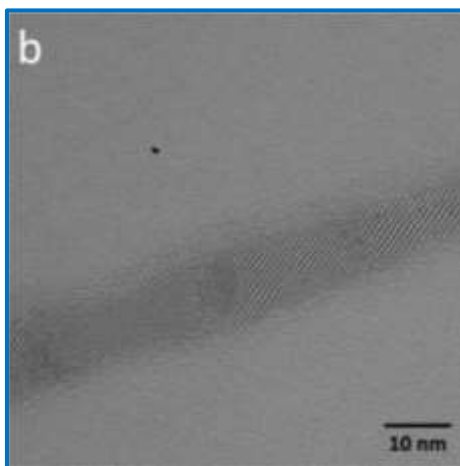
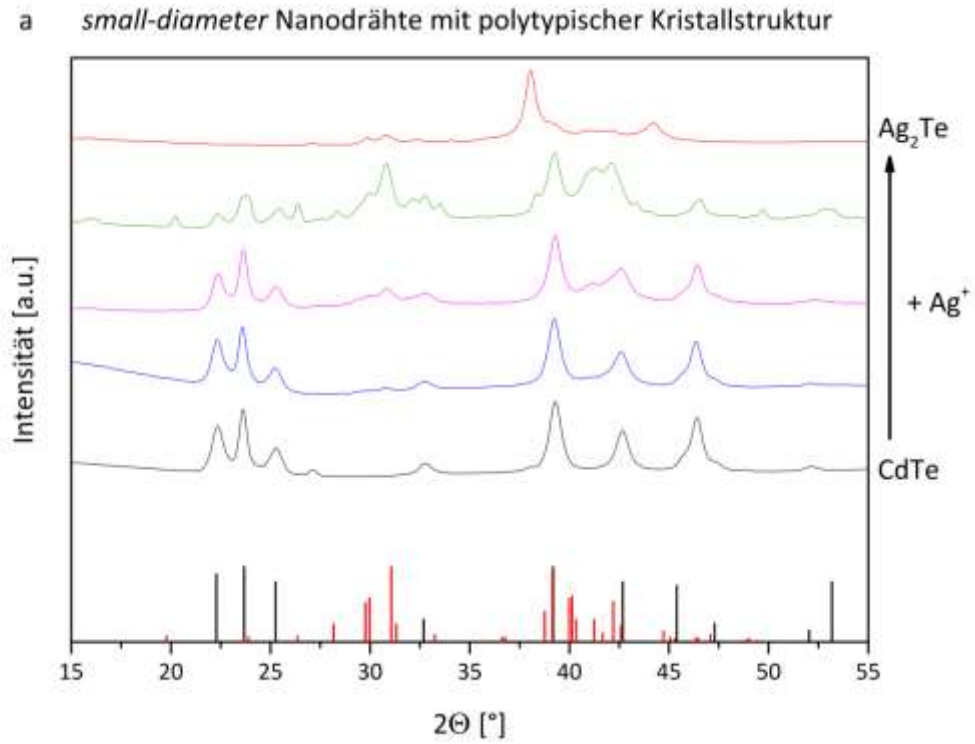


Abbildung 37: (a) Röntgenbeugungsdiffraktogramme des Silber-Kationenaustauschprozesses von CdTe- zu Ag₂Te-Nanodrähten (SD polytypisch) und TEM Aufnahmen der zugehörigen Nanodrähte (b-e). (entsprechend farblich kodiert). Der Silberanteil nimmt von Schwarz nach Rot zu. Die Balkendiagramme zeigen die Literaturreferenzen nach der JCPDS Datenbank an. CdTe (WZ) in Schwarz (JCPDS Nr. 19-0193) und Ag₂Te (monokline, hesstite) in Rot (JCPDS Nr. 34-0142).

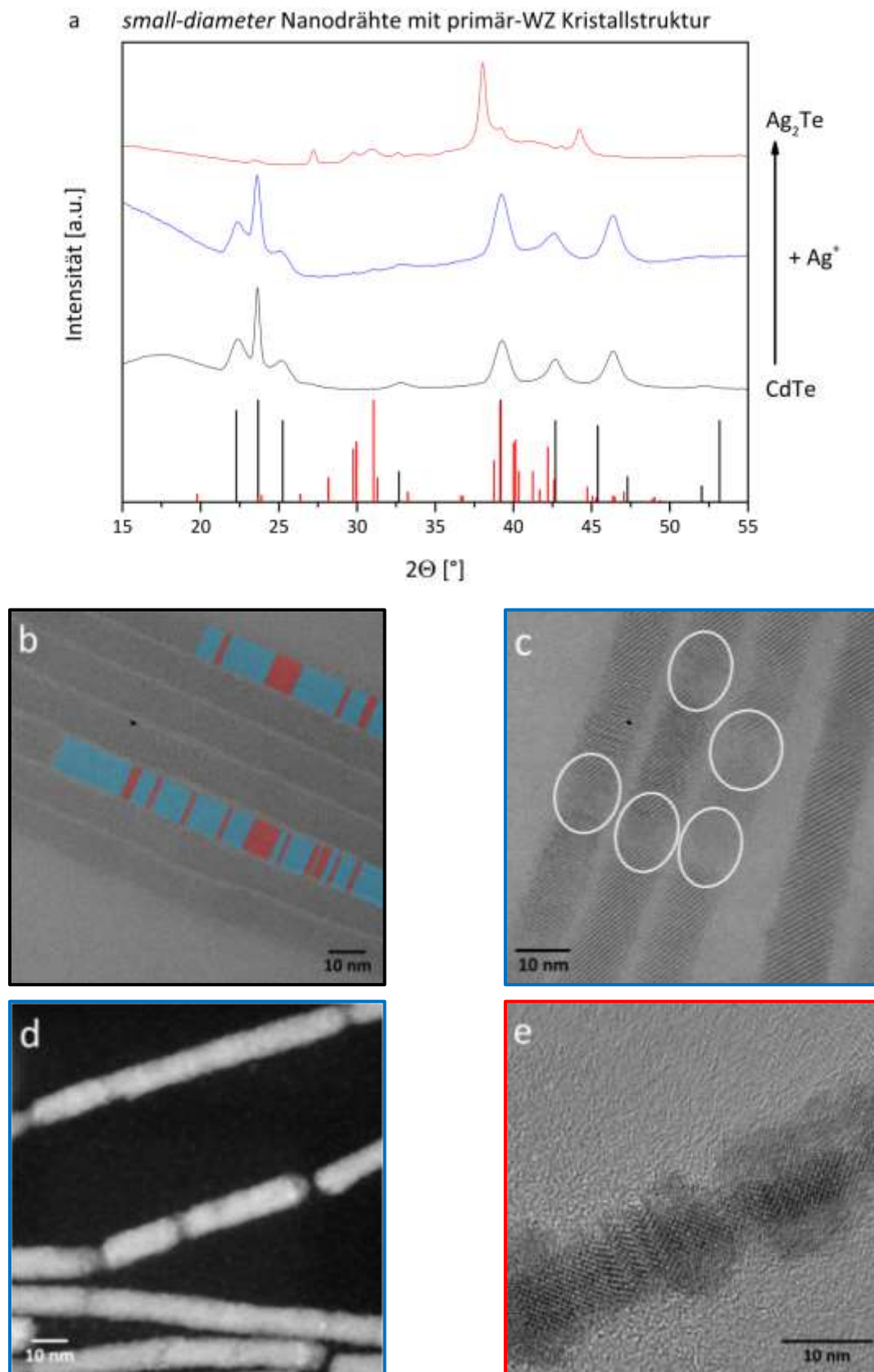


Abbildung 38: (a) Röntgenbeugungsdiffraktogramme des Silber-Kationenaustauschprozesses von CdTe- zu Ag_2Te -Nanodrähten (SD primär-WZ) und TEM Aufnahmen der zugehörigen Nanodrähte (b-e). (entsprechend farblich kodiert). Schwarz CdTe, Blau CdTe mit amorphen Bereichen und Rot Ag_2Te . Die Balkendiagramme zeigen die Literaturreferenzen nach der JCPDS Datenbank an. CdTe (WZ) in Schwarz (JCPDS Nr. 19-0193) und Ag_2Te (monokline, hesstite) in Rot (JCPDS Nr. 34-0142).

Abbildung 36 und Abbildung 37: LD und SD Nanodrähte mit polytypischer Kristallstruktur

Mit zunehmendem Silbergehalt der Nanodrähte zeigen die Diffraktogramme der unterschiedlichen Austauschstadien einen immer größer werdenden monoklinen Anteil. Dabei repräsentiert das blaue Diffraktogramm einen relativen Silberanteil von ca. 10 %, Pink von ca. 20 %, Grün von ca. 40 % und Rot von ca. 66 % (vollständiger Austausch) in den Nanodrähten. Die Betrachtung der Diffraktogramme kann in drei Bereiche unterteilt werden: Bereich A umfasst die Winkel 20-26° (2θ), Bereich B 27-35° (2θ) und Bereich C 36-47° (2θ). Die ersten Anzeichen des Silberkationenaustausches zeigen sich im Bereich B, wo schon früh neue Signale zu sehen sind. Die Signalanzahl und die einzelnen Signalintensitäten nehmen von Schwarz nach Rot kontinuierlich zu. Im Bereich C ist eine Veränderung der Signalaufspaltung ebenfalls sichtbar. Zwischen 40 und 43° (2θ) (Blau bis Rot) entstehen neue Signale, wohingegen eine gleichzeitige Abnahme des kennzeichnenden WZ-Signals bei 46° (2θ) (Grün/Rot) zu beobachten ist. Im sehr fortgeschrittenen Stadium 3 (Grün) ist schließlich auch die Entstehung des Ag_2Te Signals bei 38° (2θ) zu beobachten. Im Bereich A hingegen sind die Veränderungen erst sehr spät zu sehen. Eine Abnahme oder gar das Verschwinden der charakteristischen WZ-Struktursignale bei 22, 23 und 25° (2θ) findet erst in einem sehr fortgeschrittenen Stadium des Silber-Kationenaustausches statt. Dies liegt teilweise an dem hohen Anteil an WZ-Struktur in den Nanodrähten. Die WZ-Struktur ist bis fast zum Ende des Kationenaustauschprozesses noch in den Nanodrähten präsent, was entsprechende Beugungssignale zur Folge hat. Des Weiteren ist zu beachten, dass es sich beim zweiten Kristallstrukturanteil in den Templat-Nanodrähten um ZB handelt, welches ebenfalls ein Signal bei 23° (2θ) im XRD liefert.

Abbildung 38: SD Nanodrähte mit primär-WZ Kristallstruktur

In Abbildung 38 ist der mittels XRD erfasste Transformationsprozess von CdTe-Nanodrähten mit primär-WZ Struktur zu Ag_2Te -Nanodrähten gezeigt. Das schwarze Diffraktogramm repräsentiert die CdTe-Templat-Nanodrähte, Nanodrähte mit einem Silbergehalt zwischen 2-6 % sind in Blau erfasst und die vollständig transformierte Ag_2Te -Nanodrähte in Rot. Die Referenzwerte für CdTe (JCPDS Nr. 19-0193) sind in Schwarz und die für Ag_2Te (JCPDS Nr. 34-0142) in Rot als Balkendiagramme dargestellt. Die Diffraktogramme für CdTe und Ag_2Te sind von der Interpretation analog den oben beschriebenen zu betrachten. Bei dem blauen Diffraktogramm hingegen, handelt es sich um die Messung einer CdTe- Ag_2Te -Nanodrahtprobe in der sich das Ag_2Te noch nicht in Form einer Kristallstruktur ausgebildet hat. Das in den Nanodraht eingedrungene Silber bildet hier mit dem CdTe des Nanodrahtes stellenweise eine amorphe Phase (Abschnitt 4.2.4). Da amorphe Materialien nicht über eine übergeordnete Kristallstruktur verfügen, bilden sich keine diskreten Signalmuster im XRD aus. Die Präsenz der amorphen Bereiche äußert sich in Form einer Erhöhung des Untergrundsignals in den Bereichen B und C des XRD. So ist zwischen 27-35° (2θ) ein Rauschen zu beobachten, welches eine klare Veränderung

der Signalregion im Vergleich zum CdTe Diffraktogramm (keine Signale) und Ag₂Te Diffraktogramm (vollständiger Signalsatz) darstellt. Im Bereich zwischen 40-45° (2 θ) ist eine Abflachung des CdTe (103)-Signals (43° 2 θ) an der linken Flanke zu sehen. Wird diese Region mit den Referenzdaten für Ag₂Te verglichen, wird deutlich das dort wo die Abflachung eintritt, sich eigentlich ein neuer Signalsatz für das Ag₂Te ausbilden müsste. Auch in den TEM Aufnahmen (Abbildung 38) sind die amorphen Regionen sichtbar. In (c) sind diese mit weißen Kreisen markiert und im STEM Bild (d) als weniger Kontraststarke Bereiche wahrzunehmen. Die Abbildung (b) zeigt CdTe-Templat-Nanodrähte; die WZ- bzw. ZB-Regionen sind blau und rot gekennzeichnet. In Abbildung (e) ist ein vollständig transformierter Nanodraht dargestellt.

Neben der qualitativen Reaktionsverfolgung des Silber-Kationenaustausches von *large-* und *small-diameter* Nanodrähten mittels XRD, wurde auch eine Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Nanodrähte in Bezug auf ihre unterschiedliche Kristallstrukturzusammensetzung vorgenommen. Wie bereits berichtet, sind in dieser Arbeit mit *small-diameter* Nanodrähten mit sowohl polytypischer- als auch primär-WZ-Struktur verwendet worden. Ziel der zusätzlichen XRD-Untersuchungen war die Feststellung, ob das Austauschverhalten der Silberionen eine Präferenz gegenüber einer der beiden Kristallstrukturen (WZ/ZB) in den Nanodrähten ausweist. Aus den Untersuchungsergebnissen sollten Erkenntnisse auf den Kationenaustauschmechanismus gewonnen werden. Im folgenden Abschnitt wird kurz auf die (experimentellen) Schwierigkeiten dieser Fragestellung eingegangen.

Für ein besseres Verständnis sind in Abbildung 39 zwei Signal-Referenzkarten der WZ- und ZB-Kristallstruktur von CdTe gezeigt. Die schwarzen Balken entsprechen dem WZ- und die roten Balken den ZB-Signalen. Von besonderer Bedeutung sind hier drei Signale, welche nahezu die gleichen Positionen im Diffraktogramm aufweisen und die Auswertung der Daten somit stark beeinflussen. Das ZB (111) Signal bei 23.7° (2 θ) entspricht dem WZ (002) Signal, das ZB (220) bei 39.3° (2 θ) dem WZ (110) Signal und das ZB (311) bei 46.4° (2 θ) dem WZ (200) Signal.

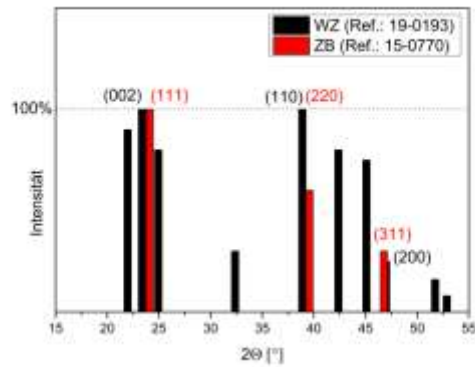


Abbildung 39: Referenzdaten zu den Röntgenbeugungsdiffraktogrammen von CdTe in seiner WZ- (Schwarz, JCPDS Ref.: 19-0193) und ZB-Kristallstruktur (Rot, JCPDS Ref.: 15-0770).

Die in Abbildung 40 gezeigten simulierten Diffraktogramme von CdTe-Nanodrähten mit unterschiedlichem WZ- zu ZB-Verhältnis wurden von Philip Harder aus der Forschungsgruppe Mews erstellt.

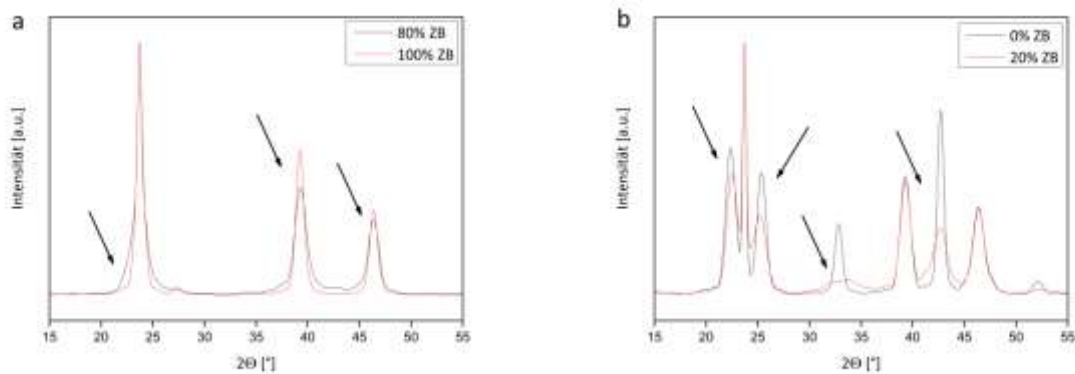


Abbildung 40: Simulierte Röntgenbeugungsdiffraktogramme von CdTe-Nanodrähten. (a) Im Graph enthaltene Diffraktogramme mit einem Kristallstrukturanteil von 100:0 ZB:WZ (Schwarz) und 80:20 ZB:WZ (Rot). (b) Im Graph enthaltene Diffraktogramme mit einem Kristallstrukturanteil von 0:100 ZB:WZ (Schwarz) und 20:80 ZB:WZ (Rot). Die Pfeile markieren jeweils die Veränderungen im Diffraktogramm, wenn (a) ein Anteil von 20 Prozent WZ-Struktur zu einer 100 Prozent ZB-Struktur gemischt wird (es kommt zu einer Signalverbreiterung) und (b) wenn ein Anteil von 20 Prozent ZB- zu einer 100 Prozent WZ-Struktur gemischt wird (es kommt zu einer Verschiebung in der Signalintensität). Quelle: Philip Harder (AK Mews)

Die Signale der reinphasigen Kristallstrukturen in den simulierten Diffraktogramme (a) und (b) sind in Schwarz dargestellt und die veränderten Signale nach theoretischer Beimengung von 20 Prozent der jeweils anderen Kristallstruktur in Rot. Die Pfeile zeigen beispielhaft die Veränderungen der Signale im Diffraktogramm an. Es wird deutlich, dass es neben der Ausbildung neuer Reflexe von ZB- zu WZ-Struktur auch zu Veränderungen in den Signalintensitäten und zu Signalverbreiterungen kommt. Die hier gezeigten Diffraktogramme behandeln nur die Randbereiche der Mischstrukturen um das Prinzip zu verdeutlichen.

In der Praxis ist der Ansatz die ZB-zu-WZ-Verteilung in Nanodrähten über gezeigte Veränderung des Beugungsmusters zu bestimmen derzeit schwierig umzusetzen, denn beim Sammeln und analysieren

von XRD-Daten fallen zwei Faktoren schwer ins Gewicht: die Messung selbst und die Interpretation der Daten. Bei der Messung geht es um die Einflüsse: Probenzusammensetzung oder Reinheit (Nanodrähte, Nanokristall, Liganden), Signalunterdrückung (gebündelt Nanodrähte mit Vorzugsrichtung), Signalstärke (identische Probenmengen) und das Hintergrundsignal (Probenkapillaren). Bei der Auswertung ist die Herausforderung vergleichbare Datensätze zu erhalten. So muss die Untergrundstrahlung jeder Probe von den Messdaten abgezogen werden. Dabei stellt sich die Frage, ob ein Standarduntergrund aus allen Messungen ermittelt wird und anschließend auf alle Diffraktogramme angewendet wird, oder ob für jede Messung eine manuelle Auswertung erfolgt. Ersteres birgt das Risiko eines nicht idealen Verfahrens für einzelne Messungen, zweites einer unterbewussten Schönung von Daten. In jedem Fall haben all die aufgezählten Faktoren einen direkten Einfluss auf die Signalausprägung (Breite, Höhe) in den Diffraktogrammen.

Um ein besseres Verständnis für die Problematik zu erlangen, sind in Abbildung 41 (a) zwei Signalsätzen von verschiedenen *small-diameter* Nanodrahtsynthesen mit primär-WZ Struktur gezeigt. Für beide Diffraktogramme wurde die Untergrundsubstitution mittels eines Standards vorgenommen und der Datensatz auf die höchste (23.7° (2θ)) und niedrigste (28.9° (2θ)) Signalintensität normiert. Als Standard zum Kalibrieren der Messungen wird CeO_2 verwendet. Das im Anschluss substituierte Untergrundsignal stammt größtenteils von der Messkapillare. Es wurde also um eine Signalkorrektur über Vergleichsmessung vorgenommen.

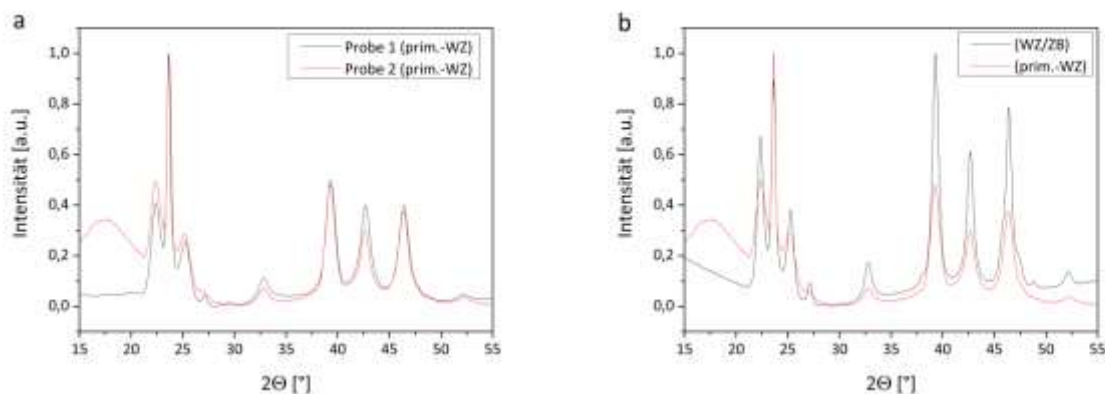


Abbildung 41: Röntgenbeugungsdiffraktogramm von *small-diameter* Nanodrähten mit (a) gleicher Kristallstrukturzusammensetzung aber aus unterschiedlichen Synthesen und (b) von Nanodrähten mit polytypischer- und primär-WZ-Struktur.

Die Reflexpositionen in beiden Diffraktogrammen der Abbildung 41 (a) sind identisch. Allerdings gibt es aufgrund der Standardsubstitutionsmethode deutliche Unterschiede in der Signalintensität. Dies gilt besonders im Signalraum von $15-29^\circ$ (2θ). Dieser Bereich ist aber von besonderem Interesse für die Bestimmung der WZ- zu ZB-Anteile, da sich hier der WZ-(002)- und der ZB-(111)-Reflex bei 23.7° (2θ) überlagern und zusätzlich noch zwei WZ-spezifische Beugungsreflexe bei 22.3° und 25.3° (2θ) vorhanden sind. Angenommen die Basislinie (Untergrund) wäre für den betreffenden Signalraum für

alle Beugungsreflexe gleich, ließe sich über das gemessene Flächenintegral, im Vergleich zum simulierten oder eines Signalsatzes mit bekanntem Verhältnis, der WZ- zu ZB-Anteil bestimmen. Die Änderungen der Flächenintegrale über den Kationenaustauschprozess wiederum, könnten dann evtl. Auskunft über eine Bevorzugung einer bestimmten Kristallstruktur im Transformationsprozess geben. Zu bedenken ist hier aber, dass gerade im Fall der Nanodrähte mit primär-WZ Struktur, die Dominanz des WZ-Signals eine entsprechende Beobachtung erst im Endstadium des Kationenaustausches zuließe. Eine zweite theoretische Möglichkeit über ein Integral das Zusammensetzungsverhältnis zu bestimmen bietet die Signalgruppe im Bereich von $35-50^\circ$ (2θ). Obgleich hier die Basislinie annähernd gleich ist, wird bei Inaugenscheinahme deutlich, dass der entscheidende WZ-(103)-Reflex bei 42.7° (2θ) für beide, parametrisch identische Synthesen, ungleiche Ausprägung aufweist und somit ebenfalls ungeeignet ist.

In Abbildung 41b sind Diffraktogramme von *small-diameter* Nanodrähten mit primär-WZ und polytypischer Struktur gegenübergestellt. Die Daten sind auch hier normiert. Die Signalaufspaltung über das Diffraktogramm ist für beide Nanodrahttypen erwartungsgemäß gleich. Unterschiede sollte es in den Signalintensitäten (und den Flächenintegrale) zueinander geben. Allerdings ist bei genauer Betrachtung das Muster hier ebenfalls identisch. Dies lässt zwei Schlüsse zu. Entweder es liegen gleiche Nanodrahttypen vor oder die Methode ist zum derzeitigen Stand nicht geeignet um eine Aussage über die Kristallstrukturzusammensetzung zu treffen. Da über die visuelle Auswertung mittels HRTEM Indies eine Unterscheidung der Nanodrähte möglich ist, muss von letzterer Aussage ausgegangen werden.

Die oben beschriebenen Beobachtungen und aufgeführten Fehlerquellen führen leider dazu, dass keine genaueren XRD-Untersuchungen zum Kationenaustausch an Nanodrähten hinsichtlich eines kristallstrukturspezifischen Austauschverhaltens bei niedrigen Silberkonzentrationen unternommen werden können. Weiter kommt im Fall der Nanodrähte mit primär-WZ Struktur noch erschwerend hinzu, dass Änderungen im Kristallsystem erst ab einem Silbergehalt größer 10 Prozent detektiert werden können. Diese Einschränkungen beruht auf der Bildung von amorphen Bereichen (Abschnitt 4.2.4) im Anfangsstadium des Kationenaustausches. Amorphen Materialien und sehr kleine Kristallkeime werden nur als Hintergrundstrahlung wahrgenommen. Erst mit Entstehung einer kristallinen Silbertellurid-Phase kommt es zu erfassbaren Beugungsreflexen.

4.2.3 Vergleich der CdTe-Nanodrahtklassen

Abbildung 42 zeigt in der ersten Reihe HRTEM Aufnahmen von den drei unterschiedlichen Ausgangsnanodrahttypen für den Kationenaustausch. Es wird unterschieden zwischen *large-diameter* (LD) Nanodrähten (links), *small-diameter* (SD) Nanodrähten mit primär-Wurtzit Struktur (Mitte) und SD polytypischen Nanodrähten (rechts). Polytypisch bedeutet, dass die Nanodrähte alternierend aus Wurtzit- (WZ) und Zinkblende-(ZB) Kristallstruktursegmenten in stöchiometrischen Anteilen aufgebaut sind. In der zweiten Reihe sind HRTEM Aufnahmen der CdTe Nanodrähte nach Kationenaustausch mit geringen Mengen Silber(I)-Ionen gezeigt (<10 Atomprozent Silberanteil).

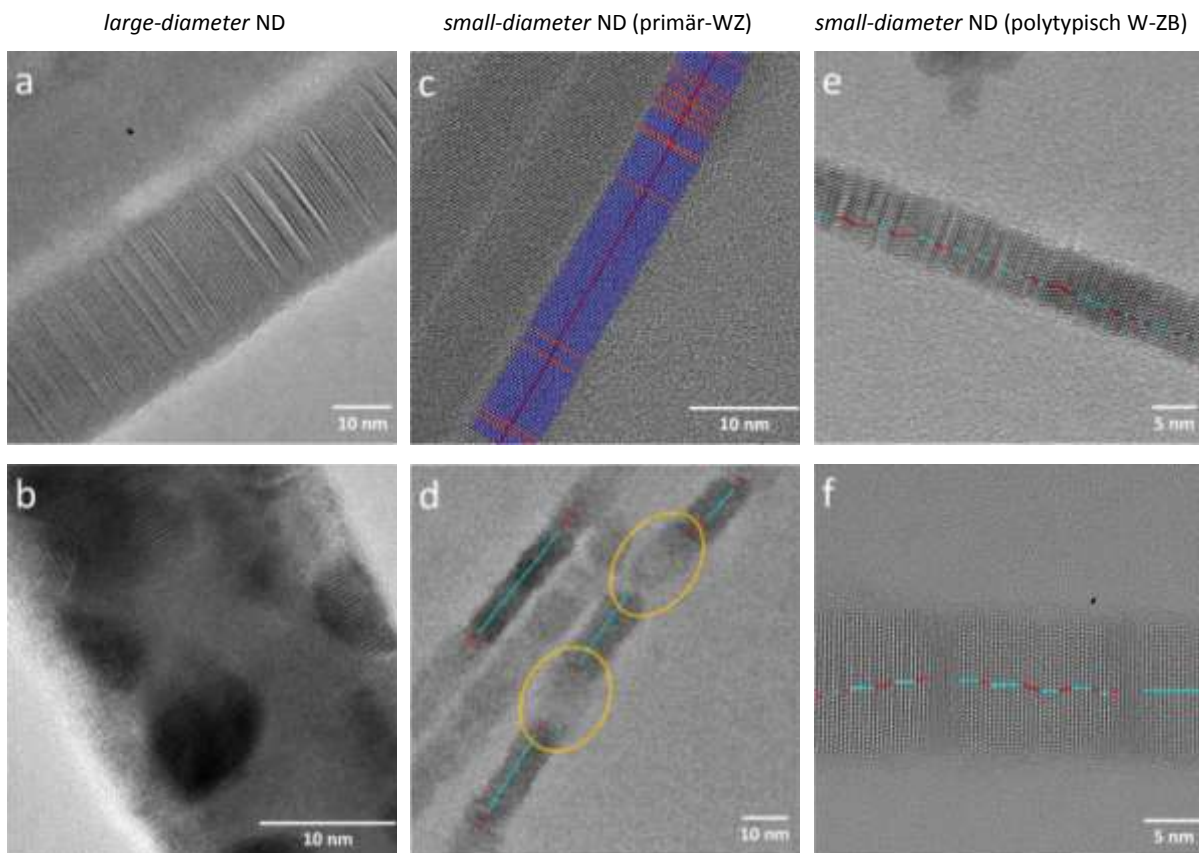


Abbildung 42: HRTEM Aufnahmen von CdTe-Nanodrähten vor (a, c, e) und nach (b, d, f) dem Kationenaustausch bei niedrigen Silberkonzentrationen. Linke Spalte: *large-diameter* Nanodrähte (LD, ca. 25.7 nm); mittlere Spalte: *small-diameter* (SDWZ, ca. 7.8 nm) Nanodrähte mit primärer-WZ Struktur. Die roten Linien/Areale markieren die ZB- und die blauen die WZ-Kristallphase; rechte Spalte: *small-diameter* (SDP, ca. 9 nm) Nanodrähte mit polytypischer Struktur. Alle Proben weisen nach dem Kationenaustausch einen Silberanteil zwischen 2-10% (EDX) auf. Das Austauschverhalten unterscheidet sich für die drei Nanodrahtklassen und ist visuell erkennbar. Im Fall der LD Nanodrähte zeigen sich Punkte aus Ag_2Te an der Nanodrahtoberfläche (b). Bei den SDWZ Nanodrähte treten amorphe Regionen auf, welche im Bild orange umrandet sind (d). Im Fall der SDP Nanodrähte (f) entstehen schmale Streifen aus Ag_2Te in der Drahtstruktur (Unterbrechungen der Kristallstrukturlinie).

In allen Fällen beginnt der Kationenaustauschprozess mit dem Eintritt geringer Mengen an Silberionen in die CdTe-Kristallstruktur. Die ersten sichtbaren Anzeichen des Austausches sind bei den *large-diameter* Nanodrähten die Bildung von Ag_2Te -Punkten an der Nanodrahtoberfläche (b). Im Falle der primär-WZ Nanodrähte bilden sich amorphe Regionen aus, welche den gesamten Nanodrahtdurchmesser einschließen (d, orangefarbene Markierung). Wird nun Bild (c), in dem die

unterschiedlichen Kristallstrukturen WZ (Blau) und ZB (Rot) farblich markiert sind, mit Bild (d) verglichen, so fällt auf das die amorphen Regionen scheinbar immer an ein ZB-Segment (roter Strich) angeschlossen sind. Dieses Phänomen wird in Abschnitt 4.2.5.2 eingehend diskutiert und abgebildet. Der WZ- zu ZB-Anteile ist bei den primär-WZ Nanodrähten im Schnitt 5:1. In der rechten Spalte wird der Austausch an polytypischen *small-diameter* Nanodrähten gezeigt. Die Anteile an WZ zu ZB sind hier stöchiometrisch (e). Nach Austausch mit geringen Mengen an Silber bilden sich sowohl kleine Punkte als auch dünne Segmente von kristallinem Ag_2Te aus (f). Um die Anfänge des Silberaustausches zu verdeutlichen, wurde hier eine HRTEM Aufnahme mit geringen Silbermengen aus dem Gesamtansatz (2-10 Atomprozent Silber) gewählt. Später wird in diesem Bezug auch vom Stadium 1 des Kationenaustausches gesprochen. Für den gesamten Kationenaustausch ist zu beachten, dass es aufgrund von Durchmischungsproblemen während der Reaktion in allen Proben lokale Maxima an Silberkonzentrationen gibt. Diese zeigen naturgemäß viel spätere Stadien des Austauschprozesses und werden in Abbildung 43 genauer betrachtet.

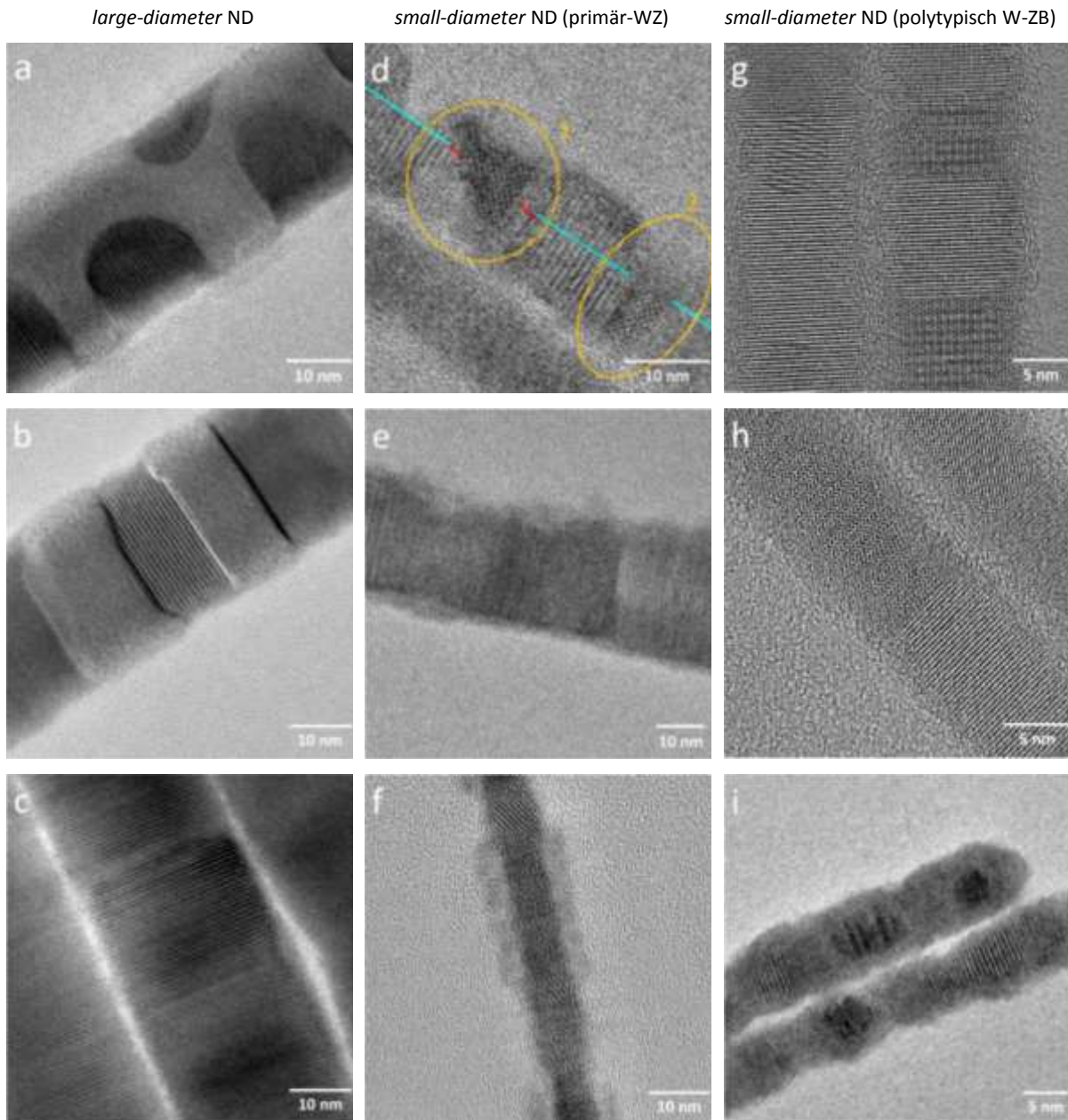


Abbildung 43: HRTEM Bilder von CdTe-Ag₂Te-Nanodrähten zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Stadien) des Kationenaustausches. Die linke Spalte stellt den Verlauf des Kationenaustausches für *large-diameter* Nanodrähte (ca. 25 nm) dar; (a) Stadium 2: die Ausbildung von Flecken, (b) Stadium 3: die Bildung diskreter Ag₂Te und CdTe Segmente, (c) Stadium 4: vollständig transformierte Ag₂Te-Nanodrähte. Die mittlere Spalte zeigt den Kationenaustauschprozess für die *small-diameter* (ca. 8 nm) Nanodrähte mit primär-WZ Struktur. (d) Stadium 2: die Bildung erster kristalliner Ag₂Te Segmente (orange Markierung) aus der amorphen Phase heraus, (e) Stadium 3: Ausbildung vollständiger und kristalliner Ag₂Te-Segmente im CdTe-Nanodraht, (f) Stadium 4: vollständig transformierte Ag₂Te-Nanodrähte mit einem Rest amorpher Phase an der Außenseite. Die rechte Spalte zeigt den Transformationsprozess von *small-diameter* Nanodrähten mit polytypischer Struktur. (g) Stadium 2: Ausbildung von schmalen Ag₂Te-Segmenten im Nanodraht, (h) Stadium 3: in der Breite ausgedehnte Ag₂Te-Segmente, (i) Stadium 4: vollständig transformierte Ag₂Te-Nanodrähte mit einem Rest amorpher Phase an der Außenseite.

In Abbildung 43 werden die Stadien 2-4 des Kationenaustausches an den unterschiedlichen Nanodrahttypen gezeigt. Die Silberkonzentration in den abgebildeten Nanodrähten nimmt im Verlauf von oben nach unten zu; bis hin zur vollständigen Transformation in Ag₂Te-Nanodrähte in der untersten Reihe. Zu beachten ist, dass der Silbergehalt in den einzelnen Zeilen vergleichbar aber nicht identisch ist. Die erste Zeile in Abbildung 43 zeigt das Stadium 2 (a, d, g) des Kationenaustausches mit

Silberanteilen zwischen 10-20 % (Atomprozent, EDX). Im Stadium 3 (b, e, h) liegt der Silberanteil zwischen 20-40 % und im finalen Stadium 4 (c, f, i) ist der Austausch komplett vollzogen.

Bei genauer Betrachtung des Silberaustausches an den *large-diameter* Nanodrähten (links) zeigt sich, dass mit zunehmender Silbermenge aus den oberflächlichen Ag_2Te -Punkte (Abbildung 42 b) im weiteren Verlauf Flecken werden (Abbildung 43 a). Mit weiter zunehmender Silberkonzentration entwickeln sich die Flecken wiederum zu Streifen (Abbildung 43 b) und bilden eine Art Zebromuster aus CdTe - und Ag_2Te -Einheiten entlang der Längsachse des Nanodrahtes. Diese separaten Einheiten weisen dabei zufällig Abstände und Ausdehnungen zueinander auf. Mit weiterer Erhöhung des Silberanteils verbreitern sich diese Segmente und wachsen schließlich zusammen und bilden einen vollständig transformierten Ag_2Te -Nanodraht (Abbildung 43 c).

Der Umwandlungsprozess bei den *small-diameter* Nanodrähten zeigt Unterschiede in seinem Verlauf zu dem der *large-diameter* Nanodrähte. Insbesondere die primär-WZ Nanodrähte (mittlere Spalte) heben sich dabei ab. Ab einer Silberkonzentration von ca. 11 % (Stadium 2) findet ein Kristallisierungsprozess im Bereich der amorphen Phase des Nanodrahtes statt (Abbildung 43 d). Bei genauer Betrachtung des HRTEM Bildes, kann eine dreieckige Struktur (3d-1) aus Ag_2Te in der Bildmitte entdeckt werden, welche sich auf der linken Seite an die amorphe Phase und auf der rechten Seite an das kristalline CdTe anschließt. Rechts des CdTe -Teilstücks (3d-2) ist zusätzlich eine weitere Einheit aus Ag_2Te auszumachen. In Abbildung 43 (e) ist bereits ein Ag_2Te -Segment ähnlich zu den LD Nanodrähten zu erkennen. Im weiteren Verlauf werden, mit steigender Silberkonzentration, die Nanodrähte vollständig transformiert (Abbildung 43 f). Auffällig ist, dass häufig ein Rest amorpher Phase an der Nanodrahtoberfläche zu verbleiben scheint.

Die *small-diameter* Nanodrähte mit polytypischer Struktur (rechte Spalte) zeigen ein anderes Transformationsverhalten als die beiden anderen Nanodrahttypen. Das Stadium 1, die großflächige Punktebildung bzw. die Bildung des amorphen Bereiches, wird übersprungen. Abbildung 42 (f) zeigt die Ausbildung von sehr schmalen, unregelmäßigen Ag_2Te -Streifen im Nanodraht, welche aus ebenso schmalen *Flecken* entstanden sind (nicht gezeigt). In Abbildung 43 (g) wird die Verbreiterung dieser Streifen zu einer Ag_2Te - CdTe -Segmentstruktur gezeigt, wobei die Ag_2Te -Segmente ihren schmalen Charakter beibehalten aber über regelmäßige Abschlusskanten zur Nachbarkristallstruktur verfügen. Mit weiterem Voranschreiten des Kationenaustausches wachsen die schmalen Ag_2Te -Segmente in ihrer Ausdehnung an (Abbildung 43 h), bis schließlich sämtliches Cadmium gegen Silber ausgetauscht und der Nanodraht vollständig transformiert ist (Abbildung 43 i).

Angaben zu statistischen Relevanz der gezeigten und diskutierten Phänomene

In Tabelle 3 sind die gezeigten Phänomene aus Abschnitt 4.2.3 nach Stadium und Nanodrahtklasse gelistet. Die Tabelle gibt die Anzahl an ausgewerteten (HR)TEM Bildern zu den einzelnen Kategorien an.

Tabelle 3: Anzahl der ausgewerteten (HR)TEM Bilder zu den in Abschnitt 4.2.3 gezeigten und beschriebenen Phänomenen

KA-Stadium	LD Nanodrähte	Zahl der Bilder	SD Nanodrähte (primär-WZ)	Zahl der Bilder	SD Nanodrähte (polytypisch)	Zahl der Bilder
1	Ag ₂ Te-Punkte (Abbildung 42 b)	12 TEM 10 HRTEM	CdTe-Ag ₂ Te amorphe Bereiche (Abbildung 42 d)	50 TEM 12 HRTEM	Ag ₂ Te-schmale Streifen (Abbildung 42 f)	10 TEM 6 HRTEM
2	Ag ₂ Te-Flecken (Abbildung 43 a)	50 TEM 20 HRTEM	Ag ₂ Te-Keim (Abbildung 43 d)	4 HRTEM	Ag ₂ Te-Streifen (Abbildung 43 g)	20 TEM 7 HRTEM
3	Ag ₂ Te-Streifen (Abbildung 43 b)	45 TEM 10 HRTEM	Ag ₂ Te-Segmente (Abbildung 43 e)	23 TEM 10 HRTEM	Ag ₂ Te-Segmente (Abbildung 43 h)	20 TEM 5 HRTEM
4	Ag ₂ Te-Nanodraht (Abbildung 43 c)	10 TEM 6 HRTEM	Ag ₂ Te-Nanodraht (Abbildung 43 f)	10 TEM 8 HRTEM	Ag ₂ Te-Nanodraht (Abbildung 43 i)	5 TEM 3 HRTEM

4.2.4 Amorphe Bereiche

Die in Abbildung 42 und Abbildung 43 gezeigten amorphen Regionen sind Ausdruck eines Übergangszustandes zwischen CdTe und Ag₂Te. Es handelt sich dabei um Bereiche in denen der Kristall-Phasenübergang während des Kationenaustausches abläuft. Die Regionen befinden sich in einem nicht-Gleichgewichtszustand, welcher in der Literatur oftmals auch als interphasischer Zustand bezeichnet wird^{15,64}. Die amorphen Regionen treten im Rahmen der Nanodraht-Experimente exklusiv beim Kationenaustausch an *small-diameter* Nanodrähten mit primär-WZ Kristallstruktur unter Inertgas-Atmosphäre bei Silberkonzentrationen unter 10 % auf. Alle Nanodrähte eines Syntheseansatzes sind betroffen.

Die Charakterisierung der amorphen Bereiche, unter Verwendung anderer Methoden als der hochauflösenden Transmissionelektronenmikroskopie (HRTEM), hat sich als sehr schwierig erwiesen. So scheiterte der Einsatz von lokaler Elektronenstrahlbeugung im TEM, da sich das amorphe Material sehr schnell unter dem stark fokussierten Elektronenstrahl auflöste. Die Empfindlichkeit der amorphen Phase gegenüber Elektronenstrahlung äußert sich schon bei Betrachtung im normalen Operationsmodus des TEM (nicht fokussierter Elektronenstrahl). Abbildung 44 (a) zeigt ein Übersichtsbild von *small-diameter* Nanodrähten mit primär-WZ Struktur im Stadium 1 des Kationenaustausches. Die hellen Bereiche innerhalb der Nanodrähte kennzeichnen die amorphen Bereiche. Schon nach verhältnismäßig kurzer Verweildauer unter dem Elektronenstrahl sind Einschnürungen und ein Verblässen an den amorphen Bereichen sichtbar. Die Degenerierung des amorphen Bereichs schreitet proportional mit der Verweildauer unter dem Elektronenstrahl fort, bis sich regelrecht Lücken zwischen einzelnen Segmenten bilden.

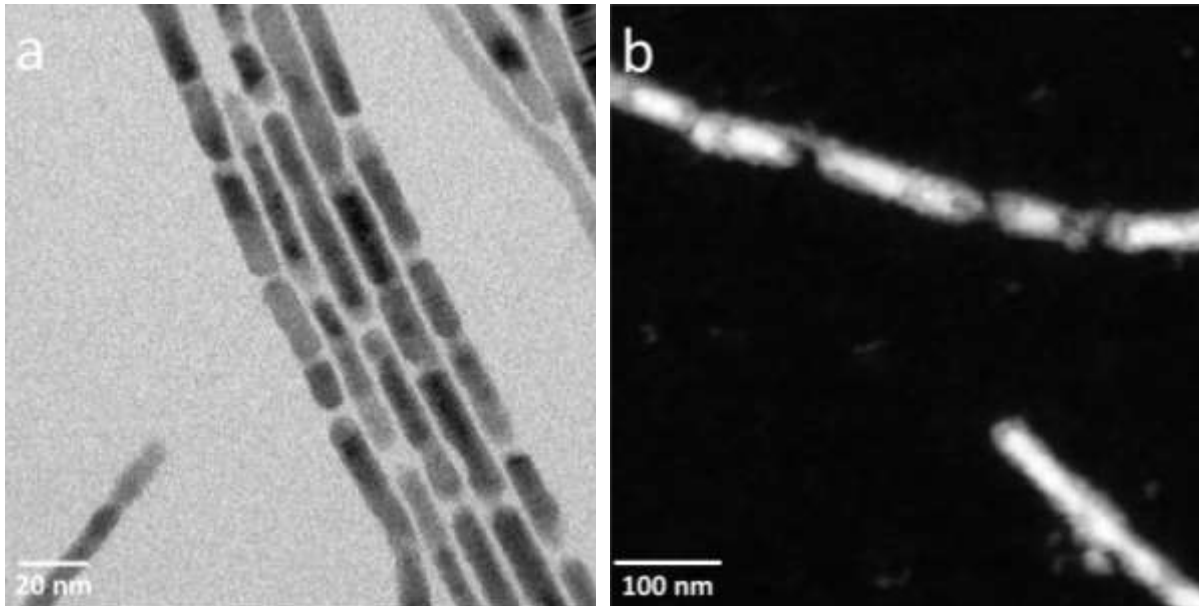


Abbildung 44: (a) TEM Aufnahme von *small-diameter* CdTe-Nanodrähten mit primär-WZ Struktur im Stadium 1 des Kationenaustausches. Die hellen Bereiche innerhalb der Nanodrahtstruktur kennzeichnen die amorphen Regionen. (b) STEM Aufnahme äquivalenter Nanodrähte.

Diese CdTe-Segmente sind unter dem Elektronenstrahl deutlich stabiler, verändern sich aber bei starken Vergrößerungen und Expositionszeiten >10 Minuten ebenfalls. In Abbildung 44 (b) ist ein STEM Bild äquivalenter Nanodrähte gezeigt. Die *scanning transmission electron microscopy* ist ein Verfahren, bei welchem mittels eines fokussierten Elektronenstrahls ein bestimmter Bereich gerastert wird. Mit Hilfe der punktuellen Informationen lässt sich ein Gesamtbild zusammensetzen, welches neben dem Abbilden auch Informationen über die Materialeigenschaften wiedergibt. Die hohe Energie des fokussierten Elektronenstrahls schädigt die Nanodrähte ähnlich wie bei einer Standardbeugungsanalyse. Dieser Effekt wird aber durch die kurzen Verweildauern des Elektronenstrahls erheblich abgemildert, wenn auch nicht gänzlich ausgeschlossen. Die unscharfen Konturen im STEM Bild (Abbildung 44 b) sind Ausdruck dieser Schädigung. Aus dem Zerfallsprozess der amorphen Bereiche unter dem Elektronenstrahl und dem Bestehen der CdTe-Segmente, lässt sich eine vermeintlich banale Schlussfolgerung ableiten. Die amorphen Bereiche sind tatsächlich amorph! Es liegt weder CdTe, Ag₂Te noch ein legiertes vollständiges Kristallgitter während dieses Stadiums des Kationenaustausches vor. Allerdings deutet der Formerhalt der Nanodrähte während des Kationenaustausches auf eine Art von fester Struktur in den amorphen Bereichen hin. Es muss angenommen werden, dass der Zusammenhalt der Nanodrähte alleine über die von Alivisatos *et al.*⁶⁴ beschriebene Anionen-Verknüpfung gewährleistet wird, wobei ein gerade zufällig in der Nähe befindliches Kation als Bindeglied fungiert.

Die STEM Technik stellt in Bezug auf unser System die beste Möglichkeit zum Informationserhalt dar, da sie mit zwei Erweiterungen, dem STEM-EDX-*line scan*- und dem STEM-EDX-*mapping*-Verfahren, kombinierbar ist. Über die Koppelung des STEM Verfahrens mit der Energiedispersiven-

Röntgenspektroskopie lassen sich orts aufgelöste Elementkarten von Nanostrukturen erzeugen. Allerdings gibt es auch bei dieser Analysemethode Einschränkungen bezüglich der Aussagekraft, denn der Unterschied in den energetischen Merkmalen für Cadmium und Silber ist gering. Zur Verdeutlichung der Problematik sind in Abbildung 45 ein STEM-EDX *line scan* (a) und ein EDX-Spektrum (b) eines *large-diameter* CdTe-Ag₂Te-Nanodrahtes (keine amorphen Bereiche!) gezeigt.

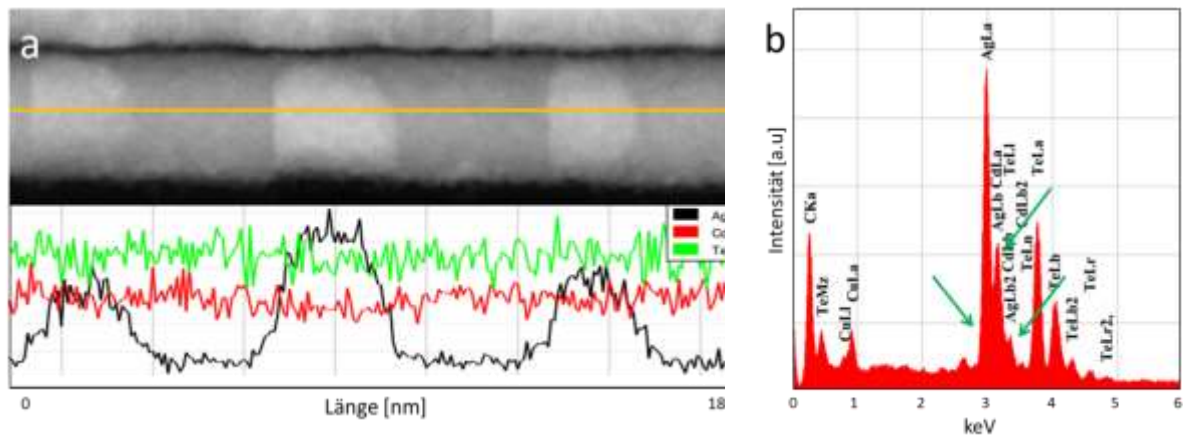


Abbildung 45: (a) STEM-EDX *line scan* eines *large-diameter* Nanodrahtes. Die orange Linie im STEM Bild zeigt den Ort der einzelnen EDX Messungen an. Unterhalb des STEM Bildes ist die Signalintensitätsverteilung für die Elemente Ag (Schwarz), Cd (Rot), und Te (Grün) über eine Messstrecke von 180 nm entlang des Nanodrahtes abgebildet. (b) EDX Spektrum eines CdTe-Ag₂Te-Nanodrahtes. Die grünen Pfeile markieren die Bereiche des Spektrums in denen es zu Überschneidungen der Cd- und Ag-Signale kommt.

Im STEM Bild (a) zeigen bereits die Kontrastunterschiede, dass der Nanodraht aus verschiedenen Materialien besteht. Werden die EDX-Signalintensitäten unterhalb des Bildes betrachtet, kann auch eine Aussage über örtliche Verteilung der verschiedenen Telluride getroffen werden. Auffällig ist, dass das Silbersignal (Schwarz) deutliche Ausschläge in der Intensität für die kontrastärmeren Regionen im STEM Bild aufweist aber die Linien für Cadmium (Rot) und Tellur (Grün) nahezu konstant bleiben. Lediglich ein leichter Ausschlag in positive (kontrastreich) und negative (kontrastarm) Richtung ist für die rote Cadmiumlinie zu beobachten. Abbildung 45b zeigt das EDX Spektrum eines CdTe-Ag₂Te-Nanodrahtsystems. Im Bereich von 2.9-3.6 keV ist eine Überschneidung der L-Linien Signalen (grüne Pfeile) von Cadmium und Silber zu sehen. Speziell bei geringen Signalintensitäten, wie im *line scan*- oder *mapping*-Modus, kann es dadurch zu Fehlern in der quantitativen Analyse kommen. In diesem Fall überlagert das starke Silbersignal das Signal vom Cadmium. Die qualitative Aussage hinsichtlich der Elementverteilung im Nanodraht wird dadurch aber nicht verfälscht.

In Abbildung 46 sind STEM-EDX-*maps* von *small-diameter* CdTe-Ag₂Te-Nanodrähten mit primär-WZ Struktur im Stadium 1 des Kationenaustausches abgebildet.

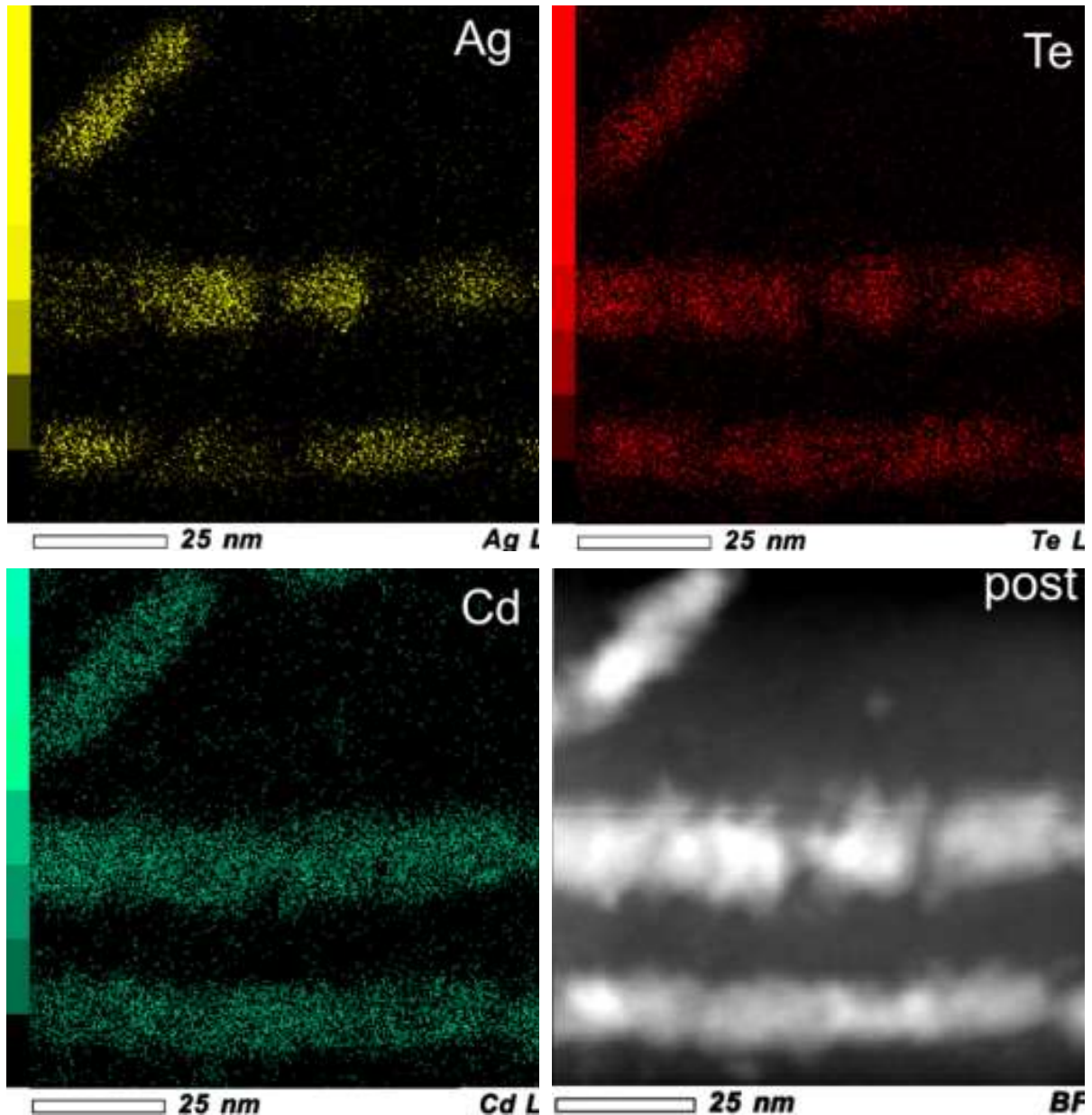


Abbildung 46: EDX *elemental mapping* von CdTe-Nanodrähten mit primär-WZ Struktur im Stadium 1 des Kationenaustausches. Die Farbkodierung ist wie folgt: Gelb entspricht Silber, Grün entspricht Cadmium, Rot entspricht Tellur und Grau zeigt ein STEM Bild der untersuchten Nanodrähte nach dem *mapping* Vorgang. Der Durchmesser der Nanodrähte vor Untersuchungsbeginn betrug ca. 8 nm.

Trotz der Schädigung der Nanodrähte durch das *mapping*-Verfahren, konnte in den amorphen Bereichen der Nanodrähte eine erhöhte Silberkonzentration (Gelb) bei annähernd gleichbleibender Cadmiumkonzentration (Grün) und Tellurkonzentration (Rot) festgestellt werden. Die letzte Abbildung (post) zeigt den Zustand der Nanodrähte nach dem EDX *elemental-mapping* im STEM. Es ist augenfällig, dass die Konturen des gesamten Nanodrahtes nach der Prozedur stark verschwommen sind. Dies ist wie beschrieben zum einen eine Folge der hohen Elektronenstrahlempfindlichkeit der amorphen Bereiche geschuldet, und zum anderen der langen Expositionszeit (ca. 1 Stunde), während der sich die hohe Energiedichte des wiederkehrenden Elektronenstrahls, auch auf das Kristallgitter der kristallinen CdTe-Bereiche im Nanodraht auswirkt, was schlussendlich zur Zerstörung der Nanodrähte führt. Diese Beobachtung stellt natürlich definitive Aussagen über die Aufenthaltsorte der verschiedenen Elemente

in Frage, da die Zerstörung der Nanodrähte über die Zeit natürliche Ionenbewegungen induzieren und folglich zur Vermischung von Kationen im Draht führen könnte. Allerdings spricht die Detektion von Nanodrahtbereichen in denen kein Silber zu finden ist gegen diese These oder mildert sie zumindest stark ab. Vielmehr ist davon auszugehen, dass es sich bei der amorphen Phase um Regionen handelt, in denen exklusiv alle drei Elemente vorhanden sind und sich zugleich in einem ungeordneten Zustand befinden.

Das Auftreten der amorphen Phase im Stadium 1 des Kationenaustausches steht im direkten Bezug zum ZB-WZ-Kristallstrukturverhältnis, dem Durchmesser der Nanodrähte und der (nicht-) Präsenz von Sauerstoff. In der Literatur wird der aktive Bereich einer Kationenaustauschreaktion mit einer Ausdehnung von bis zu 3 nm oder auch „ein paar Atomlagen“ definiert¹⁵. Alivisatos *et al.* fanden in ihren Forschungen heraus, dass Kationenaustausch an anisotropen Nanostrukturen mit Durchmessern unterhalb von 5 nm nicht unter Erhaltung der Morphologie durchführbar/möglich ist⁶⁴. Beispielsweise werden *small-diameter* Nanorods während des Kationenaustausches in die thermodynamisch günstigere bzw. stabilere Form von Nanopunkten überführt. Dies ist begründet in der simultanen Schwächung des kationischen wie des anionischen Gesamtkristallgitters während des Kationendiffusionsprozesses. Als Folge verbleiben keine formerhaltenen Strukturen. Die hier untersuchten CdTe-Nanodrähte wiesen einen Durchmesser von 7-8 nm auf, was einem Durchmesser dicht an der kombinierten Ausdehnung der Kationenaustausch-reaktiven-Zone entspricht. Hieraus folgte, dass das anionische Kristallgitter der Nanodrähte im Gesamten nahe einem nicht-Gleichgewichtszustand während des Kationenaustausches ist und die Nanodrähte strukturell drastisch geschwächt sind. Wenn der Silberionenzustrom bei unzureichenden Mengen unterbrochen wird, kann der Nanodrahttransformationsprozess in diesem nicht-Gleichgewichtszustand „eingefroren“ werden, welcher durch die Amorphizität repräsentiert wird. Es handelt sich um einen Zustand in dem die Neuordnung im Kristallgitter zu einem Heteronanomaterial erst begonnen hat. Neben den eben erklärten Einfluss des Durchmessers spielt auch die Ausdehnung der einzelnen WZ und ZB Segmente in Richtung c-Achse eine Rolle. Bei polytypischen Nanodrähten sind die Segmentalternationen im Schnitt alle 2-4 nm. Bei den primär-WZ Nanodrähten beobachten wir kleine ZB Segmente (bis zu 3 nm) und lange WZ-Segmente (bis zu 30 nm). So wie die kombinierte Ausdehnung der beiden Kationenaustausch-reaktiven-Zonen im Bereich des Durchmessers der Nanodrähte sein muss, so muss die Ausdehnung des umzuwandelnden Struktursegments entlang der c-Achse ebenfalls größer sein als 5 nm. Die beiden Enden des Segments dürfen nicht wechselwirken um eine Weitergabe der Strukturinformationen (direkte Kristallbildung) zu vermeiden. Dies ist auch der Grund, warum es bei den polytypischen Drähten keine amorphen Regionen gibt.

4.2.5 Mögliche Kationenaustauschmechanismen

In Abbildung 47 ist eine schematische Darstellung des Kationenaustausches für alle drei Nanodrahtklassen gezeigt. Die Nanodrahttransformation wird von oben (CdTe) nach unten (Ag_2Te) abgebildet. Auf der linken Seite ist ein möglicher Mechanismus für die *large-diameter* Nanodrähte, in der Mitte für die *small-diameter* Nanodrähte mit primär-WZ Struktur und auf der rechten Seite für die *small-diameter* Nanodrähte mit polytypischer Struktur illustriert.

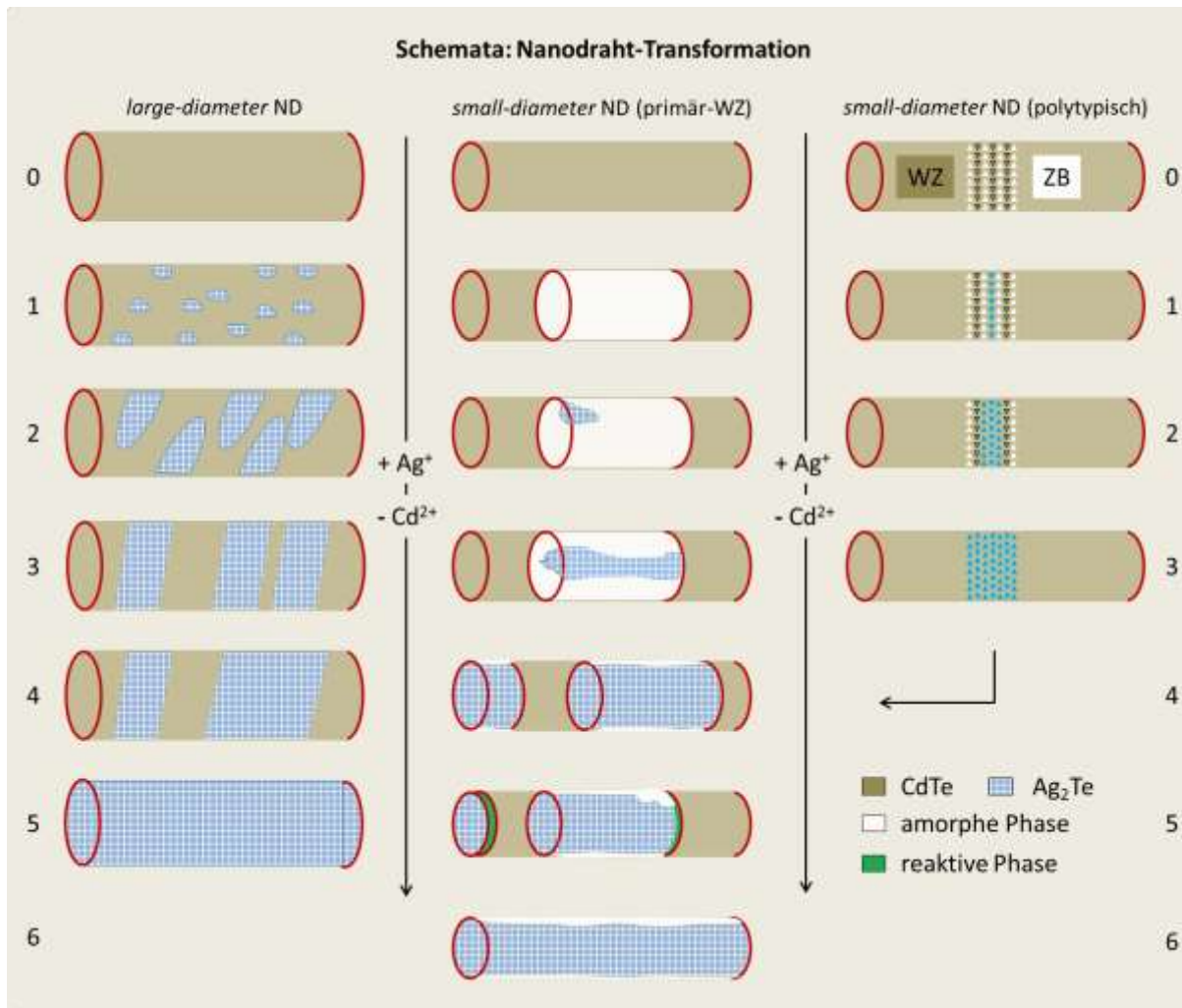


Abbildung 47: Illustration der Nanodrahttransformation für: (links) *large-diameter* Nanodrähte, (Mitte) *small-diameter* Nanodrähte mit primär WZ-Struktur und (rechts) *small-diameter* Nanodrähte mit polytypischer Struktur. Der Silberanteil steigt von oben nach unten an.

4.2.5.1 Large-diameter Nanodrähte

Die Diskussion über das Kationenaustauschverhalten beginnt mit einem Blick auf die frühen Stadien des Kationenaustausches mit Silberkonzentrationen von unter 10% (Stadium 1, Abbildung 42 d). Betrachten wir den Austausch an den *large-diameter* Nanodrähte, so stellen wir fest, dass das beobachtete Austauschverhalten den bereits von der Literatur her bekannten Verhaltensmustern für CdS-Nanodrähten und -Stäbchen entspricht. Robinson *et al.*⁶⁸ und Mukherjee *et al.*¹⁰³ berichten beide über eine Ag_2Te -Punktbildung an der Nanomaterialoberfläche in den Anfangsstadien des

Silberkationenaustausches. Im nächsten Schritt (Stadium 2, Abbildung 43) ist eine Bildung von Ag_2Te -Flecken zu beobachten, und hier unterscheidet sich der Austausch an *large-diameter* Nanodrähten von der Literatur. Nach Robinson's CdS -Stäbchen zu urteilen, wäre eine Struktur aus alternierenden Ag_2Te - und CdTe -Segmenten mit äquidistantem Abstand zueinander zu erwarten gewesen (ähnlich dem „Zebrazustand“ aus Stadium 3). Begründet war diese Annahme in den unterschiedlichen Kristallgitterkonstanten der verschiedenen Materialien, welche in Kristallgitterverspannungen resultieren. Die äquidistante Segmentierung stellt einen Mechanismus zur Minimierung dieser Verspannungen dar. Mukherjees Forschungsergebnisse beschreiben die Bildung einer schalenähnlichen Struktur an der Oberfläche der Nanodrähte im semi-ausgetauschten Zustand. Das Fleckenmuster der $\text{CdTe-Ag}_2\text{Te}$ -Nanodrähte ist vermutlich nur die Konsequenz aus einem Wachstum der Ag_2Te -Punkte (aus Stadium 1) mit zunehmender Silber-Ionen-Zufuhr. Die hohe Mobilität der Silber(I)-Ionen und der signifikant ionische Charakter von Metall-Chalkogeniden ermöglicht den Ag_2Te -Punkte innerhalb der Nanodraht-Kristallstruktur zu fusionieren und es bilden sich Flecken (Stadium 2, Abbildung 48a)^{64,68}. Bei weiterer Erhöhung der Silberkonzentration bildet sich aus den Flecken dann ein Streifenmuster (Abbildung 48b). Dieses „Zebromuster“, aus alternierenden CdTe und Ag_2Te Segmenten besitzt keinerlei höhere Ordnung wie sie etwa bei den CdS -Nanostäbchen von Robinson et al.⁶⁸ beobachtet wurde, sondern die Segmente treten zufällig zueinander angeordnet auf (Stadium 3, Abbildung 48c). Der Zeitpunkt in dem aus den Flecken Streifen werden, ist höchst wahrscheinlich vom Durchmesser der Nanodrähte abhängig. Die Wachstumsperiode in der die Ag_2Te -Punkte durch Intra-Kristallgitter-Diffusion fusionieren (Punkte zu Flecken zu Streifen), ist in den *large-diameter* Nanodrähten länger als bei *small-diameter* Nanodrähten. Die Verbindungsstellen-Verspannungen zwischen den einzelnen Materialien fallen erst viel später ins Gewicht und lösen somit die Neuordnung im Kristallgitter des Nanodrahtes erst später aus.

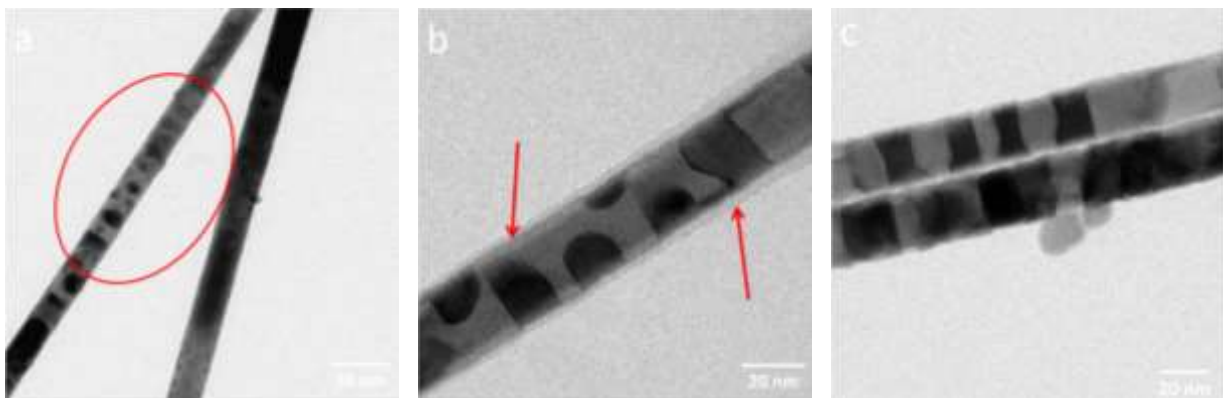


Abbildung 48: TEM Bild von *large-diameter* $\text{CdTe-Ag}_2\text{Te}$ -Nanodrähten in verschiedenen Stadien des Kationenaustausches. (a) Eine Momentaufnahme des Kationenaustausches zwischen Stadium 1 und 2. In der roten Markierung ist das „Wachstum“ der Ag_2Te -Punkte zu Flecken zu sehen. (b) Die roten Pfeile kennzeichnen Flecken, die entweder kurz vor der Streifenbildung sind (links), oder diese gerade abgeschlossen haben (rechts). (c) Im TEM Bild ist die zufällige Anordnung der unterschiedlichen Materialsegmente zueinander im Nanodraht zu sehen.

Die vollständige Umwandlung (Stadium 5) der Nanodrähte, über das Stadium 4, erfolgt linear mit Erhöhung der Silberzufuhr. Das Auftreten von Korngrenzen (Abbildung 49) in den vollständig transformierten Ag_2Te -Nanodrähten ist ein weiteres Indiz für die bereits erwähnten Kristallgitterverspannungen an den Verbindungsstellen. Eine Möglichkeit der Erklärung wäre, dass die Kristallgitterorientierung der einzelnen transformierten Bereiche (zur c-Achse des Nanodrahtes) nicht immer zwischen fusionierenden Segmenten passt (z.B. Verdrehung um 60°).

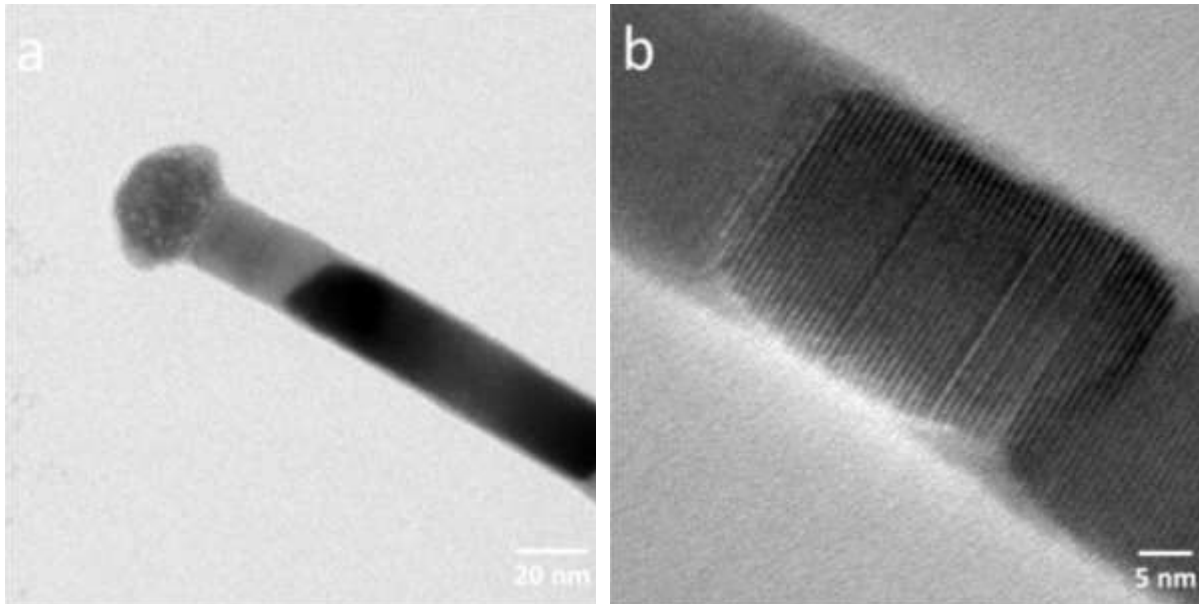


Abbildung 49: TEM Bilder von *large-diameter* Ag_2Te -Nanodrähten nach vollendetem Kationenaustausch. (a) Nanodraht mit Katalysatorpartikel. Die Schattierungen deuten auf einen heterogenen Silberaustausch hin. (b) Nahaufnahme einer Korngrenze im Nanodraht.

Wie bereits erwähnt, ist im Fall der *large-diameter* Nanodrähte der maßgebende Faktor für das Kationenaustauschverhalten der große Durchmesser. Wie im Ott-Modell beschrieben (Abschnitt 2.6.2), kann hier vermutet werden, dass sich im Falle der CdTe -Nanodrähte das Silber nach Zugabe erst in die Mitte der Nanodrähte bewegt und sich bei erhöhter Konzentration durch seine repulsive Wirkung aufeinander an die Oberfläche bewegt. Dort entstehende Ag_2Te -Keimzentren (ähnlich der Phase 3 im Ott-Modell; Abbildung 14 c), die die Basis für weiteres Wachstum bilden. Mit steigender Silbermenge werden aus den Keimzentren größere Areale (Phase 4, Ott); die Ag_2Te -Punkte. Die Punkte wachsen schließlich zu Oberflächen-Flecken heran, und aus diesen wiederum entwickelt sich die axial-gestreifte Heterostruktur aus Ag_2Te und CdTe Segmenten.

In Abbildung 50 sind zur Veranschaulichung zwei HRTEM Aufnahmen von *large-diameter* Nanodrähten im Prozess der Ag_2Te -Streifenbildung (Stadium 2-3) gezeigt.

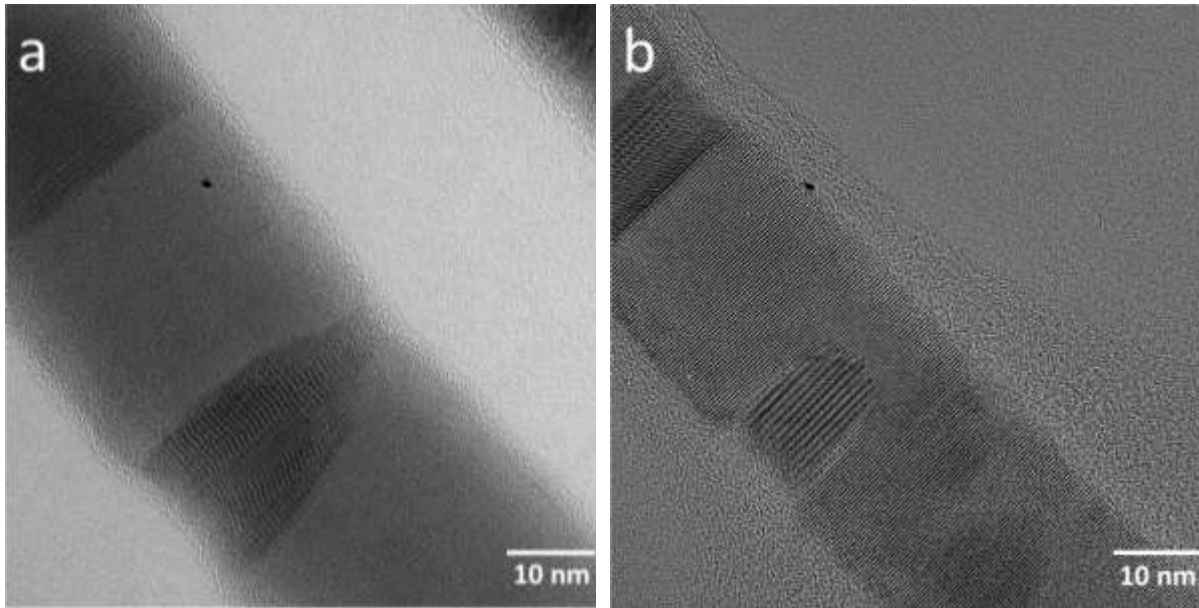


Abbildung 50: *large-diameter* Nanodrähte (ca. 25 nm im Durchmesser, gleiche Probe) während des Kationenaustauschprozesses zwischen Stadium 2 und 3. (a) zeigt einen sich zum gegenüberliegenden Drahtende hin ausbreitenden Ag_2Te -Fleck. (b) zeigt einen klassischen Ag_2Te -Fleck mit abgerundetem Ende zur Drahtmitte und ein Ag_2Te -Segment.

Im linken Bild (a) ist ein im Wachstum eingefrorener Ag_2Te -Fleck dargestellt. Der Austauschprozess hat auf der linken Bildseite begonnen und schreitet mit zunehmender Silbermenge senkrecht zur Wachstumsachse des Nanodrahtes fort. Die Transformation des Nanodrahts über die komplette Breite wird jedoch nicht erreicht. Im rechten HRTEM Bild (b) ist ein Ag_2Te -Segment (oben) und ein klassischer Ag_2Te -Fleck (mitte) gezeigt. Betrachten wir allein die Flecken, so ist der Unterschied deutlich zu erkennen. Der klassische Fleck zeichnet sich durch seine symmetrische Abrundung zur Mitte des Nanodrahts hin aus und der „Übergangs-Fleck“ im linken Bild (a) durch sein ausgefranztes Ende. Die Vielzahl an klassischen Flecken, welche in den Nanodrähten des Stadiums 2 zu beobachten sind legt die Vermutung nahe, dass es sich hier um eine stabile Übergangsform oder einen Übergangszustand des Kationenaustausches handelt. Die unregelmäßige Kante des Ag_2Te -Flecken (a) stellt hingegen eine Momentaufnahme des Kationenaustausches nach Überwindung einer energetischen Barriere dar. Der sich am oberen Rand der rechten Aufnahme (b) befindliche Ag_2Te -Streifen, ist eine logische Konsequenz der bevorzugten Ausbreitungsrichtung des Ag_2Te - im CdTe-Kristallgitter. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten des kubischen und monoklinen Kristallsystems fallen offenbar in (001) bzw. in (100) Richtung (c-Achse) stärker ins Gewicht als die, in senkrecht zur Wachstumsachse stehenden, a- und b-Richtungen. Ein ähnliches Phänomen beschreiben Robinson *et al.*⁶⁸ in ihrer Arbeit zum CdS- Ag_2S -System und begründen die Streifenbildung durch das Auftreten von Spannungsfeldern zwischen den unterschiedlichen Materialien in c-Richtung, ausgelöst durch repulsive elastische Kräfte. Die folgende Streifenbildung stellt offenbar eine Art Relaxationsprozess dar und tritt auf nachdem die Flecken eine durchmesserabhängige kritische Größe überwunden haben. Erst nach Abschluss der Streifenbildung kommt es zu einem Ag_2Te -Phasenwachstum in Richtung c-

Achse, welches vermutlich in einem Atomlage-für-Atomlage Modus abläuft. Abbildung 51 (a) zeigt eine HRTEM Aufnahme eines *large-diameter* Nanodraht im Stadium 3 des Kationenaustausches mit einem ca. 35 nm Ag_2Te -Segment. Die symmetrisch abgeschrägten Kanten am unteren Nanodrahttrand bilden vermutlich das Voranschreiten des Austausches in einer anderen Kristallfacette ab. Die Neubildung des Ag_2Te -Kristallgitters folgt vermutlich einer bestimmten geometrischen Anforderung. Die eingezeichneten Pfeile (Rot) sollen die Wachstumsrichtung und die Markierung (Orange) den Facettenwechsel andeuten. Abbildung 51 (b) zeigt ein ca. 90 nm langes Ag_2Te -Segment und soll verdeutlichen wie reibungslos sich ein neu gebildetes Ag_2Te -Segment ausbreiten kann.

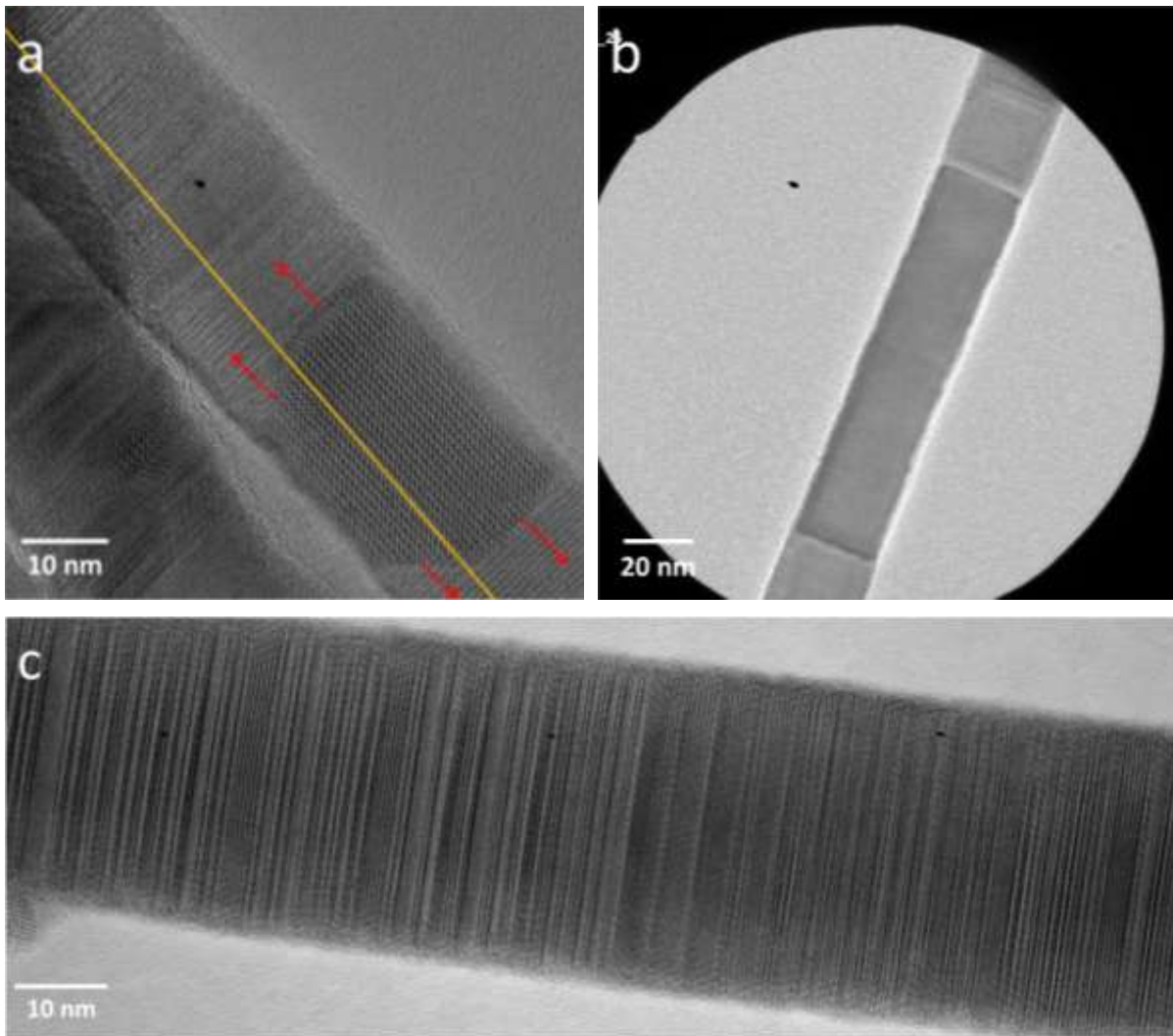


Abbildung 51: (a,b) HRTEM Aufnahmen von *large-diameter* Ag_2Te -CdTe-Nanodrähten im Stadium 3 des Kationenaustausches. (a) Ungefähr 35 nm langes Ag_2Te -Segment mit unterschiedlich schnell voranschreitenden Austauschfronten in c-Achsen Richtung. (b) Ungefähr 90 nm langes Ag_2Te -Segment mit zwei gleichen, geraden Abschlusskanten in Richtung c-Achse. (c) HRTEM Aufnahmen eines *large-diameter* CdTe-Nanodrahtes mit polytypischer Kristallstruktur.

Ob die alternierende ZB- und WZ-Kristallstruktur im Fall der *large-diameter* Nanodrähte einen Einfluss auf das Transformationsverhalten der Nanodrähte hat, ist aufgrund mangelnder Datenlage nicht beurteilbar. Für eine Unterscheidung der Kristallstrukturen ist der Nanodrahtdurchmesser zu groß. Die wenigen HRTEM Aufnahmen die wir zur Kristallstrukturaufklärung haben, weisen allerdings auf eine

polytypische Strukturtyp hin (Abbildung 51 c). Die WZ- und ZB-Alternierungen sind aber nicht nur in Bezug auf das Voranschreiten des Kationenaustausches interessant, sondern auch wenn eine Erklärung auf die Frage gesucht wird, wo dieser denn im/am Nanodraht beginnt. Um eine Erklärung zu finden und um daraus einen möglichen Mechanismus ableiten, bietet sich ein Blick auf *small-diameter* Nanodrähte und ihre Beschaffenheit an.

4.2.5.2 *Small-diameter* Nanodrähte mit primär-WZ Struktur

Im Vergleich des Austauschverhaltens zwischen den *large-diameter* und den *small-diameter* Nanodrähten sind deutliche Unterschiede festzustellen. Während der frühen Phase des Kationenaustausches, bei Silberkonzentrationen unterhalb 10%, wird im Fall der unter Inertgas behandelten *small-diameter* Nanodrähte mit primär-WZ Struktur das Auftreten von amorphen Bereichen (Abbildung 52 (b), Abbildung 47-S1-Mitte) beobachtet. Bis zum heutigen Tag sind die von uns beobachteten Ausmaße, mit einer Ausdehnung von bis zu 30 nm in der Länge, nicht dokumentiert.

Aufgrund des Nanodrahtwachstumsprozesses und ihren Längendimensionen im Mikrometerbereich besitzen SLS hergestellte Nanodrähte eine Reihe von strukturellen Defekten. Hierzu gehören u.a. Stapelfehler und die bereits erwähnten ZB/WZ-Verbindungsstellen. In Abbildung 52 (a) ist eine HRTEM Aufnahme eines typischen *small-diameter* CdTe-Nanodrahtes mit primär-WZ Struktur gezeigt.

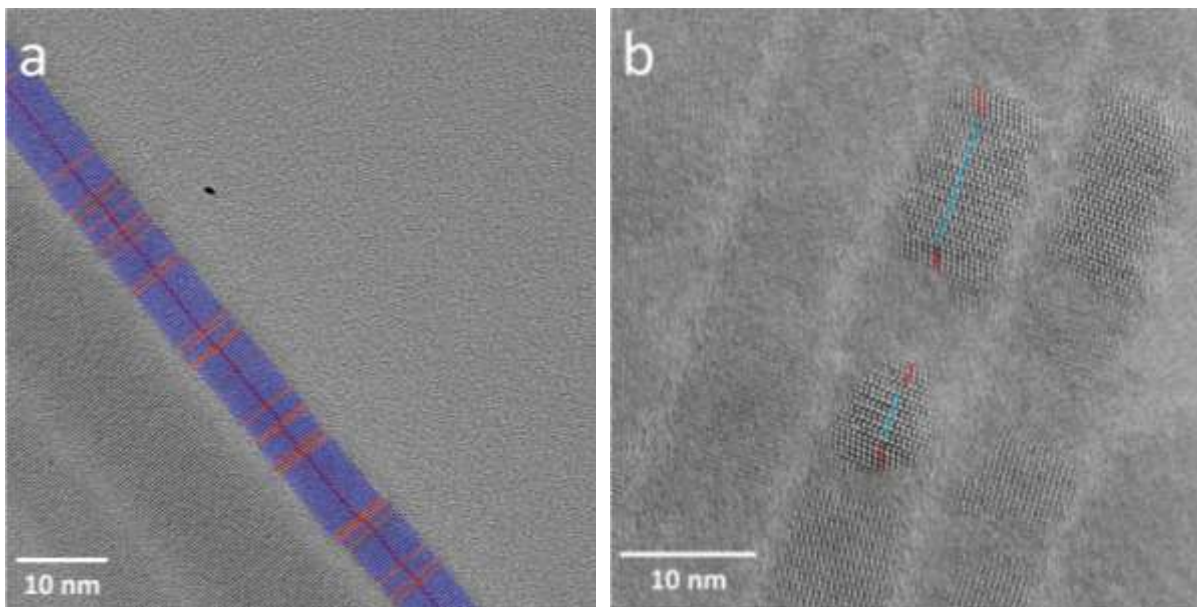


Abbildung 52: HRTEM Aufnahmen von *small-diameter* CdTe-Nanodraht mit primär-WZ Struktur vor (a) und nach (b) dem Kationenaustausch. Bei den in Rot eingefärbten Segmenten handelt es sich um ZB- und bei denen in Blau die WZ-Kristallstruktur. Das ZB/WZ-Verhältnis beträgt ca. 1:6. Der in (b) gezeigte CdTe-Nanodraht befindet sich im Stadium 1 des Kationenaustausches. Die CdTe-Kristallstruktur wird immer wieder durch amorphe Bereiche unterbrochen. Die roten Linien markieren ZB-Kristallstrukturen, welche an die amorphen Bereiche angrenzen. Die blauen Linien markieren die WZ-Kristallphase.

Bei den in blau gehaltenen Regionen handelt es sich um WZ- und bei den in Rot gehaltenen Regionen um ZB-Kristallstruktur. Der in (a) gezeigte Nanodraht weist eine Zusammensetzung von 1:6 ZB- zu WZ-Kristallstruktur auf. Die Länge der einzelnen Segmente und ihre Verteilung über den Nanodraht sind

zufällig, wobei die WZ-Segmente i.d.R. deutlich länger sind als die ZB-Segmente (Abschnitt 2.2). Betrachten wir einen Nanodraht direkt nach dem Silberaustausch in Stadium 1, so sehen wir, dass die zuvor erwähnten amorphen Phasenbereiche sich direkt an WZ/ZB-Verbindungsstellen anschließen und nur die WZ-Phase betroffen ist (Abbildung 52 (b); blauen Linien WZ-, roten Linien ZB-Kristallstruktur). Ob dies immer der Fall ist, kann nicht mit hundertprozentiger Sicherheit gesagt werden, aber die Anzahl an ausgewerteten HRTEM Aufnahmen, in denen ein derartiges Phänomen zu sehen ist, weißt eindeutig in diese Richtung (24 ZB-Amorph-Übergänge; ZB-Segmentlänge mindestens 3 Atomlagen). In Abbildung 54 sind sechs weitere HRTEM Bilder zur Unterstützung der These gezeigt. Die Nanodrähte weisen durchschnittliche Durchmesser von 7-8 nm auf.

Aus dem Vergleich der Segmentlängen der amorphen- und WZ-Phase ergibt sich ein weiteres Indiz zur Untermauerung der Annahme, dass die WZ-Regionen bevorzugt von den Silberionen angegriffen werden und die ZB-Segmente als eine Art natürliche Grenze für den Kationenaustausch fungieren. In Abbildung 53 (a) ist ein kumuliertes Histogramm zu den Längen der WZ- und ZB-Segmente in den CdTe-Templat-Nanodrähten gezeigt. Die Daten wurden u.a. aus dem HRTEM Bild in Abbildung 52 (a) erhoben. Im Histogramm ist eine deutliche Häufung von sehr kurzen ZB-Segmenten (0.3-1.5 nm) und eine breite Verteilung an WZ-Segmenten zu sehen. Werden die sehr kurzen WZ-Segmente außer Acht gelassen, ist die häufigste WZ-Segmentlänge zwischen 3-10 nm anzusetzen. Dies deckt sich mit der am häufigsten beobachteten Segmentlänge der amorphen Bereiche von 4-10 nm. Eine Statistik zur Länge aller amorphen Regionen ist in Abbildung 53 (b) abgebildet. Die statistischen Daten wurden u.a. aus den TEM Aufnahmen in Abbildung 54 erhoben.

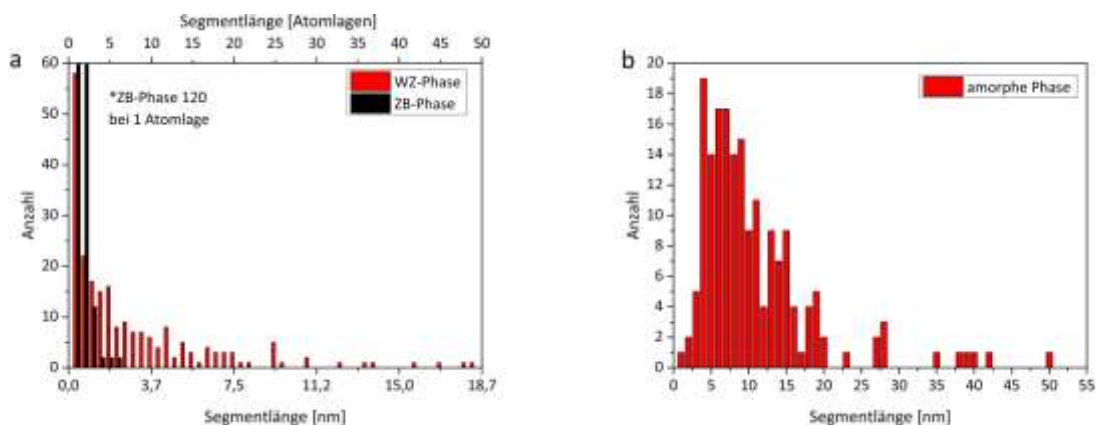


Abbildung 53: Statistik der WZ- und ZB-Segmentlänge in CdTe-Nanodrähten mit primär-WZ Kristallstruktur (a) und Statistik zur Länge der amorphen Regionen in CdTe-Ag₂Te-Nanodrähten im Stadium 1 des Kationenaustausches (b).

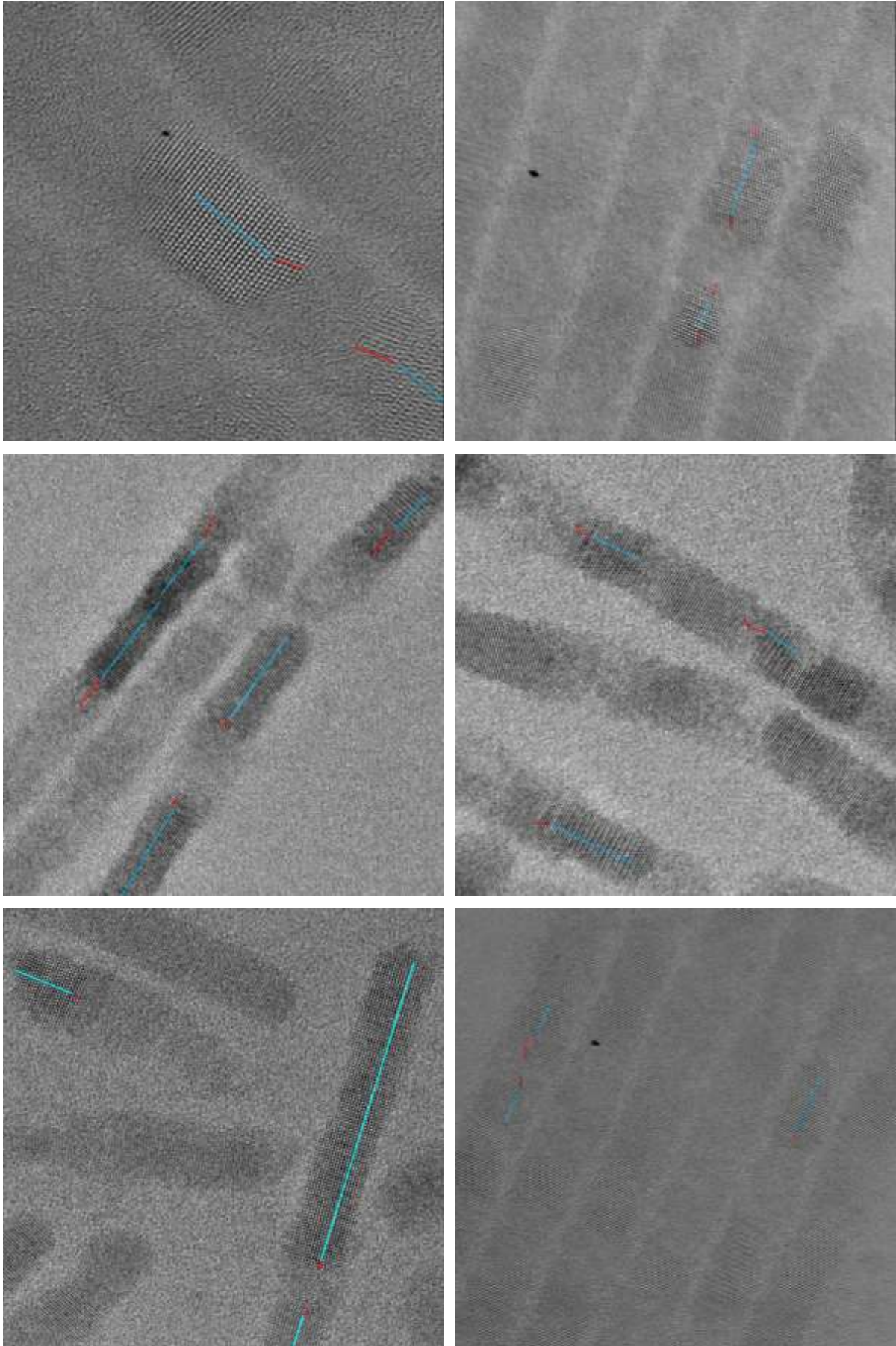


Abbildung 54: *small-diameter* CdTe-Ag₂Te-Nanodrähte mit primär-WZ Struktur im Stadium 1 des Kationenaustausches. Die amorphen Bereiche befinden sich immer in direkten Anschluss zu einer WZ/ZB-Verbindungsstelle. Markiert in Rot ZB- und in Blau WZ-Kristallstruktur.

Der Versuch die Austauschpräferenz über XRD-Messungen aufzuklären, ist in Abschnitt 4.2.2.3 beschrieben. Ziel der Untersuchungen war eine Veränderung der charakteristischen WZ-Signale in Hinblick auf eine Verschiebung in Richtung der ZB-Signale mit fortschreitendem Austausch zu beobachten. Durch verschiedene Faktoren war dies allerdings nicht möglich. Ohne einen analytischen Beweis ist die These, dass die WZ-Segmente zuerst angegriffen werden, nicht verifizierbar. Dennoch deutet das Auftauchen der amorphen Bereiche in direkter Nachbarschaft zu den ZB-Segmenten auf ein derartiges Austauschverhalten hin.

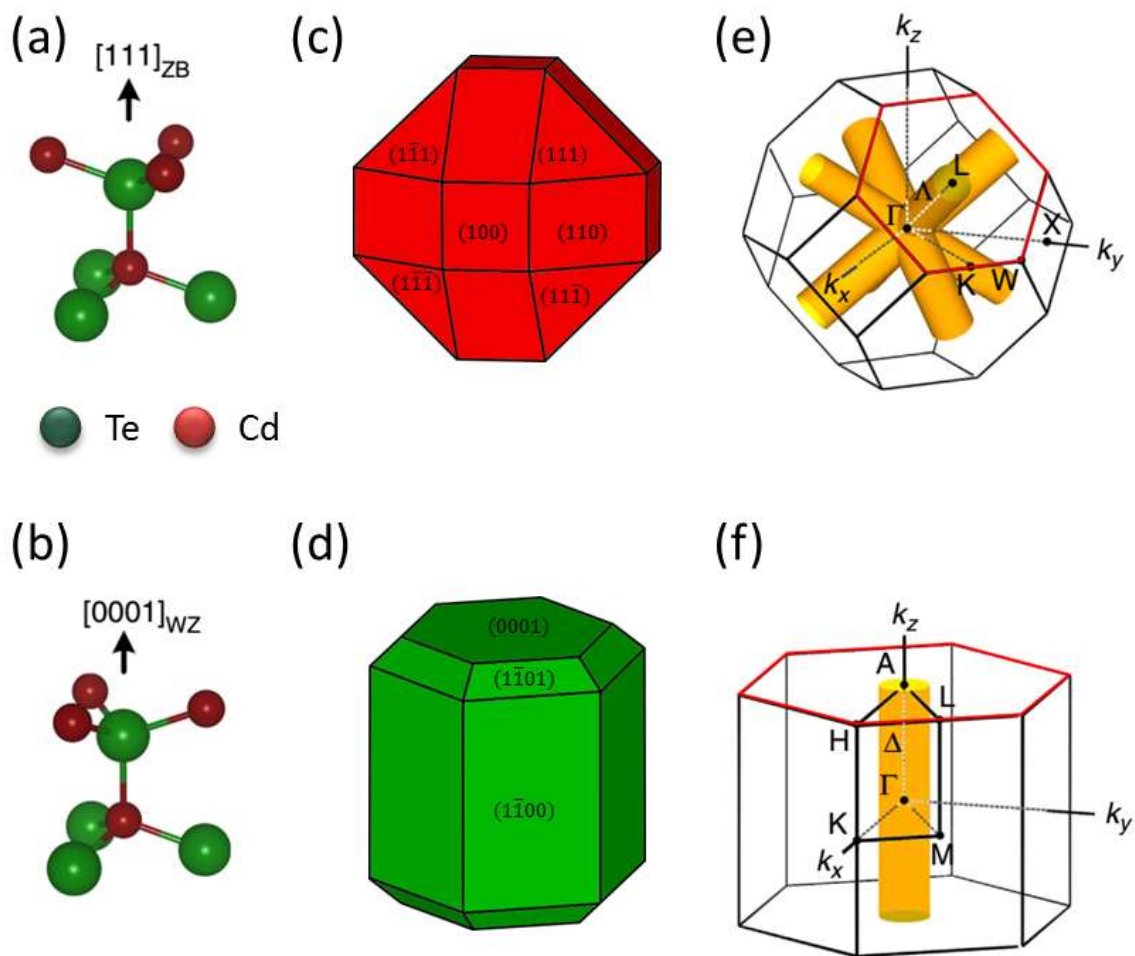


Abbildung 55: Verschiedenen Darstellungsformen der CdTe ZB- (oberer Reihe) und WZ- (untere Reihe) Kristallstrukturen. Kugel-Stab-Modell der Atombindungen in der (a) ZB- und (b) WZ-Kristallphase. Schematischen Darstellungen von ZB (c) und WZ (d) Nanokristallen mit tetraedrischer- (T_d) und hexagonaler (C_{3v}) Symmetrie. Die Kristallorientierung ist analog zu (a) und (b) entlang der $[111]_{\text{ZB}}$ und $[0001]_{\text{WZ}}$ Richtung. (e) und (f) illustrieren die jeweiligen Brillouin-Zonen (BZ) für die ZB- und WZ-Kristallphasen. Die gelb eingefärbten zylindrischen Regionen in den BZ zeigen für den ZB-Kristall (e) vier Punkte (entlang der Λ (Γ zu L) Richtung) und für den WZ-Kristall (f) einen Punkt (entlang der Δ (Γ zu A) Richtung), an welchen die Kristallsysteme analoge Kristallstrukturen aufweisen. Zur weiteren Verdeutlichenden sind hier exemplarisch zwei passenden Kristallfacetten in Rot eingefasst. Bei dieser Grafik handelt es sich um eine modifizierte und auf CdTe angepasste Abwandlung der *Figure 5* aus der Veröffentlichung „Optical determination of crystal phase in semiconductor nanocrystals“ von Lim, S. J. *et al.* erschienen in *Nature Communications* 8, 14849, 2017, (doi: 10.1038/ncomms14849). Licensed under CC BY 4.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

Betrachten wir die WZ/ZB-Verbindungsstellen, so sehen wir, dass dort ein hexagonales WZ- und ein kubisches ZB-Kristallsystem mit den Wachstumsrichtungen $\langle 002 \rangle$ ($[0001]$) und $\langle 111 \rangle$

aufeinandertreffen. In Abbildung 55 (a-f) sind schematische Abbildungen der ZB-Phase (obere Reihe) und WZ-Phase (untere Reihe) abgebildet. Von links nach rechts werden die Kristallstrukturen als Kugel-Stab-Modell, Symmetrie-Modell mit Oberflächenfacetten und in Bezug auf ihre Brillouin-Zonen (BZ) dargestellt.

Aus Abbildung 55 (a) und (b) ist ersichtlich, dass beide Strukturtypen die gleiche tetraedrische Koordination zu ihren nächsten Nachbarn aufweisen. Im Fall von ZB liegt aufgrund der gestaffelten ($\Theta=60^\circ$) Geometrie der Atome zueinander im kubischen Kristallsystem eine hohe dreidimensionale Symmetrie mit vier äquivalenten Kristallfacetten $[111]_{\text{ZB}}$, $[\bar{1}\bar{1}1]_{\text{ZB}}$, $[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{ZB}}$ und $[\bar{1}1\bar{1}]_{\text{ZB}}$ entlang der Bindungsrichtungen vor (c). Im WZ-Kristallgitter ist die Geometrie für eine der vier Atombindungen ekliptischer ($\Theta=0^\circ$) Natur und alle diese ekliptischen Bindungen im Kristallgitter liegen parallel zueinander. Hieraus ergibt sich für das System eine hexagonale Elementarzelle mit einer Wachstumsachse in $[0001]_{\text{WZ}}$ Richtung (d); die c-Achse. Der Interatomabstand A-B beträgt für beide Systeme 2.80 \AA^{104} . Bei Betrachtung der Brillouin-Zonen der beiden Kristallsysteme (Abbildung 55 e-f) wird deutlich, dass analoge Kristallstrukturen für den Inter-Kristallsystemschluss in beiden Systemen vorhanden sind (rote Markierungen). Laut den Forschungsergebnissen von Lim *et al.*¹⁰⁵, am kristallographisch identischen CdSe-System, gibt es für das ZB-System (e) vier mögliche Punkte (entlang der Λ (Γ zu L) Richtung) und für das WZ-System (f) einen möglichen Punkt (entlang der Δ (Γ zu A) Richtung), an dem eine analoge Kristallstruktur vorliegt und eine Verbindung der Systeme möglich ist. Die gelb eingefärbten zylindrischen Regionen markieren die entsprechenden Punkte und ihre Achsen zum Nanokristallzentrum. Zur weiteren Verdeutlichung sind exemplarisch zwei passenden Kristallfacetten in Rot eingefasst. Einen weiteren Beleg für den problemlosen Zusammenschluss von WZ- und ZB-Kristallstruktur über die genannten Facetten liefern Newton *et al.*³³ anhand ihrer Arbeiten an CdTe-Nano-Tetrapod-Systemen. Leider stehen im Moment keine eigenen Daten zur genaueren Betrachtung möglicher Gitterverspannungen am ZB-WZ-Interface aus Simulationen zur Verfügung. Somit muss ein Erklärungsversuch zum Eindringverhalten der Silberionen in das CdTe-Nanodraht-System durch Indizien und logische Schlussfolgerungen erfolgen.

Neben möglichen Verspannungen und Stapelfehlern am ZB/WZ-Interface, haben zwei weitere Faktoren einen großen Einfluss auf die Austauschreaktion. Zum einen sind dies die Oberflächenliganden an den Nanodrähten⁸⁴, und zum anderen ist dies die relative Stabilität der WZ-Phase zur ZB-Phase. L. Däweritz kommt in seinen Untersuchungen zu A^{II}B^{VI} Verbindungen (II-VI Halbleitern), unter Berücksichtigung der Gitterenergien und der relativen Stabilitäten zu dem Schluss, dass für das CdTe-System die ZB-Kristallstruktur die stabilere Modifikation gegenüber der WZ-Kristallstruktur ist¹⁰⁴. Neuere auf DFT- und NMTO-Berechnungen basierende Erkenntnisse von S. Datta *et al.*⁸⁸ untermauern diese Aussage. Dies würde erklären, warum wir für die ZB-Segmente keine

einzelnen amorphen Bereiche beobachten, oder anders herum, warum ausschließlich die WZ-Segmente betroffen sind. Weiter würde es die Grundlage für ein Argument schaffen, dass WZ/ZB-Verbindungsstellen eine Barriere für die Ionenmigration innerhalb der Nanodrähte darstellen.

Für den Ort des Kationeneintritts in den Nanodraht und den Beginn der Austauschreaktion gibt es nun zwei Möglichkeiten: Erstens, die Silberionen können an jeder beliebigen Stelle in den CdTe-Nanodraht eintreten, wobei die WZ-Phase bevorzugt wird. Zweitens, die Silberionen dringen bevorzugt an den WZ/ZB-Verbindungsstellen ein, von wo aus sie nach und nach das angrenzende WZ-Segment umwandeln, bis das nächste ZB-Segment erreicht ist.

In Abbildung 56 ist eine vereinfachte graphische Darstellung eines entsprechenden *small-diameter* Nanodrahts (primär-WZ Struktur) zu Beginn (a) und im Stadium 1 (b) des Kationenaustausches gezeigt. Die blauen Bereiche stehen für die WZ-Phase, die roten für die ZB Phase und der graue Bereich repräsentiert die amorphe Phase. Die möglichen Eintritts- und Austrittsstellen sowie die Ausbreitungsrichtung der amorphen Phase sind mittels Pfeil gekennzeichnet. Das HRTEM Bild (c) zeigt den in den Illustrationen (a) und (b) dargestellten „Winkel“ zwischen ZB und WZ Struktur im Nanodraht.

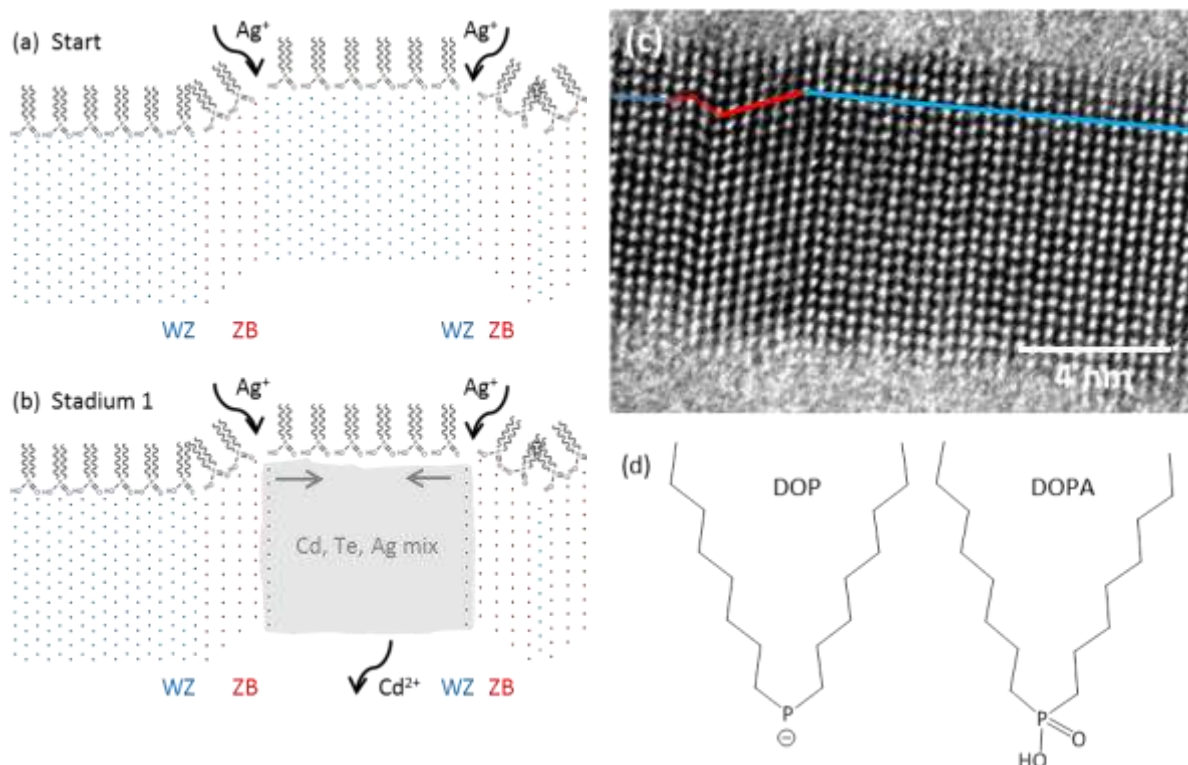


Abbildung 56: (a,b) Schematische Darstellung des Kationenaustausches an *small-diameter* Nanodrähten mit primär-WZ Struktur. In Blau ist die WZ-Phase, in Rot die ZB-Phase und in Grau die amorphe Phase dargestellt. Die Pfeile markieren die Ein- und Austrittspunkte, sowie die Ausbreitungsrichtung der amorphen Phase. (c) HRTEM Bild eines *small-diameter* Nanodrahtes mit primär-WZ Struktur. Eingezeichnet ist der Kristallstrukturübergang von ZB (Rot) zu WZ (Blau). (d) Strukturformel der Liganden DOP und DOPA.

Wenn wir uns nun Gedanken über den Eintrittspunkt der Silberionen in das Kristallsystem machen, fällt die WZ/ZB-Verbindungsstelle mit ihrem „Winkel“ ins Auge. Wie in der Illustration (Abbildung 56 a,b) angedeutet, ist der Oberflächenschutz durch die Liganden an dieser Stelle am schwächsten. Da es in der Natur der Dinge liegt sich stets den einfachsten Weg zu suchen, ist zu vermuten, dass die Eintrittswahrscheinlichkeit für die Silberionen in den Nanodraht hier am höchsten ist. Ein weiteres Argument für den Silbereintritt an den WZ-ZB-Übergangsstellen ist, dass überall dort wo unterschiedliche Kristallsysteme aufeinander treffen, auch die größte Wahrscheinlichkeit für Stapelfehler im Kristallgitter ist (nicht gezeigt)¹⁰⁵, welche ebenfalls gute Angriffspunkte darstellen.

Sowohl für CdSe- als auch CdTe-Nanodrähte ist der Standardoberflächenligand Di-Octyl-Phosphin-Säure (DOPA). Weitere an der Wachstumsreaktion beteiligte Liganden sind Tri-Octyl-Phosphin-Oxid (TOPO) und Tri-Octyl-Phosphin (TOP). Die Standardreaktion mit diesem Ligandensystem ergibt für die Nanodrähte eine ZB-WZ-Verteilung von ca. 1:1. Durch gezielte Zugabe von ein Prozent Di-Octyl-Phosphin (DOP) kann jedoch im Fall der CdTe Nanodrähte der WZ-Anteil auf 80% erhöht werden; F. Wang *et al.* erreichten sogar 99%³⁰. Als Ursache wird u.a. die Beeinflussung des Nukleationsverhaltens durch das DOP angegeben^{30,83}. Ob DOP (oder artverwandte Phosphine) auch als Oberflächenligand dienen ist hingegen zweifelhaft. Selbst wenn DOP, aufgrund seiner negativen Ladung am Phosphoratom, als Oberflächenligand in Betracht gezogen werden würde, so wäre der Unterschied der beiden Moleküle doch vernachlässigbar (Abbildung 56d). Insbesondere, da Forschungen von Huang *et al.*¹⁰⁷ und W. Wang *et al.*¹⁰⁸ zum Thema der Oberflächenliganden ergaben, dass allein die Alkylkettenlänge der Oberflächenliganden einen Einfluss auf die bevorzugte Bildung einer Kristallstruktur hat und das auch nur in Nanopunkten und Nanostäbchen.

Nach Eintritt der Silberkationen in das Kristallsystem an den WZ/ZB-Verbindungsstellen bewegen sich die Silberionen in Richtung Nanodrahtmitte und verhalten sich somit ähnlich der von Ott *et al.*⁷¹ postulierten Phase 1 des Kationenaustausches (Abschnitt 2.6.2). Aufgrund der geringeren Stabilität der WZ- gegenüber der ZB-Phase wird allerdings nur diese angegriffen¹⁰⁴. Mit erhöhter Silberionenkonzentration steigen die abstoßenden Kräfte der Silberionen untereinander in der WZ-Phase und der Anreicherungsprozess an der Kristalloberfläche inklusive des *kick-out* der ersten Cadmiumatome beginnt (Ott *et al.* Phase 2-3). Die an der Oberfläche liegende Cadmiumionen nehmen ihren Liganden während dieses Prozesses mit. Hierdurch kommt es zu einer Aufweichung des Kristallgitters über mehrere Nanometer in Richtung Nanodrahtzentrum. Dies ermöglicht neu hinzukommenden Silberionen an beliebiger Stelle des angegriffenen WZ-Segments in das Kristallgitter des Nanodrahts einzudringen. Da der Nanodrahtdurchmesser von ca. 8 nm nahe dem kombinierten Bereich der Kationenaustausch-Reaktiven-Phase von 3-4 nm je Seite und die WZ-Segmentlängen >5 nm ist, gerät das betroffene Nanodrahtsegment als Ganzes in einen nicht-Gleichgewichtszustand.

Trotz des „aufgeweichten Zustandes“ des Kristallgitters als Ganzes, bleibt dennoch die Morphologie der Nanodrähte erhalten und es kommt nur sehr bedingt zu Auflösungserscheinungen, welche sich in Form von Drahtsegmentierung oder auch Einkerbungen äußern. Diese Phänomene, welche mit einer erhöhten Solvatisierung des Cadmiums zu tun haben, werden später diskutiert.

Bei weiterer Erhöhung der Silberkonzentration bildet sich schließlich ein neues Ag_2Te -Kristallgitter aus. Nach dem Ott-Modell sollte dies in Phase 4 der Umwandlung des Kristallgitters an der Nanopunktoberfläche geschehen. Im Fall der Nanodrähte startet das Ag_2Te -Kristallwachstum dagegen nicht unbedingt an der Oberfläche, sondern an der Grenzfläche des amorphen Bereichs zum ZB-Kristallgitter des CdTe-Nanodrahts (Abbildung 57 a).

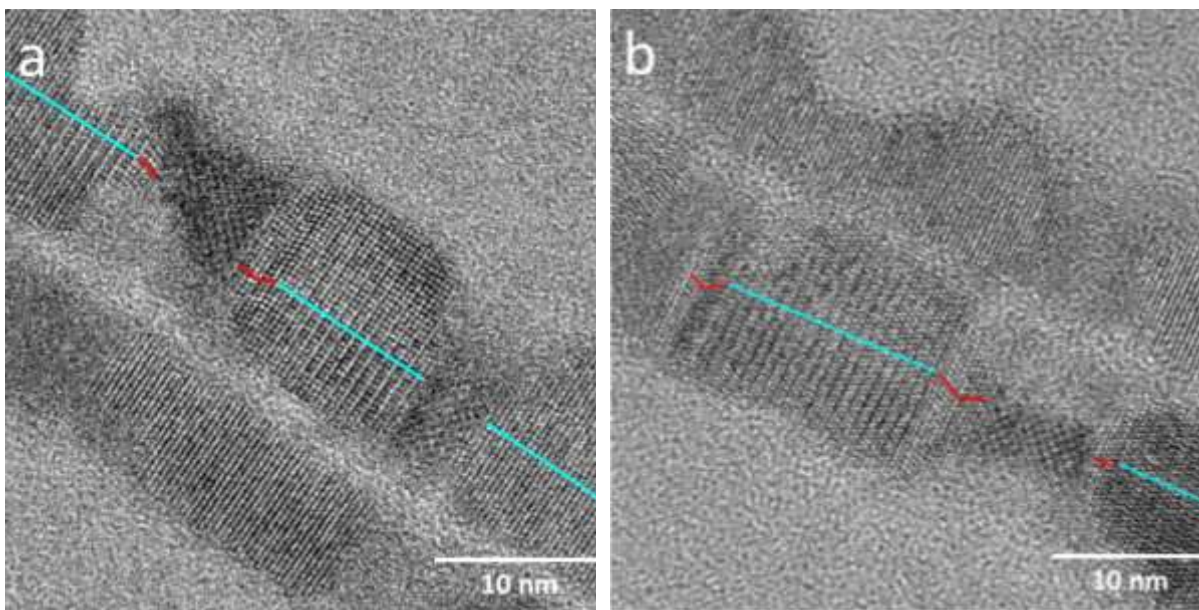


Abbildung 57: *small-diameter* CdTe- Ag_2Te -Nanodrähte mit primär-WZ Struktur im Stadium 2 und 3 des Kationenaustausches. Die HRTEM Aufnahmen zeigen die Entstehung von kristallinen Ag_2Te innerhalb der amorphen Phase als dreieckiger Keim (a) und als dünnen Steg im amorphen Bereich (b). Das neu entstandene Ag_2Te -Kristallgitter verbindet jeweils zwei ZB-Regionen des CdTe. Die blauen Linien in den HRTEM Bildern kennzeichnen die WZ- und die roten Linien die ZB-Phase der CdTe-Nanodrähte.

Da der Ag_2Te -Kristallisierungsprozess an einem bereits vorhandenen Kristallgitter beginnt und sich nicht erst ein neuer Nukleus bilden muss, ist aus energetischen Gesichtspunkten nur logisch. Einmal begonnen, setzt sich das Kristallwachstum vom Nukleus aus mit steigender Silberionenkonzentration innerhalb der amorphen Phase kontinuierlich fort. Dabei wird die amorphe Phase vom neuen Kristall umgesetzt. In Abbildung 57 (a) wird gezeigt, wie sich ein dreieckiges Ag_2Te -Segment gebildet hat, welches mit beiden Seiten an die ZB-Phase des CdTe gebunden ist und im zweiten Schritt Richtung Zentrum die amorphe Phase transformiert. In Abbildung 57 (b) ist die Ausbildung eines Ag_2Te -Steges zu sehen, welcher zwei CdTe-Kristallphasen verbindet. Im Fall des Steges, entsteht aus der Mitte heraus die neue Ag_2Te -Kristallstruktur, im Fall des Dreiecks von außen her.

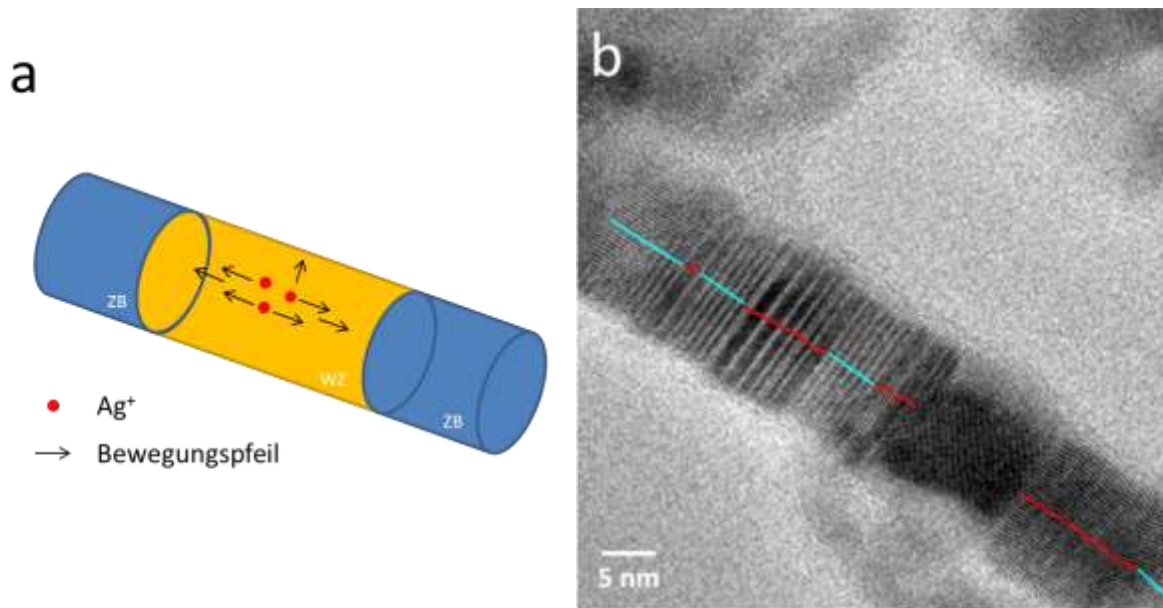


Abbildung 58: (a) Schematische Abbildung der Ag^+ -Ionenbewegung in einem Nanodraht nach Eintritt der repulsiven Wechselwirkungen. (b) HRTEM Bild eines *small-diameter* CdTe- Ag_2Te -Nanodrahtes mit primär-WZ Struktur im Stadium 3 des Kationenaustausches. Die Ag_2Te -Region zwischen den CdTe-Segmenten ist fast vollständig ausgebildet. An den Seiten der transformierten Region ist restliche amorphe Phase zu sehen. Die Länge des Silbertelluridsegments beträgt ca. 10 nm.

Innerhalb der amorphen Phase sorgen die repulsiven Kräfte der Silberionen untereinander bei steigender Konzentration dafür, dass die Ionen in Richtung Oberfläche und zu beiden Seiten des Nanodrahtes gedrängt werden (Abbildung 58 a). Die Folge ist eine beginnende Transformation an der Oberfläche der amorphen Phase mit Startpunkt am CdTe-ZB-Ende. Die Ag_2Te -Phase breitet sich von dort in Richtung Mitte aus. Es findet also ein Wachstum von außen nach innen und entlang der c-Achse statt (Abbildung 57 a). Speziell im Fall längerer amorpher Segmente gibt es allerdings noch einen weiteren möglichen Ort für die Ausbildung der neuen Ag_2Te -Kristallphase; das Nanodrahtzentrum. Das anionische Kristallgitter ist in der Mitte der Nanodrähte am stabilsten. Meiner Meinung nach könnte es deshalb einen bevorzugten räumlichen Ankerpunkt für Kationen darstellen. Mit Beginn der transversalen Transformation, von den Seitenbereichen der amorphen Phase aus, stellt das anionische Kristallgitter in der Mitte der Nanodrähte eine Art *guide* dar. Die Nukleation an bereits definierten Kristallgitterplätzen ist gegenüber der vollständigen Neubildung eines Kristallgitters vermutlich energetisch bevorzugt. Ein Indiz für diese Vermutung ist das Auftreten eines Ag_2Te -Steges in konkaver Form (Abbildung 57 b). Beginnend an den CdTe-ZB-Enden der amorphen Phase, breitet sich die neue Silber Phase erst entlang des ZB Gitters aus und wächst dann mittig in Richtung Zentrum der amorphen Phase. Nachdem die beiden Enden der amorphen Phase durch das neue Kristallnetzwerk miteinander verbunden sind, dehnt sich das neue Kristallgitter in Richtung Außenbereiche aus und konsumiert in diesem Prozess die amorphe Phase (Abbildung 58 b).

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den ZB-Segmenten zu beiden Seiten der amorphen Bereiche um Barrieren für die Ionenmigration. Der Abstand zweier ZB-Segmente gibt somit die Länge der

amorphen Bereiche vor, und bestimmt über ihr lokales Auftreten im Nanodraht; also deren Anordnung. Der von Robinson *et al.*⁶⁸ beschriebene Segmentierungsprozess, nach Relaxation von Gitterverspannungen in CdS-Ag₂S-Nanorods, trifft in unserem Fall also nicht zu und ist nachrangig zu dem hier beschriebenen Segmentierungsprozess über Beschränkung der Ionenmigration durch Kristallstrukturalternation.

Interessant zu wissen... Studien zeigen, dass die WZ-ZB-Alternierungen, ebenso wie *twinning boundaries* und *stacking faults* einen deutlichen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit haben^{105,109,110}. Laut F. Wang *et al.*¹¹¹ haben die Alternierungen sogar einen größeren Einfluss auf die Photolumineszenz von CdTe-Nanodrähten als die Durchmesser-Verteilung der Nanodrähte (bis zu 13%).

Eine weitere wichtige Frage die in diesem Zusammenhang besprochen werden muss, ist: Warum ist mit Ausnahme der ZB-Segmente nicht der gesamte Nanodraht gleichzeitig in einem amorphen Zustand? Hier kann wiederum nur spekuliert werden. Es wäre denkbar, dass aufgrund mangelnder Durchmischung der Reaktionslösung nur sporadisch Segmente der Nanodrähte von Silberionen getroffen werden, und in der Tat ist dieses Phänomen durchaus zu beobachten. Im hier beschriebenen Fall, gibt es aber immer wieder Abschnitte von kristallinem CdTe beider Strukturtypen in Alternation mit amorphen Bereichen (Abbildung 54). Es ist am ehesten wahrscheinlich, dass die bereits angegriffenen Bereiche die neu hinzukommenden Silberionen einfacher absorbieren als die noch kristallinen CdTe-Segmente. Die Passivierung der Nanodrähte durch Oberflächenliganden spielt hier sicherlich eine maßgebliche Rolle, denn mit jedem Cadmiumatom, welches das Kristallgitter verlässt, geht auch ein Oberflächenligand verloren und der Eintritt neuer Ionen wird einfacher.

Es ist nicht klar, wie die Transformation der *small-diameter* Nanodrähte mit primär-WZ Struktur nach vollständigem Umsatz eines amorphen Phasensegments in Ag₂Te weitergeht. Entweder der Kationenaustauschprozess setzt sich fort, indem immer neue Silberionen aus der Lösung in den Nanodraht eindringen und direkt am Interface in die Kristallstruktur der Nanodrähte integriert werden (indem jeweils ein Cadmiumatom gegen zwei Silberatome getauscht werden), oder es kommt erneut zur Ausbildung eines amorphen Bereichs im nächsten WZ-Segment des Nanodrahtes und alles beginnt von vorne. Es könnte argumentiert werden, dass genau dieser Schritt für Schritt Mechanismus der wahrscheinlichere ist, da die Verspannungen im Kristallgitter zwischen den unterschiedlichen Materialien einen kontinuierlichen Austausch verbieten und das letztliche Zusammenwachsen der Ag₂Te-Segmente verhindern oder das die energetische Barriere für einen Wechsel in der Kristallstruktur von hexagonal- (monoklinem Ag₂Te) zum kubischen (ZB CdTe) System zu hoch ist.

Die Wahrheit liegt vermutlich irgendwo dazwischen. Wird ein Urteil alleine anhand der HRTEM Bilder getroffen, so ist davon auszugehen, dass selbst bei höheren Silberkonzentrationen keine erneute

Ausbildung amorpher Regionen stattfindet. Zu beachten ist allerdings der amorphe Rückstand, welcher an der Oberfläche mancher Nanodrähte nach vollständiger Transformation noch zu sehen ist (Abbildung 43 f). Des Weiteren zeigen sich über alle Stufen des Kationenaustausches Einkerbungen entlang der Nanodrahtoberfläche. Diese treten vermehrt am Rande der Kationenaustausch-reaktiven Zonen auf, wo sich amorphe und kristalline Phase treffen (Abbildung 62 a). Diese Beobachtung unterstützt die These, dass die amorphe Phase als eine Art Transport- und Umwandlungsphase dient. Die Silberionen dringen in das Kristallgitter ein, verursachen den interphasischen Zustand und migrieren in Richtung der Grenzfläche (Interface). An der Grenzfläche angekommen bilden sie ein neues Kristallgitter aus, während parallel die Cadmiumionen den Nanodraht verlassen. In Anerkennung der beobachteten Vergrößerung der einzelnen Ag_2Te -Segmente während des Transformationsprozesses entlang der [0001]-Achse (Abbildung 43 e), liegt der Schluss nahe, dass sich die Phasengrenze (Interface) mit voranschreiten der Reaktion durch den Nanodraht bewegt. Diese Phasengrenze besitzt vermutlich eher den Charakter eines aufgeweichten Kristallgitterbereiches als den einer amorphen Region. Die Einkerbung selbst ist vermutlich eine Folge aus zu geringem Silberionenzustrom, während ein überproportionaler Anteil an Cadmiumionen solvatisiert wird; der Ionen-Solvatisierungs-Kristallisierungs-Prozess ist nicht ausbalanciert. Natürlich könnte auch ein schlichter Kirkendalleffekt¹¹² eine Ursache sein aber im Kontrast zu den *small-diameter* zeigen die *large-diameter* Nanodrähte kein solches Verhalten, was diese Möglichkeit unwahrscheinlich erscheinen lässt.

Der in diesem Abschnitt postulierte Eintrittsmechanismus für die Ag^+ -Ionen gilt für alle untersuchten Nanodrahttypen, die Fortsetzung des Kationenaustausches ist hingegen individuell zu betrachten.

4.2.5.3 *Small-diameter* Nanodrähte mit polytypischer Struktur

Das Austauschverhalten der *small-diameter* Nanodrähte mit polytypischer Struktur unterscheidet sich von dem der beiden anderen Nanodrahttypen in einigen Punkten. Abbildung 59 zeigt ein HRTEM Bild eines sich im Stadium 2 des Kationenaustausches befindlichen *small-diameter* Nanodrahtes mit polytypischer Kristallstruktur. Bei den nicht markierten Bereichen handelt es sich um Ag_2Te . Innerhalb der CdTe-Phase zeigen die rot markierten Bereiche ZB- und die blau markierten WZ-Kristallstruktur. Die Materialabgrenzungen untereinander kennzeichnet eine atomar scharfe Verbindungsstelle (Interface), d.h. es gibt keinen Bereich in denen es zur Legierung der Materialien kommt. Somit sind alle Materialgrenzen auch Phasengrenzen. Es scheint, dass der Silberaustausch unter Berücksichtigung der Phasengrenzen stattfindet und die Umwandlung von außen nach innen erfolgt, sobald ein erster Nukleus an der Oberfläche gebildet ist. Und hier liegen sowohl die Gemeinsamkeit und der Unterschied im Austauschprozess zwischen *large-diameter* und *small-diameter* Nanodrähten.

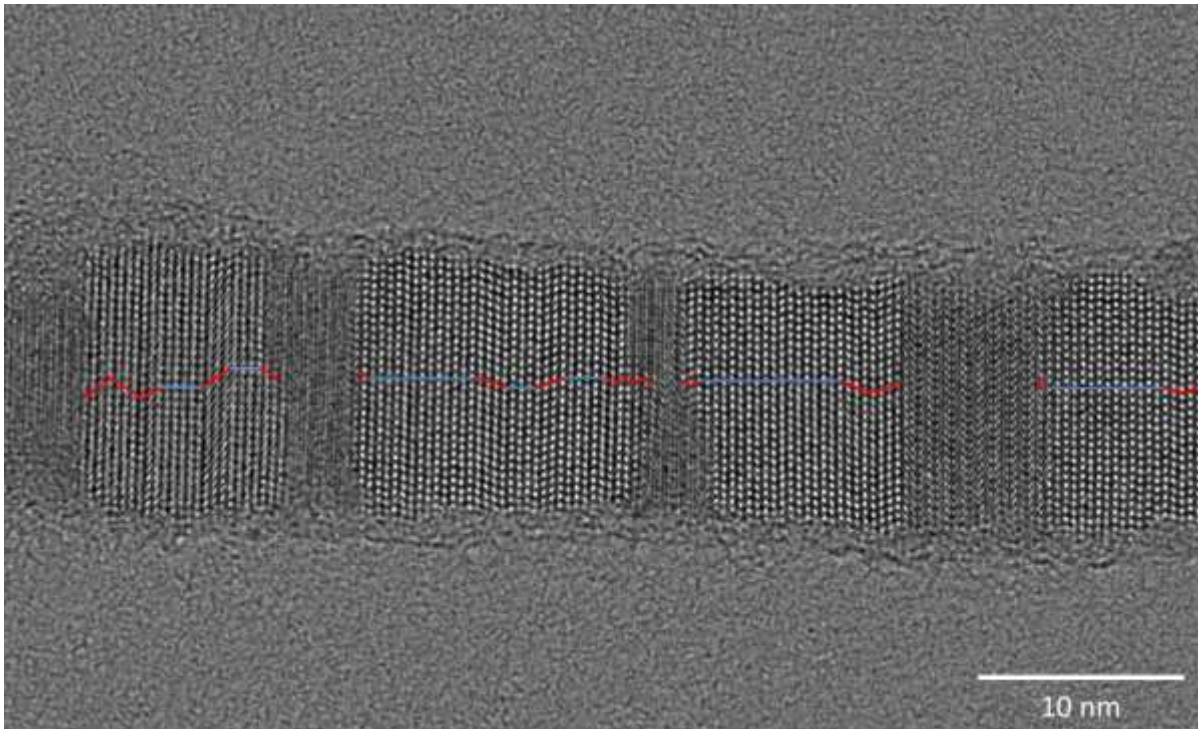


Abbildung 59: HRTEM Bild eines *small-diameter* polytypischen CdTe-Ag₂Te Nanodrahtes. Markiert Bereiche in Rot repräsentieren CdTe in ZB- und in Blau WZ- Kristallstruktur. Nichtmarkierte Regionen bestehen aus monoklinen, hessit Ag₂Te.

Unter Berücksichtigung des Modells nach Ott *et al.* (Abschnitt 2.6.2) hätte an der Nanodrahtoberfläche erst eine Anreicherung der Silberionen stattfinden sollen, die sich z.B. als *spot* äußert. Erst anschließend hätte die Transformation ins Innere des Nanodrahtes beginnen sollen. Nun herrscht aufgrund der polytypischen Natur der Nanodrähte eine Art „räumlicher Platzmangel“ vor. Die Verbindungsstellen von ZB- und WZ-Struktur stellen energetische Barrieren innerhalb des Nanodrahtes dar. Ich vermute, dass diese räumliche Eingrenzung durch den häufigen Strukturwechsel zu einer früheren Nukleation der tatsächlichen Ag₂Te-Phase führt, als es im Fall der *large-diameter* oder *small-diameter* Nanodrähte mit primär-WZ Struktur der Fall ist. Der neu entstandene Nukleus sorgt im weiteren Verlauf für eine direkte Einbindung der aus der Lösung neu hinzukommenden Silber(I)-Ionen in die Ag₂Te-Kristallstruktur. Hierdurch kommt es zu Ausbildung vieler sehr schmaler Ag₂Te Segmente während des Stadium 1 und 2 des Kationenaustausches (Abbildung 59). Ein weiterer maßgeblicher Faktor für die Entstehung der schmalen Segmente ist vermutlich der geringe Durchmesser der Nanodrähte. Hierdurch kommt es nicht, wie bei den *large-diameter* Nanodrähten zur Ausbildung der Flecken oder amorphen Bereichen (primär-WZ ND), sondern direkt zu einem eng getakteten Streifenmuster aus den unterschiedlichen Segmenten. Dies fördert wiederum das Zusammenwachsen der Segmente, da es schneller zu einem schichtweisen Austausch entlang der c-Achse kommt. In Abbildung 60 ist ein HRTEM (a) und ein EFTEM (*energy filtered TEM*) Bild (b) eines polytypischen Nanodrahtes mit einem breiten Ag₂Te-Segment gezeigt. In der HRTEM Aufnahme ist in der Bildmitte sehr schön die Ag₂Te Phase zu sehen, welche sich deutlich von der alternierenden ZB-/WZ-Kristallstrukturen zu ihren Seiten abhebt. Auch hier sind klare Abgrenzungen entlang der

Materialiengrenzen zu sehen. Die Unterschiede in der Material-zusammensetzungen des Nanodrahtes werden durch die Kontrastunterschiede im EFTEM Bild deutlich. Der helle Bereich in der Mitte des Bildes steht für Ag_2Te und die etwas dunkleren Bereiche für CdTe (b).

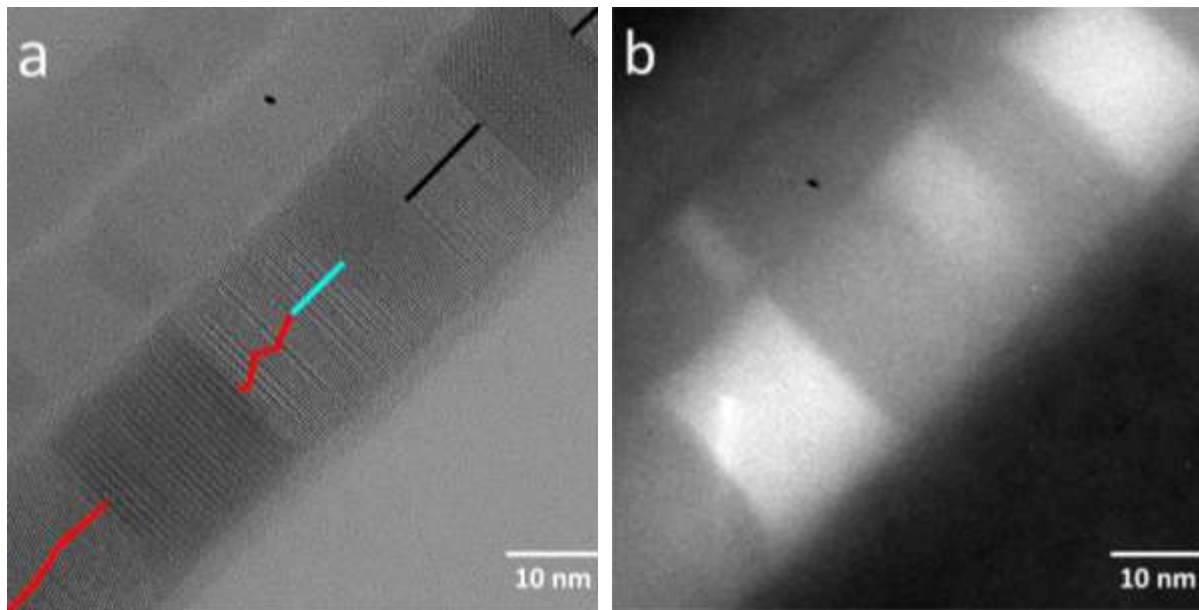


Abbildung 60: HRTEM (a) und zugehöriges EFTEM Bild (b) eines *small-diameter* Nanodrahtes mit polytypischer Kristallstruktur im Stadium 2 des Silber-Kationenaustausches. In (a) sind die Kristallstruktursegmente des Ag_2Te als dunkle Areale zu erkennen. In direkter Nachbarschaft, ober- und unterhalb ist die alternierende ZB-(rot)/WZ-(blau) Kristallstruktur des CdTe zu sehen. Die schwarzen Markierungen zeigen nicht strukturedeutbare CdTe Segmente an. (b) zeigt eine EFTEM Aufnahme des gleichen Nanodrahtabschnitts, wobei der helle Bereich für Ag_2Te und der etwas dunkleren Bereiche für CdTe steht.

Der Einfluss der Oberflächenliganden auf das Kationenaustauschverhalten der *small-diameter* Nanodrähte mit polytypischer Struktur fällt geringer aus als bei den beiden anderen Nanodrahttypen. Sicherlich führt der Verlust der Oberflächenliganden zusammen mit den austretenden Cadmiumatomen ebenfalls zu einem Verlust der „Löslichkeit“ und vermehrter Bündelung der Drähte aber die Auswirkungen sind durch die viel kleinere Arealgröße der betroffenen Regionen im frühen Stadium des Kationenaustausches bei weitem nicht so stark. Die vielen WZ/ZB-Alternierungsstellen sorgen für einen gleichmäßigen Verbleib von Oberflächenliganden über den ganzen Nanodraht.

Die hohe Zahl der WZ/ZB-Alternierungsstellen hat aber auf den weiteren Fortschritt des Kationenaustausches noch eine andere Wirkung. Es liegt die Vermutung nahe, dass die große Anzahl an Phasengrenzen ebenso viele Angriffsstellen für die Silberionen schafft. Jedes Segment zählt hier als eigene Domäne in der die Transformation zum Ag_2Te stattfindet, was zur direkten Ausbildung von kristallinem Ag_2Te führt (Abbildung 59). Aufgrund der gleichen räumlichen Ausdehnung der WZ- und ZB-Phasen, wie die des interphasischen Zustands, stellen die Phasengrenzen nur eine geringe Barriere für den Kationenaustausch dar. Die Nanodrahttransformation schreitet ungehindert der Kristallphasenabgrenzungen in beide Richtungen entlang der Nanodrahtlängsachse voran. Diese These könnte auch eine Erklärung sein, wieso in den XRD-Messungen keine Unterschiede in der

Kristallstrukturverteilung mit fortschreitender Transformation zu sehen sind. In Abbildung 61 ist eine HRTEM Aufnahme eines *small-diameter* Nanodrahtes mit polytypischer Struktur in einem fortgeschrittenen Stadium des Silber-Kationenaustausches zu sehen. Auf der linken Seite der HRTEM Aufnahme ist die etwas feinere Kristallstruktur des Ag_2Te zu sehen, und auf der rechten Seite sind die alternierende WZ- und ZB-Phasensegmente vom CdTe zu sehen.

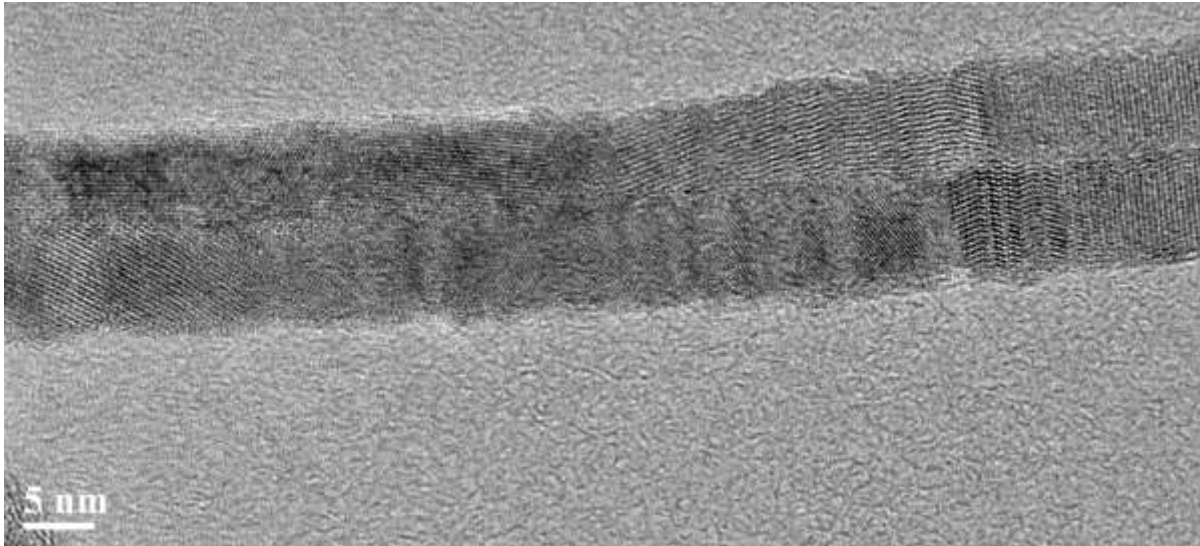


Abbildung 61: HRTEM Aufnahme von *small-diameter* Nanodrähten mit polytypischer Kristallstruktur in einem Zwischenstadium des Kationenaustausches. Auf der linken Seite der Drähte ist die Ag_2Te Phase (feines Kristallgitter) und auf der rechten Seite die CdTe Phase zu sehen.

Ähnlich wie bei den ND mit primär-WZ Struktur oder large-diameter Nanodrähte, ist ein vollständiger Umsatz der polytypischen Nanodrähte zu Ag_2Te nur unter großen Schwierigkeiten möglich. Der Umwandlungsprozess kommt ab einer Umwandlung von ca. 80% des Nanodrahtes ins Stocken und verläuft nur noch sehr langsam. Um sicher zu gehen, vollständig transformierte Nanodrähte zu erhalten, muss der Syntheseprozess wie in bereits beschrieben, in der Herangehensweise umgekehrt werden.

4.2.6 Besondere Phänomene des Kationenaustauschs

Im Zusammenhang mit dem Kationenaustauschprozess an den *small-diameter* Nanodrähten mit primär-WZ Struktur, wurde eine weitere sehr interessante Beobachtung betreffend der amorphen Phase gemacht. Wenn sich zwei Nanodrähte während des interphasischen Zustandes in direktem Kontakt miteinander befinden, kann es zur Vereinigung der beiden Nanodrähte zu einem einzigen kommen. Abbildung 62 (b) zeigt zwei direkt nebeneinander liegende Nanodrähte, welche an ihren Enden noch zu unterscheiden sind, im weiteren Verlauf aber über eine gemeinsame Kristallstruktur verfügen. Das im HRTEM sichtbare Kristallgitter bildet über beide Nanodrähte eine Linie. Sobald allerdings nur ein kleiner Freiraum zwischen den beiden Nanodrähten ist, transformieren sie separat. Diese Beobachtung ist ein weiteres Indiz für die große Bedeutung der Oberflächenliganden, denn der

Verschmelzungsprozess der Nanodrähte ist sicherlich auf die Präsenz bzw. nicht-Präsenz dieser zurückzuführen.

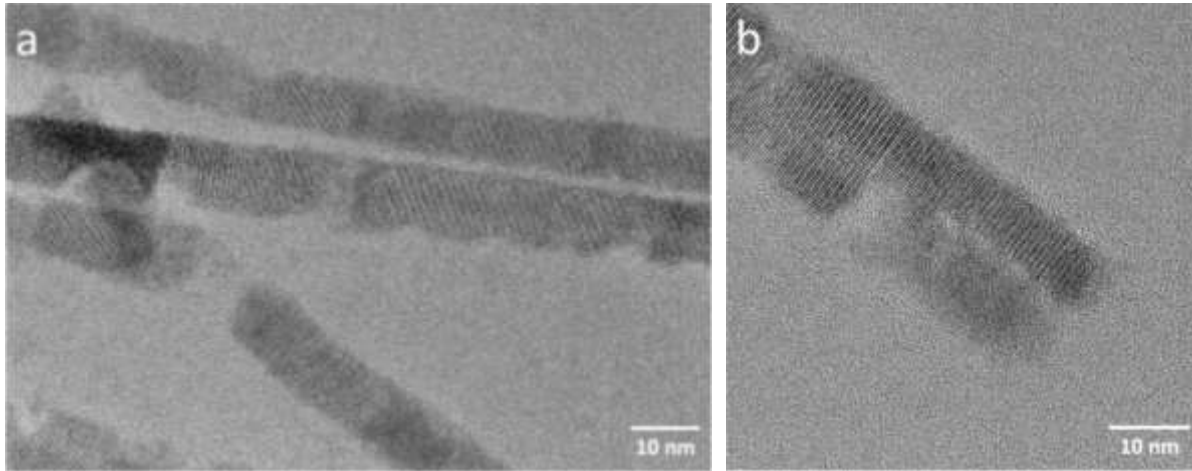


Abbildung 62: HRTEM Bilder von *small-diameter* Nanodrähten mit primär WZ-Struktur in einem Zwischenstadium des Kationenaustauschs. (a) Die Nanodrähte zeigen entlang ihrer [0001]-Achse diverse Einkerbungsstellen in denen zum Teil noch Rückstand der amorphen Phase zu beobachten ist. (b) zeigt zwei Nanodrähte die sich im Begriff der Verschmelzung befinden. Zu sehen ist das bereits verbundene Kristallgitter (oben) und ein sich im amorphem Phasenzustand befindlicher Nanodraht neben dem noch kristallinen Partner (unten).

Methanol, welches als Lösungsmittel für die Silberionen dient, beeinflusst die Kationenaustauschreaktion auf zwei Weisen. Erstens ist es für den Kationenaustauschprozess an sich wichtig, da es als eine Art Komplexbildner für die austretenden Cadmiumionen dient, was die Solvatisierungsenergie deutlich senkt und damit den Austrittsprozess erleichtert. Grundlage hierfür ist das HSAB Prinzip^{113,114}. Zweitens ist Methanol allgemein als Fällungsreagenz für sich in organischer Lösung befindliche Nanomaterialien bekannt. Neben der Beeinflussung der Lösungsmittelpolarität (Ausfallen der Nanomaterialien aus der Lösung), „wäscht“ Methanol die Liganden von der Oberfläche der Nanomaterialien¹¹⁵, was ein erneutes Suspendieren enorm erschwert. Die Kombination aus Abwesenheit der Oberflächenliganden und des Auftreten des interphasischen Zustandes ermöglicht vermutlich eine inter-Gitterverschmelzung.

4.3 Fazit

Durch eine detaillierte Studie, wurden neue Einblicke in den Transformationsprozess von drei unterschiedlichen Nanodrahtklassen während des Kationenaustausches (KA) erhalten. Dabei konnte ein Unterschied im Anfangsstadium des Silberaustauschprozesses zwischen den *large-diameter*-, den *small-diameter* (polytypisch)- und den *small-diameter* (primär-WZ)-CdTe-Nanodrähten festgestellt werden. Im Fall der *large-diameter* Nanodrähte kommt es zur Bildung von Ag₂Te-Punkten an der Oberfläche der Nanodrähte, welche mit steigender Silberkonzentration zu Flecken und schließlich zu Steifen (Segmenten) werden. Die *small-diameter* Nanodrähte mit polytypischer Kristallstruktur bilden von Beginn an schmale Ag₂Te-Steifen aus, welche in ihrer Breite von der Ausdehnung der ZB- und WZ-Kristallstruktursegmente im Nanodraht abhängig sind. Die *small-diameter* Nanodrähten mit primär-WZ Kristallstruktur bilden, anders als die polytypischen Nanodrähte, eine amorphe Phase im Anfangsstadium des KA aus. Diese enthält weder Edukt- noch Produkt-Kristallstrukturen. Die amorphe Phase ist Ausdruck des interphasischen Zustandes. Des Zustandes indem die Reorganisation des Kristallgitters von CdTe zu Ag₂Te stattfindet. Ein Auftreten dieses Zustands über eine Längenausdehnung von bis zu 30 nm wird in dieser Arbeit erstmals dokumentiert. Weiter konnte gezeigt werden, dass sich aus der amorphen Phase heraus eine neue Ag₂Te-Kristallphase im Nanodraht bildet, welche in Form einer Ag₂Te-CdTe-Segmentstruktur ihren Abschluss findet. Ähnlich den polytypischen Nanodrähten, ist auch hier bevorzugt die WZ-Struktur des CdTe der Angriffspunkt für den KA. Von der Segmentstruktur ausgehend, wird für alle Nanodrahtklassen, ein weiteres voranschreiten des Kationenaustausches entlang der c-Achse über eine nur ein paar Atomlagen breite Kationenaustausch-reaktiven-Zone festgestellt. Als mögliche Begründung für das beobachtete Transformationsverhalten wird angegeben, dass die bereits entstanden Ag₂Te-Segmente an ihren Phasengrenzen zum CdTe ein einfacheres Eindringen der Silber(I)-Ionen ermöglichen, und somit sich die Umwandlung dort bevorzugt vollzieht. Der Silberkationenaustauschprozess konnte für alle drei Nanodrahtklassen bis zur vollständigen Nanodrahttransformation studiert werden. Abschließend wurde aus allen experimentell erlangten Daten ein möglicher Mechanismus für den KA an CdTe-Nanodrähten vorgeschlagen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Forschungsarbeit konnte gezeigt werden, dass axial-heterostrukturierte Nanodrähte aus verschiedenen Halbleitermaterialien mittels SLS-Wachstum und Kationenaustauschreaktion zugänglich sind.

Es konnte ein direkter Einfluss der Vorläuferverbindungen auf den Durchmesser und die Material-Interface-Region von SLS basierten Nanodrähten nachgewiesen werden. Hinsichtlich des SLS-Wachstumsmechanismus wurden ein langsamer, katalytisch-induzierter Zerfallsprozess als Ursache für sowohl die größeren Durchmesser als auch die elongierten Interface-Regionen postuliert.

Die Untersuchungen zum Kationenaustausch an CdTe-Nanodrähten mittels Silber(I)-Ionen ergaben, dass der Nanodrahtdurchmesser als auch die Kristallstruktur der Nanodrähte einen Einfluss auf das Austauschverhalten haben. Aus den experimentell erlangten Daten, konnte ein Kationenaustauschmechanismus formuliert werden, der sich bei niedrigen Silberkonzentrationen, für *small-diameter* Nanodrähte mit polytypischer und primär-WZ Kristallstruktur und den *large-diameter* Nanodrähten unterscheidet. Für die *small-diameter* Nanodrähte, wurden die Verbindungsstellen von WZ- zu ZB-Kristallstruktur als mögliche Angriffspunkte für den beginnenden Kationenaustausch identifiziert. Weiter wurde ein bevorzugtes Transformationsverhalten der WZ- gegenüber den ZB-Segmenten beobachtet. Eine vollständige Transformation der CdTe- zu Ag₂Te-Nanodrähte gestaltete sich in allen Fällen als schwierig und konnte nur unter Verwendung von großen Silberüberschuss erreicht werden.

Zukünftige Forschungen sollten sich im Fall der SLS-Methode, einerseits auf die Aufklärung des Zersetzungsmechanismus der Nanocluster an den Bismut-Katalysatorpartikeln, und andererseits auf die Erforschung der optoelektrischen Eigenschaften in Hinblick auf die unterschiedliche Ausprägung der Interface-Regionen konzentrieren. Experimente zu einem radialen Kern-Schale-Wachstum wären ebenfalls anzuraten, da durch eine passivierende Schicht die Fluoreszenzeigenschaften deutlich gesteigert werden könnten.

Die Ergebnisse zum Kationenaustausch stellen eine Grundlage für weiterführende Experimente in Richtung eines Zweistufenkationenaustausches dar. Speziell die Zwischenstufen der Kationenaustauschreaktion bieten sich als Template an, um z.B. *large-diameter* CdTe-Nanodrähte mit ZnTe-Punkten/Flecken/Streifen zu synthetisieren und anschließend optisch und elektrische Messungen durchzuführen. Außerdem könnte der Austausch an Nanodrähten aus anderem Material durchgeführt werden. Erste Untersuchungen zum Einfluss des partiellen Silber-Kationenaustauschs an CdSe-Nanodrähten und die damit verbundene Veränderung der Leitfähigkeit, werden bereits von Max Schwarz aus dem AK Mews durchgeführt.

6 Experimente

In diesem Kapitel werden alle Chemikalien und Verfahren zur Herstellung von Nanodrähten sowie derer Vorläuferverbindung benannt und beschrieben.

6.1 Chemikalien

Cadmiumoxid (CdO, 99.99%, Merck), Selen (Se, 99.5+%, Acros), Tellur (Te, 99.99%, Aldrich), Hexadecylamin (HDA, 98%, ACROS), Dioctylether (OE, 97%, Fluka), Trioctylphosphin (TOP, 97%, ABCR), Trioctylphosphinoxid (TOPO, 99%, Aldrich), Oktansäure (OCA, 99%, Aldrich), Tetradecylphosphonsäure (TDPA, 98%, Alfa Aesar), Octadecylphosphonsäure (ODPA), Phosphonsäuredibutylester (100%, Aldrich), Lithium-Aluminiumhydrid (LiAlH_4 , 100%, Aldrich), Schwefelsäure (95%, Prolabo), Kaliumcarbonat (K_2CO_3 , 100%, Grüssing), Diethylether (99%, Grüssing), *n*-Octylmagnesiumbromid (100%, Acros), Wasserstoffperoxid (35-50%, Aldrich), Natriumthiosulfat (97%, Grüssing), Poly(1-vinylpyrrolidone)-*graft*-(1-hexadecene) (PHD-*co*-PVP oder Antaron V-216, 100%), 1,3-Diisopropylbenzol (DIPB, 100%, Aldrich), Bismut(III)-chlorid (100%, ABCR), 1-Octadecen (ODE, 92%, Merck)

6.2 Synthese von nicht kommerziell erhältlichen Reagenzien

Dioctylphosphinoxid (DOPO): DOPO wurde nach dem Verfahren von Wang et al.⁴⁹ hergestellt. Unter Stickstoffatmosphäre, starkem Rühren und Temperaturen zwischen 8-10 °C wurden über einen Zeitraum von 2 Stunden, 6.7 mL Phosphonsäuredibutylester (0.035 mol) tropfenweise zu einer Lösung aus 50 mL *n*-Octylmagnesiumbromid (0.1 mol) in Ether gegeben. Nach der Zugabe wurde die trübe Lösung unter Rückfluss so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstand. Nach Abkühlen auf 10 °C wurden tropfenweise 37 mL Schwefelsäure (25wt%) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde je dreimal mit 100 mL demineralisierten (demin.) Wasser, 50 mL Kaliumcarbonat-Lösung (15wt%) und erneut 50 mL demin. Wasser gewaschen. Die Verbliebene Etherphase wurde über Magnesiumsulfat vorgetrocknet und filtriert. Das Rohprodukt wurde durch entfernen des Lösungsmittel im Vakuum erhalten. Durch Umkristallisieren in Hexan wurde das reine DOPO erhalten.

Dioctylphosphinsäure (DOPA): DOPA wurde nach dem Verfahren von Wang et al.³⁰ hergestellt. In einer Standardsynthese wurden 1 g DOPO (3.6 mmol), 0.9 mL Wasserstoffperoxid (5 mmol) und 1.5 mL demin. Wasser unter Rückfluss bei 65 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ein farbloses Pulver erhalten.

Dioctylphosphine (DOP): DOP wurde nach der Vorschrift von Wang et al.⁸² synthetisiert. Es wurden 5 g DOPO (12.2 mmol) in 20 mL absolutiertem THF gelöst. Unter starken Rühren und

Experimente

Stickstoffatmosphäre wurde diese Lösung über einen Zeitraum von 15 min zu einer Suspension aus 1 g LiAlH_4 (26.4 mmol) und 20 mL abs. THF gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden wurden 2 mL entgastes demin. Wasser langsam zur Suspension gegeben und für weitere 10 Minuten gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach erneuter Filtration wurden im Vakuum bei ca. 50 °C die Nebenprodukte entfernt. Das Rohprodukt wurde nach Destillation bei 95-100 °C im Vakuum erhalten.

6.3 Herstellung der Vorläuferverbindungen

Cd(TDPA)₂ und Cd(ODPA)₂: In einer Standardsynthese wurde die Cd-Vorläuferverbindung in-situ in der Reaktionslösungsvorlage vor der Reaktion hergestellt. Eine Mischung aus CdO, TDPA/ODPA und TOPO wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 100 °C zum Schmelzen gebracht und für eine Stunde im Vakuum getrocknet. Der entstandene Cd-Komplex wurde nicht isoliert, sondern direkt zur Reaktion mit den folgenden Komponenten gebracht.

Cd(DOPA)₂: Es wurden 522 mg DOPA (1.79 mmol) und 151 mg NaHCO_3 (1.79 mmol) in 100 mL Methanol bei 60 °C gelöst. Zu dieser Vorlage wurde unter starkem Rühren eine Lösung aus 20 mL Methanol und 208 mg $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.88 mmol) innerhalb von 5 Minuten mittels eines Tropftrichters hinzugegeben. Mit jedem Tropfen entstand eine größere Menge eines farblosen Niederschlags. Nach einer Reaktionszeit von 45 min wurde die Suspension filtriert. Der Niederschlag wurde dreimal mit 30 mL Methanol gewaschen und das farblose Pulver im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

TOP-Te (0.025 M): Es wurden 0.104 g Tellur (0.815 mmol) mit 30 g TOP (81 mmol) versetzt und unter Stickstoffatmosphäre und Rühren auf 250 °C erhitzt. Es bildete sich nach kurzer Zeit eine gelbliche Lösung, welche zur weiteren Verwendung unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurde. Weitere Lösungen anderer Konzentrationen wurden analog hergestellt.

TOP-Te (0.025 M) mit 2% DOP: Zu 14.5 g TOP-Te Lösung wurden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur 290 mg DOP (1.12 mmol) hinzugegeben.

TOP-Se (0.025 M): Es wurden 29.5 mg Selen (0.374 mmol) und 15 g TOP (40 mmol) unter Stickstoffatmosphäre für 24 Stunden gerührt, bis sich eine gelbliche Lösung bildete. Weitere Lösungen anderer Konzentrationen wurden analog hergestellt.

(CdSe)₃₄ Magic-Size-Cluster: Die Synthese der Cluster basiert auf dem Verfahren von Kasuya et al.⁴⁶ In einer Standardsynthese wurden 0.052 g CdO (0.405 mmol) 300 μL , Octansäure (1.89 mmol) und 6 mL TOP (13.45 mmol) für eine Stunde im Vakuum bei 90 °C getrocknet. Anschließend wurde die Suspension unter Stickstoffatmosphäre auf 280 °C erhitzt. Nach dem sich eine klare Lösung gebildet hatte wurde die Temperatur auf 60 °C gesenkt und eine Mischung aus 200 μL TOP-Se (2 M; 0.4 mmol)

und 0.5 mL TOP injiziert. Die Reaktionszeit betrug drei Tage in einem abgedunkelten Reaktionsgefäß. Das Produkt wurde mittels Zentrifugation und erneuter Dispersion in TOP von Edukt-Rückständen befreit und unter Stickstoffatmosphäre zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

(CdTe)_n Magic-Size-Cluster: Die Darstellung erfolgte analog der CdSe-Clustersynthese. In einer Standardsynthese wurden 0.032 g CdO (0.245 mmol), 300 µL Octansäure (1.89 mmol) und 3 mL TOP (6.73 mmol) für eine Stunde im Vakuum bei 90 °C getrocknet. Anschließend wurde die Suspension unter Stickstoffatmosphäre auf 280 °C erhitzt. Nach dem sich eine klare Lösung gebildet hatte wurde die Temperatur auf 60 °C gesenkt und 1.23 mL TOP-Te (0,2 M; 0.245 mmol) injiziert. Die Reaktionszeit betrug drei Tage in einem abgedunkelten Reaktionsgefäß. Das Produkt wurde mittels Zentrifugation und erneuter Dispersion in TOP von Edukt-Rückständen befreit und unter Stickstoffatmosphäre zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

Anmerkung zu den CdTe-*Magic-Size*-Clustern: Z. Wang äußert in ihrer Dissertation die Vermutung, dass es sich bei den synthetisierten Clustertyp um die einzig stabile Form der (CdTe)₁₃-Cluster handelt⁵⁸. Sie begründet dies in der Größe der Cluster von unter 1 nm.

6.4 Synthese von Bismut Nanokristallen

Bismut-Nanokristall wurden nach zwei Verfahren hergestellt. Bei der Synthese nach Li et al.⁵⁶ handelt es sich um ein einfaches Reduktionsverfahren eines Bismutsalzes. Dabei wird nach einer bestimmten Zeit die Reaktion abgebrochen in dem die entstandenen ca. 2-3 nm großen Kristallkeime als in-situ Katalysator für die Nanodrahtsynthese verwendet werden. Beim zweiten Verfahren nach Wang et al.^{40,41} werden langzeitstabile Bi-Nanokristall mit definierter Größe hergestellt.

Bismut-Nanokristall-Keime: Die als Katalysator dienenden Bismut-Nanokristall wurden in einer Standardsynthese aus 3.0 mg Bi[N(SiMe₃)₂]₃ (0.004 mmol) und 1.7 mg HDA (0.007 mmol) in 1 mL OE und 90 µL TOP (0.29 mmol) hergestellt. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde wurde die Lösung bei 18000 rpm für 10 min zentrifugiert. Der bräunliche Überstand wurde für die Nanodrahtsynthese verwendet.

Polymerstabilisierte Bismut-Nanokristall mit definierter Größe: Alle Reaktionsschritte wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die genauen Angaben der Reaktionsparameter und Stoffmengen für die einzelnen Bismut-Nanokristallgrößen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Hier folgt eine allgemein gültige Vorgehensweise zur Synthese von 8.8 nm großen Bismut-Nanokristallen.

Es wurden 71 mg BiCl₃ (0.225 mmol) mit 500 mg abs. THF versetzt und mittels Rühren und Schütteln suspendiert. Zu dieser milchig-weißen Suspension wurden 5 g eines PHD-co-PVP-DIPB (**Di-Iso-Propyl-Benzol**) Gemisches (25wt%) gegeben. Anschließend wurden 247 mg Li[N(SiMe₃)₂] (1.48 mmol) zur

Experimente

Reaktionslösung hinzugegeben; die Suspension verfärbte sich rot. Im Folgenden wurde die Suspension auf 200 °C erwärmt, wobei sich binnen 2 Minuten die Lösung von Rot über Braun zu Schwarz verfärbte. Das THF in der Lösung wurde während dieser Zeit mittels Stickstoffstrom ausgeblasen. Nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden wurde die Reaktionslösung abgekühlt und die Nanokristalle zur weiteren Verwendung unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Tabelle 4: Syntheseparameter für die Bismut-Nanokristallherstellung

Größe der Bi-Nanokristall (nm)	BiCl ₃ (mg/mmol)	abs. THF (mg)	Li[N(SiMe ₃) ₂] (mg/mmol)	Polymer (g)	Zeit (h)
7.4*	140/0.444	979	658/3.93	10 ⁺	16.5
8.5*	140/0.444	979	494/2.95	10 ⁺	16.5
8.8	71/0.225	500	247/1.48	5	17
8.9	87/0.277	500	340/2.03	5	16
20.2	71/0.225	500	189/1.13	5	17
28.6*	140/0.444	979	263/1.57	10 ⁺	16.5

*Polymer ist mit Octadecene anstatt DIPB hergestellt; *Bismut-Nanokristall wurden von Ann-Katrin Sassnau (AK Mews) hergestellt

6.5 Nanodrahtsynthese mittels SLS und SSS Methoden

Die Synthese von CdSe- und CdTe-Nanodrähten mittels molekularer Vorläuferverbindung wurde nach der Methode von F. Wang et al.^{30,116} und die Synthese mittels Magic-Size-Clustern nach dem Verfahren von Z. Wang et al.⁴⁴ durchgeführt. Block-Nanodrähte mit axialer Verbindungsstelle wurde nach einem Kombinationsverfahren der Wang-Techniken hergestellt.

6.5.1 SLS Nanodrahtsynthese

In einer typischen Synthese nach F. Wang et al.¹¹⁶ wurden 0.032 g Cd(DOPA)₂ (0.046 mmol) und 4.5 g TOPO (11.6 mmol) auf 100 °C erhitzt und für eine Stunde im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 250 °C erhitzt. Zusammen mit ca. 10-12 mg polymerstabilisierte Bi-Nanokristall wurden unter starkem Rühren sehr schnell 1 mL TOP-Se/Te (0.025 mmol) Lösung zur Reaktionslösung injiziert. Nach einer Reaktionszeit von 2 min wurde die Reaktionslösung auf ca. 120 °C abgekühlt und mit 8 mL absolutiertem (abs.) Toluol versetzt. Die Nanodrahtlösung sind zur weiteren Verwendung unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt worden.

Zur spektroskopischen Untersuchung wurde ein Tropfen der Reaktionslösung in 3 mL Toluol gegeben und anschließend mittels der UV-VIS- und PL-Spektrometer in einem Wellenlängenbereich von 350-900 nm charakterisiert.

Für die TEM Untersuchungen wurden ca. 0.5 mL der Reaktionslösung in ca. 20-30 mL Toluol aufgenommen und per Vortexrüttler durchmischt. Anschließend wurden die Nanodrähte für zehn Minuten bei 11,000 rpm und Raumtemperatur zentrifugiert. Der Nanodrahtniederschlag wurde erneut in Toluol aufgenommen und der Vorgang je nach Grad der Verschmutzung 2 bis 8-mal wiederholt. Nach dem letzten Reinigungsschritt sind die Nanodrähte in 3 mL Toluol suspendiert worden. Zur Untersuchung wurde ein TEM Kupfernetzchen in die Suspension getaucht und an der Luft getrocknet.

6.5.2 SSS-Synthese von CdTe-Nanodrähten mit primär-WZ Struktur

In einer typischen SSS-Synthese von CdTe Nanodrähte nach F. Wang et al.³⁰ wurden 0.032 g Cd(DOPA)₂ (0.046 mmol) und 4.5 g TOPO (11.6 mmol) auf 100 °C erhitzt und für eine Stunde im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C erhitzt. Eine Mischung aus 950 µL TOP-Te (0.025 mmol), 50 µL TOP-Te mit 2% DOP und ca. 10-12 mg polymerstabilisierte Bi-Nanokristall wurden unter starkem Rühren sehr schnell zur Reaktionslösung injiziert. Nach einer Reaktionszeit von 2 min wurde die Reaktionslösung auf ca. 120 °C abgekühlt und mit 8 mL abs. Toluol versetzt. Die Nanodrahtlösung wurde zur weiteren Verwendung unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Reinigung und Charakterisierung wie bereits beschrieben.

6.5.3 Cluster-SLS Nanodrahtsynthese

In einer typischen Cluster-SLS-Synthese nach Z. Wang et al.⁴⁴ wurden 0.014 g ODPa (0.042 mmol) und 5 g TOPO (12.9 mmol) für eine Stunde bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wurde die Lösung auf 250 °C erhitzt und eine Mischung aus 50-100 µL Bismut-Keim-Lösung, 1 mL TOP und 300 µL CdSe- oder CdTe-Cluster injiziert. Nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten wurde die Reaktionslösung auf 150 °C abgekühlt und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Nanodrähte wurden bei 8,000 rpm zentrifugiert. Die restliche Reinigung und Charakterisierung (UV-VIS erst nach erster Zentrifugation) erfolgte wie oben beschrieben.

6.5.4 Synthese von Block-Nanodrähten

In dieser Arbeit wurden Block-Nanodrähte mit zwei und drei Komponenten hergestellt. Dabei wurden sowohl molekulare als auch Cluster Vorläuferverbindung eingesetzt. Als Bismut-Katalysator dienten ebenso die polymerstabilisierten wie die Keim-Variante der hergestellten Partikel. Als konstant können die Reaktionstemperatur und das Lösungsmittel TOPO angesehen werden. Auf die Unterschiede der

verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten wird im entsprechenden Kapitel im Detail eingegangen. Da das Prinzip der Block-Nanodraht Darstellung aber immer das gleiche ist, wird hier eine 3-Block Variante in Anlehnung an das SLS-Verfahren von Z. Wang vorgestellt.

Für eine typische Synthese wurden 4 g TOPO (10.3 mmol) vorgelegt und bei 100 °C für 1 Stunde im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre die Lösung auf 280 °C erhitzt. Es folgten drei Injektionen im Abstand von 1 Minute. Als erstes wurde eine Mischung aus 100 µL Bi-Keimen, 100 µL CdSe-Clustern und 300 µL TOP injiziert. Im zweiten Schritt folgten 100 µL CdTe-Cluster und 400 µL TOP. Zuletzt wurden erneut 100 µL CdSe-Cluster in Mischung mit 400 µL TOP injiziert. Die Reaktionslösung wurde mittels Kaltluftfön auf 100 °C abgekühlt und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Reinigung und Charakterisierung erfolgte analog der anderen clusterbasierenden Nanodrähte.

6.6 Kationenaustausch an CdTe-Nanodrähten

6.6.1 Herstellung einer 0.02 M Silber-Vorläuferverbindung

Unter Rühren, Licht- und Sauerstoffausschluss wurden 0.043 g AgNO_3 (0.00025 mol) in 12.6 mL (10 g) Methanol gelöst. Die Lösung wurde direkt nach Herstellung verwendet und anschließend verworfen.

6.6.2 Herstellung der 0.002 M CdTe-Nanodrahtlösung

Die CdTe-Nanodraht-Reaktionslösung aus dem SLS-Verfahren, wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 20 mL absolutiertem Toluol versetzt. Im Anschluss sind die CdTe-Nanodrähte mittels einmaliger Zentrifugation isoliert und in 12 mL (10.44 g) absolutiertem Toluol suspendiert worden. Die Reaktionslösung wurde unter Stickstoffatmosphäre bis zur Verwendung aufbewahrt.

Anmerkungen: Die Konzentration der CdTe-Nanodrahtlösung ergibt sich aus den verwendeten Mengen der Edukt-Unterschusskomponente aus der SLS-Synthese unter Annahme des vollständigen Umsatzes.

6.6.3 Kationenaustauschreaktion

In einer typischen Reaktion, wurden 12 mL (10.44 g) einer 0.002 M CdTe-Nanodrahtlösung (0.0025 mmol Cd-Anteil) unter starkem Rühren, Lichtausschluss und Stickstoffatmosphäre, tropfenweise mit einer 0.02 mM Silber-Lösung versetzt. Jeder Tropfen entsprach ca. 10 mg (0.00025 mmol Silber). Nach jedem Tropfvorgang wurde eine Wartezeit von 2-5 Minuten eingehalten.

Anmerkungen: Um das Verfahren zu beschleunigen, wurde mit mehreren Ansätzen parallel gearbeitet. Hierzu sind die Nanodrahtlösung und die Silber-Lösung je um Faktor 10 verdünnt worden.

6.7 Instrumente zur Charakterisierung und Strukturaufklärung

6.7.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie (UV-VIS-NIR) wurde unter Verwendung eines *Cary 500* Spektrometers der Firma *Varian* durchgeführt. Gemessen wurde in Quarzglasküvetten mit einer Durchstrahllänge von 1 cm.

6.7.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie (PL) wurde unter Verwendung eines *Fluoromax-4000* Spektrometers der Firma *Horiba Jobin Y* durchgeführt. Gemessen wurde in Quarzglasküvetten mit einer Durchstrahllänge von 1 cm.

6.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde an verschiedenen Geräten durchgeführt:

- *JEOL JEM-1011*
- *JEOL JEM-2000 FX* TEM ausgestattet mit einem Energie-Dispersiven-Röntgenspektrometer (EDXS) der Firma *ThermoNoran*
- *JEOL JEM-2100 F* (HRTEM)
- *JEOL JEM-2200 FS* (UHR) ausgestattet mit einem *CESCOR* und einem *CETCOR* Strahlkorrektor und einem *JEOL JED-2300T* EDXS
- *Phillips CM 300*

6.7.4 Röntgen-Diffraktometrie

Die Röntgen-Diffraktometrie (XRD) wurde an zwei unterschiedlichen Aufbaute durchgeführt. Es kam ein kommerziell erhältliches *Phillips X'Pert PRO MPD* Diffraktometer zum Einsatz, wobei ein Siliziumwafer mit einer Kristallorientierung von 911 in Schnittrichtung als Objektträger diente. Zum anderen wurden Messungen an einem selbstgebauten XRD-Aufbau der Arbeitsgruppe Bezel durchgeführt. Als Strahlenquelle diente eine Röntgenröhre mit Cu-Anode, als Probenträger eine Glaskapillare und als Detektor ein Halbleiter-Flächendetektor (Mar 300, Mar Research, 300 mm).

7 Literatur

1. Wagner, R. S. & Ellis, W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89–90 (1964).
2. Li, Y., Qian, F., Xiang, J. & Lieber, C. M. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Mater. Today* **9**, 18–27 (2006).
3. Krishnakumar, V., Klein, A. & Jaegermann, W. Studies on CdTe solar cell front contact properties using X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* **545**, 548–557 (2013).
4. Trentler, T. J. *et al.* Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth. *Science* **270**, 1791–1794 (1995).
5. Yu, H. *et al.* Cadmium Selenide Quantum Wires and the Transition from 3D to 2D Confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16168–9 (2003).
6. Kuno, M. An overview of solution-based semiconductor nanowires: synthesis and optical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 620–639 (2008).
7. Wu, Y., Fan, R. & Yang, P. Block-by-Block Growth of Single-Crystalline Si/SiGe Superlattice Nanowires. *Nano Lett.* **2**, 83–86 (2002).
8. Wu, Y., Xiang, J., Yang, C., Lu, W. & Lieber, C. M. Single-crystal metallic nanowires and metal/semiconductor nanowire heterostructures. *Nature* **430**, 61–65 (2004).
9. Gudiksen, M. S., Lauhon, L. J., Wang, J., Smith, D. C. & Lieber, C. M. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature* **415**, 617–620 (2002).
10. Borgström, M. T. *et al.* Nanowires With Promise for Photovoltaics. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **17**, 1050–1061 (2011).
11. Qian, F., Gradečak, S., Li, Y., Wen, C.-Y. & Lieber, C. M. Core/Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* **5**, 2287–2291 (2005).
12. Dong, A., Wang, F., Daulton, T. L. & Buhro, W. E. Solution–Liquid–Solid (SLS) Growth of ZnSe–ZnTe Quantum Wires having Axial Heterojunctions. *Nano Lett.* **7**, 1308–1313 (2007).

13. Wang, F., Dong, A. & Buhro, W. E. Solution–Liquid–Solid Synthesis, Properties, and Applications of One-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanorods and Nanowires. *Chem. Rev.* **116**, 10888–10933 (2016).
14. Lieber, C. M. Nanoscale Science and Technology: Building a Big Future from Small Things. *MRS Bull.* **28**, 486–491 (2003).
15. Beberwyck, B. J., Surendranath, Y. & Alivisatos, A. P. Cation Exchange: A Versatile Tool for Nanomaterials Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **117**, 19759–19770 (2013).
16. Dorn, A., Allen, P. M., Harris, D. K. & Bawendi, M. G. In Situ Electrical Monitoring of Cation Exchange in Nanowires. *Nano Lett.* **10**, 3948–3951 (2010).
17. Littig, A., Lehmann, H., Klinke, C., Kipp, T. & Mews, A. Solution-Grown Nanowire Devices for Sensitive and Fast Photodetection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 12184–12192 (2015).
18. Goesmann, H. & Feldmann, C. Nanopartikeläre Funktionsmaterialien. *Angew. Chemie* **122**, 1402–1437 (2010).
19. Peter W. Atkins, J. de P. *Physikalische Chemie*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2006).
20. Brus, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403–4409 (1984).
21. Schäfer, S., Reich, A., Wang, Z., Kipp, T. & Mews, A. Charge separation in CdSe/CdTe heteronanowires measured by electrostatic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 22110 (2012).
22. Wang, S. & Wang, L.-W. Exciton Dissociation in CdSe/CdTe Heterostructure Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1–6 (2011).
23. Ouyang, L., Maher, K. N., Yu, C. L., McCarty, J. & Park, H. Catalyst-Assisted Solution–Liquid–Solid Synthesis of CdS/CdSe Nanorod Heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 133–138 (2007).
24. Petchsang, N. *et al.* Low temperature solution-phase growth of ZnSe and ZnSe/CdSe core/shell nanowires. *Nanoscale* **3**, 3145 (2011).
25. Pühringer, H. *et al.* Enhanced color conversion from colloidal CdSe/CdS dot/rods by vertical microcavities. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 111115 (2010).

Literatur

26. Liu, Y. *et al.* Bright Core–Shell Semiconductor Quantum Wires. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18797–18803 (2012).
27. Goebel, J. a. *et al.* Solution-Based II–VI Core/Shell Nanowire Heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14822–14833 (2008).
28. Liu, S., Zhang, W.-H. & Li, C. Colloidal synthesis and characterization of CdSe/CdTe core/shell nanowire heterostructures. *J. Cryst. Growth* **336**, 94–100 (2011).
29. Tang, J., Huo, Z., Brittman, S., Gao, H. & Yang, P. Solution-processed core–shell nanowires for efficient photovoltaic cells. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 568–572 (2011).
30. Wang, F. & Buhro, W. E. Crystal-Phase Control by Solution–Solid–Solid Growth of II–VI Quantum Wires. *Nano Lett.* **16**, 889–894 (2016).
31. Krogstrup, P. *et al.* Epitaxy of semiconductor–superconductor nanowires. *Nat. Mater.* **14**, 400–406 (2015).
32. Za’bah, N. F., Kwa, K. S. K., Bowen, L., Mendis, B. & O’Neill, A. Top-down fabrication of single crystal silicon nanowire using optical lithography. *J. Appl. Phys.* **112**, 24309 (2012).
33. Jang, J. S., Joshi, U. A. & Lee, J. S. Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production. *J. Phys. Chem. C* **111**, 13280–13287 (2007).
34. Dasgupta, N. P. *et al.* 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires - Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* **26**, 2137–2184 (2014).
35. Yu, H., Li, J., Loomis, R. a, Wang, L.-W. & Buhro, W. E. Two- versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots. *Nat. Mater.* **2**, 517–520 (2003).
36. Kan, S., Mokari, T., Rothenberg, E. & Banin, U. Synthesis and size-dependent properties of zinc-blende semiconductor quantum rods. *Nat. Mater.* **2**, 155–158 (2003).
37. Dong, A., Yu, H., Wang, F. & Buhro, W. E. Colloidal GaAs Quantum Wires: Solution–Liquid–Solid Synthesis and Quantum-Confinement Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5954–5961 (2008).
38. Lu, X., Hessel, C. M., Yu, Y., Bogart, T. D. & Korgel, B. A. Colloidal Luminescent Silicon Nanorods. *Nano Lett.* **13**, 3101–3105 (2013).
39. Li, Z. *et al.* Controlled synthesis of CdSe nanowires by solution-liquid-solid method. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3650–3661 (2009).

40. Wang, F., Tang, R., Yu, H., Gibbons, P. C. & Buhro, W. E. Size- and Shape-Controlled Synthesis of Bismuth Nanoparticles. *Chem. Mater.* **20**, 3656–3662 (2008).
41. Wang, F. & Buhro, W. E. An Easy Shortcut Synthesis of Size-Controlled Bismuth Nanoparticles and Their Use in the SLS Growth of High-Quality Colloidal Cadmium Selenide Quantum Wires. *Small* **6**, 573–581 (2010).
42. Wang, F. *et al.* Solution–Liquid–Solid Growth of Semiconductor Nanowires. *Inorg. Chem.* **45**, 7511–7521 (2006).
43. Olson, E. A., Efremov, M. Y., Zhang, M., Zhang, Z. & Allen, L. H. Size-dependent melting of Bi nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **97**, 34304 (2005).
44. Wang, Z. *et al.* Solution-Liquid-Solid Synthesis of Semiconductor Nanowires Using Clusters as Single-Source Precursors. *Small* **7**, n/a-n/a (2011).
45. Murray, C. B., Norris, D. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
46. Kasuya, A. *et al.* Ultra-stable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectrometry. *Nat. Mater.* **3**, 99–102 (2004).
47. Peng, Z. A. & Peng, X. Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3343–3353 (2002).
48. Sanville, E., Burnin, A. & BelBruno, J. J. Experimental and Computational Study of Small (n = 1–16) Stoichiometric Zinc and Cadmium Chalcogenide Clusters. *J. Phys. Chem. A* **110**, 2378–2386 (2006).
49. Wang, F., Tang, R. & Buhro, W. E. The Trouble with TOPO; Identification of Adventitious Impurities Beneficial to the Growth of Cadmium Selenide Quantum Dots, Rods, and Wires. *Nano Lett.* **8**, 3521–3524 (2008).
50. Sun, J., Wang, L.-W. W. & Buhro, W. E. Synthesis of Cadmium Telluride Quantum Wires and the Similarity of Their Effective Band Gaps to Those of Equidiameter Cadmium Telluride Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7997–8005 (2008).
51. Hendricks, M. P., Cossairt, B. M. & Owen, J. S. The Importance of Nanocrystal Precursor Conversion Kinetics: Mechanism of the Reaction between Cadmium Carboxylate and Cadmium Bis(diphenyldithiophosphate). *ACS Nano* **6**, 10054–10062 (2012).

Literatur

52. Li, Z. *et al.* Synthesis and Characterization of Colloidal Core-Shell Semiconductor Nanowires. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4325–4331 (2010).
53. Kuno, M., Ahmad, O., Protasenko, V., Bacinello, D. & Kosel, T. H. Solution-Based Straight and Branched CdTe Nanowires. *Chem. Mater.* **18**, 5722–5732 (2006).
54. Kuno, M., Ahmad, O., Protasenko, V., Bacinello, D. & Kosel, T. H. Solution-Based Straight and Branched CdTe Nanowires. *Chem. Mater.* **18**, 5722–5732 (2006).
55. Dong, A., Tang, R. & Buhro, W. E. Solution-Based Growth and Structural Characterization of Homo- and Heterobranched Semiconductor Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12254–12262 (2007).
56. Li, Z., Kornowski, A., Myalitsin, A. & Mews, A. Formation and Function of Bismuth Nanocatalysts for the Solution-Liquid-Solid Synthesis of CdSe Nanowires. *Small* **4**, 1698–1702 (2008).
57. Yang, C. Encoding Electronic Properties by Synthesis of Axial Modulation-Doped Silicon Nanowires. *Science (80-.)*. **310**, 1304–1307 (2005).
58. Wang, Z. *Synthesis and Characterization of Semiconductor Nanowires grown by Solution-Liquid-Solid Method*. (Verlag Dr. Hut, München 2011, ISBN: 978-3-8439-0329-5).
59. Lauhon, L. J., Gudixsen, M. S., Wang, D. & Lieber, C. M. Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures. *Nature* **420**, 57–61 (2002).
60. Tian, B. *et al.* Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature* **449**, 885–889 (2007).
61. Law, M. *et al.* ZnO–Al₂O₃ and ZnO–TiO₂ Core–Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **110**, 22652–22663 (2006).
62. Morrison, C. E. *et al.* Cadmium Bis(phenyldithiocarbamate) as a Nanocrystal Shell-Growth Precursor. *Inorg. Chem.* [acs.inorgchem.7b01711](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01711) (2017). doi:10.1021/acs.inorgchem.7b01711
63. Rivest, J. B. & Jain, P. K. Cation exchange on the nanoscale: an emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemical sensing. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 89–96 (2013).
64. Son, D. H. Cation Exchange Reactions in Ionic Nanocrystals. *Science (80-.)*. **306**, 1009–1012 (2004).
65. Sadtler, B. *et al.* Selective Facet Reactivity during Cation Exchange in Cadmium Sulfide Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5285–5293 (2009).

66. Luther, J. M., Zheng, H., Sadtler, B. & Alivisatos, A. P. Synthesis of PbS Nanorods and Other Ionic Nanocrystals of Complex Morphology by Sequential Cation Exchange Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16851–16857 (2009).
67. Chan, E. M. *et al.* Millisecond Kinetics of Nanocrystal Cation Exchange Using Microfluidic X-ray Absorption Spectroscopy †. *J. Phys. Chem. A* **111**, 12210–12215 (2007).
68. Robinson, R. D. *et al.* Spontaneous Superlattice Formation in Nanorods Through Partial Cation Exchange. *Science* **317**, 355–358 (2007).
69. Dloczik, L. & Könenkamp, R. Nanostructure Transfer in Semiconductors by Ion Exchange. *Nano Lett.* **3**, 651–653 (2003).
70. Putnis, A. Mineral Replacement Reactions. *Rev. Mineral. Geochemistry* **70**, 87–124 (2009).
71. Ott, F. D., Spiegel, L. L., Norris, D. J. & Erwin, S. C. Microscopic Theory of Cation Exchange in CdSe Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 156803 (2014).
72. Milliron, D. J. *et al.* Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology. *Nature* **430**, 190–195 (2004).
73. Dong, A., Wang, F., Daulton, T. L. & Buhro, W. E. Solution–Liquid–Solid (SLS) Growth of ZnSe–ZnTe Quantum Wires having Axial Heterojunctions. *Nano Lett.* **7**, 1308–1313 (2007).
74. Schäfer, S., Wang, Z., Zierold, R., Kipp, T. & Mews, A. Laser-Induced Charge Separation in CdSe Nanowires. *Nano Lett.* **11**, 2672–2677 (2011).
75. Laocharoensuk, R. *et al.* Flow-based solution–liquid–solid nanowire synthesis. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 660–666 (2013).
76. Yang, G., Zhong, H., Bai, Z., Liu, R. & Zou, B. Ultralong Homogeneously Alloyed CdSe x S 1-x Nanowires with Highly Polarized and Color-Tunable Emissions. *Adv. Opt. Mater.* n/a-n/a (2014). doi:10.1002/adom.201400138
77. Xu, F., Xue, B., Wang, F. & Dong, A. Ternary Alloyed ZnSe x Te 1- x Nanowires: Solution-Phase Synthesis and Band Gap Bowing. *Chem. Mater.* **27**, 1140–1146 (2015).

Literatur

78. Onicha, A. C., Petchsang, N., Kosel, T. H. & Kuno, M. Controlled Synthesis of Compositionally Tunable Ternary PbSe_xS_{1-x} as Well as Binary PbSe and PbS Nanowires. *ACS Nano* **6**, 2833–2843 (2012).
79. Fonthal, G., Tirado-Mejía, L., Marín-Hurtado, J. I., Ariza-Calderón, H. & Mendoza-Alvarez, J. G. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 579–583 (2000).
80. Myalitsin, A. *et al.* Diameter Scaling of the Optical Band Gap in Individual CdSe Nanowires. *ACS Nano* **5**, 7920–7927 (2011).
81. Wang, F., Tang, R., Kao, J. L.-F., Dingman, S. D. & Buhro, W. E. Spectroscopic Identification of Tri-*n*-octylphosphine Oxide (TOPO) Impurities and Elucidation of Their Roles in Cadmium Selenide Quantum-Wire Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4983–4994 (2009).
82. Wang, F. & Buhro, W. E. Morphology Control of Cadmium Selenide Nanocrystals: Insights into the Roles of Di-*n*-octylphosphine Oxide (DOPO) and Di-*n*-octylphosphinic Acid (DOPA). *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5369–5380 (2012).
83. Yu, K. *et al.* General low-temperature reaction pathway from precursors to monomers before nucleation of compound semiconductor nanocrystals. *Nat. Commun.* **7**, 12223 (2016).
84. Gui, J. *et al.* Phosphine-Initiated Cation Exchange for Precisely Tailoring Composition and Properties of Semiconductor Nanostructures: Old Concept, New Applications. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 3683–3687 (2015).
85. SpringerMaterials. A Study on the Crystal Structure of Hg_{1-x}Cd_xTe. *J. Korean Phys. Soc.* **22**, 192–196 (1989).
86. SpringerMaterials. The high-pressure behaviour of CdSe up to 3 GPa and the orientation relations between its wurtzite- and NaCl-type modifications. *Solid State Sci.* **7**, 1384–1389 (2005).
87. SpringerMaterials. Über die Kristallstruktur des α -und β -CdS. sowie des Wurtzits. *Zeitschrift für Krist. Krist. Krist. Krist.* **62**, 260–273 (1925).
88. Datta, S., Saha-Dasgupta, T. & Sarma, D. D. Wannier function study of the relative stability of zinc-blende and wurtzite structures in the CdX (X = S, Se, Te) series. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 445217 (2008).

89. Jain, P. K., Amirav, L., Aloni, S. & Alivisatos, A. P. Nanoheterostructure Cation Exchange: Anionic Framework Conservation. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9997–9999 (2010).
90. Li, H. *et al.* Sequential Cation Exchange in Nanocrystals: Preservation of Crystal Phase and Formation of Metastable Phases. *Nano Lett.* **11**, 4964–4970 (2011).
91. Madelung, O. in *Semiconductors: Data Handbook* 462–463 (Springer Berlin Heidelberg, 2004). doi:10.1007/978-3-642-18865-7_17
92. Karczewski, G., Maćkowski, S., Kutrowski, M., Wojtowicz, T. & Kossut, J. Photoluminescence study of CdTe/ZnTe self-assembled quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3011–3013 (1999).
93. van der Lee, A. & de Boer, J. L. Redetermination of the structure of hessite, Ag₂Te-III. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **49**, 1444–1446 (1993).
94. Sahu, A., Qi, L., Kang, M. S., Deng, D. & Norris, D. J. Facile Synthesis of Silver Chalcogenide (Ag₂E; E = Se, S, Te) Semiconductor Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6509–6512 (2011).
95. Liu, Y.-W. *et al.* Near-Infrared Absorption of Monodisperse Silver Telluride (Ag₂Te) Nanocrystals and Photoconductive Response of Their Self-Assembled Superlattices. *Chem. Mater.* **23**, 4657–4659 (2011).
96. Urban, J. J., Talapin, D. V., Shevchenko, E. V., Kagan, C. R. & Murray, C. B. Synergism in binary nanocrystal superlattices leads to enhanced p-type conductivity in self-assembled PbTe/Ag₂Te thin films. *Nat. Mater.* **6**, 115–121 (2007).
97. Sahu, A. *et al.* Electronic Impurity Doping in CdSe Nanocrystals. *Nano Lett.* **12**, 2587–2594 (2012).
98. Jiang, F. *et al.* Ultralong CdTe Nanowires: Catalyst-Free Synthesis and High-Yield Transformation into Core-Shell Heterostructures. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2402–2411 (2012).
99. Kumar, S., Jones, M., Lo, S. S. & Scholes, G. D. Nanorod Heterostructures Showing Photoinduced Charge Separation. *Small* **3**, 1633–1639 (2007).
100. Samal, A. K. & Pradeep, T. Hybrid A–B–A type nanowires through cation exchange. *Nanoscale* **3**, 4840 (2011).
101. Moon, G. D., Ko, S., Xia, Y. & Jeong, U. Chemical Transformations in Ultrathin Chalcogenide Nanowires. *ACS Nano* **4**, 2307–2319 (2010).

102. Som, A. & Pradeep, T. Heterojunction double dumb-bell Ag₂Te–Te–Ag₂Te nanowires. *Nanoscale* **4**, 4537 (2012).
103. Mukherjee, B., Peterson, A. & Subramanian, V. 1D CdS/PbS heterostructured nanowire synthesis using cation exchange. *Chem. Commun.* **48**, 2415–2417 (2012).
104. Däweritz, L. Relative stability of zincblende and wurtzite structure in AIIbVI-compounds. *Krist. und Tech.* **6**, 101–107 (1971).
105. Lim, S. J., Schleife, A. & Smith, A. M. Optical determination of crystal phase in semiconductor nanocrystals. *Nat. Commun.* **8**, 14849 (2017).
106. Newton, M. C. & Warburton, P. A. ZnO tetrapod nanocrystals. *Mater. Today* **10**, 50–54 (2007).
107. Huang, J., Kovalenko, M. V. & Talapin, D. V. Alkyl Chains of Surface Ligands Affect Polytypism of CdSe Nanocrystals and Play an Important Role in the Synthesis of Anisotropic Nanoheterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15866–15868 (2010).
108. Wang, W., Banerjee, S., Jia, S., Steigerwald, M. L. & Herman, I. P. Ligand Control of Growth, Morphology, and Capping Structure of Colloidal CdSe Nanorods. *Chem. Mater.* **19**, 2573–2580 (2007).
109. Myalitsin, A. *et al.* Diameter Scaling of the Optical Band Gap in Individual CdSe Nanowires. *ACS Nano* **5**, 7920–7927 (2011).
110. Franz, D. *et al.* Quantum-Confined Emission and Fluorescence Blinking of Individual Exciton Complexes in CdSe Nanowires. *Nano Lett.* **14**, 6655–6659 (2014).
111. Wang, F., Loomis, R. A. & Buhro, W. E. Spectroscopic Properties of Phase-Pure and Polytypic Colloidal Semiconductor Quantum Wires. *ACS Nano* **10**, 9745–9754 (2016).
112. Anderson, B. D. & Tracy, J. B. Nanoparticle conversion chemistry: Kirkendall effect, galvanic exchange, and anion exchange. *Nanoscale* **6**, 12195–12216 (2014).
113. Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorg. Chem.* **27**, 734–740 (1988).
114. De Trizio, L. & Manna, L. Forging Colloidal Nanostructures via Cation Exchange Reactions. *Chem. Rev.* **116**, 10852–10887 (2016).
115. Bruening, M. *et al.* Polar Ligand Adsorption Controls Semiconductor Surface Potentials. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2972–2977 (1994).

116. Wang, F. *et al.* Solution–Liquid–Solid Growth of Semiconductor Quantum-Wire Films. *Inorg. Chem.* **45**, 7511–7521 (2006).

Sicherheit

Tabelle 5: Sicherheitshinweise der verwendeten Substanzen.

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Antaron V-216	Kein gefährlicher Stoff oder Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 Einstufung (67/548/EWG, 199/45/EG)		
BiCl_3		315, 319	305+351+338
$\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
CdO		350, 314, 361FD, 330, 372, 410	201, 381, 373, 308+313, 304+340
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$		301, 330, 340, 350, 360FD, 372, 410	210, 260, 301+310+330, 304+340+310, 308+313, 403+233
$\text{Cd}(\text{DOPA})_2$	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
$\text{Cd}(\text{ODPA})_2$	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
$\text{Cd}(\text{TDPA})_2$	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
CdS		350, 341, 361f, 361d, 372, 302, 413	201, 281, 308+313
CdSe		331, 301, 373, 410	261, 273, 280, 301+310, 311, 501
CdTe		302+312+332, 410	261, 273, 280, 302+352+312, 304+340+312, 391
Diethylether		224, 302, 336	210, 261
1,3-Di- <i>iso</i> -propylbenzol		315, 319, 335	261, 280, 305+351+338
Diocylether	Keine Angaben		
DOP	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
DOPA	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
DOPO	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
Hexan		225, 315, 361f, 336, 373, 304, 411	210, 281, 273, 308+313, 301+310, 331
Hexadecylamin		314, 318	273, 280, 305+351+338, 310
K_2CO_3		315, 319, 335	302+352, 305+351+338
LiAlH_4 (THF, 1M)		225, 260, 302, 314, 335, 351	210, 231+232, 280, 370+378, 402+404, 403+235
$\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$		228, 314, 318	210, 280, 305+351+338, 309, 310, 402
Methanol		225, 301+311+331, 370	210, 260, 280, 301+310, 311
NaHCO_3	Keine Angaben		

Substanz	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Na ₂ O ₂	Keine Angaben		
1-Octadecen		304	301+310, 331
Octylether	Keine Angaben		
<i>n</i> -Octylmagnesiumbromid		224, 250, 260, 302, 314, 336	210, 222, 223, 231+232, 370+378, 422
ODPA	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
Octansäure		314, 412	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338+310
Oleylamin		302, 304, 324, 335, 373, 410	260, 280, 302+310, 303+361+353, 304+340+310, 305+352+338
Ölsäure		315, 319	280, 305+351+338, 321, 332+313, 362
Diethylphosphit		315, 317, 318	361, 280, 305+351+338, 310, 362, 501
2-Propanol		225, 319, 336	210, 233, 305+351+338
Schwefel		315	264, 280, 302+352, 321, 332+313, 362
H ₂ SO ₄		290, 314	280, 303+361+353, 301+330+331, 305+351+338, 309, 310
Selen		301+331, 373, 413	261, 301+310, 311
Ag(NO ₃) ₂		272, 290, 314, 410	210, 220, 260, 280, 305+351+338, 370+378
Tellur		317, 332, 360, 412	201, 261, 280, 308+313
THF		225, 302, 319, 335, 351, EUH019	210, 233, 280, 370+378, 501
TOP-S	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
TOP-Se	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
TOP-Te	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
TBP		226, 250, 302+312, 314	210, 280, 302+334, 305+351+338, 370+378, 422
TDPA	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
Toluol		225, 361d, 304, 373, 315, 336	210, 301+310, 331, 302+352
TOP		314	280, 310, 305+351+338
TOPO		315, 318, 412	273, 280, 305+351+338+310
H ₂ O ₂ (30-35%)		302, 318, 412	280, 301+312+330, 305+351+338+310

Danksagung

Das Gelingen dieser Arbeit wäre ohne die tatkräftige Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. Ich möchte daher die Gelegenheit nutzen um einigen dieser Personen besonders zu danken.

- Prof. Dr. Alf Mews, der mich in seinen Arbeitskreis aufnahm, mir ein spannendes Forschungsthema gab, und mir die Möglichkeit eröffnete in Hamburg und St. Louis zu forschen. Danke für die Unterstützung!
- PD Dr. Tobias Kipp für die Unterstützung in allen Fragen bezüglich der optischen Spektroskopie, den *monthly's* und den Diskussionen zum *paper*.
- Prof. Dr. William E. Buhro für seine Hilfe, die anregenden Gespräche und tolle sechs Monate an der Washington University.
- Prof. Dr. Volker Abetz für die Anfertigung des Zweitgutachtens und die Hilfe zu meinem Stipendium.
- Meinem Büro: Lisa, Svenja und Max. Danke für die geile Zeit!
- Ann-Katrin und Philip H. fürs euren Rat und die Unterstützung mit den Nanodrähten.
- Meinen Praktikanten Caro, Felix, Mareike, Matthias, Robin, Sara und Timo für die tatkräftige Unterstützung im Labor.
- Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Mews für die schöne Zeit und gute Atmosphäre.
- Meinen Freunden und meiner Familie, die mich immer uneingeschränkt unterstützt haben.

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den

(Andreas Nielsen)

