

Methode zur Bestimmung der Kristallstruktur von Nanodrähten

Method for Determining the Crystal Structure of Nanowires

DISSERTATION

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

vorgelegt von

Philip-Christian Harder

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

April 2020

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Alf Mews
Prof. Dr. Horst Weller

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Alf Mews
Prof. Dr. Simone Mascotto
Dr. Markus Perbandt

Datum der Disputation: 19.06.2020

Datum der Druckfreigabe: 19.06.2020

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.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Kurzfassung

Halbleiter-Nanodrähte sind vielversprechende Materialien für elektronische oder optoelektronische Bauteile, da durch Veränderungen des Durchmessers und damit einhergehendem Quantisierungseffekt die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Nanodrahtes variiert und angepasst werden können. Nanodrähte sind Kristalle, die häufig aus variierenden Segmenten von Wurtzit und Zinkblende aufgebaut sind. Da die Kristallstruktur die Eigenschaften ebenfalls beeinflusst, ist es notwendig das Kristallwachstum während der Synthese zu steuern und somit Kontrolle über die resultierenden Eigenschaften zu erlangen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von CdS, CdSe und CdTe Nanodrähten präsentiert, welche verschiedene Durchmesser und Zinkblende-Anteile aufweisen. Die Polytypie wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Für die Messung der Diffraktogramme wird hierbei eine spezielle Messtechnik vorgestellt, welche die Orientierung der Nanodrähte verhindert und so eine quantitative Auswertung der Daten ermöglicht. Für die Auswertung der Diffraktogramme wird eine Methode angewendet, welche durch atomistische Computermodelle und Berechnung der Diffraktogramme mittels kinematischer Streutheorie Zusammenhänge zwischen Reflexintensitäten und Kristallstruktur ermitteln kann. Anhand der so erhaltenen Zusammenhänge wurde ein Modell erstellt, mit dem sich die Verhältnisse der kristallographischen Phasen direkt aus den gemessenen Diffraktogrammen bestimmen lassen.

Die so erhaltenen Informationen konnten durch Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt werden. Die Vorteile der neu entwickelten Methode liegen darin, dass die zeitaufwendigen Berechnungen pro Materialsystem nur einmalig erfolgen müssen und anschließend die Zusammensetzungen der Kristallstrukturen neuer Proben sehr schnell bestimmt werden können.

Abstract

Semiconductor nanowires are promising materials for electronic or optoelectronic devices, because changes in diameter can control the physical and chemical properties because of the quantization effect. Nanowires have a crystalline structure, which often consists of alternating Wurtzite and Zincblende segments. Since the crystal structure also influences the nanowire properties, it is necessary to control its crystal growth during synthesis and thus gain control over the resulting physical and chemical properties.

In this work, the synthesis of CdS, CdSe and CdTe nanowires that exhibit different diameters and Zincblende rates will be presented. The polytypism was investigated via transmission electron microscopy and powder diffraction. The diffraction patterns were acquired by following a special technique to suppress orientation of the nanowires, which was necessary for quantitative interpretation. For the interpretation of the diffraction patterns a method is presented, which creates atomistic computer models and calculates the diffraction patterns based on the kinematic scattering theory. This makes it possible to determine the relation between reflex intensities and corresponding crystal structure. With the obtained information a method was created which provides statements on the ratio of the different phases directly from the diffraction patterns.

The results are supported by transmission electron microscopy data. The advantage of the developed method is the drastically shorter time necessary for obtaining the information, once the parameters for a given system were obtained (which is the time-consuming step).

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	V
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Kristalle	5
2.1.1 Dichteste Kugelpackungen	7
2.1.2 Wurtzit und Zinkblende	8
2.1.3 Polytypie	10
2.1.4 Kristallfehler	11
2.2 Nanopartikel	12
2.3 Nanodrähte	13
2.3.1 Synthese von Nanodrähten	13
2.3.2 Wachstumsmechanismus	17
2.3.3 Kontrolle der Kristallstruktur	18
2.4 Methoden und Modelle	19
2.4.1 Röntgenbeugung	19
2.4.2 Valenz-Kraftfeld	25
3 Experimentalteil	27
3.1 Synthese der Nanodrähte	27
3.1.1 Verwendete Chemikalien	27
3.1.2 Herstellung der Vorläuferverbindungen	27
3.1.3 Synthese von CdS Nanodrähten	29
3.1.4 Synthese von CdSe Nanodrähten	30

3.1.5	Synthese von CdTe Nanodrähten	31
3.2	Untersuchungsmethoden und Geräte	32
3.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie	32
3.2.2	Röntgenbeugung	33
3.3	Modelle und Software	35
3.3.1	Modell für den Aufbau von Nanostrukturen	35
3.3.2	Berechnung der Diffraktogramme	42
3.3.3	Gauß-Fit der Diffraktogramme	43
3.3.4	DE-Algorithmus	45
4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	sphärische Nanopartikel	49
4.2	DotRods	51
4.3	Synthese von CdTe Nanodrähten mit verschiedener Polytypie	55
4.3.1	Einfluss von Dioctylphosphin	56
4.3.2	Einfluss der Cd-Vorläuferverbindung	58
4.3.3	Einfluss von Halogenalkanen	64
4.3.4	Zusammenfassung der Syntheseergebnisse	68
4.4	Bestimmung der Polytypie aus dem Diffraktogramm	68
4.4.1	Reproduzierbarkeit des atomistischen Modells	69
4.4.2	Einfluss von Verdrillung, Verbiegung und Gitterfehlern	72
4.4.3	Untersuchungen der CdS-Probe	73
4.4.4	Untersuchungen der CdSe-Probe	83
4.4.5	Untersuchungen der CdTe-Probe	91
4.4.6	Kombination der Ergebnisse	100
4.4.7	Entwicklung eines allgemeinen Modells	102
5	Zusammenfassung	105
6	Literaturverzeichnis	107
7	Sicherheit	118
Anhang		125

Abkürzungsverzeichnis

DISCUS	<i>Diffuse Scattering and Structure Simulation</i>
TOP	Tri- <i>n</i> -octylphosphin
DOP	Di- <i>n</i> -octylphosphin
DOPO	Di- <i>n</i> -octylphosphinoxid
TOPO	Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid
DOPA	Di- <i>n</i> -octylphosphinsäure
DOPT	Di- <i>n</i> -octylphosphinat
TDPA	<i>n</i> -Tetradecylphosphonsäure
TDPT	<i>n</i> -Tetradecylphosphonat
SLS	<i>Solution-Liquid-Solid</i>
VLS	<i>Vapor-Liquid-Solid</i>
DE	Differentielle Evolution
Bi-NP	Bismuth-Nanopartikel
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
OA	Octansäure
RCF	<i>Relative Centrifugation Force</i>
WZ	Wurtzit
ZB	Zinkblende

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Eindimensionale Halbleiter-Nanodrähte stellen eine besondere Klasse der Halbleiter-Nanostrukturen dar, da sie einzigartige und interessante optische und elektronische Effekte aufweisen. Die Eigenschaften von Materie hängen von der inneren Struktur und der geometrischen Beschaffenheit ab. Nanomaterialien haben aufgrund ihrer kleinen Größe eine sehr große Oberfläche wodurch die Eigenschaften maßgeblich beeinflusst werden. Dies liegt daran, dass Atome auf der Oberfläche des Materials andere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen als Atome im inneren der Struktur.

Nanodrähte sind sehr dünne Kristalle, welche zwei Dimensionen im Nanometer-Bereich und eine Dimension im Mikrometer-Bereich besitzen. Die Geometrie entspricht einem sehr langen Zylinder mit sehr kleinem Durchmesser. Entlang des Durchmessers zeigen Nanodrähte daher andere Eigenschaften als entlang der Länge. Ein Beispiel hierfür ist der Ladungsträgertransport. Dieser ist gerichtet und erfolgt nur entlang der Länge. Dies macht das System unter anderem für elektrische Bauteile interessant.

Die in dieser Arbeit untersuchten CdE-Nanodrähte ($E = S, Se, \text{ and } Te$) sind Halbleiter und interessant für elektronische und optoelektronische Bauteile, da ihre Bandlücken in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums fallen und akzeptable Elektronenmobilitäten aufweisen. [1, 2] Aufgrund des Größenquantisierungseffektes steigt die Bandlücke mit sinkender Partikelgröße und die Elektronen-Loch-Paare erfahren eine Einschränkung. [3] Dies ist dann der Fall, wenn der Radius des Materials kleiner ist als der entsprechende Exciton-Bohr-Radius. Dieser ist für verschiedene Materialien unterschiedlich. Für CdS liegt er bei 3.0 nm, für CdSe bei 5.4 nm und für CdTe bei 7.5 nm. [4] Somit lassen sich durch Veränderung der Größe Eigenschaften des Materials steuern.

Entscheidend für die Eigenschaften von Materialien ist aber auch die Kristallstruktur. Die drei benannten Materialien können in Wurtzit (WZ) und Zinkblende (ZB) existieren. [5] In fast allen Fällen liegt eine Mischung der beiden Phasen vor, welche entlang der Länge des Nanodrahtes alternieren. Dieser Effekt wird als Polytypie bezeichnet. Die Kontrolle der Kristallstruktur von Nanodrähten ist schwierig, für das Entwickeln neuartiger technischer Bauteile jedoch notwendig. [6] Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten von Nanodrähten sind Solarzellen, [7, 8, 9] Laser, [10, 11, 12, 13] Photodetektoren, [14] integrierte photonische Schaltkreise [15] und hochempfindliche biologische/chemische Sensoren. [16] Das Vorhandensein von WZ/ZB-Alternationen reduziert die Quanteneffizienz, Lebensdauer der Ladungsträger und deren Mobilitäten. [17, 18, 19] Für die Herstellung von Bauteilen ist es daher notwendig die Polytypie zu kontrollieren. [20, 21, 22]

Es gibt zwei Möglichkeiten zur Herstellung von Nanodrähten. Die *Vapor-Liquid-Solid*-Methode basiert auf der katalysatorgestützten chemischen Gasphasenabscheidung und liefert gute Kontrolle über die Eigenschaften der Nanodrähte bei geringen Ausbeuten und hohen Kosten. Die *Solution-Liquid-Solid*-Methode verwendet katalysatorgestütztes Nanodrahtwachstum in Lösung, wodurch sich größere Ausbeuten erzielen lassen. Die Kontrolle über den Verlauf der Synthese ist jedoch geringer und muss daher noch eingehender untersucht werden.

Um die Kristallstruktur der Nanodrähte zu bestimmen wird nahezu ausschließlich hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) verwendet. Diese liefert zwar sehr anschauliche Ergebnisse, jedoch wird sehr viel Zeit benötigt um eine Probe zu untersuchen, wodurch viele Proben häufig nicht standardmäßig mit dieser Methode untersucht werden. Des Weiteren wird nur ein Bruchteil der Probe untersucht, da die Drähte zur Erkennung der Kristallstruktur bestimmt ausgerichtet sein müssen. [23] Es ist daher nachvollziehbar, dass viele Proben nicht mit dieser Methode untersucht werden können.

Eine alternative Methode zur Untersuchung der Nanodrähte ist die Röntgenbeugung. Aufgrund der außergewöhnlichen Geometrie der Nanodrähte ist es jedoch nicht trivial quantitative Informationen aus dem Diffraktogramm zu erhalten. [24] Dies liegt an der Bündelung der Nanodrähte und der damit resultierenden Ausrichtung der einzelnen Kristalle.

Ziel dieser Arbeit war es, eine Methode zu entwickeln um aussagekräftige Diffraktogramme von Nanodrähten aufzunehmen, von denen bereits Informationen aus HRTEM-Aufnahmen vorhanden waren. Aus den HRTEM-Aufnahmen lassen sich die Informationen über die Kristallstruktur und die Stapelfolge extrahieren. Für die Auswertung der Diffraktogramme sollten Computermodelle mit bis zu mehreren Millionen Atomen erstellt werden, welche die Beobachtungen aus den TEM-Bildern nachempfinden können. Die mittels kinematischer Streutheorie simulierten Diffraktogramme sollten mit den gemessenen Diffraktogrammen verglichen werden um eine Korrelation zwischen HRTEM, Diffraktogramm und Modell zu erhalten. Final sollte ein Modell erstellt werden, mit dem sich allgemeine Aussagen zu zukünftig gemessenen Diffraktogrammen erstellen lassen ohne rechenaufwändige Computermodelle zu benutzen

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Kristalle

Das Wort Kristall stammt von dem griechischen Wort *crystallos* ab, welches Eis bedeutet. Definiert ist ein Kristall durch seine innere Struktur und ergibt sich durch die speziell geordnete Anordnung der Atome. Die Kristallstruktur besteht aus einem Gitter und der Basis, welche auch als Motiv bezeichnet wird. Das Gitter ist durch seine Gittervektoren charakterisiert. Dies sind Translationsvektoren, die Gitterpunkte entlang der Raumrichtungen überführen können. Somit entsteht eine Periodizität im Raum. Das Motiv, welches periodisch vorkommt, besteht aus einer Anordnung von Atomen bzw. Molekülen.

Genau beschreiben lässt sich ein Kristall über seine Elementarzelle (auch Einheitszelle genannt). Bei dieser handelt es sich um ein Volumen, welches von den drei Vektoren a , b und c im Raum aufgespannt wird. Durch Translation der Elementarzelle mittels Kombinationen von ganzzahligen Vielfachen der Vektoren lässt sich die Elementarzelle verschieben und somit der gesamte Raum abbilden. Die in der Elementarzelle enthaltenen Atome werden verschoben und es lassen sich alle im Kristall beinhalteten Atome beschreiben. Eine Bedingung für Elementarzellen ist, dass sie in der Lage sind den Raum durch periodische Aneinanderreihung auszufüllen. [25] Je nach Geometrie der Elementarzelle ergeben sich sieben verschiedene Kristallsysteme, welche in Tabelle 2.1 dargestellt sind.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Kristallen handelt es sich um Wurtzit (WZ) und Zinkblende (ZB). Da bei WZ $a = b \neq c$ sowie $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$ gilt, handelt es sich um ein hexagonales Kristallsystem. Bei ZB gilt $a = b = c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, somit handelt es sich um ein kubisches Kristallsystem.

Die drei in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind CdS, CdSe und CdTe, welche sowohl als WZ- als auch als ZB-Kristalle beobachtet werden können.

Tabelle 2.1: Die sieben Kristallsysteme mit Name, Bedingungen der Gitterkonstanten und Bedingungen der Winkel. [25]

Name	Gitterkonstanten	Winkel
triklin	beliebig	beliebigbeliebig
monoklin	beliebig	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
orthorhombisch	beliebig	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

In Tabelle 2.2 sind die Gitterkonstanten, Temperaturfaktoren und Atom-Atom-Abstände der drei Materialien für jeweils WZ und ZB zusammengefasst. Die Atom-Atom-Abstände nehmen von CdS nach CdSe ca. 4% und von CdSe nach CdTe ca. 6% zu. Im ZB-Kristall gibt es aufgrund der hohen Symmetrie nur eine Gitterkonstante für alle drei Raumrichtungen und alle Anion-Kation-Abstände sind gleich. Im WZ-Kristall gibt es zwei verschiedene Typen dieser Abstände. Drei Viertel der Abstände haben eine Richtung mit großer a/b Komponente. Ein Viertel der Abstände sind entlang c und haben einen leicht größeren Wert. Die angegebenen Temperaturfaktoren sind ein Maß für die thermisch bedingte Schwingung der Atome.

Tabelle 2.2: Liste der Eigenschaften der drei Materialien CdS, CdSe und CdTe welche in dieser Arbeit wichtig sind.

Eigenschaft	CdS	CdSe	CdTe
WZ Gitterkonstante a	0.4136 nm [26]	0.4299 nm [27]	0.4566 nm [28]
WZ Gitterkonstante c	0.6713 nm [26]	0.7010 nm [27]	0.7502 nm [28]
Temperaturfaktor Kation	1.394 [26]	1.560 [27]	1.9151 [29, 30]
Temperaturfaktor Anion	1.133 [26]	1.120 [27]	1.2847 [29, 30]
Anion-Kation-Abstand a/b	0.2526 nm [26]	0.2628 nm [27]	0.2798 nm [28]
Anion-Kation-Abstand c	0.2532 nm [26]	0.2641 nm [27]	0.2813 nm [28]
ZB Gitterkonstante a	0.5830 [31]	0.6077 [32]	0.64895 [33]
Anion-Kation-Abstand	0.2525 [31]	0.2631 [32]	0.2810 [33]

Um Kristallflächen und Ebenen im Kristallgitter zu beschreiben, lassen sich Miller Indizes der Form uvw verwenden. [25] Eine Richtung im Kristall lässt sich

somit als Vektor $[uvw]$ darstellen, wobei u , v und w die Multiplikatoren für die Gittervektoren a , b und c sind. Sind mehrere Richtungen gemeint, welche kristallographisch äquivalent sind, wird dies als $\langle uvw \rangle$ angegeben. Welche Richtungen äquivalent sind hängt jeweils von der Kristallsymmetrie ab. Eine Netzebenenschar (eine Netzebene und alle parallel dazu liegenden Netzebenen, welche den Kristall auf gleiche Art schneiden) wird mit (hkl) bezeichnet. Aufgrund der Symmetrie des Kristalls gibt es jedoch Ebenen, die kristallographisch gleich sind. Die Summe von Netzebenenscharen für die dies gilt wird mit $\{hkl\}$ bezeichnet. Das einfachste Beispiel lässt sich im kubischen Kristallsystem finden, dessen Elementarzelle ein Würfel ist. Die sechs symmetrisch äquivalenten Seiten lassen sich mit (100) , $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) und $(00\bar{1})$ bezeichnen. Die Bezeichnung $\{100\}$ bezeichnet eine beliebige der sechs Seiten. Um eine gefundene Netzebene richtig zu benennen, lassen sich zwei verschiedene Methoden benutzen. Bei der ersten Methode werden die Schnittpunkte der Netzebene mit den Hauptachsen bestimmt, die Kehrwerte notiert und dann so multipliziert, dass sich drei ganze, teilerfremde Zahlen ergeben. Für den Fall, dass eine Achse nicht geschnitten wird, wird der Wert 0 notiert. Bei der zweiten Methode wird der Normalenvektor zur Ebene gebildet (orthogonal zur Ebene). Danach wird der Vektor so multipliziert, dass die Einzelkomponenten des Vektors ganze, teilerfremde Zahlen ergeben.

2.1.1 Dichteste Kugelpackungen

Bei einatomigen Systemen gibt es zwei Arten von dichtesten Kugelpackungen, die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp, englisch: *hexagonal closest packed*) und die kubisch dichteste Kugelpackung (fcc, englisch: *face-centered cubic*). Die kubisch dichteste Packung ist in Abbildung 2.1 (a+b) dargestellt. Bei der Ansicht von oben (a) lässt sich erkennen, dass die erste Atomlage aus einer zweidimensional dichtesten Packung besteht, bei der jedes Atom von sechs Atomen umgeben ist. Die nächste Atomlage ist ebenso aufgebaut wie die Erste und liegt mit den Atomen in den Vertiefungen, die die erste Ebene bildet. In der Sicht von oben erscheint sie so verschoben, dass sie genau zwischen den Atomen liegt. Die dritte Atomlage ist um den gleichen Betrag verschoben und es ergibt sich die Stapelfolge ABC, bei der Ebene A und C nicht übereinander liegen. Dies ist in Abbildung 2.1 in der

Sicht von oben (a) und in der Seitenansicht (b) erkennbar. Die hexagonal dichteste Kugelpackung ist in Abbildung 2.1 (c+d) dargestellt. Die Stapelung der Ebenen A und B ist analog zur kubisch dichteste Packung, die dritte Ebene ist jedoch von oben betrachtet deckungsgleich zu Ebene A. Der Unterschied ist auch in der Seitenansicht (d) erkennbar. Für die hexagonal dichteste Kugelpackung ergibt sich die Stapelfolge ABA. Sowohl bei der hexagonal als auch der kubisch dichteste Kugelpackung bilden sich durch die Stapelung von n Atomen $2n$ Tetraederlücken und n Oktaederlücken in den Zwischenräumen der Atome.

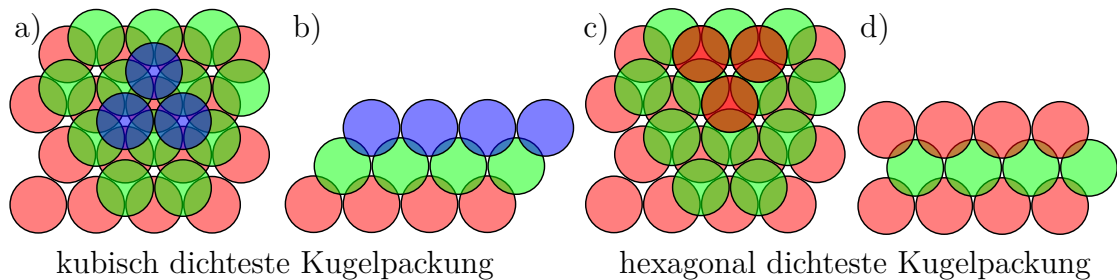


Abbildung 2.1: kubisch dichteste Kugelpackung (fcc) mit Ansicht von oben (a) und von der Seite (b) und hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) mit Ansicht von oben (c) und von der Seite (d).

2.1.2 Wurtzit und Zinkblende

Die beiden Kristallsysteme Wurtzit (WZ) und Zinkblende (ZB) lassen sich direkt aus den beiden dichtesten Kugelpackungen ableiten. Bei der ZB-Struktur (auch Sphalerit-Struktur) liegt das Anion in einer kubisch dichtesten Kugelpackung vor und die Kationen liegen in der Hälfte der Tetraederlücken. Die WZ-Struktur basiert auf einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der Anionen und Kationen in der Hälfte der Tetraederlücken. Die Elementarzellen der beiden Kristallsysteme WZ und ZB sind in Abbildung 2.2 mit CdTe als Beispiel dargestellt.

Die WZ-Elementarzelle in Abbildung 2.2 (a) hat zwei kurze Gitterkonstanten (a und b) und eine lange Gitterkonstante c . Die Winkel, die c mit a oder b bildet betragen 90° . Die Winkel, welche a und b bilden betragen 60 bzw. 120° . In jeder Elementarzelle befindet sich Cd-Atome auf den Positionen $\frac{1}{3}a\frac{2}{3}b0c$, $\frac{2}{3}a\frac{1}{3}b\frac{1}{2}c$ und $\frac{1}{3}a\frac{2}{3}b1c$ und Te-Atome auf den Positionen $\frac{1}{3}a\frac{2}{3}b\frac{3}{8}c$ und $\frac{2}{3}a\frac{1}{3}b\frac{7}{8}c$. Da zwei Cd-Atome

genau auf den Flächen liegen, beinhaltet jede Elementarzelle zwei Cd- und zwei Te-Atome.

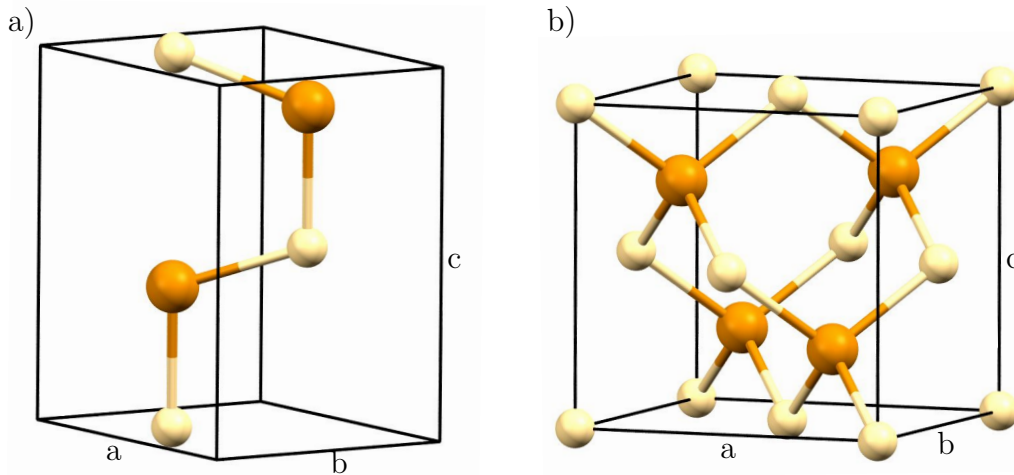


Abbildung 2.2: Elementarzellen von WZ (a) und ZB (b) am Beispiel von CdTe.

Die ZB-Elementarzelle in Abbildung 2.2 (b) weist drei gleich lange Seiten auf. Es befinden sich ein Cd-Atom auf jeder der acht Ecken und ein Cd-Atom mittig auf jeder der sechs Flächen. Die vier Te-Atome befinden sich auf den Positionen $\frac{1}{4}a\frac{1}{4}b\frac{1}{4}c$, $\frac{3}{4}a\frac{3}{4}b\frac{1}{4}c$, $\frac{1}{4}a\frac{1}{4}b\frac{3}{4}c$ und $\frac{3}{4}a\frac{3}{4}b\frac{3}{4}c$. Innerhalb der Elementarzelle befinden sich somit vier Cd- und vier Te-Atome.

In beiden Fällen ist die Koordinierung der einen Atomsorte durch die jeweils Andere tetraedrisch. Dies lässt sich jedoch durch Betrachtung einer einzelnen Elementarzelle nicht einfach nachvollziehen. Ebenso ist die starke Gemeinsamkeit zwischen WZ und ZB nicht erkennbar. Daher wurden in Abbildung 2.3 auch Atome außerhalb der Elementarzelle dargestellt und die Ausrichtung der ZB-Elementarzelle so rotiert, dass die 111-Achse parallel zur c -Achse der WZ-Elementarzelle liegt. Auf diese Weise lässt sich die starke Gemeinsamkeit erkennen. Beide Kristalle bestehen aus CdTe-Doppelschichten. Bei WZ liegt analog zur hexagonal dichtesten Packung eine ABAB-Stapelung vor, bei ZB analog zur kubisch dichtesten Packung eine ABCABC-Stapelung.

Über die Berechnung der Ionizität lassen sich vorhersagen darüber treffen, in welcher Kristallstruktur ein Materialsystem primär vorliegen wird. Die beiden Modelle zur Berechnung sind entsprechend ihren Begründern Pauling und Phillips

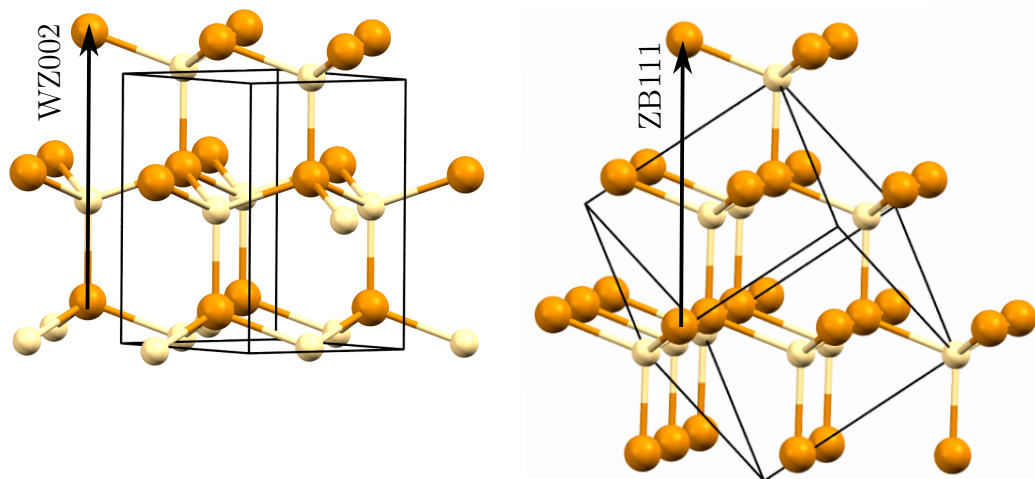


Abbildung 2.3: Elementarzellen von WZ (a) und ZB (b). Zur Repräsentation der Gemeinsamkeiten wurden die Elementarzellen entsprechend rotiert und erweitert (zusätzliche Darstellung von Atomen außerhalb der Elementarzelle).

benannt. Die Paulingsche Ionizität [34] ist über die Elektronegativitätsdifferenz definiert und sagt für CdS, CdSe und CdTe jeweils ZB voraus. [35] Die Phillipische Ionizität [36, 37] ist über die optische, effektive Bandlücke definiert und sagt für CdS, CdSe und CdTe jeweils WZ voraus. [35] Die experimentellen Daten zeigen als stabilste Struktur für CdS die WZ-Struktur und für CdSe und CdTe die ZB-Struktur. [38]

Bei den untersuchten Strukturen aus CdS, CdSe und CdTe wurde beobachtet, dass diese sowohl als WZ- als auch aus ZB-Kristall aufgebaut sein können. Für den Fall der Nanostrukturen ist der häufigste Fall jedoch, dass beide Strukturen in einem Kristall gleichzeitig vorliegen und entlang der Stapelachse alternieren. Dieser Effekt wird als Polytypie bezeichnet.

2.1.3 Polytypie

Ein Material zeigt das Phänomen der Polytypie, wenn das es in verschiedenen strukturellen Modifikationen vorliegt, von denen jede zum Aufbau von gestapelten Ebenen genutzt werden kann. Die beiden Ebenen müssen dabei nahezu identische Struktur aufweisen und die Modifikationen dürfen sich nur in ihrer Stapelfolge unterscheiden. [39, 40]

Wie bereits erläutert bestehen WZ-Kristalle aus einer ABABAB-Stapelung der Ebenen und ZB-Kristalle aus einer ABCABC-Stapelung. Wenn in einer WZ-Struktur eine einzelne Ebene vom Typ ZB ist, beispielsweise ABABcBCB, handelt es sich um einen Stapelfehler. [6] Es besteht ein einzelnes ZB-Segment ABc. Auch der umgekehrte Fall ist möglich, bei dem eine einzelne Ebene vom Typ WZ in einem ZB Kristall vorhanden ist, beispielsweise ABCABaCBA. Das WZ-Segment entsteht durch die Abfolge ABa und wird als ZwillingsEbene bezeichnen. [6]

Zur Angabe des WZ- zu ZB-Verhältnisses wird in der Literatur daher häufig der Anteil der Stapelfehler oder der Anteil der ZwillingsEbenen genannt. Dies setzt jedoch voraus, dass einer der beiden Kristalle der Normalzustand ist und es sich bei dem anderen Kristall um Effekte handelt. In dieser Arbeit wird für die Angabe des WZ- zu ZB-Verhältnisses ausschließlich die Angabe des ZB-Anteils verwendet.

2.1.4 Kristallfehler

In der Realität weisen Kristalle Fehlstellen auf. Einige der häufigsten Fehlstellen sind in Abbildung 2.4 gezeigt. Die verschiedenen Formen von Fehlstellen lassen sich anhand ihrer Dimensionalität kategorisieren. [41] 0-dimensionale Fehlstellen (Punktfehler) werden im Kristall von einem Atom verursacht und sind in Abbildung 2.4 (a-d) gezeigt. Bei einem Fehlen von einem Atom an einer regulären Atomposition handelt es sich um eine Fehlstelle, wie in Abbildung 2.4 (a) gezeigt. Befindet sich an einer Atomposition ein falsches Atom, wie in Abbildung 2.4 (b), wird dieses als Substitutionsatom bezeichnet. Hierbei ist es häufig entscheidend ob dieses größer oder kleiner ist und somit den Kristall verzerrt. Sollte es andere Bindungs- und Ladungseigenschaften haben, kommt es im Kristall zu einer Dotierung. Es ist auch möglich, dass ein Zwischengitteratom sich auf einer Position im Kristall befindet, die regulär unbesetzt ist. Dies ist in Abbildung 2.4 (c) gezeigt. Wenn ein Atom vom richtigen Atomtyp seinen Gitterplatz verlässt und einen anderen Platz einnimmt, wird dies als Frenkel-Paar oder Frenkel-Defekt bezeichnet (Abbildung 2.4 (d)). Frenkel-Defekte sind wahrscheinlicher in solchen Strukturen, welche größere unbesetzte Leerstellen besitzen. [42] Die Oktaederlücken von WZ und ZB wären ein Beispiel hierfür. In Strukturen mit sehr kleinen Lücken, beispielsweise die Natriumchloridstruktur, ist das Auftreten selten. Es gibt auch den

Fall des Anti-Frenkel-Defektes. Dieser liegt dann vor, wenn die meist größeren Anionen auf den Zwischengitterplätzen liegen und die Fehlstelle ausbilden. Dies ist beispielsweise bei der Fluoritstruktur möglich, bei der Anionen aus den kleineren Tetraederlücken in die größeren Oktaederlücken gelangen können. [42]

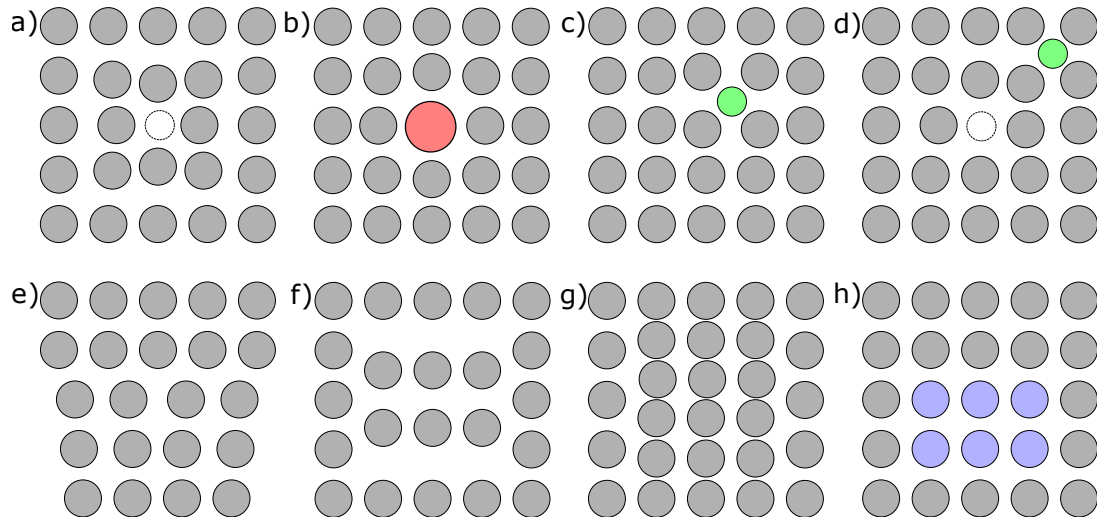


Abbildung 2.4: Typische Kristallfehler in Kristallen. a) Fehlstelle, b) Substitutionsatom, c) Zwischengitteratom, d) Frenkel-Paar, e) Stufenversetzung, f) Leerstellenversetzung, g) Zwischengitterversetzung, h) Fremdatomdomäne.

Fehlstellen höherer Ordnung sind in Abbildung 2.4 (e-h) gezeigt. Bei einer Stufenversetzung (e) kommt es zu einem Versatz, sodass der Kristall nach der Stufe eine Ebene mehr/weniger hat. Bei einer Leerstellenversetzung (f) besteht ein lokaler Unterschub an Materie, wo hingegen bei der Zwischengitterversetzung (g) lokaler Überschub an Materie vorliegt. Neben einem einzelnen Fremdatom (wie in (b)) ist es auch möglich, dass eine räumlich begrenzte Domäne aus Fremdatomen existiert (h).

2.2 Nanopartikel

Eine für diese Arbeit wichtige Veröffentlichung ist von Murray et al. zur Synthese und Charakterisierung von sphärischen CdE (E = S, Se, Te) Halbleiter Nanokristallen mit geringer Größenverteilung. [43] Durch die hohe Qualität der Proben

war es möglich durch HRTEM Aufnahmen WZ/ZB-Alternationen in Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 5 - 10 nm zu beobachten. Ebenso konnte ermittelt werden, dass die Partikel ein Aspektverhältnis von 1.1 bis 1.3 haben und die lange Achse dabei immer entlang der WZ001-Richtung ist. [43] Die Diffraktogramme der untersuchten Nanopartikel zeigten sehr breite Reflexe, da die Partikel sehr klein waren. Für die Auswertung wurden Diffraktogramme durch Verwendung von atomistischen Modellen errechnet. Der Vergleich mit simulierten Diffraktogrammen zeigte, dass sich sowohl das Aspektverhältnis, als auch das Vorhandensein von einzelnen ZB-Ebenen in den WZ-Kristallen anhand des Diffraktogramms ermitteln lässt.

TEM Untersuchungen von CdSe/ZnS Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 10 nm haben gezeigt, dass auch diese Partikel eine elongierte Form besitzen. [44] Betrachtung der Partikel entlang der WZ001-Richtung zeigte, dass die Partikel in dieser Projektion eine sechseckige Struktur aufweisen. Eine Betrachtung der Partikel entlang WZ100 zeigt eine achteckige Struktur. [44] Durch Beobachtung der verschiedenen Winkel, die die verschiedenen Kristallebenen zueinander haben wurde ermittelt, dass es sich bei den ausgebildeten Facetten mit größerer Wahrscheinlichkeit um solche vom Typ WZ102 handelt und nicht um WZ101-Facetten. [45]

2.3 Nanodrähte

Nanodrähte sind Einkristalle mit zylindrischer Form, deren Durchmesser im Nanometerbereich liegt und Längen im Mikrometerbereich aufweisen. [46] Dadurch haben sie ein Aspektverhältnis von bis zu 1000. Im Folgenden wird die Möglichkeiten der Synthese der Nanodrähte erläutert und auf die Prozesse während des katalytischen Wachstums eingegangen.

2.3.1 Synthese von Nanodrähten

Die Synthese von Nanostrukturen kann grundsätzlich zwischen dem *top-down*- und dem *bottom-up*-Verfahren unterschieden werden. Beim *top-down*-Verfahren werden ausgehend von makroskopischem Material durch Zerkleinerung Nanostrukturen er-

halten. Beispiele hierfür sind Mahlverfahren, Laserablation oder lithografische Prozesse. Das *bottom-up*-Verfahren verknüpft einzelne Atome, Moleküle oder Cluster zu größeren Teilchen. Beispiele sind die Templatsynthese, Mikroemulsionstechniken, die Sol-Gel-Methode oder die chemische Gasphasenabscheidung.

Für die Synthese von Nanodrähten werden ausschließlich *bottom-up*-Verfahren eingesetzt und es lässt sich die *Vapor-Liquid-Solid* (VLS) oder der *Solution-Liquid-Solid* (SLS)-Methode verwenden. Beide Methoden, welche im Folgenden erläutert werden, basieren auf dem selben Mechanismus, erfordern aber grundlegend verschiedene apparative Aufbauten.

VLS-Methode

Die VLS-Methode basiert auf der Methode der chemischen Gasphasenabscheidung. [47] Der Mechanismus der VLS-Methode zur Herstellung von Nanodrähten aus Germanium durch Verwendung von Gold-Partikeln als Katalysator konnte 2001 von Yang et al. eindeutig nachgewiesen werden. [48] Bei hohen Temperaturen (ca. 800 °C) konnte durch *in-situ* Hochtemperatur-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) beobachtet werden, wie die gasförmige Vorläuferverbindung (*Vapor*) in das geschmolzene Katalysatorpartikel (*Liquid*) diffundiert, bis dieses übersättigt ist. Durch Auskristallisieren bildet sich der monokristalline, feste Nanodraht (*Solid*), welcher nur aus dem Material der Vorläuferverbindung besteht. In Abbildung 2.5 (a) ist schematisch dieser grundlegende Prozess gezeigt. Abbildung 2.5 (b) zeigt das Phasendiagramm von Gold und Germanium, mit dem sich der Mechanismus verstehen lässt. Bei einer Temperatur von 800 °C kann eine geringe Menge Germanium in Gold gelöst vorliegen. Durch Zugabe von weiterem Germanium kommt es zur Trennung von Gold und Germanium, welches sich auf dem Substrat bzw. dem bereits bestehenden Nanodraht ablagert. Je höher die Synthesetemperatur gewählt wird, desto mehr Germanium kann sich in Gold lösen. Somit sollte bei höheren Temperaturen der Katalysatorpartikel-Durchmesser ansteigen und auch der erhaltene Nanodraht einen größeren Durchmesser aufweisen. [49] Außerdem lässt sich erkennen, dass in diesem Beispiel die Temperatur zwischen 361 und 938 °C liegen muss, damit der Partikel geschmolzen vorliegt.

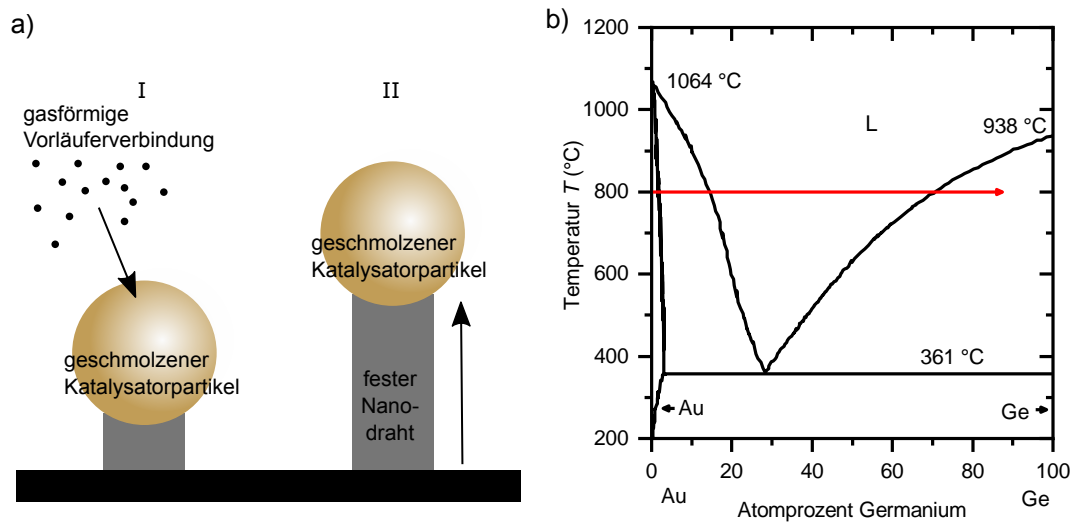


Abbildung 2.5: a) Wachstumsmechanismus bei der VLS-Methode, b) Phasendiagramm für das System Gold/Germanium, für das der Mechanismus erstmals eindeutig nachgewiesen wurde (Datenpunkte aus [50]). Bei einer Synthesetemperatur von 800 °C (roter Pfeil) und konstanter Germanium-Zufuhr existieren eine flüssige Au-Ge-Legierung und festes Germanium.

Wenn der Katalysatorpartikel sich während dieses Prozesses vom Substrat weg bewegt wird, lässt dies auf geringe Wechselwirkungen zwischen Katalysatorpartikel und Substrat hindeuten. [51] Bei starken Wechselwirkungen zwischen Substrat und Partikel ist es auch möglich, dass der Partikel auf dem Substrat verbleibt und von dort aus der Nanodraht nach oben wächst. Die aus der VLS-Methode erhaltenen Nanodrähte weisen typischerweise Durchmesser über 50 nm auf. [52, 53] Eine Kontrolle der Kristallstruktur ist jedoch möglich. [54]

SLS-Methode

Bei der SLS-Methode erfolgt die Synthese von Nanodrähten in einem hochsiedenden Lösungsmittel. Das Lösungsmittel limitiert die maximal mögliche Temperatur und ein Temperaturbereich zwischen 250 und 350 °C ist üblich. [52, 55, 56] Der Mechanismus ist in Abbildung 2.6 (a) dargestellt und verläuft analog zur VLS-Methode. Die Vorläuferverbindung befindet sich in Lösung (*Solution*) und löst sich in dem geschmolzenen Katalysatorpartikel (*Liquid*), bis dieser übersättigt und ein fester Nanodraht (*Solid*) entsteht. [57]

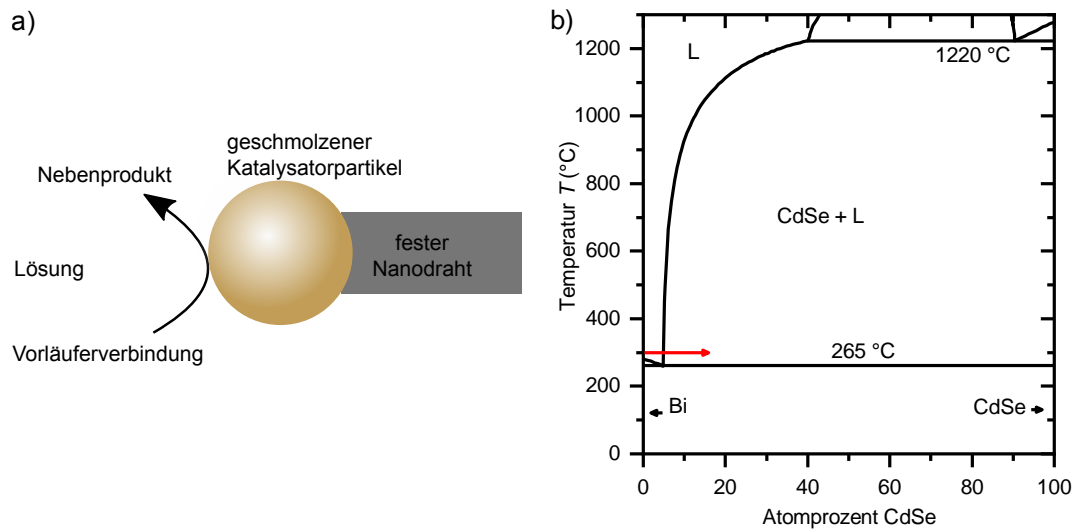


Abbildung 2.6: a) Wachstumsmechanismus bei der SLS-Methode, b) Phasendiagramm von CdSe und Bi (Datenpunkte aus [58]). Bei einer Synthesetemperatur von 300 °C (roter Pfeil) und konstanter CdSe-Zufuhr existieren eine flüssige Cd-Se-Bi-Legierung und festes CdSe.

Das Phasendiagramm für die Synthese von CdSe Nanodrähten mit Bismuth Katalysatorpartikeln ist in Abbildung 2.6 (b) gezeigt. Bei einer Temperatur von 300 °C bildet sich eine Legierung aus 96 % Bi und 4 % CdSe. Bei weiterer Zugabe der Vorläuferverbindung entsteht CdSe. Bei einer höheren Temperatur kann sich mehr CdSe in Bi lösen, der Unterschied ist jedoch minimal. [59] Die Synthese ist in einem Bereich von 250 bis 350 °C möglich, da sich die organischen Komponenten bei höheren Temperaturen zersetzen. In Lösung läuft die Reaktion deutlich schneller ab als bei der VLS-Methode. Die Wachstumsraten des Nanodrahtes betragen 1 nm bis 10 μm pro Sekunde. [60] Die erhaltenen Nanodrähte haben je nach Synthesebedingungen einen Durchmesser von 5 bis 50 nm [52]. Dieser ist vorrangig von der Größe des Katalysatorpartikels und der Temperatur abhängig. Die Länge des Nanodrahtes ist von der Menge des eingesetzten Materials abhängig. Es gibt zwei verschiedene Arten von Vorläuferverbindungen. Es können entweder molekulare Vorläuferverbindungen oder Cluster verwendet werden. [61] Durch die aufeinanderfolgende Verwendung von verschiedenen Vorläuferverbindungen ist auch die Synthese von Hybridstrukturen (Block-Nanodrähten) möglich. [62]

2.3.2 Wachstumsmechanismus

Die energetischen Unterschiede, welche zum Wachstum von WZ oder ZB führen wurden von Dubrovskii et al. [63] und Wallentin et al. [64] modellhaft untersucht. Die Überlegungen wurden für den VLS Mechanismus durchgeführt, von Wang et al. [52] aber auch teilweise auf den SLS Mechanismus angewendet. Betrachtet werden die verschiedenen Materialien und Aggregatzustände während des Wachstums, welche in Abbildung 2.7 dargestellt sind. Es hat sich gezeigt, dass der Kontaktwinkel β einen Einfluss auf den Nukleationsprozess hat. Die Oberflächenenergien γ_{LV} , γ_{LS} und γ_{SV} bestehen an den jeweiligen Grenzflächen zwischen Gasphase (*Vapor*, V), Katalysator-Partikel (*Liquid*, L) und Nanodraht (*Solid*, S). Je nach betrachtetem Material wird die Oberflächenenergie mit γ_{SV} , γ_{WZ} oder γ_{ZB} bezeichnet. Aufgrund der geringeren Anzahl freier Bindungen bei der WZ-Oberfläche sollte γ_{ZB} etwas größer sein als γ_{WZ} .

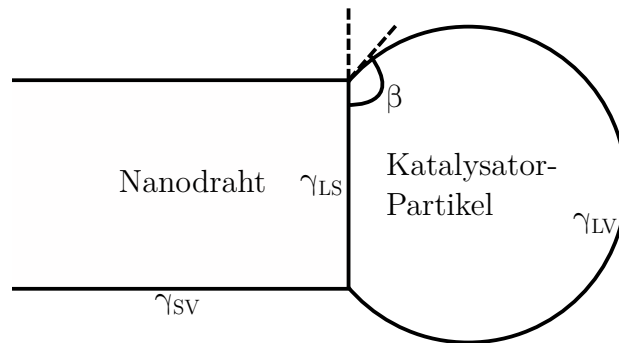


Abbildung 2.7: Geometrische Darstellung eines Nanodraht-Endes mit verbundener Katalysator-Partikel. Der Kontaktwinkel β wird durch die Grenzflächen Partikel/Gasphase (LV) und sowie Partikel/Nanodraht (LS) gebildet.

Die Verteilung der beiden Phasen WZ und ZB im Nanodraht ergibt sich durch die Wahrscheinlichkeit ξ , dass sich eine der beiden Strukturen neu bildet. Diese ergibt sich aus dem Quotienten der Nukleationsbarriere für WZ ΔG_{WZ} und ZB ΔG_{ZB} . Dargestellt ist dieser Zusammenhang in Gleichung 2.1. [63]

$$\xi = \frac{\Delta G_{WZ}}{\Delta G_{ZB}} = \eta^2 / \left(1 - \frac{\Psi_{WZ}}{\Delta \mu_{LS}} \right) = \frac{\Delta \mu_{LS} \eta^2}{\Delta \mu_{LS} - \Psi_{WZ}} \quad (2.1)$$

$\Delta\mu_{\text{LS}}$ beschreibt den Unterschied im chemischen Potential (pro II-VI oder III-V Paar) zwischen Katalysator und Nanodraht (abhängig von der Übersättigung). Ψ_{WZ} ist der Unterschied der Gitterenergie zwischen ZB und WZ, also die Mehrenergie, die für die Bildung von WZ benötigt wird. η ist das Verhältnis der Änderungen der Oberflächenenergie welche aus der Bildung von WZ statt ZB resultiert. Dieses lässt sich durch Gleichung 2.2 berechnen. [63]

$$\eta = \frac{\Gamma_{\text{WZ}}}{\Gamma_{\text{ZB}}} = \frac{(1-x)\gamma_{\text{LS}} - x\gamma_{\text{LV}} \sin \beta + x\gamma_{\text{WZ}}}{(1-x)\gamma_{\text{LS}} - x\gamma_{\text{LV}} \sin \beta + x\gamma_{\text{ZB}}} \quad (2.2)$$

Neben den Oberflächenenergien γ ist η abhängig von Katalysator-Nanodraht-Kontaktwinkel β und x , dem Anteil des Keims, der in Kontakt mit der Gasphase steht. ΔG_{WZ} und ΔG_{ZB} sind fast gleich, wegen des Zusammenspiels von der geringeren Gitterenergie von ZB (repräsentiert durch Ψ_{WZ}) und der geringeren lateralen Oberflächenenergie von WZ (repräsentiert durch η). Diese ändern sich in Folge geänderter Wachstumsbedingungen wie beispielsweise Übersättigung im Katalysatorpartikel. Unter normalen Bedingungen ist ξ ca. 1, sodass Änderungen in γ_{LV} , β und $\Delta\mu_{\text{LS}}$ die Wahrscheinlichkeit verändern können. [64] Außerdem gibt es den Einfluss der Oberflächenenergien γ_{WZ} und γ_{ZB} . Der Kontaktwinkel β kann sich durch morphologische Veränderungen des Katalysatorpartikels verändern. ZB wird sich vornehmlich dann bilden, wenn η etwa 1 ist oder wenn die Oberflächenenergie $\Delta\mu_{\text{LS}}$ gering ist. Eine Analyse des Kontaktwinkels zur Untersuchung des Wachstumsmechanismus ist nach der Synthese erschwert, da sich der Aggregatzustand des Katalysatorpartikels von flüssig nach fest verändert. [52]

2.3.3 Kontrolle der Kristallstruktur

Bei der Synthese von Nanodrähten mittels VLS-Methode ist eine Kontrolle der Kristallstruktur für viele Materialsysteme möglich. Joyce et al. gelang es durch Variation der Temperatur sowie der Zugabe des V/III-Verhältnisses Nanodrähte mit perfekten Phasen herzustellen. [6] Nanodrähte aus ZB wurden bei einer geringen Wachstumstemperatur von 400 °C und einem hohen V/III-Verhältnis von 100 erhalten. Reine WZ Nanodrähte wurden erhalten wenn eine höhere Temperatur von 500 °C und ein geringeres V/III-Verhältnis von 3 gewählt wurde.

Die Kontrolle der Kristallstruktur bei der SLS-Methode ist hingegen komplizierter. Dies liegt unter anderem daran, dass in Lösung gearbeitet wird wodurch mehr Komponenten beteiligt sind und die Liganden auf der Oberfläche eine maßgebliche Rolle spielen. Somit ist die Anzahl der Freiheitsgrade bei einer SLS-Methode deutlich höher, was systematische Untersuchungen erschwert.

Das bei einer SLS-Methode am häufigsten verwendete Lösungsmittel ist Tri-*n*-octylphosphinoxid (TOPO). Durch NMR-Untersuchungen gelang es Wang et al. 2008 in vermeintlich reinem TOPO eine Reihe von Verunreinigungen zu detektieren, die einen Einfluss auf das Wachstum haben könnten. dDrunter befanden sich sowohl Phosphon-, als auch Phosphinsäuren. [65]

Bezogen auf die Synthese von CdTe-Nanodrähten wurde 2016 ebenfalls von Wang et al. bestätigt, dass Di-*n*-octylphosphin (DOP) einen starken Einfluss auf die Kristallstruktur hat. [60, 66] Weitere wichtige Parameter sind das Cd:Te Verhältnis sowie die Synthesetemperatur. Nahezu phasenreine WZ Nanodrähte konnten bei einem Cd:Te Verhältnis von 2.6-3.6, einer Temperatur von 250 °C und einem geringen DOP Gehalt hergestellt werden. Die Notwendigkeit der geringen Temperatur führte zu der Hypothese eines SSS-Wachstums, bei dem der Bi-Partikel nicht schmilzt. [60] Bezogen auf das in Kapitel 2.3.2 vorgestellte Modell würde hierbei der Kontaktwinkel zwischen Partikel und Draht weniger starken Schwankungen ausgesetzt sein. [60] In einer Weiterentwicklung der Synthese wurde zusätzlich festgestellt, dass die verwendete Cd-Vorläuferverbindung ebenfalls einen Einfluss auf die Kristallstruktur hat. Noch höhere WZ-Anteile ließen sich somit erzeugen, indem für die Komplexierung der Cadmiums neben Di-*n*-octylphosphinsäure (DOPA) zusätzlich *n*-Tetradecylphosphonsäure (TDPA) verwendet wird, da dieser eine stärkere Bindung mit dem Cadmium eingeht. [67]

2.4 Methoden und Modelle

2.4.1 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung ist eine Methode zur Untersuchung von Materie und wird häufig für die Untersuchung von Kristallen verwendet. Im Normalfall werden Röntgenstrahlen, beispielsweise von einer Kupfer-Strahlungsquelle, für die Messung

verwendet, aber auch Neutronen-, Elektronen- oder Synchrotronstrahlung findet Anwendung. Die Streuung der Röntgenstrahlen findet an den Elektronen statt, wodurch jedes Atom ein neues Streuzentrum bildet. Durch die periodische Anordnung der Atome im Kristall kommt es zu konstruktiver Interferenz im Raum welche sich in Form von Reflexen vermessen lässt. Der Beugungswinkel zwischen einfallendem Strahl und dem gemessenen Reflex lässt Rückschlüsse zu den Atom-Atom-Abständen im Kristall zu. Zur Vorhersage von Diffraktogrammen existiert eine Vielzahl an Modellen und Formeln, welche sich in Komplexität und Rechenaufwand deutlich unterscheiden. Es ist möglich ein Einkristall-Diffraktogramm nur anhand der Elementarzelle zu errechnen. Dabei wird angenommen, dass der Kristall in allen Dimensionen unendlich groß ist. Als Ergebnis lassen sich die Reflexpositionen und Intensitäten erhalten. Um aus einem Einkristall-Diffraktogramm ein Pulver-Diffraktogramm zu erhalten müssen die Daten lediglich entlang konzentrischer Kreise integriert werden, welche den gleichen Streuwinkel haben. Bei der Berechnung mit Kristallen von endlichen Ausmaßen kommt es zur Verbreiterung der Reflexe, welche im Fall von Nanopartikeln erheblich sein kann. Im Folgenden werden einige Modelle vorgestellt, mit denen sich verschiedene Komponenten der Diffraktogramme berechnen lassen.

Interferenzbedingung

Mit dem Bragg'schen Gesetz lässt sich der Abstand zwischen zwei Netzebenen durch die Position eines Reflexes errechnen. Die geometrische Darstellung in Abbildung 2.8 zeigt einen einfallenden Röntgenstrahl, der im Winkel Θ gestreut wird. Durch die verschiedenen langen Wege kommt es nur dann zur Interferenz, wenn die Phasenverschiebung einem ganzzahligen vielfachen der Wellenlänge λ entspricht. [68] Die Phasenverschiebung ist vom Abstand d der Netzebenen abhängig. Die Interferenzbedingung gilt jedoch nicht nur für die beiden gezeigten Ebenen, sondern auch für alle Darauffolgenden. Die Bragg-Gleichung ist in Gleichung 2.3 dargestellt, wobei zu beachten ist, dass n ganzzahlig sein muss.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta) \quad (2.3)$$

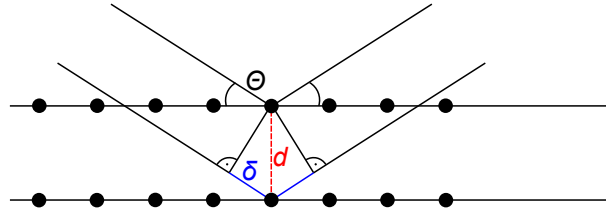


Abbildung 2.8: Geometrische Darstellung der Interferenzbedingung an zwei Ebenen eines Kristalls mit dem Abstand d . Zwei parallel eintreffende Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge λ werden an verschiedenen Netzebenen gestreut. Eine Interferenz ist nur dann möglich, wenn der Winkel Θ zwischen Netzebene und Röntgenstrahl den Wert einnimmt, der sich durch Gleichung 2.3 berechnen lässt.

Wie groß der Winkel ist, hängt von der verwendeten Wellenlänge der Röntgenstrahlung ab. Um mit verschiedenen Wellenlängen aufgenommene Diffraktogramme zu vergleichen, lässt sich der Streuwinkel mit Gleichung 2.4 in den Streuvektor q [\AA^{-1}] umrechnen. Bei diesem sind die Reflexpositionen nicht mehr wellenlängenabhängig. [68]

$$q = 4\pi \sin\left(\frac{2\Theta\pi}{180^\circ}\right) \quad (2.4)$$

Position der Reflexe

Die Distanz d zwischen zwei Kristallebenen ist von h, k, l sowie den Gitterparametern a, b, c abhängig. Für die Berechnung von d lässt sich für einen WZ-Kristall Gleichung 2.5 verwenden. [69]

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

Für einen ZB-Kristall gilt Gleichung 2.6. [69]

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.6)$$

Die Position des Reflexes ist der Betrag des Streuvektors q , welcher reziprok zum Kristallebenenabstand d ist. Allgemein gilt Gleichung 2.7. [70]

$$q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.7)$$

Durch Kombination der Gleichungen 2.5 und 2.6 mit Gleichung 2.7 ergibt sich für einen WZ-Kristall Gleichung 2.8 und ZB-Kristall Gleichung 2.9. [70] Durch verschiedene Kombinationen von h, k und l bei bekannten Gitterkonstanten lassen sich so die zu erwartenden Reflexpositionen für WZ und ZB bestimmen.

$$q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2}l^2} \quad (2.8)$$

$$q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.9)$$

Scherrer Gleichung

Wenn bei der Pulverdiffraktometrie Kristalle untersucht werden, deren Kantenlänge kleiner ist als 100 nm kommt es zu einer Verbreiterung der Reflexe. Diese ist um so stärker ausgeprägt, je kleiner die Kristalle sind. Bei der Betrachtung eines isolierten Reflexes, lässt sich über seine Halbwertsbreite (FWHM) der Durchmesser D des Kristalls entlang der kristallographischen Dimension mit Gleichung 2.10 bestimmen. [71, 72]

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (2.10)$$

Hierbei ist K der Formfaktor ($K = 1$ für sphärische Teilchen), λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, β die effektive Halbwertsbreite des betrachteten Reflexes (in rad.) und Θ der Beugungswinkel (entspricht der Position des betrachteten Reflexes).

Die Breite eines Reflexes wird jedoch neben der Probe auch von dem Messaufbau beeinflusst. Dieser verbreitert alle Reflexe und lässt sich ebenfalls mit einer Gauß-Funktion beschreiben. Das gemessene Diffraktogramm lässt sich mit einer Gauß-Funktion entfalten, welche eine zuvor bestimmte Größe aufweist (experimentelle Auflösung des Aufbaus). Alternativ lässt sich diese Entfaltung jedoch auch vermeiden. Beim Falten von zwei Gauß-Funktionen mit den Breiten a und b ergibt sich mathematisch wieder eine Gauß-Funktion mit der Breite c . Für die Breiten gilt $c = \sqrt{a^2 + b^2}$, wodurch sich der Effekt der experimentellen Auflösung des Aufbaus einfach korrigieren lässt.

Berechnung für spezielle Kristallformen

Nanopartikel weisen häufig eine spezielle Form auf, welche zwar aus Elementarzellen besteht, jedoch in verschiedene Raumrichtungen unterschiedlich facettiert ist. Es ist daher nötig die Streuung an allen Streuzentren (Atomen) zu berücksichtigen. Die gestreute elektromagnetische Welle an einem Kristall setzt sich als Summe aus den Einzelwellenfunktionen zusammen und wird durch Gleichung 2.11 beschrieben. [73]

$$A(\mathbf{k}) = \sum_{m=1}^N F_m e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_m} \quad (2.11)$$

Die Summe m läuft über alle Elementarzellen N im Kristall. $A(\mathbf{k})$ ist die Wellenfunktion, welche vom Streuwellenvektor \mathbf{k} abhängt. \mathbf{R}_m ist der Ortsvektor der m -ten Elementarzelle und F_m der Strukturfaktor der m -ten Einheitszelle. Dieser lässt sich nach Gleichung 2.12 berechnen. [73]

$$F_m = \sum_{n=1}^{N_m} f_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \quad (2.12)$$

Die Summe n läuft über alle Atome N_m in der Elementarzelle m und \mathbf{r}_n ist die Position des n -ten Atoms in der m -ten Elementarzelle. f_n ist der Streufaktor von Atom n .

Es wäre auch möglich das Vorhandensein einer Elementarzelle auszulassen und direkt über alle Atome im Kristall zu integrieren. Dies ist dann notwendig, wenn

der Kristall beispielsweise verformt ist und die Elementarzelle keine Gültigkeit mehr hat. In diesem Fall ließe sich zur Berechnung $A(\mathbf{k})$ Gleichung 2.13 verwenden. [74]

$$A(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N f_i(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \quad (2.13)$$

Die Summe N läuft über alle Atome i im Kristall, welche einen $f_i(\mathbf{k})$ Atom-Formfaktor, eine \mathbf{r}_i Koordinate i und einen Punkt im reziproken Raum \mathbf{h} aufweisen. Die Messgröße ist jedoch nicht die Wellenfunktion $A(\mathbf{k})$, sondern deren Intensität $I(\mathbf{k})$, welche sich aus der Multiplikation der Wellenfunktion $A(\mathbf{k})$ mit der komplex konjugierten Wellenfunktion $A^*(\mathbf{k})$ entsprechend Gleichung 2.14 ergibt. [73]

$$I(\mathbf{k}) = A(\mathbf{k})A^*(\mathbf{k}) \quad (2.14)$$

In Kristallen ist die diffuse Streuamplitude abhängig vom Strukturfaktor:

$$A_D(\mathbf{k}) = \sum_{m=1}^N (F_m - \langle F \rangle) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_m} \quad (2.15)$$

$\langle F \rangle$ ist der durchschnittliche Strukturfaktor. Die diffuse Streuintensität ergibt sich dann näherungsweise zu:

$$I_D(\mathbf{k}) = A_D(k)A_D^*(k) \simeq \sum_{m=1}^N \sum_{m'=1}^N (F_m F_{m'}^* - \langle F \rangle \langle F \rangle^*) \times e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})} \quad (2.16)$$

Alternativ lässt sich auch die Debye Formel (Gleichung 2.17) zur Berechnung des Diffraktogramms nutzen. [75, 74] Es ist zu beachten, dass i und j hierbei für die jeweils betrachteten Atome stehen und keine Trennung zwischen Einheitszelle und Kristall mehr notwendig ist. r_{ij} ist der Abstand zwischen i und j und es gilt $k = 2\pi h$.

$$I(h) = \sum_j f_j^2 + \sum_i \sum_{j, i \neq j} f_i f_j \frac{\sin(2\pi h r_{ij})}{2\pi h r_{ij}} \quad (2.17)$$

2.4.2 Valenz-Kraftfeld

Ein Valenz-Kraftfeld ist in der theoretischen Chemie ein Modell um potentielle Energien von Molekülen oder Kristallen zu berechnen. [76] Das Modell wendet dabei Terme an, die der klassischen Beschreibung von Molekülen nachempfunden sind. Berücksichtigt werden Atom-Atom-Abstände zwischen benachbarten Atomen, Winkel die drei benachbarte Atome bilden und Diederwinkel, die vier benachbarte Atome bilden. Jeder einzelnen Komponente werden Terme zugeordnet mit dem sich die potentielle Energie berechnen lässt. [77]

Die potentielle Energie für die Atom-Atom-Abstände ergibt sich dabei aus den beobachteten Abständen r_{ij} im Vergleich zu den energetisch optimalen Abständen r_0 . Für einen Kristall mit tetraedrischer Koordinierung und der Streckungskonstante α ergibt sich für jedes Atom i der Term [76]

$$U_{i,\text{Bindungen}} = \frac{3\alpha}{16r_0^2} \sum_{j=1}^4 (r_{ij}^2 - r_0^2)^2. \quad (2.18)$$

Für alle Winkel, die Atom i mit den Atomen j und k bildet, ergibt sich unter Berücksichtigung der Biegekonstante β und den Vektoren der Bindung \vec{r} der Term [76]

$$U_{i,\text{Winkel}} = \frac{3\beta}{8r_0^2} \sum_{j=1}^4 \sum_{k>1}^4 \left(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} \frac{r_0^2}{3} \right)^2. \quad (2.19)$$

Diese Formeln lassen sich für einen ZB-Kristall verwenden, da alle Bindungen gleich sind. Im WZ-Kristall unterscheidet sich die Bindung entlang c von den drei anderen Bindungen. Durch diese Berücksichtigungen ergibt sich für die Atom-Atom-Abstände die potentielle Energie [78]

$$U_{i,\text{Bindungen}} = \frac{3\alpha}{16r_0^2} \sum_{j=1}^3 (r_{ij}^2 - r_0^2)^2 + \frac{3\alpha'}{16r_0^2} (r_{ij}^2 - r_0'^2)^2 \quad (2.20)$$

und für die Winkel der Term [78]

$$U_{i,\text{Winkel}} = \frac{3\beta}{8r_0^2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k>j}^3 \left(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} - r_0^2 \cos \theta_0 \right)^2 \quad (2.21)$$

$$+ \frac{3\beta'}{8r_0 r_0'} \sum_{k=1}^3 \left(\vec{r}_{i4} \cdot \vec{r}_{ik} - r_0' \cos \theta_0' \right)^2 \quad (2.22)$$

Der Term für die Berechnung des Diederwinkels wurde in dieser Arbeit nicht verwendet, da die Rechenzeit dadurch zu stark ansteigt. Entsprechende Formeln können aber in der Literatur nachgelesen werden. [78]

In Kombination mit einem Optimierungsalgorithmus lässt sich durch leichte Variation der Atomkoordinaten und Berechnung der Energiedifferenzen eine gegebene Struktur so optimieren, dass die mit einem Valenz-Kraftfeld berechnete Gesamtenergie minimal wird. [79] Im einfachsten Fall lässt sich der Bergsteigeralgorithmus verwenden, welcher Parameter zufällig variiert und immer nur den aktuell besten Parametersatz speichert. [80]

3 Experimentalteil

3.1 Synthese der Nanodrähte

3.1.1 Verwendete Chemikalien

Aceton (VWR, 99.8 %), Acetonitril (Sigma Aldrich, 99.9 %), Bismuth-Nanopartikel (Bi-NP) (eigene Herstellung), Bismut(III)trichlorid (Abcr, 99 %), 1-Bromheptan (Sigma Aldrich, 99 %), 1-Chlorheptan (Sigma Aldrich, 99 %), Cadmiumacetat-Dihydrat (Sigma Aldrich, 99.99 %), 1-Iodheptan (Sigma Aldrich, 98 %), Lithium bis(trimethylsilyl)-amid (Abcr, 95 %), 1-Octadecen (Sigma Aldrich, 90 %), Di-*n*-octylphosphin (DOP) (eigene Herstellung), Di-*n*-octylphosphinoxid (DOPO) (eigene Herstellung), Tri-*n*-octylphosphin (TOP) (Abcr, 97 %), Tri-*n*-octylphosphinoxid (TOPO) (Sigma Aldrich, 99 %), *n*-Tetradecylphosphonsäure (TDPA) (Abcr, 97 %), Octansäure (OA) (Sigma Aldrich, 98 %), Poly(1-vinylpyrrolidon)-*graft*-(1-hexadecen) (Ashland), Schwefel (Sigma Aldrich, 99.99 %), Selen (Acros Organics, 99.5 %), Tellur (Sigma Aldrich, 99.997 %), Tetrahydrofuran (Acros Organics 99.5 %), Toluol (VWR, 99.5 %), Wasserstoffperoxid-Lösung (Sigma Aldrich, 30 %).

3.1.2 Herstellung der Vorläuferverbindungen

Schwefel-, Selen- und Tellur-Vorläuferverbindungen

Für die Herstellung der 0.025 molaren Te:TOP-Lösung wurden 31.9 mg (0.25 mmol) Tellur in 10 mL TOP gelöst, und mindestens drei Tage bis zur vollständigen Homogenisierung gerührt. Die Lösung wurde bis zur Benutzung in der Glovebox aufbewahrt. Das Verfahren für S:TOP- und Se:TOP-Lösungen ist analog.

Diocetylphosphinsäure

Die Darstellung von DOPA erfolgte in Anlehnung an der von Williams et al. beschriebenen Synthese. [81, 82] 1.005 g (3.662 mmol) DOPO und 1.5 mL demin. Wasser wurden unter Rühren mit 1 mL einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (30 %) versetzt. Die Dispersion wurde auf 65 °C erhitzt, wodurch sich der farblose Feststoff löste, und für 18 Stunden gerührt worauf sich farblose Öltropfen bildeten. Mittels Vakuum-Destillation wurde das Lösemittel entfernt und 1.064 g (3.662 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes erhalten (Ausbeute 100 %).

Diocetylphosphinatocadmium(II)

$\text{Cd}(\text{DOPT})_2$ wurde nach einer Vorschrift von Wang et al. hergestellt. [67] 880.8 mg (3.032 mmol) DOPA, 405.3 mg (1.521 mmol) Cadmiumacetat-Dihydrat und 52.7 g 1-Octadecen wurden in einen Dreihalskolben gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde dreifach konditioniert (Vakuum und Stickstoff), wobei eine leichte Gasentwicklung zu beobachten war. Anschließend wurde die Dispersion für eine halbe Stunde unter vermindertem Druck entgast, bevor der Dreihalskolben wieder mit Stickstoff geflutet wurde. Die Dispersion wurde unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Anschließend wurde ein Vakuum angelegt, worauf eine Trübung zu beobachten war. Die Reaktionszeit betrug eine Stunde. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 mL Aceton versetzt und es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Dieser wurde bei 24400 *Relative Centrifugation Force* (RCF) zentrifugiert und der Überstand abgetrennt. Die Aufreinigung erfolgte durch dreimaliges Waschen mit je 30 mL Aceton und anschließender Zentrifugation bei 24400 RCF und Trocknung im Vakuum. Es wurden 695.7 mg (1.006 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes erhalten (Ausbeute 66.4 % bezogen auf DOPA).

Tetradecylphosphonatocadmium(II)

$\text{Cd}(\text{TDPT})_2$ wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Wang et al. [67] hergestellt. Es wurde im Verhältnis die doppelte Menge TDPA hinzugegeben, da die Zielstruktur zwei Äquivalente Tetradecylphosphonat je Cadmium aufweist. Die von Wang

et al. postulierte Struktur $\text{Cd}(\text{TDPT})_1$ wurde nicht hergestellt. Eine ausführliche Erklärung hierzu ist in Kapitel 4.3.2 zu finden.

501.1 mg (1.800 mmol) TDPA, 479.1 mg (1.800 mmol) Cadmiumacetat-Dihydrat und 51 g 1-Octadecen wurden in einem Dreihalskolben gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck entgast. Unter Stickstoffatmosphäre wurde die Suspension auf 200 °C erhitzt, wodurch sich ein Teil des Feststoffes löste. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 °C abgekühlt und die Apparatur evakuiert. Unter Stickstoffatmosphäre wurden weitere 479.1 mg (1.800 mmol) TDPA hinzugegeben, wobei sich der Großteil des Feststoffes löste. Die Lösung wurde für drei Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 200 °C gerührt. Es bildete sich ein farbloses Öl auf der Oberfläche. Nach dem Abkühlen wurden 30 mL Aceton hinzugegeben und es bildete sich ein farbloser Niederschlag, welcher durch Zentrifugation bei 24400 RCF isoliert wurde. Der farblose Feststoff wurde drei weitere Male mit jeweils 30 mL Aceton versetzt, mechanisch homogenisiert und anschließend erneut zentrifugiert. Der farblose Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Es wurden 704 mg (1.055 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes erhalten. Die Ausbeute betrug 68.3 % (bezogen auf TDPA).

Synthese der Bismuth-Nanopartikel

Die Bismuth-Nanopartikel (Bi-NP) wurden nach einer Synthese von Wang et al. hergestellt. [83] Die fertigen Bismuth-Nanopartikel (Bi-NP)-Lösungen wurden von Ann-Katrin Sassnau zur Verfügung gestellt. Die genauen Einwaagen, Synthesevorschriften sowie TEM-Aufnahmen sind in der entsprechenden Dissertation zu finden. [84] Es handelte sich hierbei um eine Umsetzung von Bismut(III)trichlorid mit Lithium bis(trimethylsilyl)-amid in Tetrahydrofuran. Durch die zusätzliche Zugabe von Poly(1-vinylpyrrolidon)-*graft*-(1-hexadecen) in 1-Octadecen werden die entstandenen Partikel stabilisiert. Sofern nicht anders angegeben betrug die durchschnittliche Größe der Nanopartikel (7.6 ± 1.4) nm.

3.1.3 Synthese von CdS Nanodrähten

Die Drähte wurden nach einer Standard SLS Methode hergestellt. Die Synthese wurde von Ann-Katrin Sassnau durchgeführt. [84]

In einem Dreihalskolben wurden 32 mg (250 μmol) CdO, 24 mg OPA und 5 g TOPO vermischt und unter Stickstoffatmosphäre auf 350 °C erhitzt, wodurch eine klare Lösung erhalten wurde. Bei 110 °C wurde die Lösung für eine Stunde unter Vakuum entgast. Unter Stickstoffatmosphäre und bei 300 °C wurde eine vorgeheizte Mischung aus 15 μL Bi-Nanopartikel-Lösung und 16 mg (5000 μmol) Schwefel gelöst in 750 μL TOP zugegeben. Nach der Reaktionszeit von drei Minuten wurde auf 100 °C abgekühlt und 10 mL Toluol hinzugegeben, um ein Erstarren des TOPO zu verhindern.

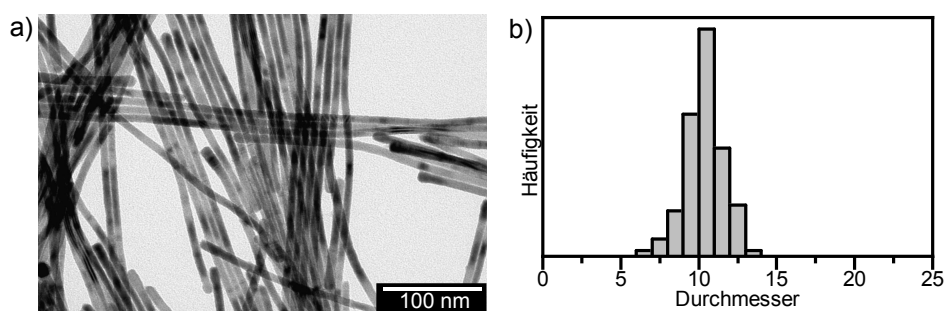


Abbildung 3.1: TEM Aufnahme (a) und Größenverteilung (b) von CdS Nanodrähten mit einem Durchmesser von (10.3 ± 1.1) nm.

Die Aufreinigung erfolgte durch mehrere Wasch- und Zentrifugationsschritte mit Toluol. Hierfür wurden die Nanodrähte mit 10 mL Toluol versetzt und mechanisch homogenisiert. Nach der Zentrifugation bei 24 400 RCF konnten die Nanodrähte von dem Lösungsmittel getrennt werden. Dieser Schritt wurde dreimal wiederholt. Zur Aufbewahrung wurden die Nanodrähte nach dem letzten Schritt in 2 mL Toluol aufgenommen. Eine TEM-Aufnahme der CdS Nanodrähte sowie Größenverteilung ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

3.1.4 Synthese von CdSe Nanodrähten

Die Synthese der CdSe Nanodrähte erfolgte durch CdSe *magic-sized* Nanocluster.

Diese wurden hergestellt, indem 51.4 mg (400 μmol) CdO und 300 μL (273 mg, 1.89 mmol) OA bei 60 °C in 6.00 g TOPO gegeben wurden und das Reaktionsgemisch eine Stunde im Vakuum entgast wurde. Unter Stickstoffatmosphäre und einer Temperatur von 300 °C bildete sich eine klare Lösung. Bei einer Temperatur

von 60 °C wurde eine Lösung aus 31.6 mg (400 µmol) Te in 500 µL TOP injiziert. Die Reaktionszeit betrug vier Tage bei 60 °C unter Lichtausschluss. Die Lagerung der Cluster erfolgte unter Stickstoffatmosphäre.

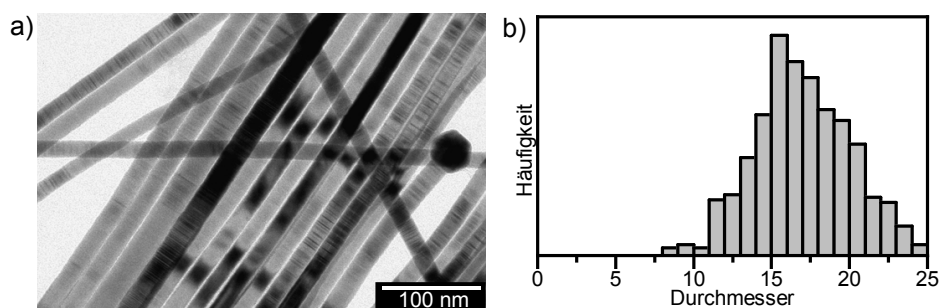


Abbildung 3.2: TEM Aufnahme (a) und Größenverteilung (b) von CdSe Nanodrähten mit einem Durchmesser von (17.1 ± 3.5) nm.

Die CdSe Nanodrähte wurden hergestellt, indem 26.0 mg (180 µmol) OA und 6.00 g TOPO in einem Dreihalskolben für eine Stunde im Vakuum getrocknet wurden. Anschließend wurde die Lösung unter Stickstoffatmosphäre auf 250 °C erhitzt und aufeinanderfolgend erst eine Lösung aus 70 µL der Bi-NP-Lösung in 230 µL TOP und eine Sekunde später 2 mL der CdSe Cluster-Lösung hinzugegeben wurden. Die verwendeten Bi-NP hatten eine Größe von (28.6 ± 1.4) nm. Die Reaktionszeit zur Bildung der Nanodrähte betrug eine Minute und wurde durch Kühlung auf 100 °C und Zugabe von 10 mL Toluol beendet. Die Aufreinigung und Lagerung erfolgte wie bei den CdS Nanodrähten in Kapitel 3.1.3 beschrieben. Eine TEM-Aufnahme der CdSe Nanodrähte sowie Größenverteilung ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

3.1.5 Synthese von CdTe Nanodrähten

Die CdTe Nanodrähte wurden basierend auf den Arbeiten von Wang et al. synthetisiert. [85, 60] Eine allgemeine Versuchsvorschrift lässt sich wie folgt formulieren:

Es wurden 45 µmol des Cadmiumvorläufers zusammen mit 4.00 g TOPO, welches vor der Verwendung aus dem doppelten Volumen Acetonitril umkristallisiert wurde, auf 100 °C erhitzt. Der Vorläufer löste sich vollständig in dem Lösungsmittel. Unter Rühren und 1 mbar wurde die Lösung für eine Stunde entgast. Das Reaktionsgefäß wurde mit Stickstoff befüllt und auf 250 °C erhitzt. Falls Halogene zur

Synthese hinzugegeben wurden, erfolgte dies zu diesem Zeitpunkt. Mit einer Spritze wurde eine Mischung aus 563 μL einer 0.025 molaren Te:TOP-Lösung (optional mit zugesetztem DOP) und 20 μL der Bi-NP-Lösung hinzugegeben, wodurch sich die Lösung hellbraun bis schwarz färbte. Die Reaktionszeit betrug drei Minuten. Nach Entfernung der Heizquelle wurde das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 110-130 $^{\circ}\text{C}$ mit 10 mL Toluol versetzt. Die Aufreinigung und Lagerung erfolgte wie bei den CdS Nanodrähten in Kapitel 3.1.3 beschrieben.

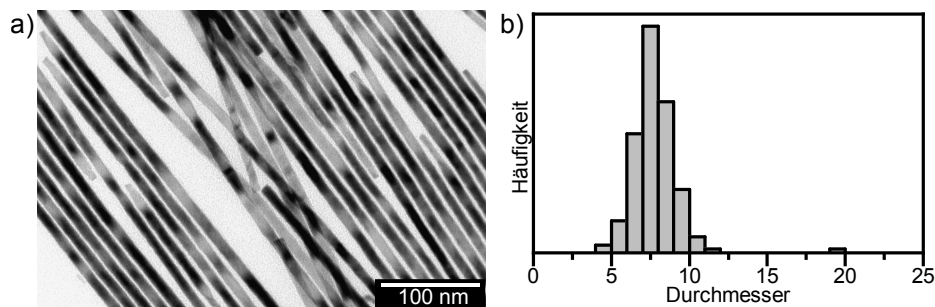


Abbildung 3.3: TEM Aufnahme (a) und Größenverteilung (b) von CdTe Nanodrähten mit einem Durchmesser von (7.9 ± 2.2) nm.

Die Synthese der Probe, welche mit HRTEM und Diffraktogrammen ausführlicher untersucht wurde erfolgte mit folgenden Parametern: Es wurde die Cd-Vorläuferverbindung $\text{Cd}(\text{DOPA})_2$ verwendet und der Synthese 0.1 mol% DOP (bezogen auf TOP) zugegeben. Die Synthese erfolgte bei 300 $^{\circ}\text{C}$ für zwei Minuten. Alle anderen Angaben entsprechen der allgemeinen Vorschrift. Eine TEM-Aufnahme der CdTe Nanodrähte sowie Größenverteilung ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

3.2 Untersuchungsmethoden und Geräte

3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen wurden mit einem JEOL JEM 1011 Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV aufgenommen. Für die Ermittlung der mittleren Partikelgröße wurden mindestens 200 Nanostrukturen manuell mit der Software ImageJ vermessen. [86]

HRTEM-Aufnahmen wurden an einem JEOL JEM 2200FS (UHR) Mikroskop mit CESCOR und CETCOR *correction* bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV angefertigt. Um die WZ/ZB-Alternationen bei den Nanodrähten zu erkennen, müssen diese so auf dem Substrat orientiert sein, dass der Elektronenstrahl senkrecht zu den Achsen WZ100 und WZ002 steht. Die zweite Bedingung ist jedoch ausnahmslos erfüllt, da die Nanodrähte dazu tendieren flach auf dem Substrat zu liegen. Um die Sequenzlänge eines WZ- oder ZB-Segmentes zu bestimmen, muss jede einzelne Ebene entweder WZ oder ZB zugeordnet werden. Hier wurde eine Methode gewählt, bei der jede Ebene entlang des Nanodrahtes in Bezug zu den Nachbarebenen betrachtet wird. [6] Wenn beispielsweise eine Ebene B von zwei gleichen Ebenen vom Typ A eingebettet ist, also eine ABA-Stapelung vorliegt, handelt es sich um eine WZ-Ebene. Wenn jedoch eine Ebene B von zwei verschiedenen Ebenen A und C umgeben ist, handelt es sich um eine ABC-Stapelung und somit ist die Ebene B vom ZB-Typ. Es ist hier zu beachten, dass es nicht darauf ankommt, dass die genaue Reihenfolge ABC eingehalten wird, sondern dass A und C nicht gleich sind. Weitere Beispiele für mittlere ZB-Ebenen sind CAB, BAC, ACB, BCA oder CBA. Eine genauere Betrachtung der unterschiedlichen Ebenen findet in Kapitel 3.3.1 statt.

3.2.2 Röntgenbeugung

Die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte unter Verwendung eines Aufbaus, der die Orientierung der Nanodrähte verhindert. Diese wird besonders stark bei einer Bragg-Brentano-Geometrie (Reflexion) beobachtet, bei der die Probe auf einem flachen Probenhalter platziert wird und alle Nanodrähte liegen. Daher wurde für die Messung eine Debye-Scherrer-Geometrie (Transmission) verwendet. Es wurde CuK_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.5404 \AA (*I μ Sm*, *INCOATEC*, 50 kV, 1000 μA) verwendet. Für die Messung wurde ein Teil der eingetrockneten Probe an dem äußeren Ende einer abgebrochenen Glas-Kapillare (*Glass Number 50 Capillaries*, *Hampton Research*, 0.1 mm Außendurchmesser, 0.01 mm Wandstärke) befestigt. Während der Messzeit von fünf Minuten wurde die Kapillare um 180° gedreht. Als Detektor wurde ein Bildplattendetektor (*MAR300*, *Marresearch* bzw. *marXperts*) verwendet. Eine Abbildung des Messaufbaus sowie

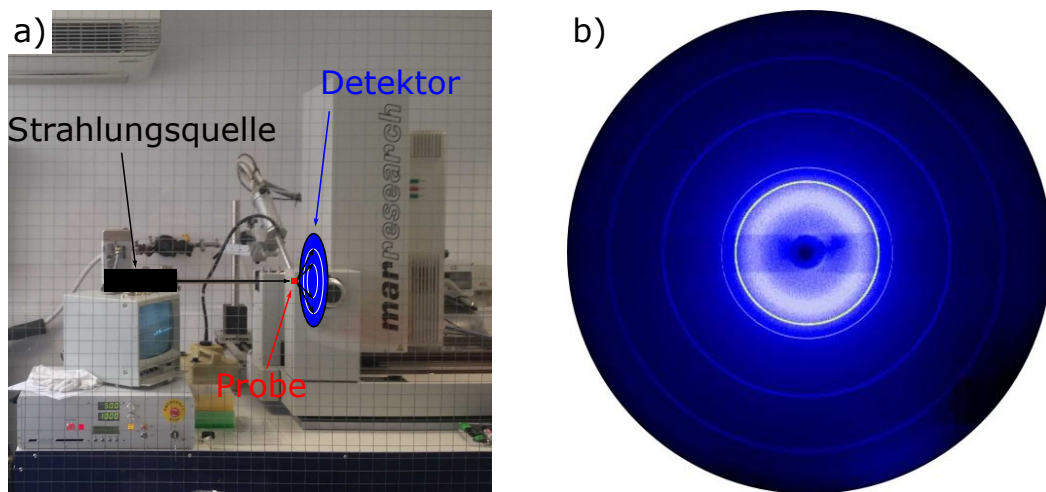


Abbildung 3.4: a) Foto des Messaufbaus für die p-XRD-Messung im Arbeitskreis Betzel (DESY) mit schematischer Verdeutlichung der Probengeometrie. b) Beugungsringe, welche am kreisförmigen Flächendetektor entstehen (hier von CeO_2).

Benennung der Komponenten ist in Abbildung 3.4 (a) gezeigt, eine beispielhafte Messung in (b). Es wurde bei den Messungen darauf geachtet, dass Reflexionsringe mit einheitlicher Intensität entstehen um Orientierungseffekte auszuschließen.

Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit der Software *FIT2D* welche von der *European Synchrotron Radiation Facility* zur Verfügung gestellt wird. [87, 88] Zur Kalibrierung wurde ein CeO_2 -Standard verwendet. Durch ein Anpassen der Reflexe mittels Gausfunktionen wurde die experimentelle Auflösung des Aufbaus auf 0.020 \AA^{-1} (FWHM) bestimmt.

Für die Untergrundkorrektur wurde eine Glaskapillare ohne Probe vermessen. Von den gemessenen Diffraktogrammen wurde ein Untergrund abgezogen, der in seiner Form der Messung der Glaskapillare entspricht. Leichte Unterschiede ergeben sich von Fall zu Fall auf Grund von leichten Schwankungen in der Wandstärke der Kapillare. Typischerweise nimmt die Wandstärke zum Ende der Kapillare hin leicht ab.

3.3 Modelle und Software

Für den Aufbau der Strukturen sowie der Simulation der Diffraktogramme wurde in dieser Arbeit hauptsächlich das Programm *Diffuse Scattering and Structure Simulation* (DISCUS) verwendet. DISCUS ist ein vielseitiges Werkzeug, mit dem sich Defektstrukturen aufbauen lassen und es weiterhin möglich ist, Beugungsbilder von ebendiesen zu errechnen. [89]

Die Erstellung der Strukturen erfolgt durch Eingabe von Skripten, welche eine FORTRAN-ähnliche Syntax verwenden. Der Aufbau der Strukturen erfolgt durch die Erweiterung einer asymmetrischen Einheit einer Einheitszelle. Durch die Definition von Flächen und geometrischen Körpern lässt sich die Oberfläche des Kristalls definieren. Flächen werden hierbei durch ihre Normalenvektoren (in Einheiten von Gitterkonstanten) definiert. Somit lassen sich Facetten genau definieren. Die Stapelung von zwei verschiedenen Kristallen, wie sie für die Modellierung von WZ/ZB-Alternationen notwendig wären, wird nicht unterstützt. Hier lässt sich jedoch ein Trick verwenden, bei dem durch geschickte Transformation aus einem WZ-Kristall ein ZB-Kristall gebildet werden kann. Das genaue Vorgehen wird in Kapitel 3.3.1 beschrieben.

3.3.1 Modell für den Aufbau von Nanostrukturen

Im Folgenden werden die Schritte beschrieben, die durchgeführt werden müssen um Nanostrukturen aufzubauen, die die beschriebenen WZ/ZB-Alternationen aufweisen. Eine Herausforderung hierbei war, dass die beschriebenen Strukturen für beliebige Geometrien und Atomtypen automatisch aufgebaut werden sollten. Es werden beispielhaft CdSe Kristalle verwendet. Der Prozess ist analog zu anderen Atomtypen mit gleicher Struktur.

Modell für die Stapelung von WZ und ZB

Aus der WZ-Elementarzelle lässt sich ein WZ-Kristall, ein ZB-Kristall und ein Kristall mit beliebigen WZ/ZB-Alternationen erstellen. Hierfür müssen die einzelnen Schichten korrekt gestapelt werden. Um dies zu realisieren wurden im ersten Schritt WZ-Elementarzellen in x - und y -Richtung gepackt und alle Atome auf

$z=0.0$ und $z=0.875$ entfernt, sodass nur noch die Atome auf $z=0.375$ und $z=0.5$ zurückbleiben. Auf diese Weise entsteht eine einzelne CdSe-Ebene. Die Begrenzung wurde kreisförmig gewählt und der Zwischenschritt ist in Abbildung 3.5 in Seitenansicht (a), Draufsicht (b) und geneigter Ansicht (c) beispielhaft mit einem Durchmesser von 5 nm gezeigt.

Durch die Stapelung der Ebenen ist es möglich einen größeren Kristall zu erzeugen. Hierbei muss zwischen WZ und ZB unterschieden werden, da die Stapelfolge verschieden ist.

Um wieder einen WZ-Kristall zu erzeugen muss die zweite Ebene in Relation zur ersten Ebene um 180° gedreht werden (aufgrund der dreizähligen Symmetrie ist auch eine Drehung um 60° oder 240° möglich). Der Versatz der Ebenen beträgt $\frac{1}{3}a$, $\frac{1}{3}b$ und $\frac{1}{2}c$. Die genauen Multiplikatoren für a und b hängen von dem Mittelpunkt der Drehung ab. Die dritte Ebene muss wieder so gedreht werden wie die erste Ebene, wobei der Versatz analog ist.

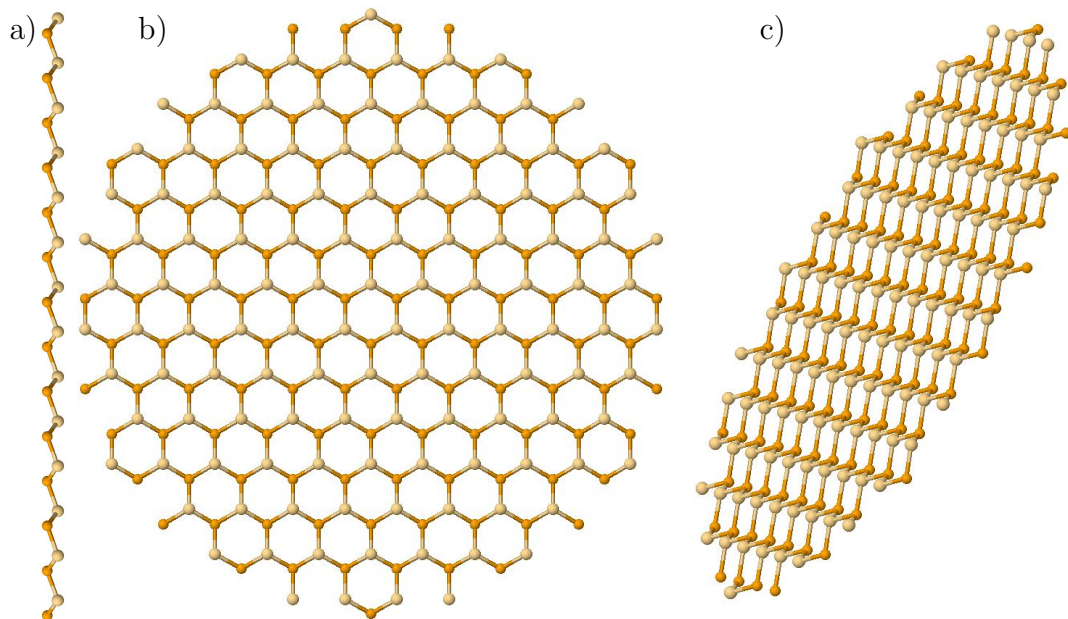


Abbildung 3.5: Einzelne CdSe-Ebene in Seitenansicht (a), Draufsicht (b) und geneigter Ansicht (c).

Um einen ZB-Kristall zu erzeugen muss die nächste Ebene nicht gedreht sein. Die zweite Ebene hat gegenüber der Ersten einen Versatz von $-\frac{1}{3}a$, $\frac{1}{3}b$ und $\frac{1}{2}c$.

Durch Kombination dieser beiden Methoden lässt sich auch ein Kristall erzeugen, der aus einer beliebigen Mischung aus WZ- und ZB-Segmenten besteht. Dies ist beispielhaft für einen CdSe Nanodraht mit einem Durchmesser von 5 nm in Abbildung 3.6 gezeigt. Die blau eingefärbten Bereiche deuten die WZ- und die roten Bereiche die ZB-Segmente an.

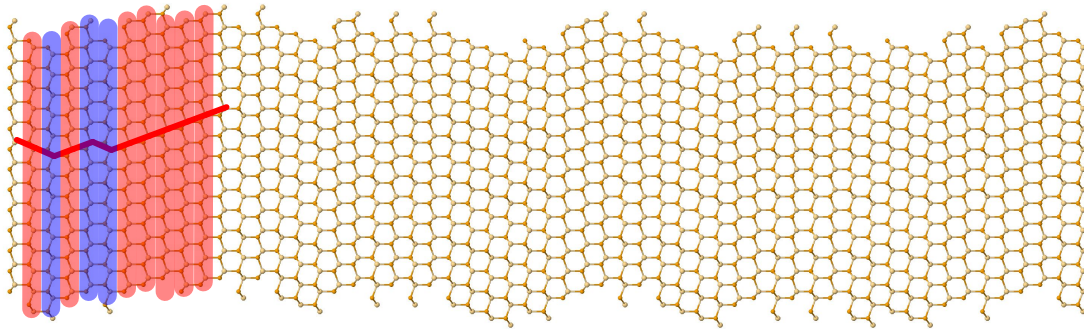


Abbildung 3.6: Modell eines Kristalls mit WZ/ZB-Alternationen entlang der y -Achse. WZ-Segmente sind blau gefärbt, ZB-Segmente rot und die roten Striche deuten die Verschiebevektoren an.

Die roten Stiche repräsentieren den Verschiebevektor, welcher notwendig ist, um von einer Ebene zur nächsten zu gelangen. Unabhängig vom Typ der Ebene liegen ZB-Ebenen vor, wenn der Vektor seine Richtung nicht ändert. Wenn der Vektor seine Richtung ändert handelt es sich um WZ-Ebenen.

Es gibt also mehrere Möglichkeiten um die in Abbildung 3.6 eingefärbte Stapelfolge (von links nach rechts) zu benennen. Es ist zu beachten, dass für 10 definierte Ebenen insgesamt 12 Ebenen benötigt werden, da die äußeren 2 Ebenen für die Definition entscheidend sind, selbst aber undefiniert bleiben.

Erstens lässt sich die Abfolge der Kristallsysteme bestimmen. Die Reihenfolge lautet (nicht definiert)-ZB-WZ-ZB-WZ-WZ-ZB-ZB-ZB-ZB-ZB-(nicht definiert).

Zweitens lassen sich die Ebenen mit A, B und C benennen. Die erste Ebene wird in diesem Beispiel zufällig mit A bezeichnet: ABCBABACBACB

Drittens lässt sich der Verschiebevektor zwischen den Ebenen definieren. Dieser hätte im Beispiel die Abfolge $\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$. Diese Methode eignet sich am Besten um in einer gemessenen TEM-Aufnahme (bei richtiger Orientierung des Kristalls auf dem Substrat) die Ebenen zuzuordnen.

Dots

Um sphärische Partikel herzustellen, wurde zunächst mit der beschriebenen Methode ein Kristall mit der gewünschten Stapelfolge erstellt, welcher in allen Dimensionen größer ist als die Zielstruktur. Aus Dieser wurden dann gezielt Atome entfernt um die gewünschte Geometrie zu erhalten.

Es ist möglich mit dem in DISCUS enthaltenen *sphere*-Befehl alle Atome außerhalb einer Kugel zu entfernen, jedoch führt dies zu nicht-realistischen Kristallen. Hochauflösende TEM-Aufnahmen haben gezeigt, dass Nanopartikel auch schon bei sehr kleinen Durchmessern Facetten ausbilden. [43, 44] Bezogen auf den WZ-Kristall handelt es sich hierbei um die Kristallebenen $\{100\}$, $\{102\}$, $\{001\}$, $\{110\}$ und $\{112\}$.

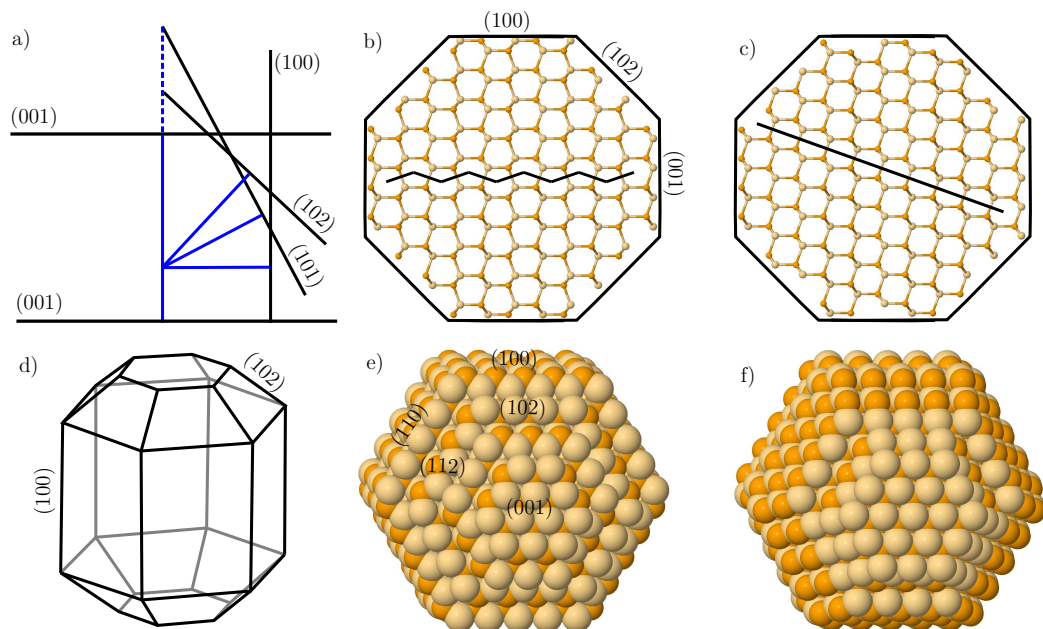


Abbildung 3.7: a) Geometrische Konstruktion der (102)-, sowie der nicht verwendeten (101)-Ebene, b) WZ-Kristall in der Seitenansicht, c) ZB-Kristall in der Seitenansicht, d) Facetten des Kristalls, e) WZ-Kristall in der 3D-Ansicht f) ZB-Kristall in der 3D-Ansicht.

Durch Setzen der Ebenen im richtigen Verhältnis lässt sich ein Nanokristall erzeugen, welcher facettiert ist. Es wurde ebenso eine Funktion implementiert, welche es erlaubt dem Partikel ein Aspektverhältnis zuzuweisen. Häufig lässt sich

ein Aspektverhältnis von 1.1 bis 1.2 erwarten. [43] In Abbildung 3.7 sind Beispiele für sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 3.5 nm und einem Aspektverhältnis von 1.2 gezeigt, welche aus WZ (b+e) und ZB (c+f) bestehen.

DotRods

Bei einem DotRod ist ein wie oben beschriebener Nanopartikel (Dot) von einer elongierten Schale (Rod) umgeben. Um DotRods zu synthetisieren müssen die Dots aus WZ bestehen. Würden sie aus ZB bestehen, kommt es während der Synthese zu Bildung von Tetrapods. Daher sind im vorgestellten Modell nur DotRods mit WZ-Kernen gezeigt.

Hierfür werden zunächst Kern und Schale separat erzeugt. Hierfür kann die Methodik zur Modellierung von Dots verwendet werden, weil es sich bei der Schale um einen sehr stark elongierten Partikel handelt.

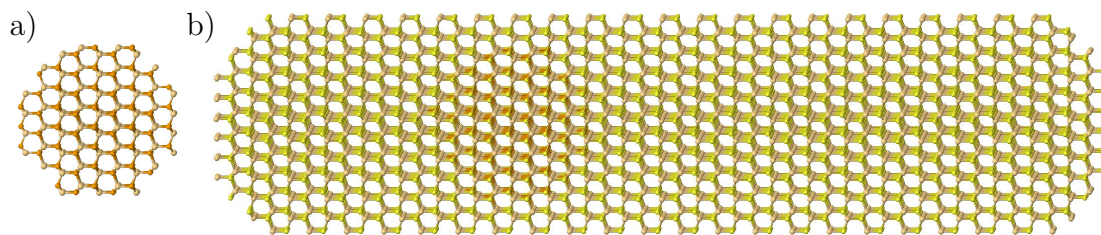


Abbildung 3.8: a) CdSe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3 nm, b) Dot-Rod bestehend aus einem 3 nm-CdSe-Kern und einer Schale aus CdS mit einem Gesamtdurchmesser von 4 nm und einer Gesamtlänge von 16 nm.

Beide Strukturen, Kern und Schale, werden mit den Gitterparametern der Schale aufgebaut. Dies hat zum Einen den Vorteil, dass der Kern nahtlos in die Schale eingesetzt werden kann und eindeutig definiert ist, welche Atome der Schale beim Einsetzen entfernt werden müssen. Zum Anderen verhindert dies extrem kleine Atom-Atom-Abstände, was für die Anwendung des Valenz-Kraftfeldes von großer Wichtigkeit ist. Eine so erstellte Struktur ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Der Kern befindet sich auf einem Drittel der Länge, was die in der Literatur am häufigsten genannte Position ist. [90, 91, 92, 77] Andere Positionen sind 45 % oder 50 % der Länge. [93, 94, 95]

Die Atom-Atom-Abstände der in Abbildung 3.8 gezeigten Struktur sind nicht realistisch. Das Kristallgitter von CdSe ist etwa 4 % größer als das von CdS. [26, 27] Mit einem Valenz-Kraftfeld, welches Atom-Atom-Abstände und Winkel berücksichtigt lässt sich vorhersagen, wie die Struktur verzerrt wird, wenn alle Parameter ihre *bulk*-Werte erhalten sollen. Das Ergebnis der Relaxierung gibt an, wie der Kern komprimiert wird und wie die Schale expandiert wird.

Nanodrähte

Der atomistische Aufbau eines Nanodrahtes erfolgt zunächst durch den allgemeinen Aufbau des gemischten WZ/ZB-Kristalls. Die Geometrie dieses Körpers ist bereits in erster Näherung zylindrisch. In hochauflösenden TEM Bildern wurden bei den untersuchten Strukturen jedoch weitere Effekte im Kristall beobachtet, die eine Erweiterung des bestehenden Modells nötig machen.

Der erste implementierte Effekt ist die Verdrillung. In TEM-Aufnahmen ist diese dadurch zu erkennen, dass die kristallographische Blickrichtung auf den Kristall sich änderte, wenn die Betrachtung entlang der Länge des Nanodrahtes erfolgte. Die Implementierung erfolgte durch Anpassen der Koordinate jedes Atoms mit Hilfe von mathematischen Operationen. Abhängig von der z -Position, also der Koordinate entlang der Länge des Nanodrahtes, wurde der Drehwinkel Ψ ermittelt und x - und y -Position so angepasst, dass eine Drehung um die Mittelachse erfolgte. Dies lässt sich mit folgender Übergangsmatrix realisieren:

$$\begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\Psi) & -\sin(\Psi) & 0 \\ \sin(\Psi) & \cos(\Psi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_a \\ y_a \\ z_a \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Die Verdrillung erstreckt sich gleichmäßig über die gesamte Länge des Nanodrahtes. Dies wurde mit Absicht so gewählt, damit diese Eigenschaft mit nur einem Parameter bestimmt werden kann. Der Drehwinkel Ψ gibt an, um welchen Winkel die oberste Ebene des Kristalls gegenüber der untersten Ebene verdreht wird.

Der zweite implementierte Effekt ist die Verbiegung des Nanodrahtes, welche häufig in TEM-Aufnahmen beobachtet wird, wenn der Nanodraht einen Durchmesser von unter 10 nm aufweist. Definieren lässt sich eine Verbiegung über den

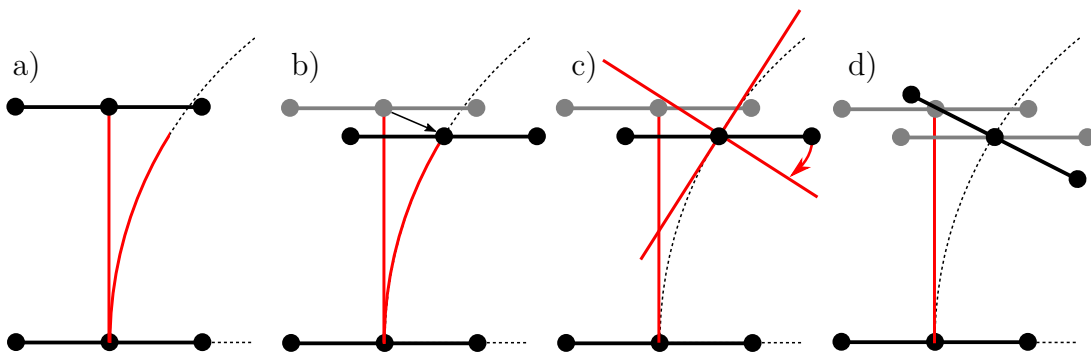


Abbildung 3.9: Minimalistische Konstruktion, welche die nötigen Symmetrieeoperationen für das Verbiegen des Nanodrahtes verdeutlicht. Vom nicht verbogenen Ursprungszustand (a) erfolgt zunächst ein Verschieben der Ebene (b). Durch ein Drehen der Ebene (c) resultieren zwei Ebenen (d), welche entlang des Kreises gebogen wurden.

Biegeradius. Der Nanodraht wird entlang des Kreises mit dem gegebenen Radius gebogen. Die Verbiegung des Nanodrahtes im Modell erfolgt in zwei Schritten. Zur Veranschaulichung kann Abbildung 3.9 herangezogen werden. Im ersten Schritt – von (a) nach (b) – erfolgt die Verschiebung der Ebene. Diese erfolgt so, dass der alte Abstand der Ebenen dem Abstand der Ebenen entlang des Kreises entspricht. Der zweite Schritt, die Rotation der Ebene, lässt sich durch (c) und (d) verdeutlichen. Zu beachten ist hierbei, dass die Atome in der Mitte der Ebene nicht bewegt werden und das Zentrum der Rotation bilden. Die Ebene wird so gedreht, dass die Ebene senkrecht zur Tangente steht.

Da die beiden gezeigten Operationen für jedes Atom durchgeführt werden müssen und sehr viele trigonometrische Funktionen verwendet werden, ist dieser Schritt sehr rechenaufwendig.

Ein weiterer Effekt im Kristall sind Gitterfehler. Diese lassen sich implementieren, indem der Abstand zwischen den Ebenen bei der Stapelung leicht von den optimalen Werten abweicht. Solche minimalen Schwankungen würden beispielsweise entstehen, wenn Fremdatome in den Kristall eingebaut wurden. Dieser Fehler wird im Folgenden als Gitterfehler bezeichnet und sollte klar von der Definition des Stapelfehlers getrennt werden.

Ein Beispiel für ein Modell von einem verbogenen und verdrehten Nanodraht mit vielen WZ/ZB-Alternationen ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Parameter

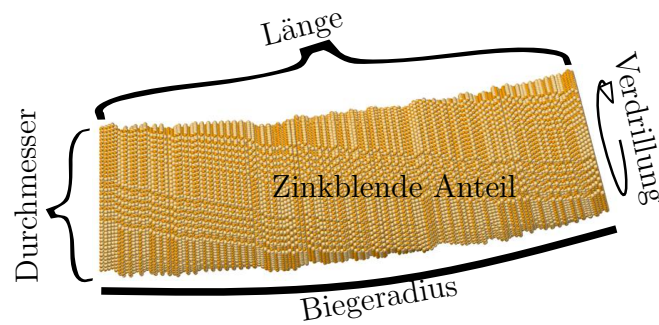


Abbildung 3.10: Modellstruktur eines Nanodraht-Segmentes mit den relevanten Parametern, welche die Geometrie beschreiben.

für den Biegeradius und die Verdrillung sind zur besseren Präsentation stärker ausgeprägt als es realistisch ist.

3.3.2 Berechnung der Diffraktogramme

Mit DISCUS ist es ebenso möglich Beugungsbilder zu berechnen. Möglich sind sowohl die Berechnung der klassischen Beugung von Röntgenstrahlen, als auch die Beugung von Neutronenstrahlung. Es lässt sich sowohl die Beugung von Einkristallen, als auch von Pulvern berechnen. In dieser Arbeit wurden Pulverdiffraktogramme mit Röntgenstrahlen errechnet. Hierfür verwendet die Software die in Kapitel 2.4.1 aufgeführten Methoden.

Für die Implementierung einer Durchmesserverteilung wurde ein Ansatz gewählt, der minimalistisch eine Normalverteilung der Durchmesser repräsentiert. Soll das Diffraktogramm von Nanodrähten mit einem Durchmesser von (10 ± 2) nm erhalten werden, erstellt das entwickelte Skript drei Nanodraht-Modelle mit den Durchmessern 8 nm, 10 nm und 12 nm. Entsprechend der Normalverteilung werden die drei erhaltenen Diffraktogramme unterschiedlich gewichtet. Der Mittelwert (10 nm) wird mit dem Faktor 1 gewichtet und die anderen Diffraktogramme (8 und 12 nm jeweils mit dem Faktor 0.61.

Alle in dieser Arbeit berechneten Diffraktogramme wurden mit einer Gauß-Funktion, welche eine Halbwertsbreite von 0.020 \AA^{-1} (FWHM,) aufweist gefaltet. Somit sind alle Reflexbreiten, von gemessenen und simulierten Strukturen, miteinander vergleichbar.

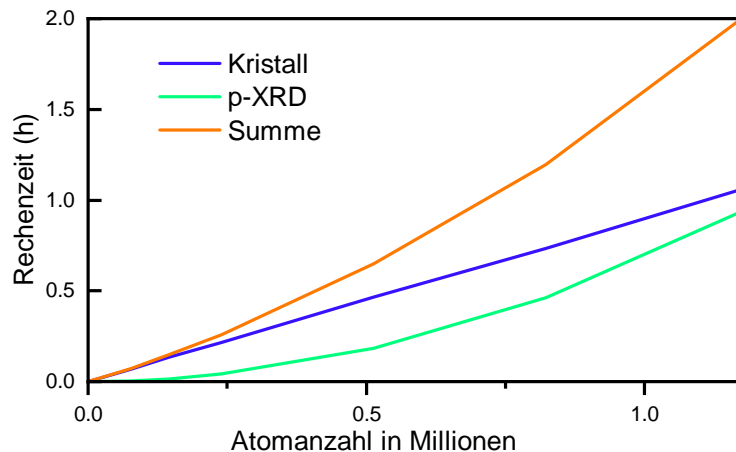


Abbildung 3.11: Prozessorzeit, welche für die Erstellung und die Diffraktogramm-Berechnung von Nanodrähten mit verschiedenen Größen benötigt wird.

Bei Kristallen mit einer Million Atomen kann die Berechnung viel Zeit in Anspruch nehmen. Abbildung 3.11 zeigt die Skalierbarkeit des speziell geschriebenen Skriptes. Die Berechnungszeit teilt sich in zwei Phasen auf. In der ersten Phase wird der Kristall erstellt. Die hierfür benötigte Zeit skaliert linear mit der Atomanzahl, da eine konstante Anzahl Rechenschritte für jedes Atom durchgeführt werden. Die Berechnung des Diffraktogramms skaliert exponentiell mit der Atomanzahl, da für jedes weitere Atom ein Rechenschritt für jedes bisher existierende Atom erfolgen muss.

Für die hier untersuchten Nanodrähte mit etwa einer Million Atome beträgt die Rechenzeit pro Schritt etwas unter einer Stunde (Intel Core i5-6500, 3.2 GHz, *single core*). Eigene Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Zeit maßgeblich von der Taktfrequenz des Prozessors abhängen.

3.3.3 Gauß-Fit der Diffraktogramme

Die gemessenen und die simulierten Diffraktogramme wurden mit einer Funktion gefittet, welche aus einer Summe von zehn Gauß Funktionen besteht und die 10 dominantesten Reflexe im Bereich von $q = 1 - 4 \text{ \AA}^{-1}$ beschreibt. Jede Gauß-

Funktion hat drei Variablen und somit ergibt sich ein Parameterraum von 30. Die verwendete Funktion für die Anpassung ist Gleichung 3.2.

$$F = \sum_{i=1}^{10} h_i \exp\left(-\frac{(x - p_i)^2}{2b_i^2}\right) \quad (3.2)$$

Tabelle 3.1: Gauß-Parameter für die Anpassung der Diffraktogramme von CdTe.

Reflex	Position p_i		Höhe h_i		Breite b_i	
	Start	Grenzen	Start	Grenzen	Start	Grenzen
WZ100	1.58	1.46 - 1.70	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ002	1.67	1.66 - 1.68	1.0	0.5 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ101	1.79	1.67 - 1.91	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
ZB200	2.00	1.99 - 2.01	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ102	2.31	2.30 - 2.32	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ110	2.74	2.73 - 2.75	0.02	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ103	2.97	2.96 - 2.98	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ200	3.17	3.16 - 3.18	0.02	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ112	3.21	3.20 - 3.22	0.02	0.1 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ201	3.28	3.27 - 3.29	0.02	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1

Für die automatische Prozessierung wurde ein Python-Skript geschrieben, welches die Summe der Abweichungsquadrate mithilfe der Methode *Limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algorithm with bound constraints (L-BFGS-B)* minimiert. [96, 97] Da die Anzahl der freien Parameter mit 30 für eine freie Parametersuche zu hoch ist, wurden die Startparameter sowie Grenzen entsprechend der erwarteten Reflex-Positionen, -Breiten, und -Höhen für alle Materialien vorgegeben. Für CdTe sind die Einschränkungen in Tabelle 3.1 beispielhaft gezeigt. Die entsprechenden Tabellen für CdSe und CdS befinden sich im Anhang. Es ist zu beachten, dass die Reflexe WZ100 und WZ101 eine starke Nähe zu dem dominanten WZ002-Reflex aufweisen. Bei kleinen Durchmessern der Nanodrähte gibt es eine Überlagerung der Reflexe. Je mehr höher der ZB-Anteil des Kristalls ist, desto mehr verschiebt sich der Mittelpunkt der Reflexe zu der Position des WZ002-Reflexes. Dies ist dadurch zu erklären, dass WZ100, WZ002 und WZ101 alle in den entsprechenden ZB-Reflex ZB111 umgewandelt werden. Um dies zu berücksichtigen, haben die Positionen von WZ100 und WZ101 einen größeren Spielraum.

3.3.4 DE-Algorithmus

Die Differentielle Evolution (DE) ist ein evolutionären Algorithmus, welcher 1996 von Storn und Price entwickelt wurde. [98, 99] Der Algorithmus eignet sich gut für Problemstellungen bei denen eine hohe Abhängigkeit der Fit-Parameter untereinander besteht. Die Geschwindigkeit, mit dem versucht wird das globale Optimum zu finden, lässt sich durch geeignete Wahl der Kontrollvariablen einstellen. Bei der DE muss die Größe der Population (NP), die Übergangsrate (CR) und der Multiplikator für den Differenzvektor (F) festgelegt werden. Diese bleiben für die Dauer der Optimierung konstant und es handelt sich im Vergleich zu anderen Metaheuristiken um wenige Kontrollvariablen. Die Arbeiten von Pedersen [100] und eigene Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Größe der Population (NP) immer größer sein sollte als der Parameterraum und der Differenzvektor (F) um so kleiner werden muss je größer die Population gewählt wurde. Die Übergangsrate (CR) wird häufig mit einem Wert von 0.9 empfohlen. [101]

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Optimierungsaufgaben sollten 6 bis 8 Parameter gleichzeitig optimiert werden. Größe der Population (NP) wurde daher mit einem Wert von 20 festgelegt, der Multiplikator für den Differenzvektor (F) mit 0.8 und die Übergangsrate (CR) mit 0.9.

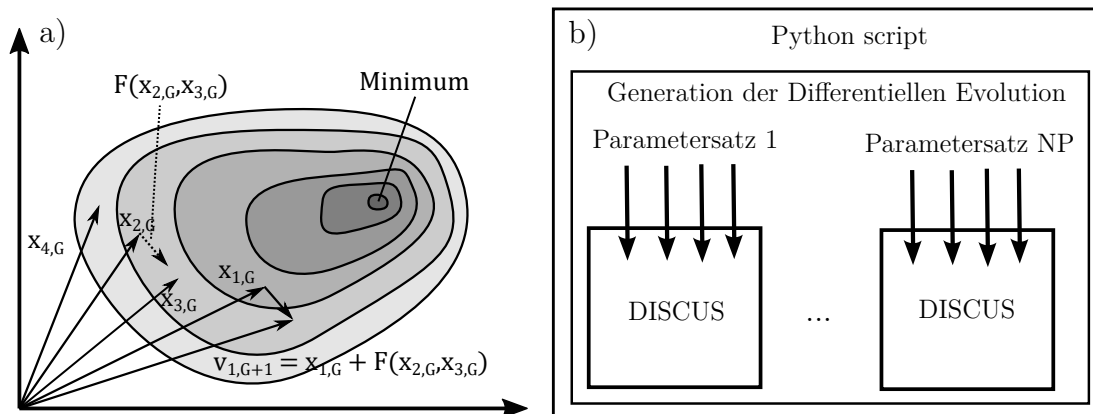


Abbildung 3.12: a) Visuelle Repräsentation welche die Berechnung der Parametersätze für die nächste Generation repräsentiert. b) Schema der Funktionsweise des Python-Skriptes, welche die einzelnen Rechnungen verwaltet und die Parameter mittels DE entwickelt.

Es gibt verschiedene Varianten der DE, wobei DE/rand/1/bin die ursprüngliche Form darstellt. Da sie zwar nicht die schnellste, aber stabilste Form ist, wurde diese Variante ausgewählt. Die allgemeine Funktionsweise wird im Folgenden erläutert.

In der ersten Generation werden die Startparametersätze zufällig innerhalb der definierten Grenzen generiert. Bei $x_{i,G}$ handelt es sich um einen Vektor, der aus den einzelnen Parametern besteht.

$$x_{i,G} = (x_1, x_2, \dots) \text{ mit } i = 0, 1, 2, \dots, NP - 1 \quad (3.3)$$

Die Parameter werden an DISCUS weitergegeben und es wird ein Nanodraht, der durch diese Parameter definiert ist, erstellt und das Diffraktogramm berechnet. Über die sogenannte Kostenfunktion muss es möglich sein jedem Parametersatz eine Zahl zuzuordnen (R -Wert), welche maximiert oder minimiert werden muss. Im Folgenden wird immer von einem Minimierungsproblem ausgegangen. Der R -Wert ergibt sich aus der normierten Differenz der Abstandsquadrate zwischen der Intensität des simulierten und des gemessenen Diffraktogramms: [102, 103]

$$R^2 = \frac{\sum_i (I_{\text{mess}} - I_{\text{sim}})^2}{\sum_i I_{\text{mess}}^2} \quad (3.4)$$

Nach der Berechnung aller Diffraktogramme und R -Werte der ersten Generation besteht diese aus 20 Vektoren mit jeweils einem R -Wert. Eine neue Generation wird generiert, indem zunächst der gewichtete Differenzvektor zwischen zwei Populations-Vektoren zu einem dritten Vektor addiert wird (Gleichung 3.5), wodurch der sogenannte gestörte Vektor entsteht.

$$v_{i,G+1} = x_{r_1,G} + F \cdot (x_{r_2,G} - x_{r_3,G}) \text{ mit } r_1, r_2, r_3 \in [0, NP - 1] \quad (3.5)$$

$x_{i,G}$ ist der Parametersatz mit Laufzahl i der Generation G . Bei den Laufzahlen r_1 bis r_3 handelt es sich um Zahlen, welche voneinander verschieden sein müssen, also gilt $r_1 \neq r_2 \neq r_3$. Zu beachten ist, dass es keinen Zusammenhang zwischen i und r_1 gibt (sie dürfen also auch gleich sein). Um die Varianz der gestörten Parameter-Vektoren weiter zu erhöhen, gibt es die Übergangsrate (CR). Diese gibt an, mit

welcher Wahrscheinlichkeit ein einzelner Parameter aus $v_{i,G+1}$ gegenüber $x_{i,G}$ für die Bildung von $u_{i,G+1}$ benutzt wird (Gleichung 3.6).

$$u_{ij,G+1} = v_{ij,G+1}, \text{ mit Wahrscheinlichkeit } CR \quad (3.6)$$

$$u_{ij,G+1} = x_{ij,G}, \text{ mit Wahrscheinlichkeit } CR - 1 \quad (3.7)$$

Jedoch muss immer mindestens ein Parameter aus $x_{i,G}$ benutzt werden, auch wenn immer der obere Fall eintritt oder $CR = 1$ ist. Nach der Generierung der Vektoren $u_{i,G+1}$ der nächsten Generation muss für jeden Vektor der R -Wert berechnet werden. Wenn dieser Vektor einen besseren R -Wert in der Zielfunktion liefert, ersetzt er den Vektor aus der alten Generation. Dadurch lässt sich der Schritt wiederholen ($u_{i,G+1} \rightarrow x_{i,G}$). Eine visuelle Repräsentation für zwei zu optimierende Parameter ist in Abbildung 3.12 (a) dargestellt. Die Parametersätze sind als Vektoren präsentiert. Durch die beschriebene Berechnung ergeben sich die neuen Vektoren, welche bessere oder schlechte Ergebnisse liefern können. Da nur bessere Ergebnisse zur globalen Entwicklung beitragen findet eine Optimierung statt. Diese endet, wenn die vorgegebene Anzahl an Generationen erreicht oder ein vordefinierter R -Wert erreicht wurde.

Die Methode DE/rand/1/bin hat diverse Modifikationen. So lassen sich beispielsweise beim Vergleich zwischen alter und neuer Generation nicht nur die einzelnen Laufzahlen miteinander vergleichen, sondern alle Ergebnisse beider Generationen betrachten um die besten NP Ergebnisse zu behalten. Es resultiert eine schnellere Konvergenz, da die Toleranz schlechte Ergebnisse zu behalten kleiner ist.

Die Methode DE/best/1/bin verwendet gegenüber der Methode DE/rand/1/bin einen anderen gestörten Vektor $v_{i,G+1}$, welcher in Gleichung 3.8 dargestellt ist.

$$v_{i,G+1} = x_{best,G} + F \cdot (x_{r_1,G} - x_{r_2,G}) \quad (3.8)$$

Gleichung 3.9 zeigt den gestörten Vektor für die Methode DE/best/2/bin.

$$v_{i,G+1} = x_{best,G} + F \cdot (x_{r_1,G} + x_{r_2,G} - x_{r_3,G} - x_{r_4,G}) \quad (3.9)$$

Neben der Methode DE gibt es auch die Methode DE2, welche den gestörten Vektor aus zwei Differenzvektoren aufbaut:

$$v_{i,G+1} = x_{i,G} + L \cdot (x_{best,G} - x_{i,G}) + F \cdot (x_{r2,G} - x_{r3,G}) \quad (3.10)$$

Dadurch ergibt sich noch schnellere Konvergenz, weil jeder Differenzvektor zu einem Teil in Richtung des bisher besten Ergebnisses zeigt. Besonders zu Beginn der Optimierung ist dies jedoch nicht immer von Vorteil, da hier das beste Ergebnis noch vom Optimum entfernt sein kann. [104]

Implementiert wurde der DE-Algorithmus in Form eines Python-Skriptes. Neben der Speicherung und Entwicklung der Parametersätze startet es die einzelnen Instanzen der DISCUS-Software. Des Weiteren müssen die Ergebnisse der einzelnen Simulationen entsprechend Gleichung 3.4 bewertet werden. In Abbildung 3.12 (b) ist eine visuelle Präsentation der Instanzen dargestellt. Je nach Kapazität des verwendeten Prozessors Das Vollständige Skript ist im Anhang aufgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind entsprechend der drei im Folgenden genannten Geometrien aufgeteilt. Zunächst wird der Einfluss der WZ/ZB-Alternationen auf das Diffraktogramm am Beispiel der 0-dimensionalen Quantenpunkte (Dots) veranschaulicht. Das zweite Materialsystem sind Kern-Schale-Partikel mit einem Kern aus CdSe und einer elongierten Schale aus CdS (CdSe@CdS DotRods), an welchen beispielhaft die Effekte von Verspannungen bei Heterosystemen aufgezeigt werden. Der dritte Teil beschäftigt sich mit den 1-dimensionalen Nanodrähten, welche die WZ/ZB-Alternationen entlang der langen Achse aufweisen. Auf den Erkenntnissen der beiden vorherigen Kapiteln aufbauend wird der Einfluss der Geometrie-Parameter für verschiedene Arten von Nanodrähten untersucht.

4.1 sphärische Nanopartikel

Im Folgenden wird der Einfluss von WZ/ZB-Alternationen am Beispiel von Dots gezeigt. Eine der ersten populären Beobachtungen solcher Alternationen wurden von Murray et al. gemacht, bei denen die Nanopartikel aus reinem WZ einzelne ZB-Ebenen aufwiesen. Diese werden als Stapelfehler bezeichnet. [43]

Entsprechend der Arbeit von Murray et al. wurden Nanopartikel erstellt, welche entlang der kristallographischen a/b-Achse einen Durchmesser von 3.5 nm haben. Das Aspektverhältnis beträgt 1.2, wodurch der Durchmesser entlang der kristallographischen c-Achse 4.2 nm beträgt. Die Ausprägung der Facetten entspricht der Beschreibung in Kapitel 3.3.1.

In Abbildung 4.1 sind drei Strukturen von Nanopartikeln gezeigt, die jeweils unterschiedliche Kristalltypen aufweisen mit den dazugehörigen simulierten Diffraktogrammen gezeigt. In (a) ist ein Nanopartikel gezeigt, der nur aus ZB besteht. Das Diffraktogramm zeigt die markanten drei Reflexe, welche eine der Größe der Parti-

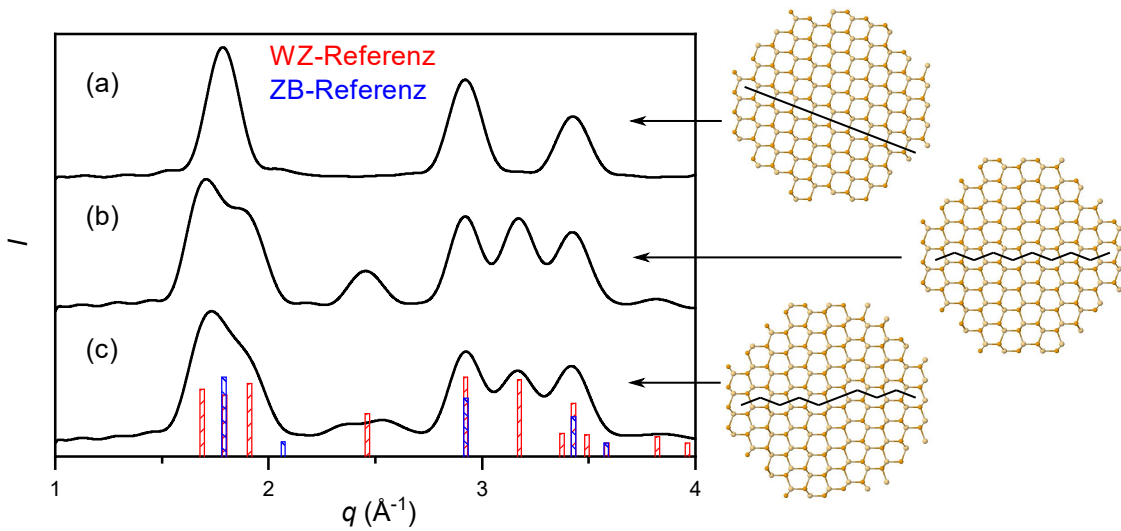


Abbildung 4.1: Simulierte Diffraktogramme von CdSe Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 3.5 nm. Die zugehörigen Kristalle bestehen aus reiner ZB-Phase (a), reiner WZ-Phase (b) und WZ-Phase mit einem Stapelfehler in der Mitte des Kristalls (c).

kel entsprechende Breite aufweisen. In (b) ist ein WZ-Partikel gezeigt, welcher alle WZ-Reflexe aufweist. Diese sind jedoch besonders im Bereich von 1.5 bis 2 \AA^{-1} , in dem sich drei Reflexe befinden, stark überlagert. Bei der Einführung von einem einzelnen Stapelfehler in einem WZ-Kristall (c) ist die dominanteste Veränderung, dass der WZ102-Reflex bei 2.5 \AA^{-1} stark verbreitert wird. Dies wurde auch von Murray et al. beobachtet. [43] Ebenso ändert sich das Intensitätsverhältnis bzw. das Maximum der hinteren drei Reflexe. Der erste Teil des Diffraktogramms (von 1.5 bis 2 \AA^{-1}) unterscheidet sich kaum, da die Reflexe aufgrund der kleinen Partikelgröße stark überlagern.

Abbildung 4.2 zeigt die simulierten Diffraktogramme von Nanopartikeln, bei denen die Position des Stapelfehlers innerhalb des Nanopartikels variiert wurde. Bei verschiedenen Positionen des Stapelfehlers ergeben sich leichte Änderungen der Diffraktogramme, welche am stärksten beim WZ102-Reflex bei 2.5 \AA^{-1} ausgeprägt sind. Es zeigt sich, dass die Verbreiterung in direktem Zusammenhang mit der Position des Stapelfehlers steht. Dies lässt sich so erklären, dass ein Stapelfehler den Kristall in zwei WZ-Segmente und ein ZB-Segment teilt. Ist das ZB-Segment am Rand, existieren ein sehr großes und ein sehr kleines WZ-Segment. Da die Intensität

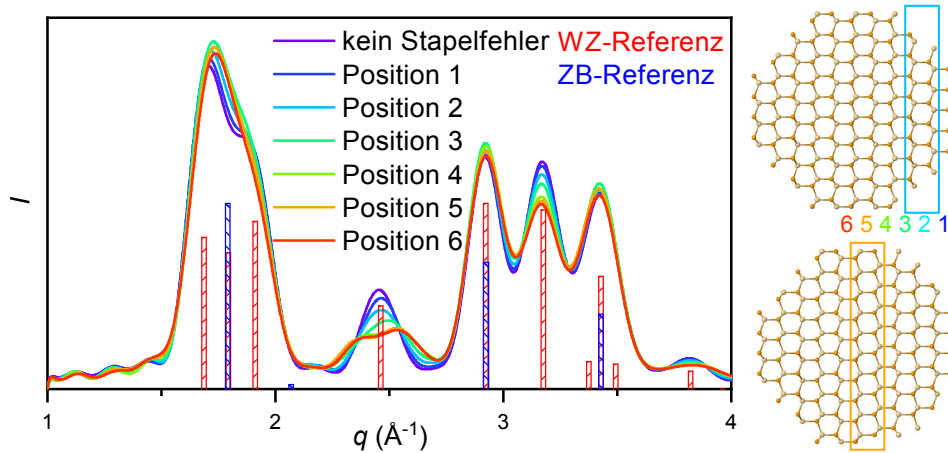


Abbildung 4.2: Simulierte Diffraktogramme von CdSe Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 3.5 nm. Die Partikel haben entweder keinen Stapelfehler oder einen Stapelfehler, welcher in seiner Position von außen nach Innen variiert, wobei Position 1 am Rand ist und die Positionen 5 und 6 sich in der Mitte des Partikels befinden.

im Diffraktogramm proportional zum Volumen ist, bestimmt das große Segment das Diffraktogramm und der Unterschied zu einem reinen WZ-Nanopartikel ist minimal. Wird der Nanopartikel jedoch in zwei WZ-Segmente gespalten ist der Effekt auf das Diffraktogramm maximal, da beide kleinen Segmente einen Größeneffekt aufweisen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse des vorgestellten Modells mit den Ergebnissen der Literatur übereinstimmen. In einer realen Probe ist davon auszugehen, dass sowohl die Anzahl als auch die Position der Stapelfehler von Partikel zu Partikel variiert und sich daher für den WZ102-Reflex eine mittlere Breite ergeben wird. Die von Murray et al. beschriebene Synthese der Nanopartikel sollte in dieser Arbeit nicht reproduziert werden. [43]

4.2 DotRods

Kristallographisch stellen DotRods ein interessantes System dar, weil die Schale während der Synthese auf den Kern aufwächst und es dabei nicht zwangsläufig

Stufenversetzungen geben muss. Das Kernmaterial (CdSe) hat größere Gitterparameter als das Schalenmaterial (CdS), somit kommt es zur Verspannung der beiden Materialien. Der Unterschied der Gitterkonstanten beträgt ca. 4%. [26, 27] Dadurch werden die Atom-Atom-Abstände im Kern komprimiert und die in der Schale expandiert. Da die Schale eine starke Asymmetrie aufweist ist auch die Verspannung nicht symmetrisch.

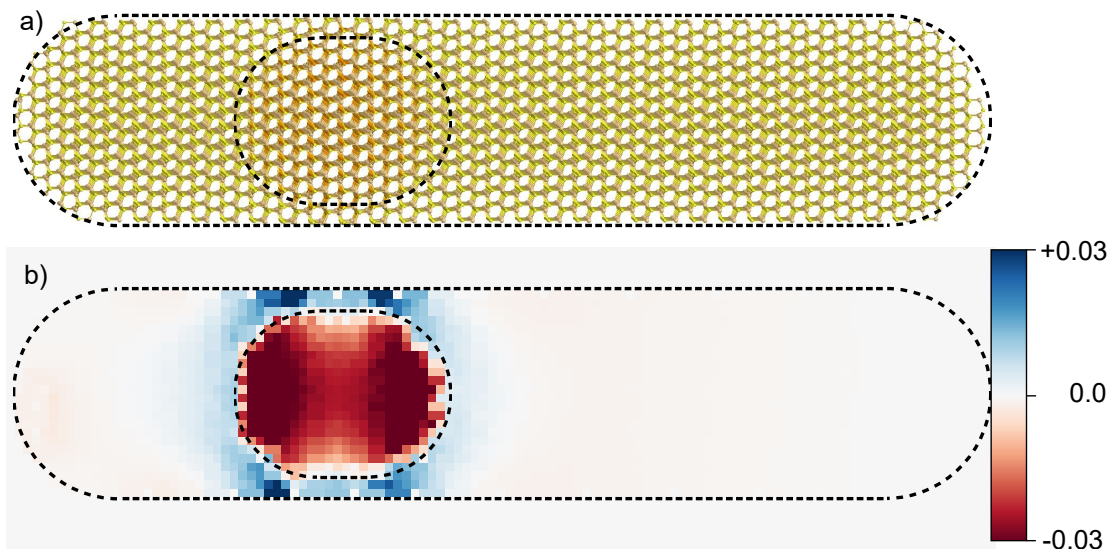


Abbildung 4.3: a) atomistische Modell von einem CdSe@CdS DotRods mit einem Außendurchmesser von 5.3 nm, einer Länge von 23 nm und einem Kern-Durchmesser von 4.4 nm. b) Visualisierung der Verspannung welche durch die Volumenänderung der Koordinationspolyeder im Vergleich zum nicht verspannten Kristall berechnet wurde.

Entsprechend dem in Kapitel 3.3.1 vorgestelltem Modell wurden CdSe@CdS DotRods mit einem Außendurchmesser von 5.3 nm, einer Länge von 23 nm und einem Kern-Durchmesser von 4.4 nm generiert. Um die Verspannung des Kerns möglichst realistisch zu modellieren wurde der Kristall mit einem VFF entsprechend Kapitel 2.4.2 relaxiert. Die Parameter für die Relaxierung sind in der Literatur zu finden. [77] Das relaxierte atomistische Modell ist in Abbildung 4.3 (a) dargestellt. Bei genauer Betrachtung ist die Expansion der Schale in der Nähe des Kerns zu erkennen.

Eine mögliche Repräsentation der Verspannung ist die Betrachtung der Volumenänderung. Hierbei wurde eine Methode gewählt, bei der das Volumen aller

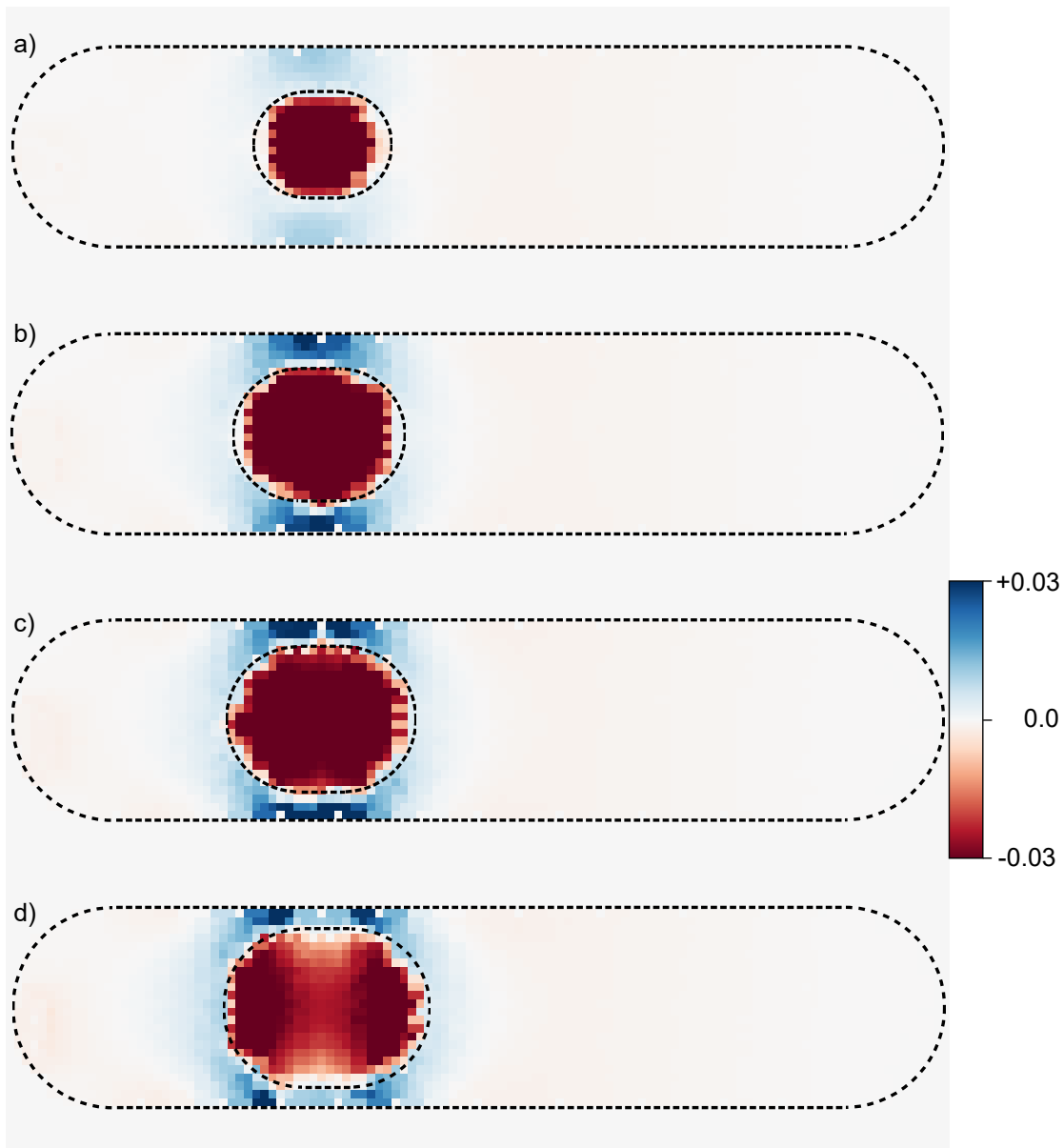


Abbildung 4.4: Visualisierung der Verspannung welche durch die Volumenänderung der Koordinationspolyeder im Vergleich zum nicht verspannten Kristall berechnet wurde. Dargestellt sind die Ergebnisse für CdSe@CdS DotRods mit einem Außendurchmesser von 5.3 nm, einer Länge von 23 nm und Kern-Durchmessern von a) 2.4 nm, b) 3.4 nm, c) 3.9 nm und d) 4.4 nm.

Koordinationspolyeder im Kristall mit den entsprechenden *bulk*-Werten verglichen wird.

Die Verspannung des in Abbildung 4.3 (a) gezeigten Modells wurde so berechnet. Eine der mittleren Ebenen, welche den Kern mittig schneidet wurde in Abbildung 4.3 (b) dargestellt. Aufgetragen ist der Term $\Delta V/V_{bulk}$. Der Kern ist rot dargestellt, weil er komprimiert wird. Dies geschieht jedoch nicht symmetrisch. Vereinfacht lässt sich feststellen, dass die Komprimierung entlang der Achsen stärker ist in denen mehr Material unterstützend wirken kann. Die Schale wird dort besonders stark expandiert, wo sie dünn ist, da kein unterstützender Effekt der äußeren Schichten wirken kann.

So wie der in Abbildung 4.3 gezeigte DotRod wurden drei weitere DotRods modelliert und relaxiert, welche sich nur in der Größe des Kerns unterscheiden. Die Durchmesser haben die Werte 2.4, 3.4, 3.9 und 4.4 nm. Alle untersuchten Systeme zeigen die beschriebenen Effekte. Die entsprechenden Bilder sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Wenn der Kern im Verhältnis zur Schale kleiner wird, erfährt dieser eine stärkere Komprimierung. Die Schale hingegen wird bei kleinen Kernen weniger verspannt.

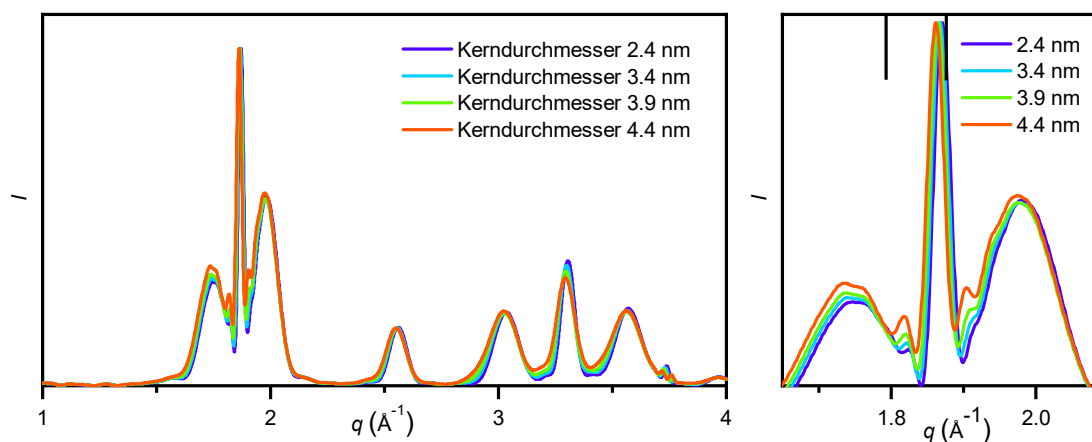


Abbildung 4.5: Simulierte Diffraktogramme von CdSe@CdS DotRods mit einem Außendurchmesser von 5.3 nm und einer Länge von 23 nm. Der Durchmesser des Kerns hat die Werte 2.4, 3.4, 3.9 und 4.4 nm. Zusätzlich dargestellt ist eine Vergrößerung im Bereich von 1.7 - 2.1 \AA^{-1} .

Die simulierten Diffraktogramme der vier relaxierten CdSe@CdS DotRods sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die zu erkennenden Unterschiede sind minimal, was

daran liegt, dass der Kern nur 1.7 bis 10.7% des Kristalls ausmacht. Ein interessanter Aspekt ist jedoch die Verschiebung der Reflexe, welche in der vergrößerten Darstellung deutlich zu erkennen ist. Im oberen Bereich der Abbildung sind zwei Striche eingezeichnet, welche die Referenz-Position des dominantesten WZ002-Reflexes für CdS und CdSe andeuten. Die Position der Reflexe entspricht erwartungsgemäß eher den Werten von CdS (rechter Strich). Je mehr CdSe jedoch in dem Kristall vorhanden ist, desto mehr wird der Reflex zu dem Wert von CdSe verschoben (links).

Die hier simulierte Messreihe wäre synthetisch sehr aufwendig herzustellen, da bei einer Variation des Kern-Durchmessers meistens auch eine Variation des Schalen-Durchmessers stattfindet.

WZ/ZB-Alternationen sind in DotRods typischerweise nicht enthalten. Der Effekt der Verspannung kann jedoch genutzt werden um den Effekt auf die Bandlücken zu berechnen. [77] Hierfür lässt sich der Zusammenhang zwischen der Änderung der Bandlücke $\Delta E = \alpha_V \ln(1 - \Delta V/V_{bulk})$ berechnen, wobei α_V der Volumen-Deformations-Koeffizient für Valenz- und Leitungsband ist. [105] Die in Abbildung 4.3 (b) gezeigte Verspannung hätte beispielsweise den Effekt, dass die Bandlücke des Kerns um 0.16 eV größer würde, was eine Änderung der optischen Eigenschaften zur Folge hätte.

4.3 Synthese von CdTe Nanodrähten mit verschiedener Polytypie

Es sollte untersucht werden, in wie weit die Polytypie der Nanodrähte synthetisch gesteuert werden kann. Die Arbeiten von Wang et al. implizieren, dass die wichtigsten Parameter für die Kontrolle der Kristallstruktur der DOP-Gehalt [60] und die Cd-Vorläuferverbindung [67] sind. Der Einfluss dieser beiden Parameter wird im Folgenden untersucht. Eine ausführliche Untersuchung ausgewählter Diffraktogramme und der Vergleich mit den Diffraktogrammen der atomistischen Nanodraht-Modelle erfolgt in den anschließenden Kapiteln.

4.3.1 Einfluss von Dioctylphosphin

Um den Einfluss der Zugabe von DOP auf die Eigenschaften von CdTe Nanodrähten zu untersuchen, wurde bei ansonsten konstanten Parametern (Cadmiumquelle $\text{Cd}(\text{DOPT})_2$, Synthesetemperatur $250\text{ }^\circ\text{C}$) die Menge an zugegebenem DOP während der Te:TOP-Zugabe variiert. Bei den Angaben handelt es sich jeweils um die zusätzliche Zugabe an DOP, da TOP in geringen Mengen schon mit DOP verunreinigt ist. Typische Mengen werden in der Literatur mit ca. $0.03\text{ mol}\%$ angegeben. [60, 65]

Die TEM-Aufnahmen der Syntheserieihe ohne DOP Zugabe sowie mit DOP Zugaben von 0.1 und $1.0\text{ mol}\%$ sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Standardsynthese (ohne DOP) zeigt Nanodrähte mit kaum sichtbaren Verunreinigungen und einer glatten homogenen Oberfläche. Der Durchmesser der Probe beträgt $(6.7 \pm 1.0)\text{ nm}$.

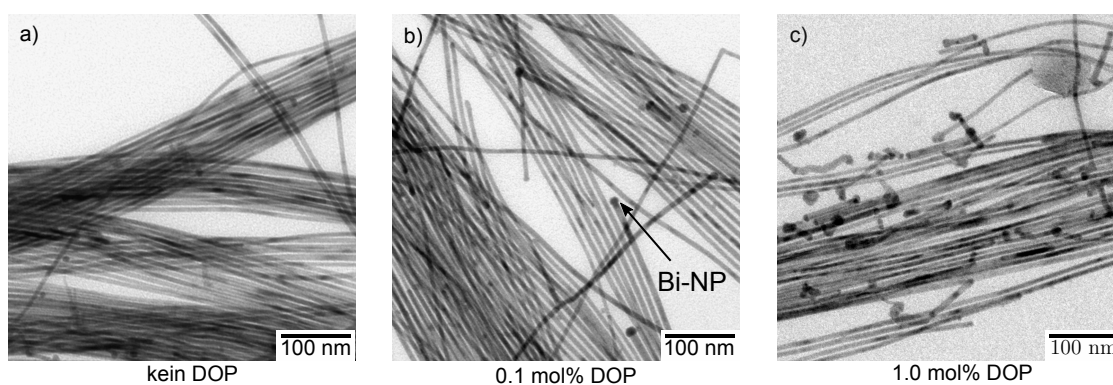


Abbildung 4.6: TEM Aufnahmen von CdTe Nanodrähten, welche ohne DOP Zugabe sowie mit DOP Zugaben von 0.1 und $1.0\text{ mol}\%$ hergestellt wurden. Die Durchmesser betragen a) $(6.7 \pm 1.0)\text{ nm}$, b) $(7.2 \pm 0.9)\text{ nm}$ und c) $(7.0 \pm 1.2)\text{ nm}$

Bei einer Zugabe von $0.1\text{ mol}\%$ haben die resultierenden Drähte einen etwas größeren Durchmesser von $(7.2 \pm 0.9)\text{ nm}$ und zeigen einige Knicke sowie wenige Verunreinigungen. Die Bi-Partikel an den Enden der Drähte sind bei dem gezeigten TEM Bild verstärkt zu sehen. Bei einer Zugabe von $1.0\text{ mol}\%$ DOP zeigt das entsprechende TEM-Bild in Abbildung 4.6 (c) ein großes Maß an Verunreinigungen.

Entsprechend den Ergebnissen von Wang et al. [60] sollte bei keiner Zugabe ein ZB-Anteil von nahezu $0\text{ }\%$ erreicht werden und bei $0.1\text{ mol}\%$ ein Wert von fast $80\text{ }\%$

erreicht werden. Um dies zu untersuchen wurden Röntgenpulverdiffraktogramme mit der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methode gemessen, welche in Abbildung 4.7 gezeigt sind.

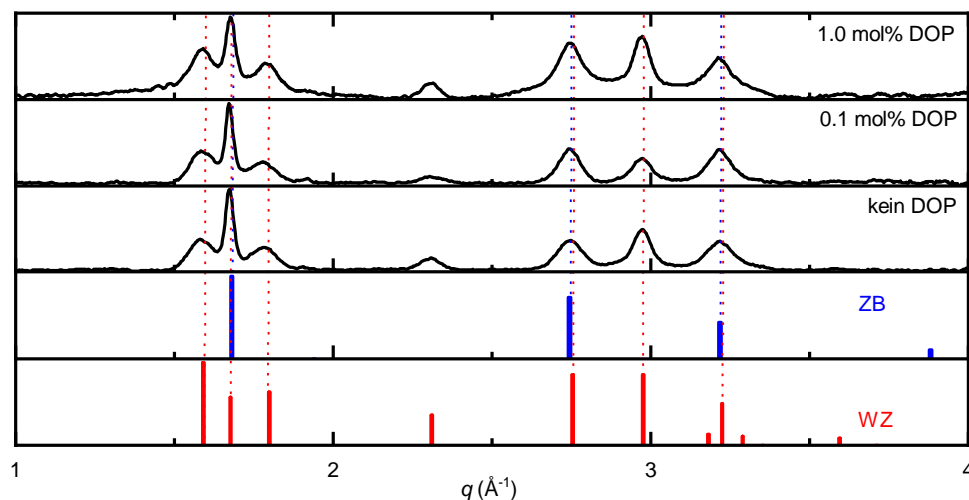


Abbildung 4.7: Röntgenpulverdiffraktogramme von CdTe Nanodrähten, welche ohne DOP Zugabe sowie mit DOP Zugaben von 0.1 und 1.0 mol% hergestellt wurden. Die roten und blauen Balken deuten die WZ [28] und ZB [33] Referenz-Reflexe an.

Ohne DOP Zugabe ist der resultierende ZB-Anteil ca. 10 % (Referenz 0 % [60]), was sich anhand der Breite des WZ102-Reflexes ermitteln lässt. Eine leichte Abweichung wie in diesem Fall ist jedoch aufgrund der bereits angesprochenen intrinsischen Verunreinigung von DOP in TOP vertretbar. Bei Zugabe von 0.1 mol% DOP sollte der ZB-Anteil deutlich ansteigen, jedoch ist nur ein kleiner Anstieg des ZB-Anteils zu erkennen (ca. 20-30 %, Referenz 80 % [60]). Bei 1.0 mol% DOP Zugabe zeigt das p-XRD in Abbildung 4.7 sogar eine Verringerung des ZB-Anteils. Des Weiteren gibt es ein ausgeprägtes Untergrundsignal, welches durch die Verunreinigungen zu erklären ist. Die Variation dieses Parameters scheint also nur in gewissen Grenzen Nanodrähte mit hinreichender Qualität zu erzeugen.

4.3.2 Einfluss der Cd-Vorläuferverbindung

Ein weiterer Parameter mit dem die WZ/ZB-Verteilung in Nanodrähten gesteuert werden kann, ist die Verwendung von unterschiedlichen Cd-Vorläuferverbindungen. [60] Um dies zu untersuchen, wurden die beiden verschiedenen Vorläuferverbindungen $\text{Cd}(\text{DOPT})_2$ und $\text{Cd}(\text{TDPT})_2$ hergestellt. Durch Vermengen der Vorläuferverbindungen lassen sich die entsprechenden gemischten Vorläuferverbindungen herstellen ($\text{Cd}(\text{DOPT})_x\text{Cd}(\text{TDPT})_{2-x}$).

Buhro und Wang gehen bei ihren Untersuchungen davon aus, dass bei den Cd-Verbindungen mit gemischten Liganden das stöchiometrische Verhältnis in der Form $\text{Cd}(\text{DOPT})_x\text{Cd}(\text{TDPT})_{1-0.5x}$ vorliegt. [67] x wurde hierbei im Bereich von 1.52 bis 2.00 variiert. Nach dieser Rechnung wäre nur ein TDPT-Ligand nötig um ein Cd^{2+} -Ion zu stabilisieren. Eine Synthese von $\text{Cd}(\text{DOPT})_0\text{Cd}(\text{TDPT})_1$ sollte demnach theoretisch möglich sein, da es sich hierbei um einen Grenzfall von $\text{Cd}(\text{DOPT})_x\text{Cd}(\text{TDPT})_{1-0.5x}$ handelt.

Um dies nachzuvollziehen wurde versucht $\text{Cd}(\text{TDPT})_1$ entsprechend der Vorschrift von Wang herzustellen. Um die Cadmium-Ionen zu komplexieren war jedoch die doppelte Menge an TDPT notwendig (siehe Kapitel 3.1.5). Um zu überprüfen, ob es sich bei dem entstandenen Produkt um $\text{Cd}(\text{TDPT})_1$ oder $\text{Cd}(\text{TDPT})_2$ handelt wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 dargestellt und mit den zu erwartenden Werten für $\text{Cd}(\text{TDPT})_1$ und $\text{Cd}(\text{TDPT})_2$ verglichen. Es lässt sich erkennen, dass die gemessenen Anteile für Kohlenstoff zwischen den Erwartungswerten und für Wasserstoff über beiden Erwartungswerten liegen. Somit ist die Verbindung $\text{Cd}(\text{TDPT})_2$ naheliegender. Der Überschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff lässt sich durch Rückstände von Essigsäure erklären.

Tabelle 4.1: Elementaranalyse von $\text{Cd}(\text{TDPT})_2$.

Vorläuferverbindung	Summenformel	gew% C	gew% H
$\text{Cd}(\text{TDPT})_1$	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CdO}_3\text{P}$	43.30	7.52
$\text{Cd}(\text{TDPT})_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{CdO}_6\text{P}_2$	59.03	9.07
gemessen	unbekannt	54.43	9.35

Diese Rechnung lässt sich auch mit der von Wang hergestellten Verbindung $\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.2}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.4}$ durchführen. Tabelle 4.2 zeigt den Vergleich zwischen

den zu erwartenden Kohlenstoff und Wasserstoff Anteilen für die Verbindungen $\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.2}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.4}$ und $\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.5}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.5}$. Auch hier lässt sich eine bessere Übereinstimmung beobachten, wenn eine einfache Koordination des Liganden TDPT angenommen wird.

Tabelle 4.2: Elementaranalyse von $\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.2}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.4}$.

Vorläuferverbindung	Summenformel	gew% C	gew% H
$\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.2}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.4}$	$\text{C}_{24.8}\text{H}_{52.4}\text{CdO}_{3.6}\text{P}_{1.6}$	52.23	9.26
$\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.5}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.5}$	$\text{C}_{31}\text{H}_{66}\text{CdO}_{4.5}\text{P}_2$	54.35	9.72
gemessen (aus [67])	unbekannt	54.21	9.56

Der letzte Aspekt, der in Betracht gezogen werden muss ist die Thermodynamik der Reaktion. Bei der Synthese von beiden Vorläuferverbindungen ist das Cadmium-Ion zunächst durch zwei Acetat-Ionen komplexiert. Im Verlauf der Reaktion werden Acetat-Ionen zu Essigsäure protoniert und der Phosphor-Ligand stabilisiert das Cadmium-Ion. Für den Ablauf der Reaktion ist es notwendig, dass Phosphin- und Phosphonsäure eine größere Säurestärke aufweisen als Essigsäure. Essigsäure hat einen pK_a -Wert von 4.76. [106]. Im Falle der Phosphinsäure DOPA ist es realistisch, dass das Proton auf das Acetat-Ion übertragen wird, da Phosphinsäuren typischerweise einen pK_a -Wert von ca. 1.0 aufweisen. [107] Im Falle der Phosphonsäure TDPA hat das erste Proton einen pK_a -Wert von ca. 1.1 bis 2.3. [108] Für eine Reaktion nach Wang müsste aber auch das zweite Proton übertragen werden, welches typischerweise aber einen pK_a -Wert von 5.3 bis 7.2 aufweist. [108] Es ist daher anzunehmen, dass das zweite Proton nur in den seltensten Fällen übertragen wird und die Entstehung von $\text{Cd}(\text{TDPT})_2$ realistischer als die von $\text{Cd}(\text{TDPT})_1$ ist. Eine NMR-Untersuchung der Liganden konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden, da die Produkte in allen gängigen Lösemitteln unlöslich waren.

Die zuvor hergestellten Cd-Vorläuferverbindungen wurden in verschiedenen Mischungsverhältnissen $\text{Cd}(\text{DOPT})_x\text{Cd}(\text{TDPT})_{2-x}$ eingesetzt um CdTe Nanodrähte herzustellen. Der Parameter x wurde in Schritten von 0.5 variiert. Diese Synthesen erfolgten zum einen ohne eine zusätzliche Zugabe von DOP sowie mit einer zusätzlichen Zugabe von 0.1 mol% DOP (bezogen auf TOP).

Die TEM-Aufnahmen der CdTe-Nanodrähte welche mit Cd-Vorläuferverbindungen in verschiedenen Mischungsverhältnissen ohne DOP-Zugabe hergestellt wurden,

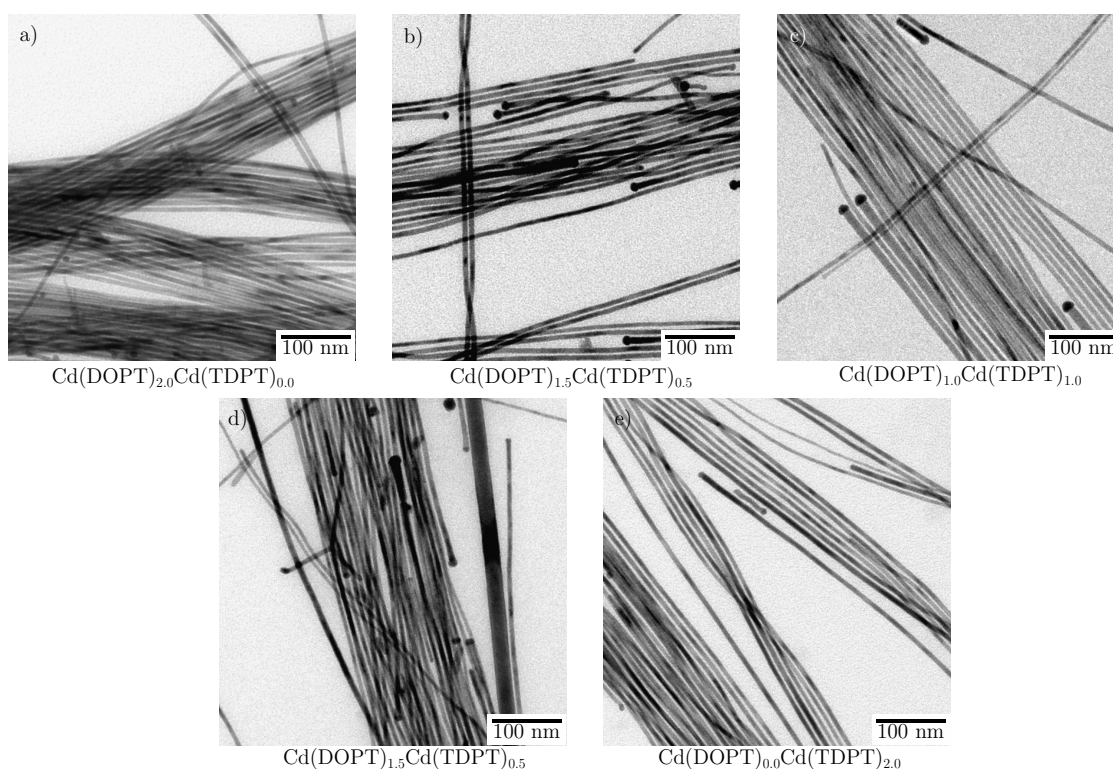


Abbildung 4.8: TEM Aufnahmen von CdTe Nanodrähten, welche mit verschiedenen Vorläuferverbindungen hergestellt wurden. Alle Zusammensetzungen folgen der Form $\text{Cd}(\text{DOPT})_x\text{Cd}(\text{TDPT})_{2-x}$, für x wurden die Werte a) 2.0, b) 1.5, c) 1.0, d) 0.5 und e) 0.0 verwendet. Die Durchmesser betragen a) (6.7 ± 1.0) nm, b) (6.9 ± 0.9) nm, c) (7.1 ± 1.2) nm, d) (6.1 ± 1.0) nm und e) (6.7 ± 0.7) nm

sind in Abbildung 4.8 dargestellt. In allen Fällen sind Nanodrähte mit einer Länge von mehreren Mikrometern entstanden. Die mittleren Durchmesser variieren leicht im Bereich von 6.1 bis 7.1 nm. Die Durchmesservertellung variiert von 0.9 bis 1.2 nm. Es lassen sich jedoch keine Zusammenhänge mit dem Verhältnis der Vorläuferverbindungen ziehen.

Die Diffraktogramme der Drähte mit verschiedenen Cd-Vorläuferverbindungen ohne DOP-Zugabe sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Die bei reinem DOPT (a) entstandenen Drähte entsprechen der Standardsynthese und die Ergebnisse wurden bereits in den Abbildungen 4.6 und 4.7 dargestellt und besprochen. Bei Zugabe von geringen Mengen TDPT wird die Intensität der Reflexe WZ102 und WZ103 deutlich geringer, woraus sich ein höherer ZB-Anteil schließen lässt. Bei höheren

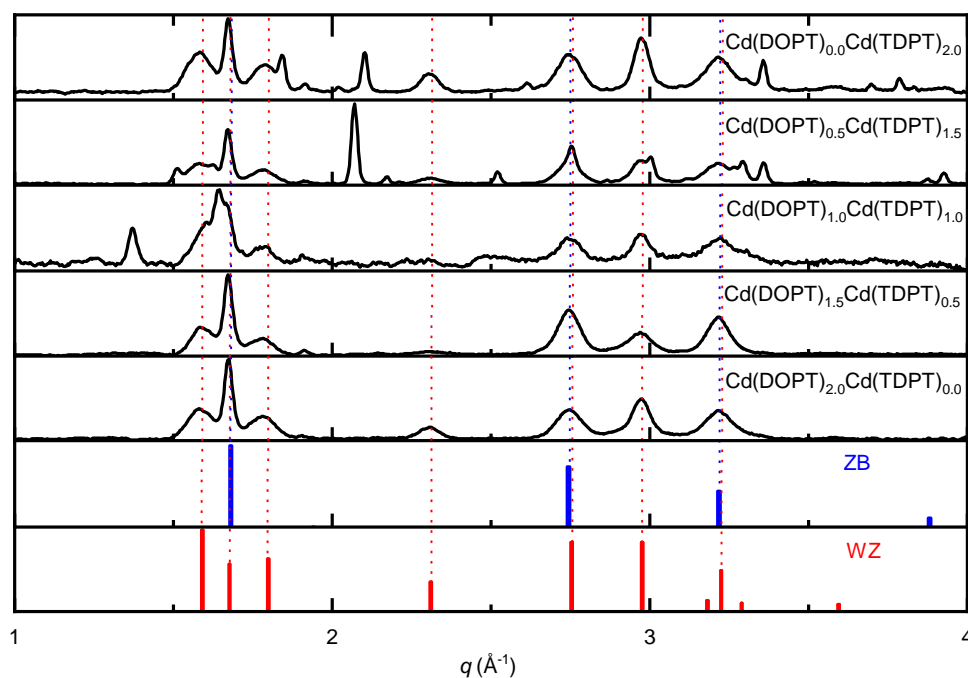


Abbildung 4.9: Röntgenpulverdiffraktogramme von CdTe Nanodrähten, welche mit verschiedenen Vorläuferverbindungen der Zusammensetzungen $\text{Cd}(\text{DOPT})_x\text{Cd}(\text{TDPT})_{2-x}$ und ohne DOP-Zugabe hergestellt wurden. Die roten und blauen Balken deuten die WZ [28] und ZB [33] Referenz-Reflexe an.

Anteilen von TDPT zeigen sich neue Reflexe, bei denen es sich nicht um CdTe handelt. Diese scheinen auch innerhalb der CdTe-Reflexe zu liegen, da diese teilweise asymmetrisch verzerrt auftreten. Die Schärfe der Fremd-Reflexe lässt auf Partikel mit einem Durchmesser von deutlich über 20 nm schließen. Es handelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit um CdO sowie elementares Cd. In den TEM Aufnahmen wurden nur kleine Verunreinigungen beobachtet, die aufgrund ihres geringen Volumens für die Betrachtung des Diffraktogramms zu vernachlässigen sind. Erstaunlich ist das Verhalten des WZ102-Reflexes. Von $\text{Cd}(\text{DOPT})_{2.0}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.0}$ zu $\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.5}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.5}$ nimmt die Intensität zunächst ab, im weiteren Verlauf steigt sie jedoch wieder an und ist bei $\text{Cd}(\text{DOPT})_{0.0}\text{Cd}(\text{TDPT})_{2.0}$ maximal. In der Literatur wurde diese Art der Synthese noch nicht bis zu so geringen Werten untersucht, jedoch ist eine genauere Untersuchung durch die Reflexe von Verunrei-

nigungen nicht möglich. Qualitativ akzeptable Nanodrähte lassen sich nur erhalten, wenn das Verhältnis der Liganden zwischen $\text{Cd}(\text{DOPT})_{2.0}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.0}$ und $\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.5}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.5}$ liegt.

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss der Vorläuferverbindung mit dem Einfluss des DOPs kombiniert. Da die Zugabe von 0.1 mol% DOP hinreichend gute Ergebnisse geliefert hat, wurden Synthesen durchgeführt bei denen bei erhöhtem DOP-Gehalt die Zusammensetzung der Vorläuferverbindung variiert wurde. Die TEM-Aufnahmen der Nanodrähte sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

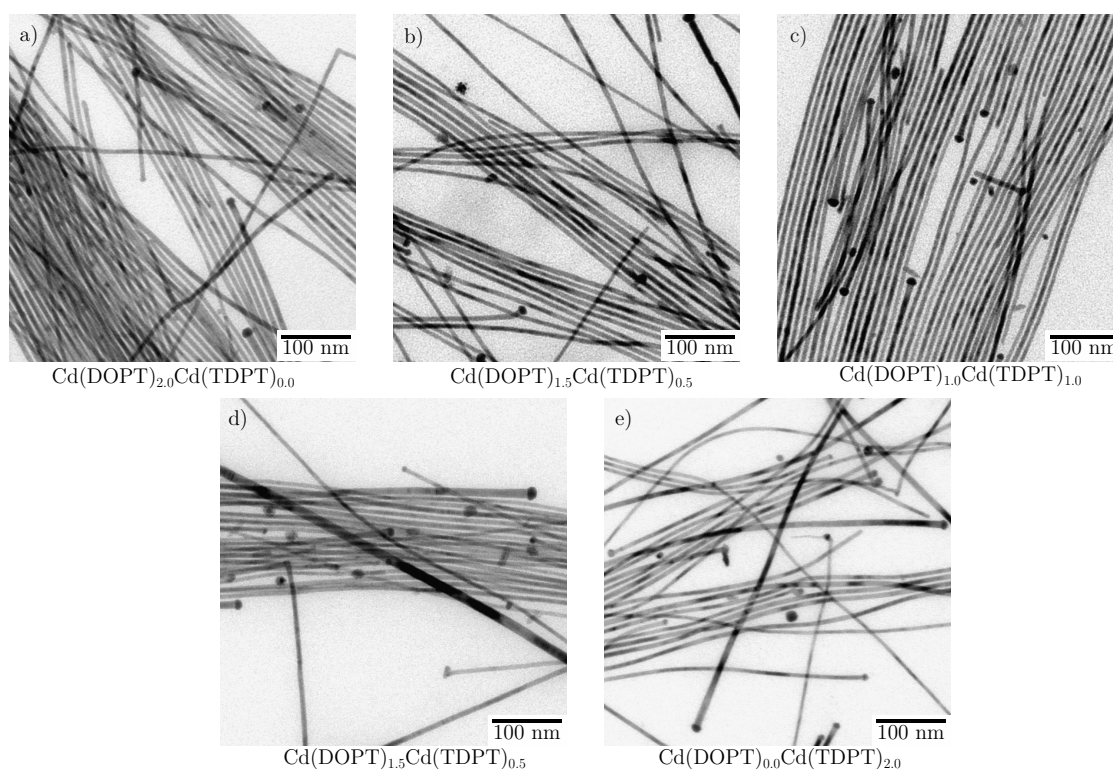


Abbildung 4.10: TEM Aufnahmen von CdTe Nanodrähten, welche mit verschiedenen Vorläuferverbindungen und einer Zugabe von 0.1 mol% DOP hergestellt wurden. Alle Zusammensetzungen folgen der Form $\text{Cd}(\text{DOPT})_x\text{Cd}(\text{TDPT})_{2-x}$, für x wurden die Werte a) 2.0, b) 1.5, c) 1.0, d) 0.5 und e) 0.0 verwendet. Die Durchmesser betragen a) (7.2 ± 0.9) nm, b) (6.7 ± 0.9) nm, c) (6.7 ± 1.1) nm, d) (6.8 ± 1.7) nm und e) (6.9 ± 1.1) nm

Auch in diesem Fall sind Nanodrähte mit einer Länge von mehreren Mikrometern entstanden. Die mittleren Durchmesser variieren leicht im Bereich von

6.7 bis 7.2 nm. Die Durchmesserverteilung variiert von 0.9 bis 1.7 nm. Es lassen sich jedoch keine Zusammenhänge mit den variierten Parametern beobachten. Die Nanodrähte, welche mit $\text{Cd}(\text{DOPT})_{2.0}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.0}$ hergestellt wurden zeigen den geringsten Grad an Verunreinigungen. Ebenso wurden die größten Durchmesser erhalten, welche gleichzeitig die kleinste absolute Standardabweichung aufweisen.

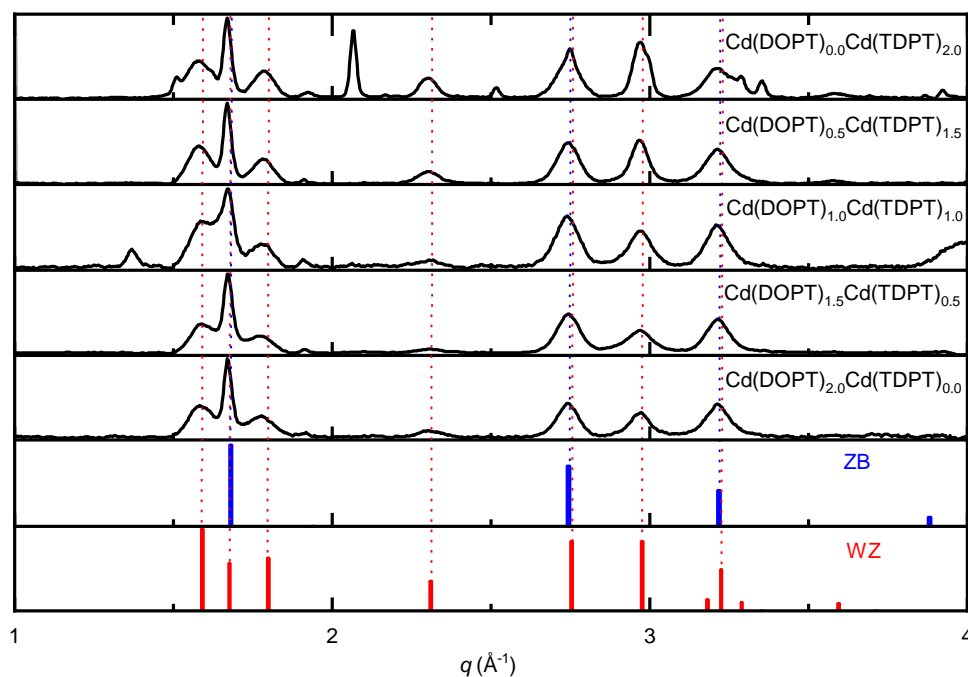


Abbildung 4.11: Röntgenpulverdiffraktogramme von CdTe Nanodrähten, welche mit verschiedenen Vorläuferverbindungen der Zusammensetzungen $\text{Cd}(\text{DOPT})_x\text{Cd}(\text{TDPT})_{2-x}$ und mit DOP-Zugabe hergestellt wurden. Die roten und blauen Balken deuten die WZ [28] und ZB [33] Referenz-Reflexe an.

Die Diffraktogramme der Nanodrähte sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Wenn $\text{Cd}(\text{DOPT})_{2.0}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.0}$ in Kombination mit 0.1 mol% DOP verwendet wird, ergibt sich der bereits beobachtete Anstieg des ZB-Anteils im Vergleich zu der Synthese ohne DOP. Bei Verwendung von $\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.5}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.5}$ ist im Vergleich zu $\text{Cd}(\text{DOPT})_{2.0}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.0}$ eine Zunahme des ZB-Anteils zu beobachten. Dieser Effekt scheint daher unabhängig von der DOP-Zugabe zu sein. Bei weiterer Variation von x bis zu $\text{Cd}(\text{DOPT})_{0.0}\text{Cd}(\text{TDPT})_{2.0}$ ergeben sich erneut starke Ef-

fekte von Verunreinigungen, wobei sich erneut vermuten lässt, dass der ZB-Anteil wieder geringer wird.

4.3.3 Einfluss von Halogenalkanen

Die Untersuchungen von Gerdes et al. haben gezeigt, dass die Anwesenheit von Halogenen während der Synthese von Nanomaterialien einen entschiedenen Einfluss auf die Kristallphase und äußere Struktur haben kann. [109, 110] Gezeigt wurde dies für *nanosheets*, bei denen unter nicht veränderten Synthesebedingungen sechseckige Strukturen aus WZ entstehen. Bei Zugabe von 1-Bromheptan zur Synthese entstehen jedoch dreieckige Strukturen aus ZB. [109]

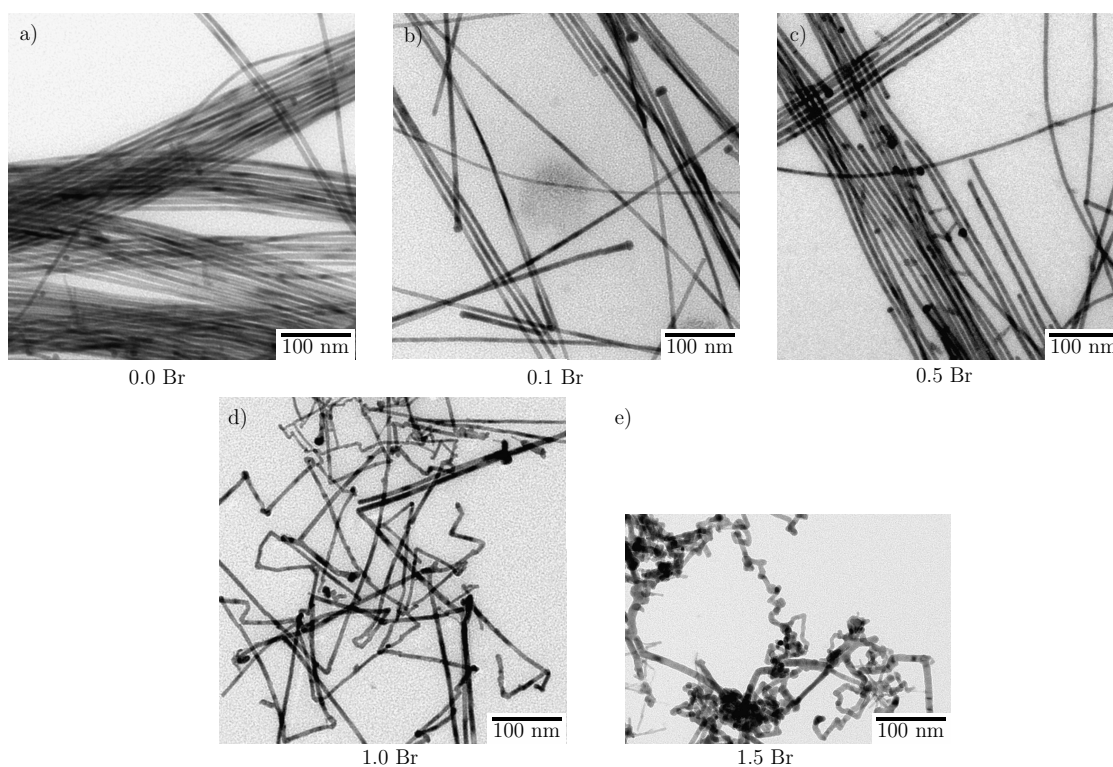


Abbildung 4.12: TEM Aufnahmen von CdTe Nanodrähten, welche mit a) 0.0, b) 0.1, c) 0.5, d) 1.0 und e) 1.5 Moläquivalenten 1-Bromheptan hergestellt wurden. Die Durchmesser betragen a) (6.7 ± 1.0) nm, b) (6.4 ± 0.9) nm, c) (6.7 ± 1.0) nm, d) (6.7 ± 1.2) nm und e) (nicht bestimmbar).

Die Synthese der Nanodrähte mit Zugabe von Halogenen entspricht der Vorschrift aus Kapitel 3.1.5. Es wurden die Halogenalkane 1-Chlorheptan, 1-Bromhep-

tan und 1-Iodheptan verwendet. Da die Ergebnisse der einzelnen Halogenalkane ähnliche Effekte aufweisen, werden nur die Ergebnisse von 1-Bromheptan gezeigt. Die Zugabe des Halogenalkans erfolgte jeweils nachdem der Cadmiumvorläufer zusammen mit dem TOPO getrocknet wurde. Die Mengenzugabe an Halogenalkan wurde jeweils auf die Stoffmenge des Cadmiumvorläufers bezogen. Die molaren Verhältnisse betragen 0.0, 0.1, 0.5, 1.0 und 1.5.

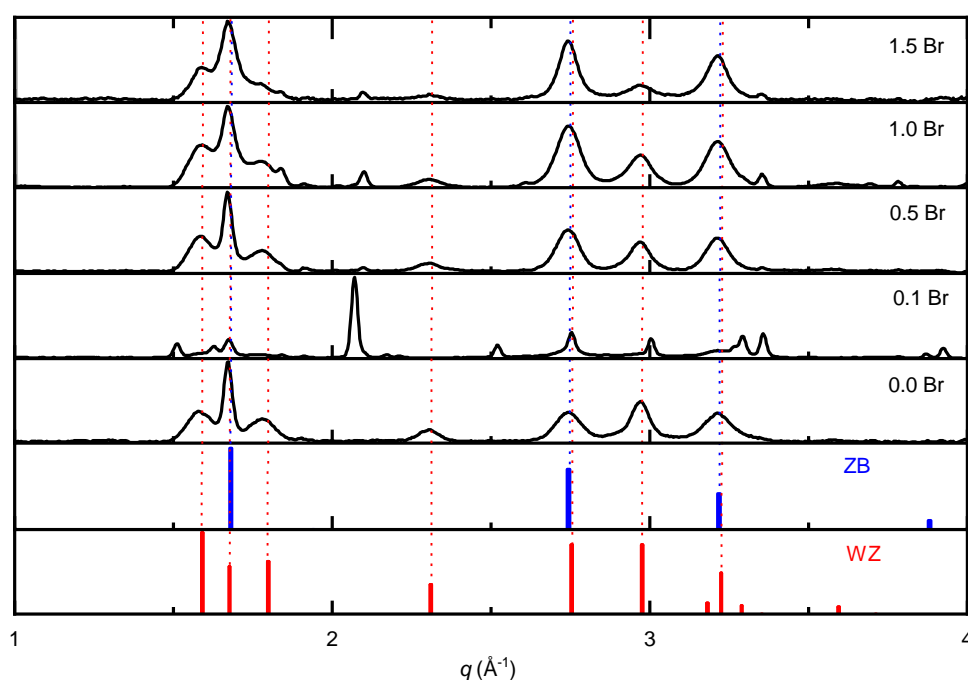


Abbildung 4.13: Röntgenpulverdiffraktogramm von CdTe Nanodrähten, welche mit verschiedenen Zugabemengen von 1-Bromheptan hergestellt wurden. Die roten und blauen Balken deuten die WZ [28] und ZB [33] Referenz-Reflexe an.

In Abbildung 4.12 sind TEM-Aufnahmen von CdTe Nanodrähten gezeigt, bei denen vor der Synthese verschiedene Mengen 1-Bromheptan zugegeben wurden. Bei einer 0.1 und 0.5 molaren Zugabe ist der zu beobachtende Effekt minimal. Der Durchmesser wird nicht beeinflusst, es sind jedoch eine geringe Anzahl Fehlstellen zu beobachten. Bei einer äquimolaren Zugabe von 1-Bromheptan ändert sich die Form der Nanodrähte grundlegend und sie weisen Knicke auf. Bei einer Zugabe von 1.5 Moläquivalenten sind keine geraden Segmente und viele Knicken zu beobachten.

Die Diffraktogramme der Nanodrähte sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Probe mit 0.1 Äquivalenten 1-Bromheptan weist neben den WZ und ZB-Reflexen des Nanodrahtes weitere Reflexe auf, bei denen es sich um CdBr_2 , CdO und Cd handelt. Die Intensitätsverhältnisse der WZ und ZB-Reflexe sind daher nicht quantitativ zu bewerten

Bei einer Zugabe von 0.5 Äquivalenten 1-Bromheptan sind nur wenig Verunreinigungen im Diffraktogramm zu beobachten. Bei der Betrachtung der hinteren drei Reflexe ist anhand der Intensitätsverhältnisse anzunehmen, dass die Probe mehr ZB enthält. Dieser Effekt wird stärker, je mehr 1-Bromheptan zugegeben wurde. Jedoch sind auch bei der Probe mit der größten Zugabe noch WZ-Anteile zu erkennen.

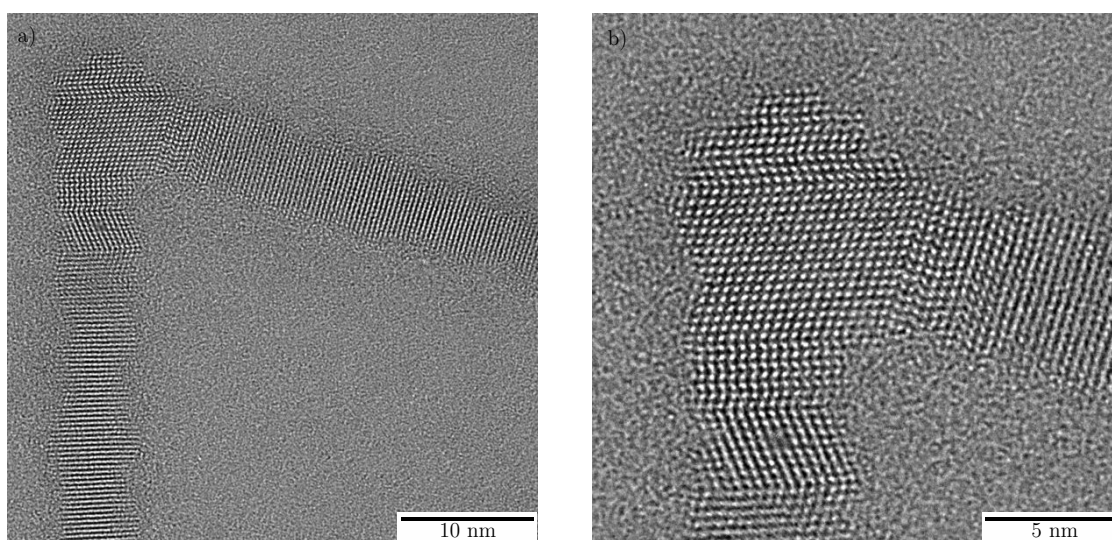


Abbildung 4.14: HRTEM-Aufnahme eines Knicks von einem Nanodraht, der mit äquimolarer Zugabe von 1-Bromheptan hergestellt wurde. (b) zeigt einen zweifach vergrößerten Ausschnitt von (a).

Die interessanteste Probe ist die mit einer äquimolaren Zugabe, da hier gegenüber der Standardsynthese ein Effekt im Diffraktogramm erkennbar ist und die Probe noch aus Drähten besteht, welche Knicke aufweisen. Die Art der Knicke scheint bei genauerer Betrachtung nicht zufällig zu sein, da diese nur in diskreten Winkeln existieren. Eine Auszählung von 65 Winkeln ergab einen durchschnittlichen Wert von $(71 \pm 9)^\circ$. Dies liegt sehr nah an 180° -Tetraederwinkel = 70.5° . Dieser Winkel findet sich auch in einem Würfel zwischen einer Ecke, dem Mittel-

punkt und einer zur Ersten benachbarten Ecken. Nanodrähte mit einem Winkel von 109.5° wurden bereits für CdSe [24] und CdTe [111] beobachtet. Die Entstehung solcher Knicke wurde auf Wachstums- und Nukleationsprozesse zurückgeführt. Es wurde beobachtet, dass der Ursprung der Knicke ein durchgehendes ZB-Segment beinhaltet.

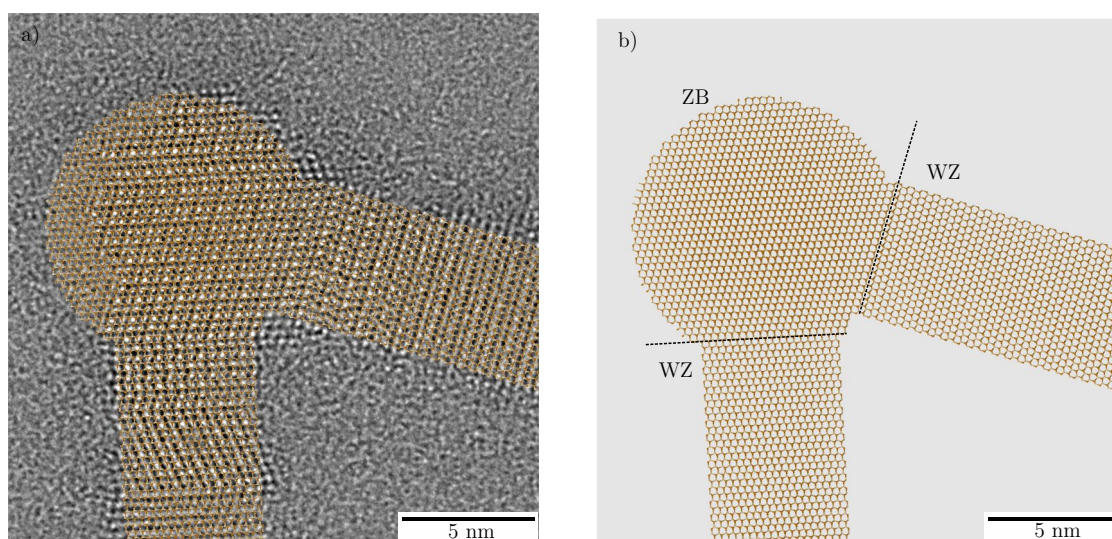


Abbildung 4.15: Atomistische Modell von zwei Nanodraht-Segmenten aus WZ, welche sich an den abgeschnittenen Seiten eines spärlichen ZB-Partikels befinden und somit als Verbindung sorgt.

Um dies zu überprüfen wurden HRTEM-Aufnahmen von den Knicken aufgenommen, welches in Abbildung 4.14 (a) dargestellt ist. In der Vergrößerung in (b) ist zu erkennen, dass das Verbindungsstück im inneren vollständig aus ZB besteht. Es scheint daher der gleiche Fall wie bei den Beobachtungen von Kuno et al. vorzuliegen, dass der Knick im Nanodraht nur gebildet werden kann, wenn das ZB-Segment groß genug ist. [1, 24, 111] Dies erklärt auch den Zusammenhang zwischen der Zunahme des ZB-Anteils und der Zunahme der im TEM beobachtbaren Knicke.

Entgegen den bereits bekannten Knicken weisen die hier gezeigten Knicke ausnahmslos einen spitzen Winkel auf. Um zu untersuchen, ob es sich bei dem beobachteten Nanodraht um einen Einkristall handelt, wurde das Segment atomistisch nachgebildet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Die Atome liegen de-

ckungsgleich übereinander, somit handelt es sich bei dem gezeigten Segment um einen Nanodraht, bei dem es während der Synthese zu einer Änderung der Wachstumsrichtung gekommen ist.

4.3.4 Zusammenfassung der Synthesergebnisse

Durch die Variation der Zugegebenen DOP-Menge sowie der Zusammensetzung der Cd-Vorläuferverbindung konnten die Verhältnisse von WZ und ZB variiert werden. Durch Zugaben von 0.1 mol% DOP wird der ZB-Anteil erhöht. Durch Verwendung von $\text{Cd}(\text{DOPT})_{1.5}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.5}$ statt $\text{Cd}(\text{DOPT})_{2.0}\text{Cd}(\text{TDPT})_{0.0}$ lässt sich der ZB-Anteil ebenfalls erhöhen. Durch Kombinationen der Variationen lässt sich dieser Effekt jedoch nicht verstärken. Eine stärkere Variation der einzelnen Parameter führt zu unerwünschten Verunreinigungen, welche sowohl in den TEM-Aufnahmen als auch den Diffraktogrammen zu beobachten sind. Die Zugabe von 1-Bromheptan zur Reaktionslösung führt zu einer Erhöhung des ZB-Anteils, jedoch besitzen die resultierenden Nanodrähte Knicke.

4.4 Bestimmung der Polytypie aus dem Diffraktogramm

Im Folgenden werden drei Proben im Detail untersucht, bei denen es sich um Nanodraht-Proben mit kleinem (CdTe), mittlerem (CdS) und großen (CdSe) Durchmesser handelt. Es wurden HRTEM-Aufnahmen an verschiedenen Nanodrähten der Proben durchgeführt mit dem Ziel eine Statistik der Stapelfolgen der WZ- und ZB-Ebenen zu ermitteln.

Mit Hilfe der vorgestellten Methode wurden atomistische Modelle erstellt, welche in ihrer Geometrie den Beobachtungen aus dem HRTEM entsprechen. Die aus dem Modell erhaltenen Diffraktogramme lassen sich mit den gemessenen Diffraktogrammen vergleichen. Durch Variation der Modell-Parameter ist es möglich das Maß der Übereinstimmung zwischen den realen Proben und den simulierten Modellen zu verbessern, um so eine möglichst präzise Aussage über die Form und Beschaffenheit der realen Probe zu treffen.

Final wird ein Algorithmus angewendet, welcher diese Arbeiten automatisch durchführt. Ebenso wird ein Modell vorgestellt, mit dem sich Vorhersagen zur Polytypie von Proben durch gemessene Diffraktogramme tätigen lassen, ohne das eine Wiederholung der Simulationen notwendig ist.

4.4.1 Reproduzierbarkeit des atomistischen Modells

Das in Kapitel 3.3.1 beschriebene Modell wurde verwendet, um vier CdTe Nanodrähte zu erstellen, welche alle einen Durchmesser von 10 nm, eine Länge von 100 nm und einen ZB-Anteil von 20 % aufweisen. Da das Modell nicht deterministisch ist, sondern das Stapeln der Ebenen mit einem Computerprogramm zufällig erfolgte, sind die vier Nanodrähte nicht exakt gleich. Die simulierten Diffraktogramme der vier Proben, sowie die Mittelwerte aus den vier simulierten Diffraktogrammen sind in Abbildung 4.16 gezeigt. Die Differenzen zwischen den einzelnen Simulationen und dem Mittelwert sind ebenfalls als graue Linie dargestellt. Für die bessere Darstellung wurden die Differenzen mit dem Faktor 5 skaliert um die feinen Unterschiede besser darstellen zu können.

Es ist zu erkennen, dass Variationen in den Diffraktogrammen, die aus kristallinen Unterschieden der vier simulierten Drähte resultieren, hauptsächlich bei den breiten Reflexen bestehen. Im späteren Verlauf wird ausführlich darauf eingegangen, warum diese Reflexe sensibel auf Veränderungen im Kristall reagieren. Aus den erhaltenen Daten lässt sich folgern, dass die verwendete Methode reproduzierbare Ergebnisse liefert, obwohl sie eine Zufallskomponente beinhaltet. Dies lässt sich durch die hinreichend großen Anzahl der Ebenen (entspricht der Anzahl der Zufallsexperimente) erklären. Da die Durchmesserverteilung null ist, werden für jede Simulation drei mal 267 Ebenen gestapelt. Durch eine Erhöhung der Wiederholungen pro Simulation ließen sich die Variationen in den Diffraktogrammen noch weiter minimieren, gleichzeitig würde aber auch die Rechenzeit ansteigen. Die hier verwendete Anzahl an zufällig gestapelten Ebenen wurde für die notwendige Genauigkeit der weiteren Rechnungen dieser Arbeit als ausreichend bewertet.

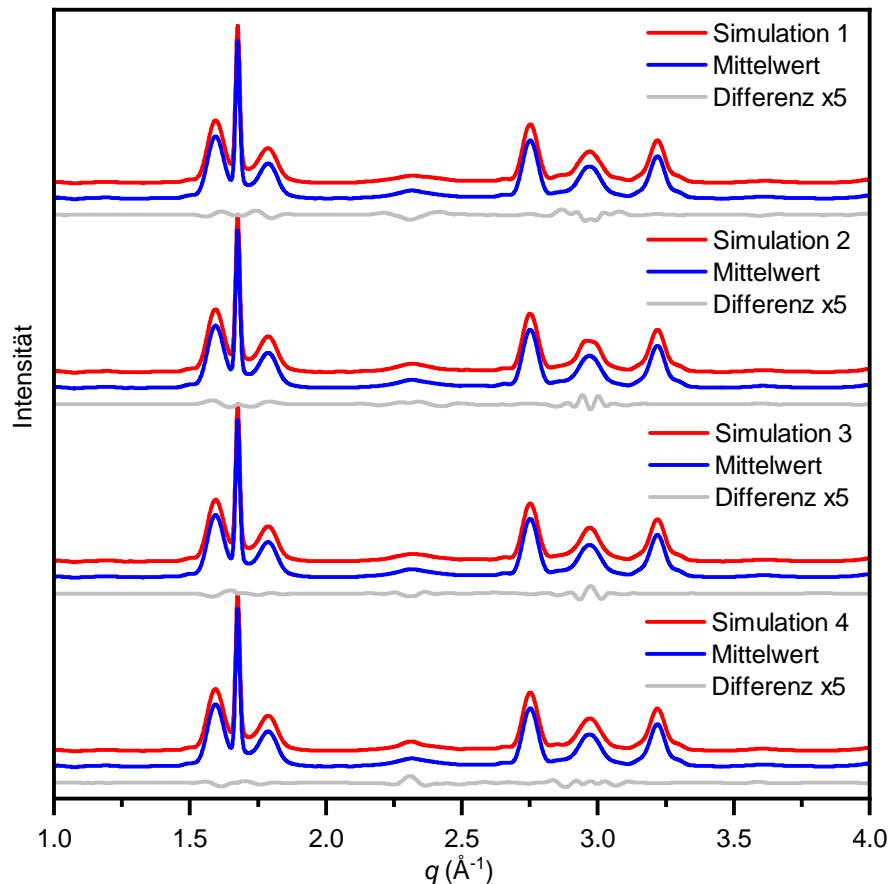


Abbildung 4.16: Darstellung der berechneten Diffraktogramme von vier CdTe Nanodrähten ((10 ± 0) nm Durchmesser, 100 nm Länge und 20% ZB-Anteil), welche mit dem gleichen Skript erstellt wurden. Die grauen Daten zeigen die skalierte Differenz zum Mittelwert der vier einzelnen Diffraktogramme (blau). Alle Diffraktogramme wurden normiert, der y-Versatz ist willkürlich.

In einer zweiten Simulation sollte verglichen werden welche Unterschiede sich durch die Art der Stapelung maximal ergeben können. Die beiden Grenzfälle sind hierbei die statistische Stapelung und die Block-Stapelung, bei der erst alle WZ-Ebenen und dann alle ZB-Ebenen gestapelt werden. Um zu untersuchen, welchen Einfluss dieses auf das Diffraktogramm hat, wurden jeweils Nanodrähte verglichen, welche die gleiche Geometrie und den gleichen ZB-Anteil haben, aber die verschiedenen Stapelfolgen aufweisen. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung

4.17 gezeigt. Die Normierung erfolgte auf den Reflex mit der größten Intensität, da dieser nicht von dem Effekt verändert wird.

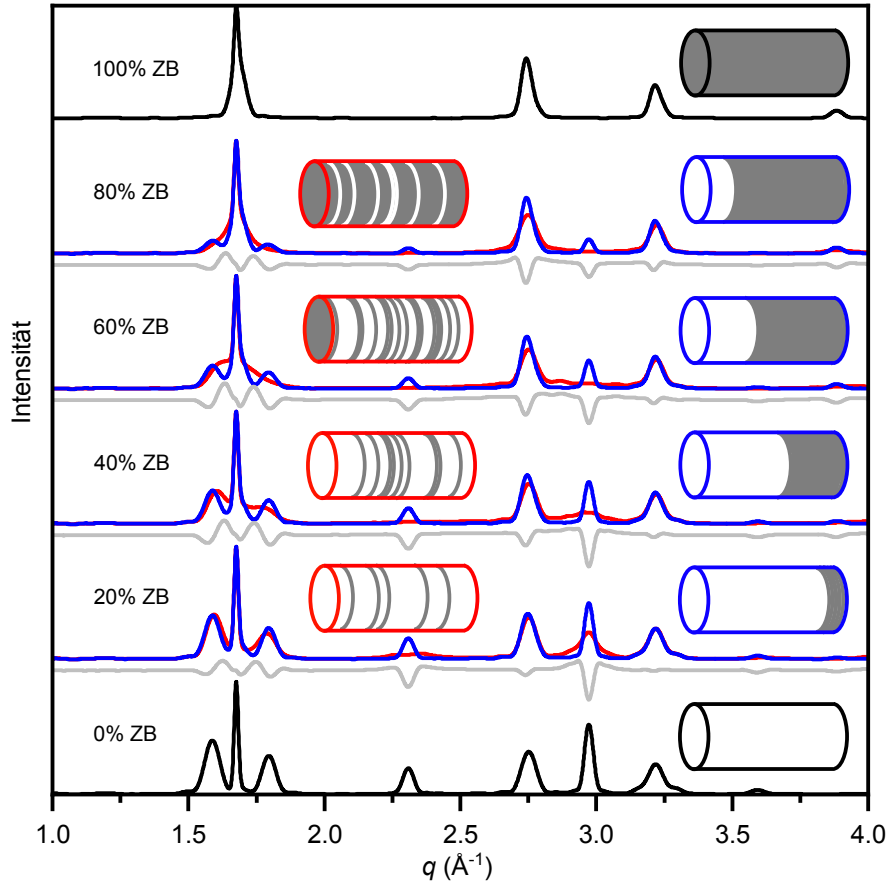


Abbildung 4.17: Darstellung der berechneten Diffraktogramme von CdTe Nanodrähten ((10 ± 0) nm Durchmesser und 100 nm Länge), welche verschiedene ZB-Anteile besitzen. Die schwarzen Diffraktogramme wurden von reinen WZ bzw. reinen ZB Nanodrähten berechnet. Die roten und blauen Daten wurden von Nanodrähten mit verschiedenen ZB-Anteilen dar. Bei den roten Diffraktogrammen erfolgte jeweils eine zufällige Stapelung und bei den blauen Daten wurden zwei separate Blöcke gebildet. Die grauen Daten zeigen die Differenzen.

Es ist auszumachen, dass der Unterschied sehr groß ist. Die Reflexe der Daten aus Block-Stapelung zeigen eine geringere Breite und somit einen größeren Maximalwert als die Daten der zufälligen Stapelung. Es konnte daher gezeigt werden, dass die Art der Stapelung ein entscheidender Faktor für die Beschaffenheit des

Diffraktogramms ist. Diese Abhängigkeit bildet die Grundlage dafür, Informationen über die WZ/ZB-Alternationen aus Diffraktogrammen zu extrahieren.

4.4.2 Einfluss von Verdrillung, Verbiegung und Gitterfehlern

In Kapitel 3.3.1 wurden drei Möglichkeiten vorgestellt den Kristall zu manipulieren, wodurch er nicht mehr einem perfekten Einkristall entspricht. Bei den drei Methoden handelt es sich um Verdrillung, Verbiegung und die Einführung von Gitterfehlern. Um den Effekt auf das Diffraktogramm zu untersuchen, wurden atomistische Nanodraht-Modelle erstellt, welche jeweils einen der Effekte aufweisen und die zugehörigen Diffraktogramme simuliert. Der Effekt der Kristallfehler ist jeweils so groß gewählt, dass ein kleiner Effekt im Diffraktogramm beobachtet werden kann.

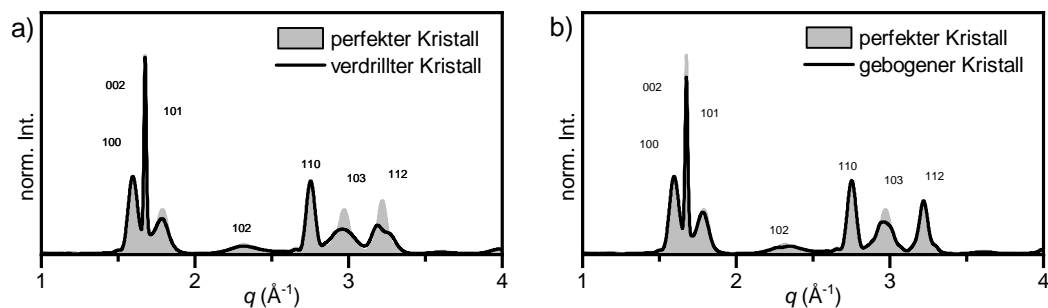


Abbildung 4.18: Darstellung der berechneten Diffraktogramme, welche von einem a) verdrilltem CdTe Nanodraht ($90^\circ/100\text{nm}$) und einem b) gebogenem CdTe Nanodraht (Biegeradius $1\ \mu\text{m}$) erhalten werden. Im Hintergrund ist jeweils das berechnete Diffraktogramm des nicht veränderten CdTe Nanodrahts ($(10 \pm 0)\ \text{nm}$ Durchmesser, $100\ \text{nm}$ Länge und 20% ZB-Anteil) im Vergleich gezeigt.

In Abbildung 4.18 (a) ist ein Diffraktogramm eines Nanodrahtes dargestellt, bei dem die Verdrillung $90^\circ/100\ \text{nm}$ beträgt und mit dem nicht verdrillten Fall (entspricht der Berechnung aus Abbildung 4.16) verglichen. Die Normierung erfolgte jeweils auf die Fläche zwischen Daten und Achse. Von der Verdrillung werden alle Reflexe beeinflusst, welche x -/ y - und z -Komponenten aufweisen, also WZ101, WZ103 oder WZ112. Nicht betroffen ist hingegen der WZ002-Reflex.

Ebenso aufgetragen wurde das Diffraktogramm für eine Verbiegung mit einem Biegeradius von $1\ \mu\text{m}$ und in Abbildung 4.18 (b) mit dem Diffraktogramm des nicht

gebogenen Nanodrahtes verglichen. Die Verbiegung beeinflusst Reflexe, wenn diese eine starke z -Komponente beinhalten, vornehmlich WZ002 und WZ103.

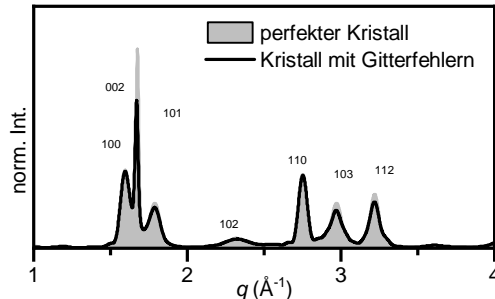


Abbildung 4.19: Berechnetes Diffraktogramm von einem CdTe Nanodraht mit Gitterfehlern (5 % Wahrscheinlichkeit) und eines CdTe Nanodrahtes ohne Gitterfehler ((10 ± 0) nm Durchmesser, 100 nm Länge und 20 % ZB-Anteil) im Hintergrund.

Der Effekt von Gitterfehlern entlang der z -Achse ist für eine Wahrscheinlichkeit von 5 % in Abbildung 4.19 gezeigt. Der größte Effekt lässt sich bei dem WZ002-Reflex beobachten, welcher ein deutlich kleineres Maximum aufweist. Andere Reflexe, beispielsweise WZ103 und WZ112, werden nur minimal beeinflusst.

Zusammenfassend für alle drei Effekte lässt sich feststellen, dass es möglich ist die Reflexverhältnisse durch Verdrillung, Verbiegung und Gitterfehler zu beeinflussen. Jeder einzelne Effekt beeinflusst jedoch mehrere Reflexe, sodass sich durch die Kombination der Effekte eine große Bandbreite an Möglichkeiten ergibt das resultierende Diffraktogramm zu verändern.

4.4.3 Untersuchungen der CdS-Probe

Für eine eingehende Betrachtung der HRTEM-Aufnahmen und einer Auswertung der Diffraktogramm-Daten wurde eine Probe bestehend aus CdS Nanodrähten ausgewählt, welche einen Durchmesser von (10.3 ± 1.1) nm haben. Eine exemplarische TEM Aufnahme (a) sowie die zugehörige Größenverteilung (b) sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Nanodrähte verhältnismäßig kurz sind, jedoch keine erkennbaren Defekte aufweisen und keine Verunreinigungen beinhalten.

Eine HRTEM Aufnahme der CdS Nanodrähte ist in Abbildung 4.20 gezeigt. In der gesamten Probe konnten 187 Ebenen ausgezählt werden und der ZB-Anteil konnte somit auf 11.0% bestimmt werden. Es war nicht möglich mehr als ein Nanodraht-Segment auszuwerten, da die kristallographischen Ebenen an weiteren Positionen nicht erkennbar waren. Dies liegt jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht an der Qualität der Probe, da das Diffraktogramm auf eine hohe Kristallinität der Probe hinweist. Es ist anzunehmen, dass der schlechte Kontrast der TEM-Aufnahmen sich mit der geringen Elektronenzahl des Schwefels begründen lässt.

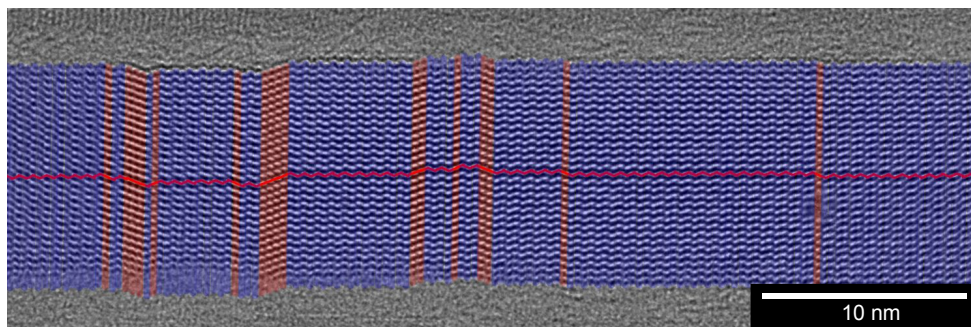


Abbildung 4.20: HRTEM Aufnahme eines CdS Nanodrahtes mit blau eingefärbten WZ- und rot eingefärbten ZB-Segmenten. Die Verschiebevektoren zwischen den Ebenen, welche als Orientierung zur Identifikation genutzt wurden, sind als rote Striche dargestellt.

Anhand der ausgezählten Ebenen konnte eine Statistik zur Häufigkeitsverteilung der Segmentlängen für WZ und ZB erstellt werden. Diese Statistik ist in Abbildung 4.21 als Histogramm dargestellt. Es liegt beispielsweise eine ZB-Segmentlängen von 1 vor, wenn eine ZB-Ebene von zwei WZ-Ebenen benachbart ist. Es zeigte sich, dass die ZB-Segmentlängen 1 oder 2 in dem untersuchten HRTEM-Bild am häufigsten auftritt. Bei den WZ-Ebenen sind auch längere Segmentlängen möglich. Anhand der Informationen, dass insgesamt 187 Ebenen gezählt wurden und 11.0% dieser Ebenen vom Typ ZB sind, lässt sich die theoretische Verteilung der Ebenen berechnen. Für den Fall von nur zwei WZ-Ebenen wäre die Wahrscheinlichkeit $0.11 \cdot 0.89 \cdot 0.89 \cdot 0.11 = 0.96\%$. Es ist notwendig, dass die äußeren beiden Ebenen vom Typ ZB sind, da die Ebenen sonst nicht eindeutig ein Zweier-Segment darstellen. Die so berechneten Erwartungswerte sind ebenfalls in Abbildung 4.21 als Linien dargestellt. Die berechneten Datenpunkte wurden entsprechend so gewich-

tet, dass sie ebenfalls 187 Ebenen entsprechen. Es ist zu beachten, dass die y -Achse logarithmisch skaliert ist. Die beobachtbaren Segmentlängenverteilungen scheinen nicht im Widerspruch zu den theoretischen Berechnungen zu stehen, jedoch ist die Statistik zu klein um genauere Aussagen treffen zu können.

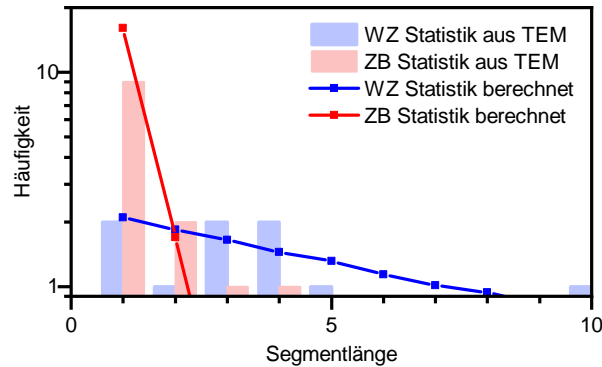


Abbildung 4.21: Häufigkeitsverteilung der Segmentlängen aus den Daten der HRTEM-Auszählung für die CdS-Probe (Balken). Die Linien entsprechen den Erwartungswerten für 187 Ebenen und einer Wahrscheinlichkeit für ZB-Ebenen von 11.0%.

Die Messung des Diffraktogramms der CdS Nanodrähte erfolgte mit der beschriebenen Methode zur Unterdrückung der Orientierung und ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Alle dominanten Reflexe können WZ bzw. ZB zugeordnet werden. Zusätzliche Reflexe durch Verunreinigungen sind nur im rechten Bereich des WZ102-Reflexes zu erkennen. Anhand der Reflexintensitäten lässt es sich abschätzen, dass die Nanodrähte primär aus WZ zu bestehen scheinen. Weiterhin ist der WZ102-Reflexes verhältnismäßig schmal, was ebenso auf einen hohen WZ-Anteil hindeutet. Die Reflexhöhen lassen sich bei Nanostrukturen nicht mit den Reflexhöhen der Referenzen vergleichen, da die Verbreiterung der Reflexe verschieden stark ausgeprägt ist. Dies liegt daran, dass die Reflexbreite davon abhängig ist, welche Dimensionen die Nanostruktur entlang der kristallographischen Ebene hat, die dem Reflex entspricht.

Um Aussagen zu den Reflexintensitäten treffen zu können, wurde das in Kapitel 3.3.1 beschriebene Modell verwendet um 51 verschiedene Nanodrähte zu modellieren, welche in ihrer Geometrie den Beobachtungen aus den TEM-Bildern entsprechen. Der Durchmesser der Nanodrähte beträgt (10.3 ± 1.1) nm, die Länge 100 nm,

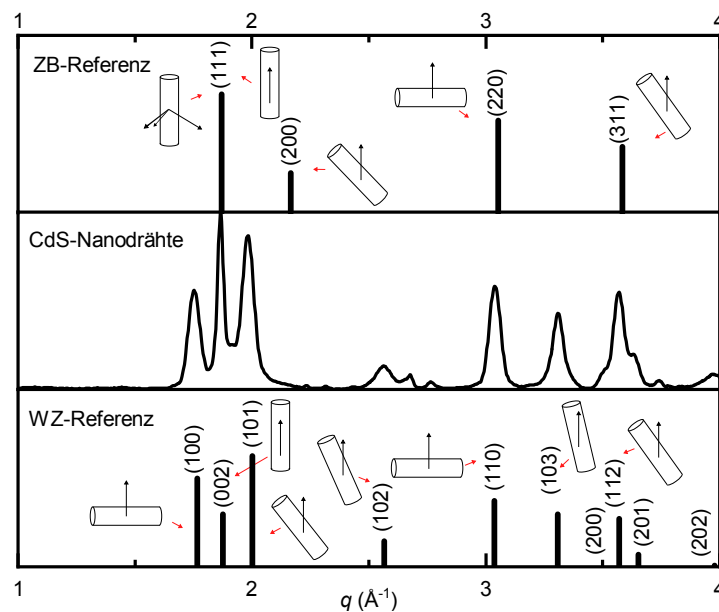


Abbildung 4.22: Diffraktogramm von CdS Nanodrähten mit einem Durchmesser von (10.3 ± 1.1) nm mit ZB-Referenz [112] und WZ-Referenz [113]. Die eingezeichneten Zylinder und Vektoren deuten die Orientierung der zugehörigen Kristallebenen für die jeweiligen Reflexe an.

der ZB-Anteil wurde variiert und es wurde keine weiteren Kristallfehler implementiert. Aus den Modellen wurden die simulierten Diffraktogramme errechnet und mit einer Gauß-Funktion gefaltet, sodass das gemessene und die simulierten Diffraktogramme verglichen werden können.

Eine Auswahl der simulierten Diffraktogramme der Nanodraht-Modelle ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Im Hintergrund der Diffraktogramme ist jeweils das gemessene Diffraktogramm der CdS Nanodrähte aus Abbildung 4.22 zum direkten Vergleich gezeigt. Die Normierung erfolgte auf das Maximum des WZ110-Reflexes. Durch rein qualitativen Vergleich der beiden Diffraktogramme gibt es bei einem ZB-Anteil von 10% eine gute Übereinstimmung. Die Übereinstimmung des scharfen WZ002-Reflexes ist jedoch nur bedingt gegeben, da dieser in den Simulationen eine zu geringe Breite hat.

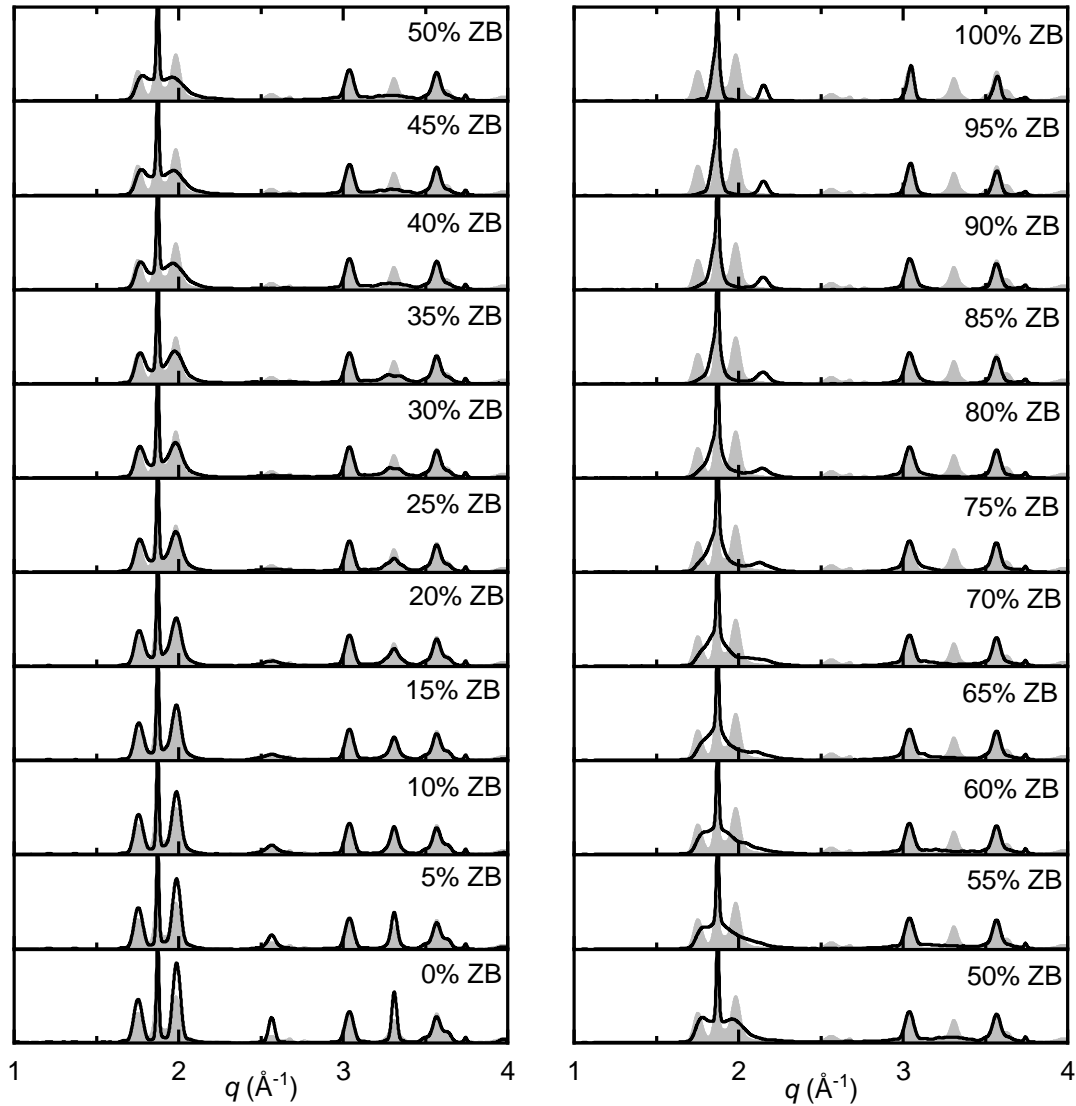


Abbildung 4.23: Simulierte Diffraktogramme von CdS Nanodrähten, welche geometrisch der CdS-Probe entsprechen (Durchmesser (10.3 ± 1.1) nm, Länge 100 nm) und verschiedene ZB-Anteile aufweisen. Das gemessene Diffraktogramm der CdS Nanodrähte ist jeweils im Hintergrund dargestellt. Die Normierung erfolgte auf den WZ110-Reflex.

Quantifizierung der Reflexverhältnisse

Um die Übereinstimmung auch quantitativ zu bewerten wurden sowohl das gemessene als auch die simulierten Diffraktogramme mit einer Summe von zehn Gauß-Funktionen (entsprechend Kapitel 3.3.3) angepasst. Für das gemessene Diffraktogramm und das simulierte Diffraktogramm mit 10 % ZB ist das Ergebnis der Anpassung in Abbildung 4.24 gezeigt. Die Positionen der einzelnen Gauß-Komponenten wurde so vorgegeben, dass sich der Mittelpunkt der Gauß-Funktionen nur dort befinden kann, wo in der Referenz ein Reflex angegeben ist. Im direkten Vergleich zwischen (a) und (b) ist der Unterschied zwischen den beiden WZ002-Reflexen erkennbar. Der Grund hierfür sind vermutlich Gitterfehler innerhalb des Kristalls.

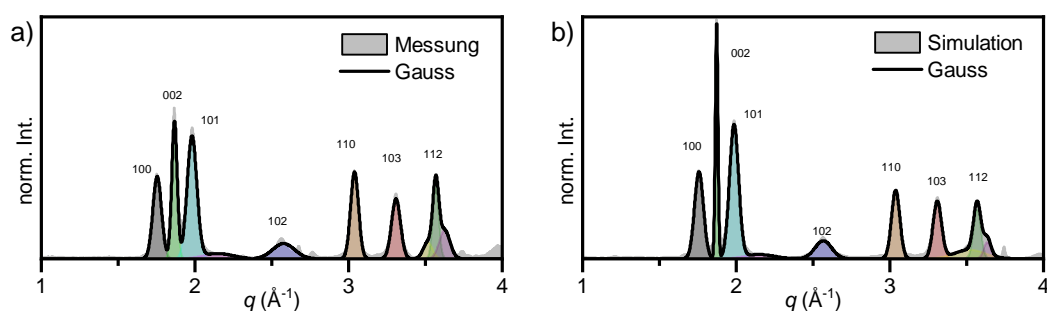


Abbildung 4.24: Diffraktogramme der a) CdS-Probe (Daten wie in Abbildung 4.22) und b) des atomistischen Modells mit 10 % ZB (siehe Abbildung 4.23) mit Anpassungen bestehend aus 10 Gauß-Funktionen (entsprechend Kapitel 3.3.3). Die einzelnen Komponenten der Gauß-Funktionen sind farblich markiert.

Die in Abbildung 4.24 gezeigten Anpassungen wurden für alle 50 weiteren simulierten Diffraktogramme durchgeführt. Jede einzelne Gauß-Funktion besteht aus den Parametern für das Maximum, die Position, die Breite und dem daraus resultierenden Integral. Die für die weitere Interpretation wichtigen Reflexe sind WZ102, WZ110, WZ103 und WZ112.

In Abbildung 4.25 (a) ist der Verlauf der Maxima für diese vier Reflexe für die verschiedenen ZB-Anteile dargestellt. Die Datenpunkte wurden dabei immer auf den Wert des WZ110-Reflexes normiert, wodurch dieser nicht variiert. Es ist erkennbar, dass das Maximum des WZ112-Reflexes nur leichten Schwankungen unterliegt. Dies ist dadurch zu erklären, dass zu den Reflexen WZ110 und WZ112

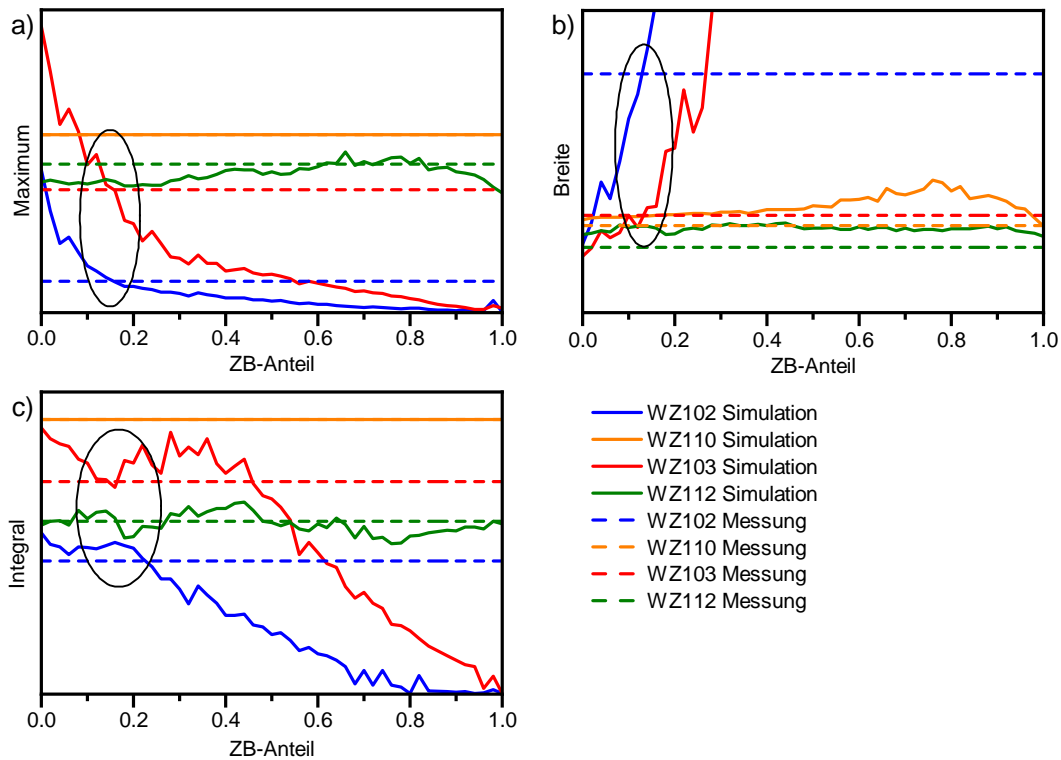


Abbildung 4.25: Verlauf der (a) Maxima, (b) Breiten und (c) Integrale der einzelnen Gauß-Komponenten der Reflexe WZ102, WZ110, WZ103 und WZ112. Die durchgezogene Linien zeigen die Werte, welche von den simulierten Diffraktogrammen der CdS-Nanodrähte mit einem Durchmesser von (10.3 ± 1.1) nm und verschiedenen ZB-Anteilen erhalten wurden. Die gestichelten Linien zeigen die entsprechenden Werte der CdS-Probe. Die Bereiche mit der besten Übereinstimmung sind jeweils markiert.

analoge Reflexe im ZB-Kristall existieren, bei denen es sich um ZB220 und ZB311 handelt. Die Reflexe WZ102 und WZ103 werden bei hohen ZB-Anteilen geringer und nehmen im reinen ZB-Kristall einen Wert von null an. Durch Einzeichnen von horizontalen Linien, welche den entsprechenden Ergebnissen aus der Messung entsprechen, können die Schnittpunkte abgelesen werden. Die y -Werte der Schnittpunkte entsprechen den mit dieser Methode bestimmten ZB-Anteilen der Probe. Im hier gezeigten Beispiel ließe sich so eine ZB-Anteilen von ca. 15% ermitteln. Dieser Wert zeigt eine annehmbare Übereinstimmung mit dem Wert von 11.0%, welcher durch HRTEM erhalten wurde. Es ist jedoch zu bedenken, dass nur ein Nanodraht

ausgezählt wurde und die Messung des Diffraktogramms die Gesamtheit der Probe repräsentiert.

In Abbildung 4.25 (b) ist der Verlauf der Breiten der Gauß-Funktionen der CdS Nanodrähte dargestellt. Da die Breite in Einheiten der x -Achse angegeben wird, wurde hier keine Normierung durchgeführt. Es zeigen sich eindeutige Kurvenverläufe für die aus den Simulationen erhaltenen Daten. Die Reflexe WZ110 und WZ112 zeigen jedoch keine nennenswerte Variation der Breiten. Die Breiten der Reflexe WZ102 und WZ103 steigen sehr stark an. Die Schnittpunkte mit den Werten der Probe liegen bei einem ZB-Anteil zwischen 10 und 15 % und sind somit mit dem Wert aus der Auswertung der Maxima kompatibel.

Das Vorgehen lässt sich für die Integrale der Gauß-Funktionen ebenso durchführen. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 4.25 (c) gezeigt. Es wurde erneut auf den Wert des WZ110-Reflexes normiert. Der Verlauf des WZ112-Reflexes unterliegt nur leichten Schwankungen. Die Reflexe WZ102 und WZ103 zeigen einen Abfall, der jedoch erst bei ZB-Anteilen von 30 bis 40 % beginnt. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Reflexe zunächst ein geringeres Maximum aufweisen, aber gleichzeitig breiter werden. Dadurch resultieren für die Integrale nur leichte Schwankungen. Erst bei größeren ZB-Anteilen verringert sich auch das Integral. Da die zu vergleichende Probe die Datenpunkte in dem Bereich minimaler Änderung schneidet, lässt sich allein aus dieser Darstellung der ZB-Anteil auf 10 bis 30 % schätzen.

Automatisches Anpassen der Daten mittels Differentieller Evolution

In einer Weiterentwicklung des atomistischen Modells sollte ein Weg gefunden werden alle Reflexe bzw. das gesamte Diffraktogramm für die Anpassung zu verwenden. Die größte Differenz zwischen den gemessenen und den simulierten Daten besteht in den verschiedenen Intensitäten der WZ002-Reflexe, welche in den Simulationen ausnahmslos zu schmal sind und somit ein zu großes Maximum aufweisen. Reflexverbreiterung durch den Messaufbau ist auszuschließen, da die Simulationsdaten bereits mit einer entsprechenden Gauß-Funktion gefaltet wurden und die Daten somit vergleichbar sind. Die WZ002-Kristallebenen verlaufen entlang der Länge des Nanodrahtes und der Reflex ist daher so scharf, weil die Länge des

Nanodrahtes mehrere Mikrometer beträgt. In der gemessenen Probe scheint eine Verringerung der Kristallinität entlang der Länge des Nanodrahtes vorzuliegen, da der Reflex deutlich breiter ist als anzunehmen wäre.

Drei Faktoren (Verdrillung, Verbiegung und Gitterfehler) wurden in Kapitel 4.4.2 vorgestellt, welche die Form der Reflexe beeinflussen können. Da alle drei Effekte sich gegenseitig beeinflussen ist es sehr unpraktisch die Parameter nacheinander zu optimieren. Daher wurde ein Programm implementiert, welches unter Zuhilfenahme der Differenziellen Evolution alle zur Optimierung freigegebenen Parameter gleichzeitig anpasst. So wurden automatisch die Parameter optimiert, die zu den CdS Nanodraht-Modellen und den daraus zu errechneten Diffraktogrammen führen. Das Ziel der Optimierung war es das so simulierte Diffraktogramm mit dem gemessenen Diffraktogramm von CdS Nanodrähten in möglichst gute Übereinstimmung zu bringen. Die Quantifizierung der Übereinstimmung erfolgt mit Gleichung 3.4.

Die freien Parameter mit ihren Grenzen sowie die Ergebnisse der Optimierung sind in Tabelle 4.3 gezeigt. Für die Durchmesser und dessen Standardabweichung wurden die Ergebnisse aus den TEM-Analysen verwendet und nicht zur Optimierung frei gegeben.

Tabelle 4.3: Grenzen, Ergebnisse und Referenzwerte der Optimierung mittels Differenzieller Evolution für die CdS-Probe.

Parameter	Grenzen	optimiertes Ergebnis	Referenz
Gitter Konstante a (nm)	0.400 - 0.420	0.414	0.4136 nm [26]
Gitter Konstante c (nm)	0.670 - 0.680	0.671	0.6713 nm [26]
Durchmesser (nm)	10.3	10.3	10.3
Standardabweichung	1.1	1.1	1.1
Länge (nm)	100	100	-
ZB Anteil (%)	0 - 100	4.1	TEM: 11.0
WZ Anteil (%)	100 - 0	95.9	TEM: 88.0
Biegeradius (μm)	0.1 - 1000	71.1	-
Verdrillung ($^\circ/100\text{nm}$)	0 - 10	7.0	-
Fehlstellen (%)	0 - 100	6.2	-

Das somit berechnete Diffraktogramm ist in Abbildung 4.26 mit den gemessenen Daten dargestellt. Die Form der ersten drei Reflexe sowie des WZ102-Reflexes

konnte sehr gut angepasst werden. Die Reflexe zwischen 3 und 4 \AA^{-1} zeigen jedoch bei den Daten der Simulation eine zu geringe Intensität .

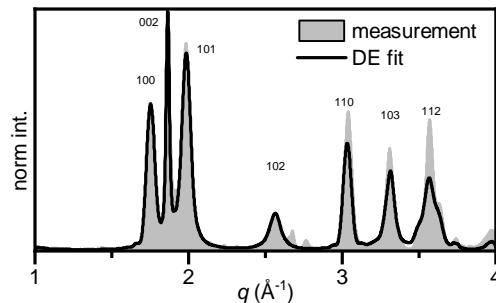


Abbildung 4.26: Darstellung des mittels Differenzieller Evolution optimierten Diffraktogramms des CdS Nanodraht-Modells (Durchmesser und Durchmessererverteilung vorgegeben) und der gemessenen CdS-Probe im Hintergrund.

Die optimierten Werte der Gitterkonstanten haben eine exakte Übereinstimmung mit den Literaturwerten, was auf eine gute Kalibrierung des Messaufbaus zurückzuführen ist. Der ZB-Anteil zeigt bei dieser Methode einen deutlich kleineres Ergebnis von nur 4.1 %. Der Biegeradius ist mit 71 μm sehr groß und hat kaum Einfluss. Die Verdrillung ist mit $7^\circ/100\text{nm}$ relativ gering und hat ebenfalls kaum Effekt auf das Gesamtbild des Diffraktogramms. Der größte Effekt, der zur Absenkung des WZ002-Reflexes geführt hat sind die Fehlstellen zwischen den Ebenen, welche fast bei jeder 15ten Ebene auftreten und so die Kristallinität entlang der Länge verringern.

Zusammenfassung

Anhand der qualitativen Betrachtung der Diffraktogramme wurde ein ZB-Anteil von 10 % abgeschätzt, welche durch Quantifizierung der Reflexverhältnisse bestätigt wurde. Hierbei wurden Werte von 15 % (Maximum), 10-15 % (Breite) und 10-30 % (Integral) erhalten. Die so erhaltenen Werte sind mit den bestimmten 11 % aus der HRTEM-Auszählung kompatibel. Eine leichte Abweichung ergibt sich bei dem mit 4.1 % bestimmten Wert aus der automatischen Anpassung. Welche Methode in Bezug auf den ZB-Anteil die besten Ergebnisse liefert, soll an dieser Stelle noch nicht bewertet werden und zunächst die anderen Proben/Materialsysteme betrachtet werden.

4.4.4 Untersuchungen der CdSe-Probe

Bei der zweiten Probe handelt es sich um CdSe Nanodrähte mit einem Durchmesser von (17.1 ± 3.5) nm. Die entsprechende TEM Aufnahme (a) sowie die zugehörige Größenverteilung (b) ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Im Vergleich zu der CdS-Probe (Durchmesser (10.3 ± 1.1) nm) haben die Nanodrähte einen deutlich größeren Durchmesser.

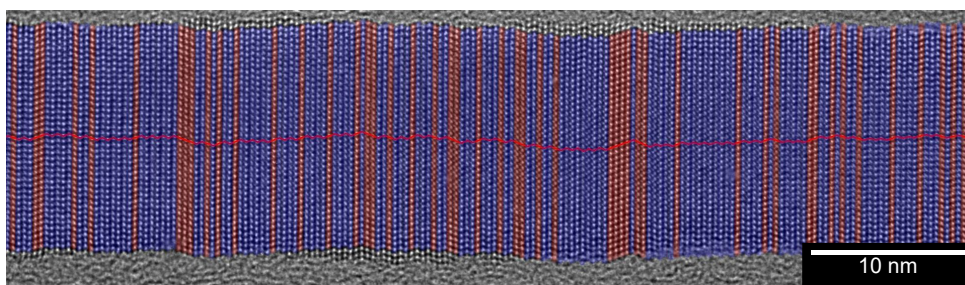


Abbildung 4.27: HRTEM Aufnahme eines CdSe Nanodrahtes mit blau eingefärbten WZ- und rot eingefärbten ZB-Segmenten. Die Verschiebevektoren zwischen den Ebenen, welche als Orientierung zur Identifikation genutzt wurden, sind als rote Striche dargestellt.

Eine HRTEM Aufnahme ist in Abbildung 4.27 gezeigt. Es wurden insgesamt 5 Nanodrähte mit einer Gesamtlänge von 1097 Ebenen ausgezählt. Im Durchschnitt beträgt der ZB-Anteil 23.1 %, wobei dieser Wert von Nanodraht zu Nanodraht leicht variiert.

Die aus der Auszählung erstellte Statistik, welche die Verteilung der Segmentlängen für WZ und ZB zeigt, ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Ebenso dargestellt ist die zu erwartende Verteilung bei 1097 Ebenen und einer Wahrscheinlichkeit von 23.1 % für ZB. Durch die hohe Anzahl an ausgezählten Ebenen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den ausgezählten Segmenthäufigkeiten und der zu erwartenden Verteilungen. Es lässt sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigen, dass es sich bei dem Mechanismus der Alternierung um einen statistischen Prozess handelt. Dies ist wichtig, da das Modell die Stapelung ebenfalls statistisch durchführt.

Die Messung des Diffraktogramms der synthetisierten CdSe Nanodrähte erfolgte mit der beschriebenen Methode der Unterdrückung von Orientierung und ist in

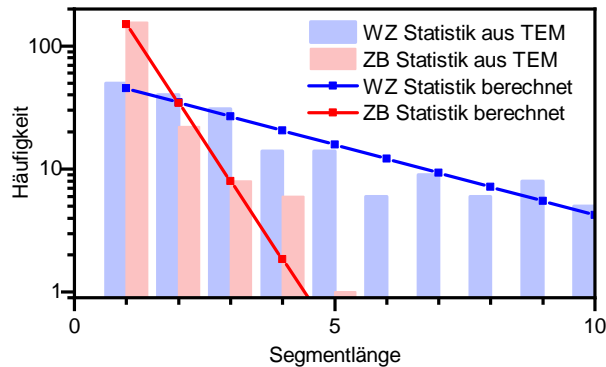


Abbildung 4.28: Häufigkeitsverteilung der Segmentlängen aus den Daten der HRTEM-Auszählung für die CdSe-Probe (Balken). Die Linien entsprechen den Erwartungswerten für 1097 Ebenen und einer Wahrscheinlichkeit für ZB-Ebenen von 23.1 %.

Abbildung 4.30 dargestellt. Alle Reflexe können WZ bzw. ZB zugeordnet werden und sind schmal, was bei dem großen Durchmesser der Nanodrähte zu erwarten ist. Zusätzliche Reflexe durch Verunreinigungen sind nicht zu beobachten. Anhand der Reflexintensitäten lässt sich abschätzen, dass die Nanodrähte aus einer Mischung aus WZ und ZB bestehen. Dies bestätigt sich durch die sehr starke Verbreiterung des WZ102-Reflexes, welcher kaum zu erkennen ist. Der WZ103-Reflex besitzt ebenfalls eine große Breite, welche nicht durch den beobachteten Durchmesser erklärt werden kann. Die WZ103-Gitterebene liegt jedoch schräg im Nanodraht und wird somit ebenfalls durch die Alternationen beeinflusst.

Für die Bewertung der Reflexintensitäten wurde das in Kapitel 3.3.1 vorgestellte Modell verwendet um 51 verschiedene Nanodrähte zu modellieren, welche in ihrer Geometrie den Beobachtungen aus den TEM-Bildern entsprechen. Der Durchmesser der Nanodrähte beträgt (17.1 ± 3.5) nm, die Länge 100 nm, die ZB-Anteile wurde variiert und es wurde keine weiteren Kristallfehler implementiert.

Eine Auswahl der simulierten Diffraktogramme der Nanodrähte sind in Abbildung 4.29 dargestellt. Im Hintergrund der Daten ist das gemessene Diffraktogramm aus Abbildung 4.30 zum direkten Vergleich gezeigt. Die Normierung erfolgte auf den WZ110-Reflex. Durch rein qualitativen Vergleich der beiden Diffraktogramme gibt es bei einer ZB Rate von 30 % eine gute Übereinstimmung. Neben der starken Verbreiterung der WZ102-Reflexes lässt sich in den Simulationen ebenfalls die Ver-

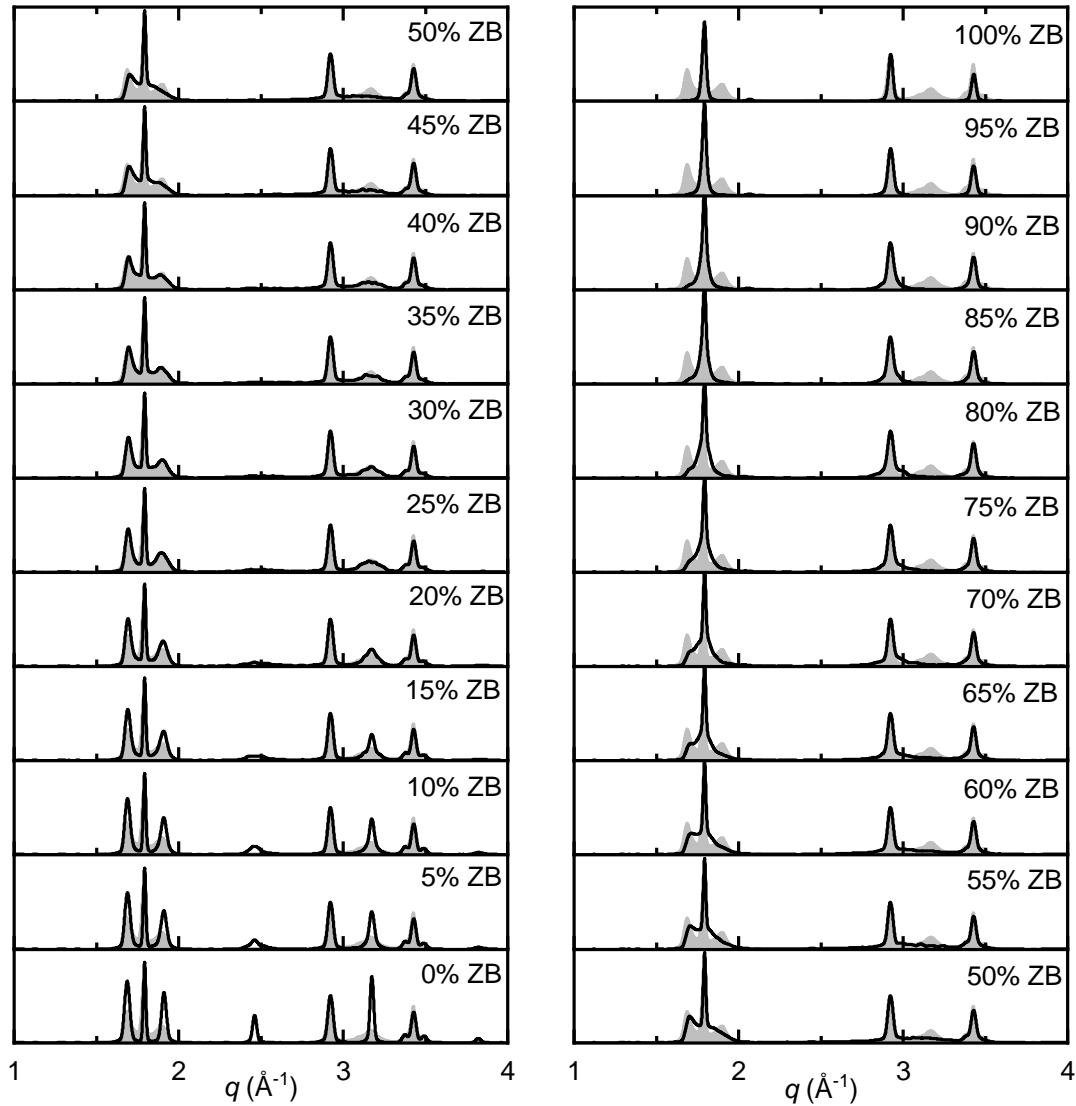


Abbildung 4.29: Simulierte Diffraktogramme von CdSe Nanodrähten, welche geometrisch der CdSe-Probe entsprechen (Durchmesser (17.1 ± 3.5) nm, Länge 100 nm) und verschiedene ZB-Anteile aufweisen. Das gemessene Diffraktogramm der CdSe Nanodrähte ist jeweils im Hintergrund dargestellt. Die Normierung erfolgte auf den WZ110-Reflex.

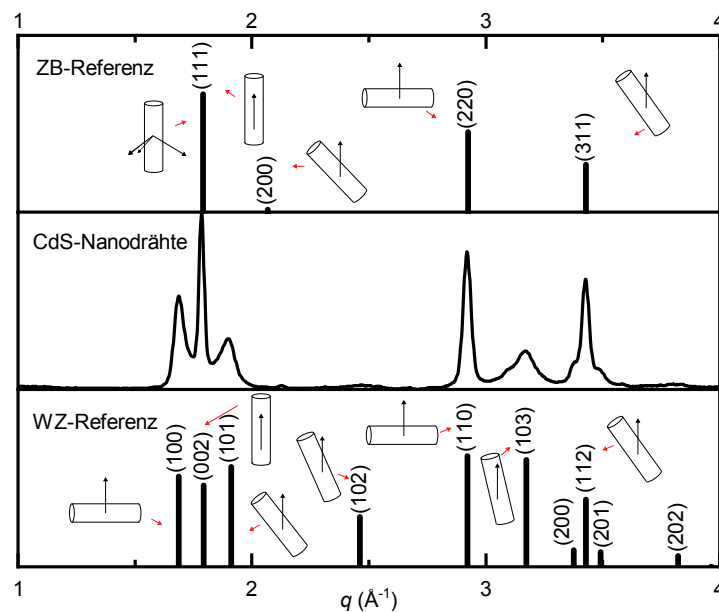


Abbildung 4.30: Diffraktogramm von CdSe Nanodrähten mit einem Durchmesser von (17.1 ± 3.5) nm mit ZB-Referenz [32] und WZ-Referenz [27]. Die eingezeichneten Zylinder und Vektoren deuten die Orientierung der zugehörigen Kristallebenen für die jeweiligen Reflexe an.

breiterung des WZ103-Reflexes beobachten, welche jedoch erst bei etwas höheren ZB-Anteilen beginnt.

Quantifizierung der Reflexverhältnisse

Um die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den aus den Simulationen erhaltenen Diffraktogrammen quantitativ zu bewerten, wurden sowohl das gemessene als auch die simulierten Diffraktogramme mit einer Summe von zehn Gauß-Funktionen (siehe Kapitel 3.3.3) angepasst. Für das gemessene Diffraktogramm und das simulierte Diffraktogramm mit 30 % ZB ist die Anpassung in Abbildung 4.31 gezeigt. Es lässt sich eine hinreichend gute Übereinstimmung beobachten. Einige Reflexe, wie WZ100 und WZ103 zeigen ein schärferes Maximum als es mit einer Gauß-Funktion angepasst werden kann. Die Implementierung von weiteren Funktionen, die diese abbilden können, führt jedoch auch zu mehr Unbekannten, welche die Anpassung erschweren. Da die Effekte sowohl bei den Messdaten als auch bei den Simulationsdaten auftreten, ist der Einfluss zu vernachlässigen.

Die in Abbildung 4.31 gezeigten Anpassungen wurden für alle 50 weiteren simulierten Diffraktogramme durchgeführt. Jede einzelne Gauß-Funktion besteht aus den Parametern für das Maximum, die Position, die Breite und dem daraus resultierenden Integral. Die für die weitere Interpretation wichtigen Reflexe sind WZ102, WZ110, WZ103 und WZ112.

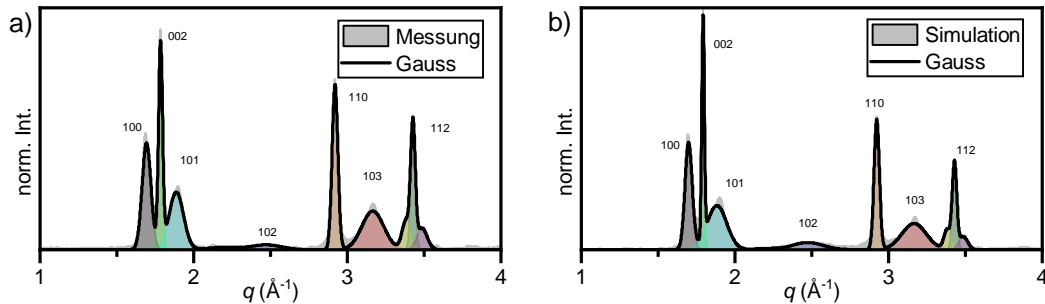


Abbildung 4.31: Diffraktogramme der a) CdSe-Probe (Daten wie in Abbildung 4.30) und b) des atomistischen Modells mit 30% ZB (siehe Abbildung 4.29) mit Anpassung bestehend aus 10 Gauß-Funktionen. Die einzelnen Komponenten der Gauß-Funktionen sind farblich markiert.

In Abbildung 4.32 (a) ist der Verlauf der Maxima der vier Reflexe WZ102, WZ110, WZ103 und WZ112 dargestellt. Die Datenpunkte wurden dabei jeweils auf den Wert des WZ110-Reflexes normiert. Das Maximum des WZ112 Reflexes hat einen konstanten Verlauf, die Reflexe WZ102 und WZ103 flachen zu höheren ZB-Anteilen ab. Durch Ablesen der Schnittpunkte zwischen den simulierten und den gemessenen Daten lässt sich ein ZB-Anteil von ca. 25 % ermitteln. Der WZ102-Reflex hat an der angegebenen Position jedoch kaum noch Intensität, was die Aussagekraft dieses Datenpunktes abschwächt.

In Abbildung 4.32 (b) ist der Verlauf der Breiten der nicht normierten Gauß-Funktionen dargestellt. Die Reflexe WZ110 und WZ112 zeigen nahezu keine Variation und entsprechen den Breiten aus der Messung. Die Breiten der Reflexe WZ102 und WZ103 steigen sehr stark an. Die Schnittpunkte mit den Werten der Probe liegen für den WZ103-Reflex bei einem ZB-Anteil von 30 %. Der WZ102-Reflex kann für die Auswertung nicht verwendet werden, da der Reflex sehr breit ist und eine sehr geringe Intensität aufweist.

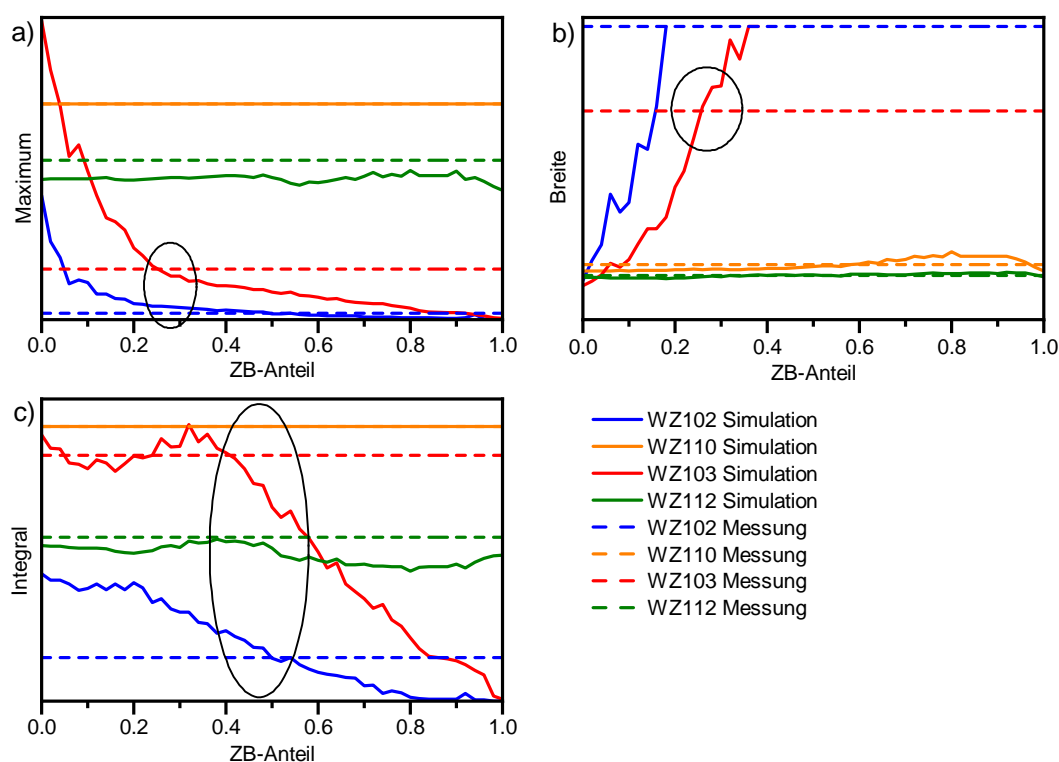


Abbildung 4.32: Verlauf der (a) Maxima, (b) Breiten und (c) Integrale der einzelnen Gauß-Komponenten der Reflexe WZ102, WZ110, WZ103 und WZ112. Die durchgezogene Linien zeigen die Werte, welche von den simulierten Diffraktogrammen der CdSe Nanodrähte mit einem Durchmesser von (17.1 ± 3.5) nm und verschiedenen ZB-Anteilen erhalten wurden. Die gestichelten Linien zeigen die entsprechenden Werte der CdSe-Probe. Die Bereiche mit der besten Übereinstimmung sind jeweils markiert.

Der Verlauf der auf den WZ110-Reflex normierten Integrale ist in Abbildung 4.32 (c) gezeigt. Der Verlauf des WZ112-Reflexes ist relativ konstant. Die Reflexe WZ102 und WZ103 zeigen einen Abfall, der jedoch erst bei ZB-Anteilen von 30 bis 40 % beginnt. Aus dieser Darstellung lässt sich eine ZB-Anteil von 40 bis 50 % ermitteln.

Automatisches Anpassen der Daten mittels Differentieller Evolution

Für die CdSe-Probe wurde das gemessene Diffraktogramm mit zwei Durchgängen des Anpassungsprogramms durchgeführt. Der erste Durchgang ist analog zu dem

der CdS Probe. Im zweiten Durchgang wurde der Durchmesser und die Durchmesser-
verteilung als freier Parameter eingeführt.

Die Ergebnisse der Anpassung bei festgelegtem Durchmesser und festgelegter
Durchmesser-
verteilung sowie das beste Diffraktogramm sind in Tabelle 4.4 und
Abbildung 4.33 (a) dargestellt.

Tabelle 4.4: Grenzen, Ergebnisse und Referenzwerte der Optimierung mittels
Differenzieller Evolution für die CdSe-Probe bei festgelegtem Durchmesser und
festgelegter Durchmesser-
verteilung.

Parameter	Grenzen	optimiertes Ergebnis	Referenz
Gitter Konstante a (nm)	0.425 - 0.435	0.430	0.4299 nm [27]
Gitter Konstante c (nm)	0.695 - 0.705	0.701	0.7010 nm [27]
Durchmesser (nm)	17.1	17.1	17.1
Standardabweichung	3.5	3.5	3.5
Länge (nm)	100	100	-
ZB-Anteil (%)	0 - 100	30.2	TEM: 23.1
WZ-Anteil (%)	100 - 0	69.8	TEM: 76.9
Biegeradius (μm)	0.1 - 1000	95	-
Verdrillung ($^\circ/100\text{nm}$)	0 - 10	1.5	-
Fehlstellen (%)	0 - 100	5.0	-

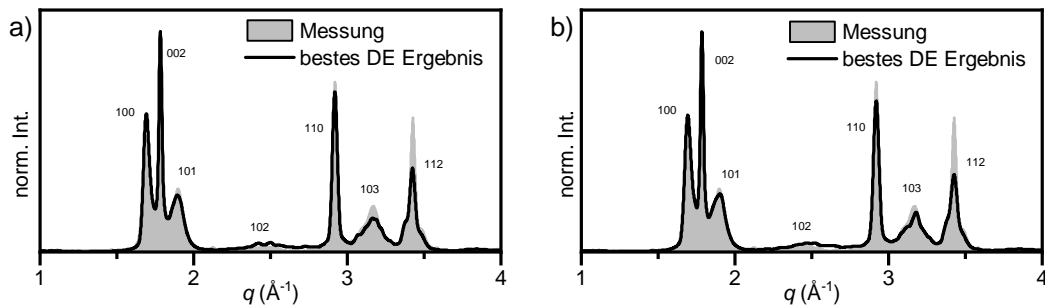


Abbildung 4.33: Darstellung des mittels Differenzieller Evolution optimierten
Diffraktogramme der CdSe-Nanodraht-Modelle und der gemessenen CdSe-Probe
im Hintergrund. Für die Optimierung war bei (a) Durchmesser und Durchmesser-
verteilung vorgegeben und bei (b) Durchmesser und Durchmesser-
verteilung für die Optimierung freigegeben.

Die Ergebnisse der Gitterkonstanten stimmen sehr gut mit den Literaturwerten
überein. Der ZB-Anteil ist größer als von den HRTEM-Aufnahmen vorhergesagt.

Der Biegeradius ist zu einem sehr großen Wert und die Verdrillung zu einem sehr kleinen Wert konvergiert, was bedeutet das diese Effekte kaum Einfluss haben. Der Effekt von Fehlstellen ist erneut ausgeprägt, da so die Höhe des WZ002 Reflexes hierdurch verringert wurde. In Abbildung 4.31 ist zu erkennen, dass der WZ002-Reflex in den Simulationen im Vergleich zu der Messung einen zu hohen Wert aufwies.

Das simulierte Diffraktogramm zeigt im vorderen Bereich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Die hinteren beiden Reflexe (WZ103 und WZ112) haben ein zu geringes Maximum. Auch durch manuelles Variieren einzelner Parameter war es nicht möglich diese Intensität weiter zu erhöhen.

In Tabelle 4.5 sowie Abbildung 4.33 (b) sind die Ergebnisse der Optimierung bei nicht festgelegtem Durchmesser gezeigt.

Tabelle 4.5: Grenzen, Ergebnisse und Referenzwerte der Optimierung mittels Differenzieller Evolution für die CdSe-Probe bei nicht festgelegtem Durchmesser.

Parameter	Grenzen	optimiertes Ergebnis	Referenz
Gitter Konstante a (nm)	0.425 - 0.435	0.430	0.4299 nm [27]
Gitter Konstante c (nm)	0.695 - 0.705	0.701	0.7010 nm [27]
Durchmesser (nm)	0 - 20	14.8	17.1
Standardabweichung	0 - 5	3.8	3.5
Länge (nm)	100	50	-
ZB-Anteil (%)	0 - 100	27.6	TEM: 23.1
WZ-Anteil (%)	100 - 0	72.4	TEM: 76.9
Biegeradius (μm)	0.1 - 1000	300	-
Verdrillung ($^\circ/100\text{nm}$)	0 - 10	1.9	-
Fehlstellen (%)	0 - 100	5.6	-

Die Ergebnisse der beiden Optimierungen zeigen eine starke Ähnlichkeit zueinander, was daran liegt, dass der optimierte Durchmesser mit (14.8 ± 3.8) nm nur 2.3 nm unter dem mit TEM gemessenen Durchmesser von (17.1 ± 3.5) nm liegt. Es ist grundsätzlich zu erwarten, dass ein mit Röntgenbeugung bestimmter Durchmesser kleiner ist, als ein Durchmesser, welcher mit TEM bestimmt wurde.

Zusammenfassung

Anhand der qualitativen Betrachtung der Diffraktogramme wurde ein ZB-Anteil von 30 % abgeschätzt, welche durch Quantifizierung der Reflexverhältnisse bestätigt wurde. Hierbei wurden Werte von 25 % (Maximum) und 30 % (Breite) erhalten. Die so erhaltenen Werte sind mit den bestimmten 23 % aus der HRTEM-Auszählung kompatibel. Anhand der Quantifizierung der Integrale wurde ein Wert von 40-50 % erhalten, welcher nicht realistisch erscheint. Die Werte der automatisierten Anpassung lieferten je nach Methode Werte von 28 % bzw. 30 % und liegen somit zwischen den Werten aus HRTEM und Quantifizierung der Reflexverhältnisse. Welche Methode in Bezug auf den ZB-Anteil die besten Ergebnisse liefert, wird nach der Analyse der letzten Probe durchgeführt.

4.4.5 Untersuchungen der CdTe-Probe

Bei der dritten Probe handelt es sich um CdTe Nanodrähte mit einem Durchmesser von (7.9 ± 2.2) nm. Die entsprechende TEM Aufnahme sowie die zugehörige Größenverteilung sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Im Vergleich zu den anderen beiden Proben hat die CdTe-Probe den kleinsten Durchmesser.

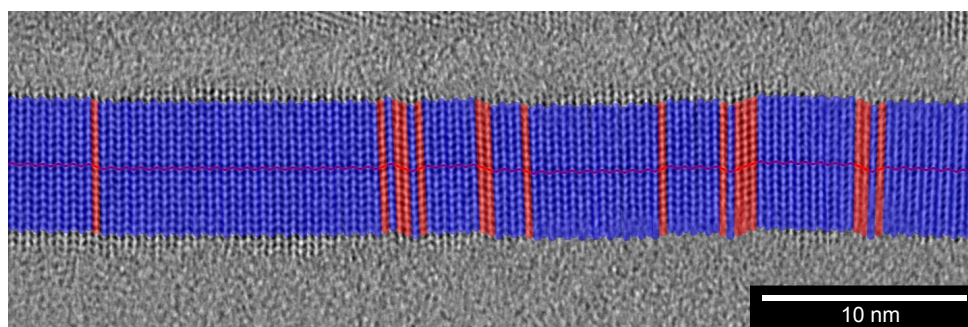


Abbildung 4.34: HRTEM Aufnahme eines CdTe Nanodrahtes mit blau eingefärbten WZ- und rot eingefärbten ZB-Segmenten. Die Verschiebevektoren zwischen den Ebenen, welche als Orientierung zur Identifikation genutzt wurden, sind als rote Striche dargestellt.

Eine HRTEM Aufnahme mit eingefärbten WZ- und ZB-Segmenten ist in Abbildung 4.34 gezeigt. Es wurden 14 Nanodrähte mit einer Gesamtlänge von 2002

Ebenen ausgezählt. Insgesamt betrug der ZB-Anteil 16.2%, wobei dieser Wert von Nanodraht zu Nanodraht leicht variiert.

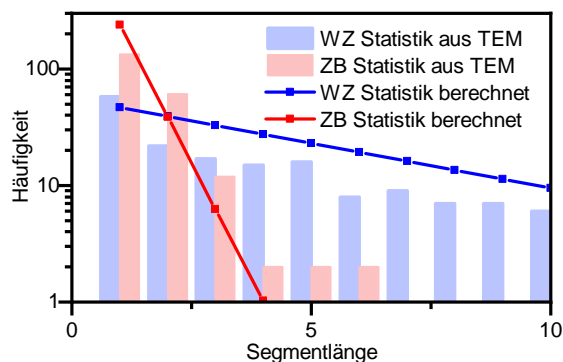


Abbildung 4.35: Häufigkeitsverteilung der Segmentlängen aus den Daten der HRTEM-Auszählung für die CdTe-Probe (Balken). Die Linien entsprechen den Erwartungswerten für 2002 Ebenen und einer Wahrscheinlichkeit für ZB-Ebenen von 16.2%.

Die aus der Auszählung erstellte Statistik zur Häufigkeitsverteilung der Ebenen ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Durch die hohe Anzahl an ausgezählten Ebenen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den ausgezählten Segmenthäufigkeiten und den bei einer Stapelwahrscheinlichkeit von 16.2% zu erwartenden Verteilungen. Es lässt sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigen, dass es sich bei dem Mechanismus der Alternationen um einen statistischen Prozess handelt.

Die Messung des p-XRDs der CdTe Nanodrähte erfolgte mit der beschriebenen Methode zur Unterdrückung von Orientierung und ist in Abbildung 4.36 zusammen mit den Referenzen für WZ und ZB dargestellt. Alle Reflexe können WZ bzw. ZB zugeordnet werden und haben im Vergleich zu der CdS- und CdSe-Probe eine größere Breite (Ausnahme WZ002). Dies ist bei dem geringen Durchmesser der Probe zu erwarten. Der WZ002-Reflex ist sehr schmal, da er nicht vom Durchmesser abhängt. Zusätzliche Reflexe durch Verunreinigungen sind nicht zu erkennen. Anhand der Reflexintensitäten lässt es sich abschätzen, dass die Nanodrähte aus einer Mischung aus WZ und ZB bestehen. Weiterhin ist der WZ102-Reflexes verhältnismäßig schmal, was auf einen geringen ZB-Anteil hindeutet.

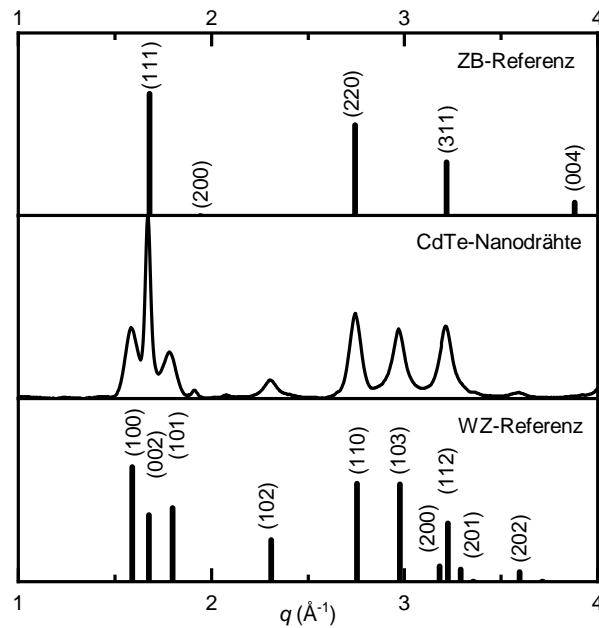


Abbildung 4.36: Diffraktogramm von CdTe Nanodrähten mit einem Durchmesser von (7.9 ± 2.2) nm mit ZB-Referenz [33] und WZ-Referenz [28]. Die eingezeichneten Zylinder und Vektoren deuten die Orientierung der zugehörigen Kristallebenen für die jeweiligen Reflexe an.

Um Aussagen zu den Reflexintensitäten treffen zu können, wurde das in Kapitel 3.3.1 vorgestellte Modell verwendet um 51 verschiedene Nanodrähte zu modellieren, welche in ihrer Geometrie den Beobachtungen aus den TEM-Bildern entsprechen. Der Durchmesser der Nanodrähte beträgt (7.9 ± 2.2) nm, die Länge 100 nm, die ZB-Anteile wurde variiert und es wurde keine weiteren Kristallfehler implementiert.

Eine Auswahl der simulierten Diffraktogramme der Nanodrähte sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Im Hintergrund der Daten ist das gemessene Diffraktogramm aus Abbildung 4.36 zum direkten Vergleich gezeigt. Die Normierung erfolgte auf den WZ110-Reflex. Durch qualitativen Vergleich zwischen den simulierten und dem gemessenen Diffraktogramm gibt es bei einem ZB-Anteil von 15 % die beste Übereinstimmung.

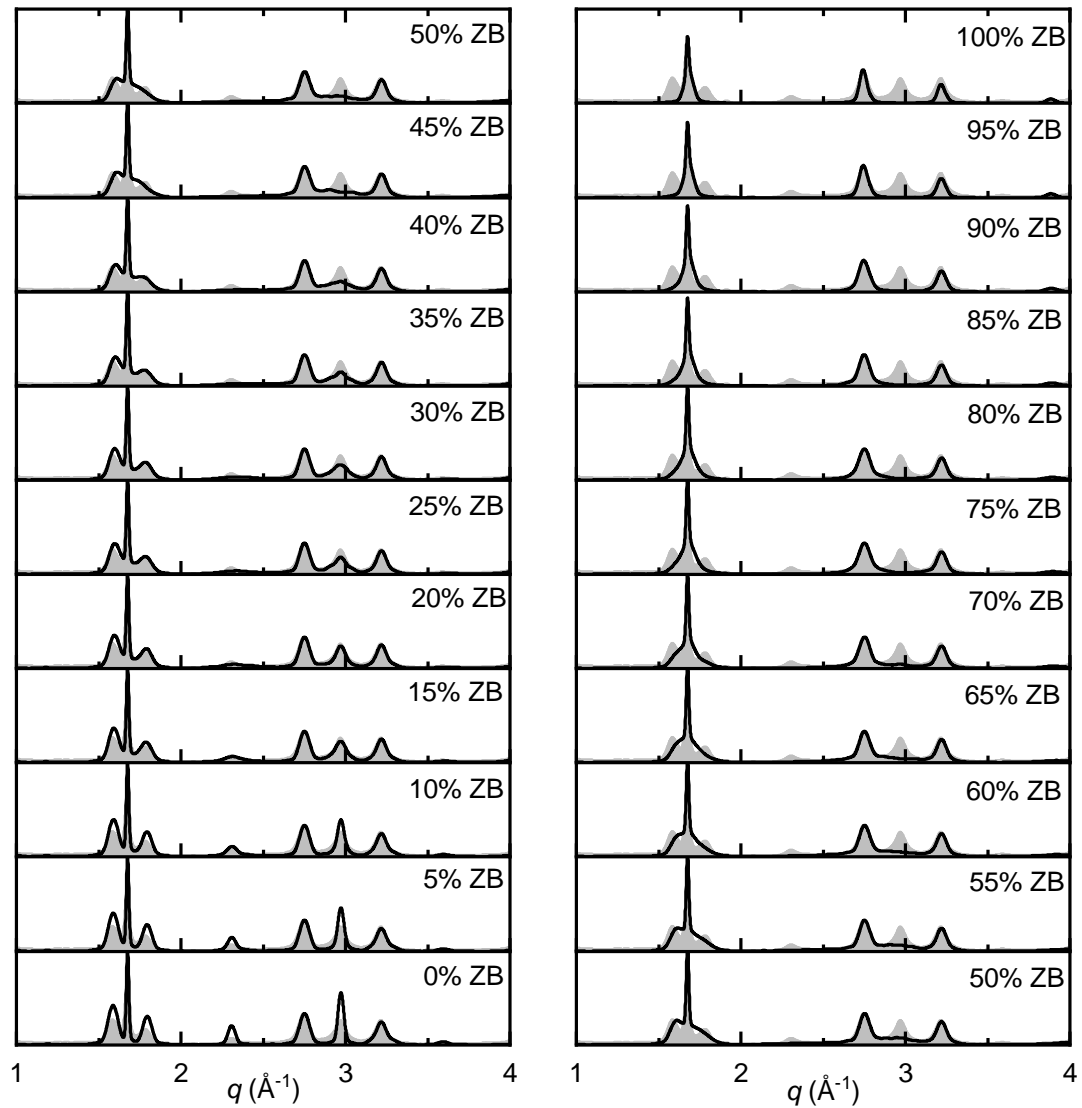


Abbildung 4.37: Simulierte Diffraktogramme von CdTe Nanodrähten, welche geometrisch der CdTe-Probe entsprechen (Durchmesser (7.9 ± 2.2) nm, Länge 100 nm) und verschiedene ZB-Anteile aufweisen. Das gemessene Diffraktogramm der CdTe Nanodrähte ist jeweils im Hintergrund dargestellt. Die Normierung erfolgte auf den WZ110-Reflex.

Quantifizierung der Reflexverhältnisse

Um die Reflexe quantitativ zu bewerten wurden sowohl das gemessene als auch die simulierten Diffraktogramme mit einer Summe von zehn Gauß-Funktionen (siehe Kapitel 3.3.3) angepasst. Für das gemessene Diffraktogramm und das simulierte Diffraktogramm mit 15 % ZB ist die Anpassung in Abbildung 4.38 gezeigt. Der Verlauf des Diffraktogramms lässt sich in beiden Fällen durch die Summe aus zehn Gauß-Funktionen sehr gut beschreiben.

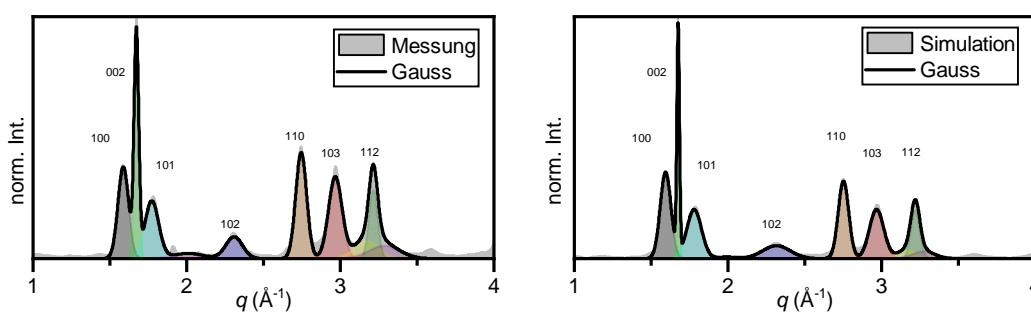


Abbildung 4.38: Diffraktogramme der CdTe-Probe (Daten wie in Abbildung 4.36) und des atomistischen Modells mit 15 % ZB (siehe Abbildung 4.37) mit Anpassung bestehend aus 10 Gauß-Funktionen. Die einzelnen Komponenten der Gauß-Funktionen sind farblich markiert.

In Abbildung 4.39 (a) ist der Verlauf der Maxima der vier Reflexe WZ102, WZ110, WZ103 und WZ112 in Abhängigkeit des ZB-Anteils dargestellt. Die Datenpunkte wurden dabei jeweils auf den Wert des WZ110-Reflexes normiert. Das Maximum des WZ112 Reflexes hat einen konstanten Verlauf, wohingegen die Reflexe WZ102 und WZ103 zu höheren ZB-Anteilen hin abflachen. Durch Ablesen der Schnittpunkte zwischen den simulierten und den gemessenen Daten lässt sich ein ZB-Anteil von 10 bis 20 % ermitteln.

In Abbildung 4.39 (b) ist der Verlauf der nicht normierten Gauß-Breiten dargestellt. Die Reflexe WZ110 und WZ112 zeigen nahezu keine Variation und entsprechen den Breiten aus der Messung. Die Breiten der Reflexe WZ102 und WZ103 steigen sehr stark an. Die Schnittpunkte mit den Werten der Probe liegen bei einem ZB-Anteil von 10 bis 20 %.

Der Verlauf der auf den WZ110-Reflex normierten Integrale ist in Abbildung 4.39 (c) gezeigt. Der Verlauf des WZ112-Reflexes ist relativ konstant. Die Reflexe

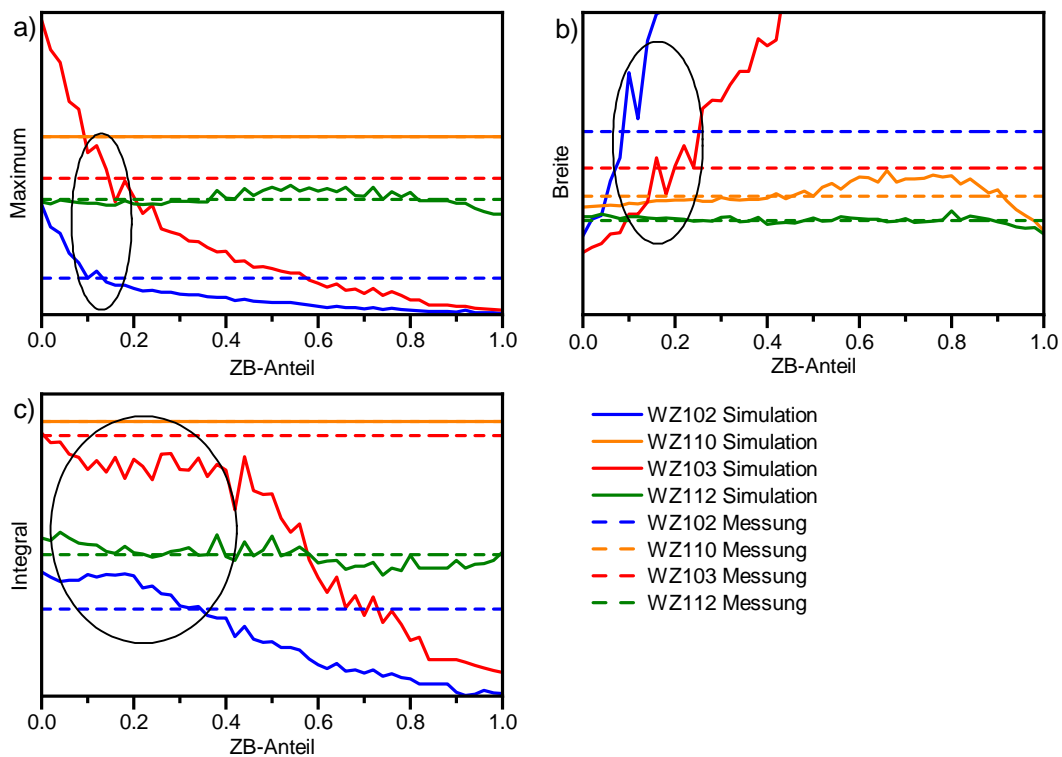


Abbildung 4.39: Verlauf der (a) Maxima, (b) Breiten und (c) Integrale der einzelnen Gauß-Komponenten der Reflexe WZ102, WZ110, WZ103 und WZ112. Die durchgezogene Linien zeigen die Werte, welche von den simulierten Diffraktogrammen der CdTe Nanodrähte mit einem Durchmesser von (7.9 ± 2.2) nm und verschiedenen ZB-Anteilen erhalten wurden. Die gestichelten Linien zeigen die entsprechenden Werte der CdTe-Probe. Die Bereiche mit der besten Übereinstimmung sind jeweils markiert.

WZ102 und WZ103 zeigen einen Abfall, der jedoch erst bei ZB-Anteilen von 30 bis 40% beginnt. Aus dieser Darstellung lässt sich der ZB-Anteil auf einen Wert zwischen 0 und 40% begrenzen.

Automatisches Anpassen der Daten mittels Differentieller Evolution

Für die CdTe-Probe wurde das gemessene Diffraktogramm ebenfalls mit der Differentiellen Evolution angepasst. Zunächst wurde der Durchmesser entsprechend den Messungen aus den TEM-Aufnahmen festgelegt. Die Ergebnisse der Anpas-

sung sowie sowie das beste Diffraktogramm sind in Tabelle 4.6 und Abbildung 4.40 dargestellt.

Tabelle 4.6: Grenzen, Ergebnisse und Referenzwerte der Optimierung mittels Differenzieller Evolution für die CdTe-Probe bei festgelegtem Durchmesser und festgelegter Durchmesserverteilung.

Parameter	Grenzen	optimiertes Ergebnis	Referenz
Gitter Konstante a (nm)	0.450 - 0.460	0.458	0.4566 nm [28]
Gitter Konstante c (nm)	0.745 - 0.755	0.749	0.7502 nm [28]
Durchmesser (nm)	7.9	7.9	7.9
Standardabweichung	2.2	2.2	2.2
Länge (nm)	100	100	-
ZB Anteil (%)	0 - 100	23.2	TEM: 16.2
WZ Anteil (%)	100 - 0	76.8	TEM: 83.8
Biegeradius (μm)	0.1 - 1000	842	>10
Verdrillung ($^\circ/100\text{nm}$)	0 - 10	1.0	vorhanden
Fehlstellen (%)	0 - 100	5.7	vorhanden

Es lässt sich eine akzeptable Übereinstimmung zwischen den beiden Diffraktogrammen beobachten. Die optimierten Werte für die Gitterkonstanten entsprechen den Literaturwerten. Der Effekt der Verbiegung und der Verdrillung fällt minimal aus, der Effekt der Fehlstellen moderat. Der ZB-Anteil ist mit 23.2 % höher als der Referenzwert aus der HRTEM-Aufzählung, welcher 16.2 % beträgt.

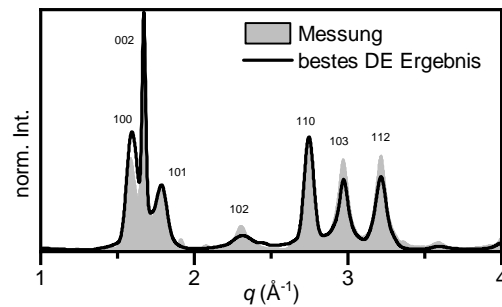


Abbildung 4.40: Darstellung des mittels Differenzieller Evolution optimierten Diffraktogramms des CdTe Nanodraht-Modells (Durchmesser und Durchmesserverteilung vorgegeben) und der gemessenen CdTe-Probe im Hintergrund.

Entsprechend den Anpassungen, welche für die CdSe-Probe durchgeführt wurde, wurde auch für diese Probe die Anpassung wiederholt und der Durchmesser

und die Durchmesserverteilung für die Optimierung freigegeben. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 4.7 und das optimierte Diffraktogramm in Abbildung 4.41 (a) dargestellt.

Tabelle 4.7: Grenzen, Ergebnisse und Referenzwerte der Optimierung mittels Differenzieller Evolution für die CdTe-Probe bei nicht festgelegtem Durchmesser.

Parameter	Grenzen	optimiertes Ergebnis	Referenz
Gitter Konstante a (nm)	0.450 - 0.460	0.458	0.4566 nm [28]
Gitter Konstante c (nm)	0.745 - 0.755	0.752	0.7502 nm [28]
Durchmesser (nm)	0 - 10	4.5	7.9
Standardabweichung	0 - 5	4.2	2.2
Länge (nm)	100	100	-
ZB Anteil (%)	0 - 100	18.4	TEM: 16.2
WZ Anteil (%)	100 - 0	81.6	TEM: 83.8
Biegeradius (μm)	0.1 - 1000	882	>10
Verdrillung ($^\circ/100\text{nm}$)	0 - 10	5.6	vorhanden
Fehlstellen (%)	0 - 100	3.3	vorhanden

Bei dieser Vorgehensweise wird ein ZB-Anteil erhalten, der mit 18.4% näher an dem Referenzwert von 16.2% liegt. Der aus der Optimierung erhaltene mittlere Durchmesser entspricht 4.5 nm und die Durchmesserverteilung 4.2 nm. Dieser Wert weicht sehr stark von dem TEM-Wert ab. Erklären lässt sich dieser Effekt dadurch, dass bei den kleinen Durchmessern die Durchmesserverteilung einen sehr starken Effekt hat. Für die Berechnung des kompletten Diffraktogramms, welches Nanodrähte mit einem Durchmesser von (4.5 ± 4.2) nm repräsentiert, werden drei Diffraktogramme von drei verschiedenen dicken Nanodrähten (0.3, 4.5 und 8.7 nm) berechnet. Die gewichtete Verrechnung erfolgt korrekterweise vor der Normierung, somit wird das p-XRD hauptsächlich durch den größten Durchmesser beeinflusst.

Um diesen Effekt zu untersuchen wurde die Durchmesserverteilung in einer weiteren Anpassung mit einem Wert von Null festgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.41 (b) sowie Tabelle 4.8 gezeigt.

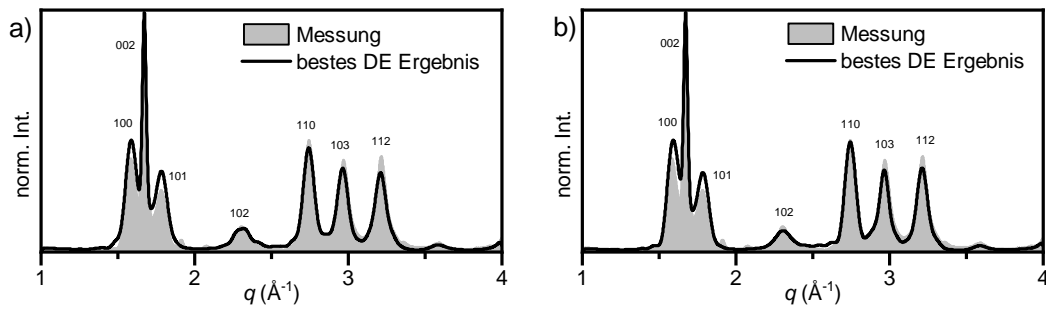


Abbildung 4.41: Darstellung des mittels Differenzieller Evolution optimierten Diffraktogramme der CdTe Nanodraht-Modelle und der gemessenen CdTe-Probe im Hintergrund. Hierbei war der Durchmesser für die Optimierung freigegeben und die Durchmesserverteilung bei (a) ebenso freigegeben und bei (b) auf einen Wert von null festgelegt.

Tabelle 4.8: Grenzen, Ergebnisse und Referenzwerte der Optimierung mittels Differenzieller Evolution für die CdTe-Probe bei nicht festgelegtem Durchmesser und einer Durchmesserverteilung von 0.

Parameter	Grenzen	optimiertes Ergebnis	Referenz
Gitter Konstante a (nm)	0.450 - 0.460	0.458	0.4566 nm [28]
Gitter Konstante c (nm)	0.745 - 0.755	0.752	0.7502 nm [28]
Durchmesser (nm)	0 - 10	7.8	7.9
Standardabweichung	0	0	2.2
Länge (nm)	100	100	-
ZB Anteil (%)	0 - 100	19.4	TEM: 16.2
WZ Anteil (%)	100 - 0	80.6	TEM: 83.8
Biegeradius (μm)	0.1 - 1000	738	>10
Verdrillung ($^\circ/100\text{nm}$)	0 - 10	2.9	vorhanden
Fehlstellen (%)	0 - 100	0.1	vorhanden

Die Ergebnisse zeigen einen Durchmesser der sehr genau dem mittleren Durchmesser aus der TEM-Auszählung entspricht. Der ZB-Anteil liegt mit 19.4 % relativ dicht an dem Referenzwert von 16.2 % und keiner der drei Kristallfehler ist nennenswert ausgeprägt.

Zusammenfassung

Anhand der qualitativen Betrachtung der Diffraktogramme wurde ein ZB-Anteil von 15 % abgeschätzt, welcher durch Quantifizierung der Reflexverhältnisse bestätigt wurde. Hierbei wurden Werte von 10-20 % sowohl bei der Bewertung der Maxima als auch der Breiten erhalten. Die so erhaltenen Werte sind mit den bestimmten 16 % aus der HRTEM-Auszählung kompatibel. Anhand der Quantifizierung der Integrale wurde lediglich eine Einschränkung auf Werte zwischen 0 und 40 % erhalten werden. Die Werte der automatisierten Anpassung lieferten je nach Methode Werte von 18, 19 oder 23 %.

4.4.6 Kombination der Ergebnisse

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Kapiteln 4.4.3, 4.4.4 und 4.4.5.

Methode	CdS	CdSe	CdTe
HRTEM	11.0 %	23.1 %	16.2 %
qualitative Bewertung	10 %	30 %	15 %
Gauß Maximum	15 %	25 %	10-20 %
Gauß width	10-15 %	30 %	10-20 %
Gauß integral	10-30 %	40-50 %	0-40 %
DE ^a	4.1 %	30.2 %	23.2 %
DE ^b	-	27.6 %	18.2 %
DE ^c	-	-	19.2 %

^a Durchmesser und Durchmesserverteilung fest;

^b Durchmesser und Durchmesserverteilung frei;

^c Durchmesser frei, Durchmesserverteilung fest;

Es wurden mehrere Methoden vorgestellt, mit denen es möglich ist einen ZB-Anteil aus den gemessenen Diffraktogrammen von Nanodrähten zu erhalten. Die für alle Methoden erhaltenen Werte sind zum Vergleich in Abbildung 4.9 zusammengefasst. Als Referenzwerte für die Bewertung soll das Ergebnis aus der HRTEM-Auszählung dienen. Die Methode welche die besten Ergebnisse liefert ist die quantifizierung der Gauß Maxima. Hierbei wurden die gemessenen Diffraktogramme mit einer Summe aus 10 Gauß Funktionen angepasst und die Maxima

der Reflexe WZ102 und WZ103 betrachtet. Es ist notwendig alle Reflexe auf einmal anzupassen, da es zu einer Überlagerung der Reflexe kommt und diese nur gemeinsam angepasst werden können. Dieser Prozess wurde mit den simulierten Diffraktogrammen atomistischer Nanodrahtmodelle wiederholt, welche eine hinreichend vergleichbare Geometrie aufweisen. Durch Vergleich der Datenpunkte lässt sich durch die beste Übereinstimmung der ZB-Anteil berechnen.

Die Datenpunkte für die angepassten und auf den WZ110 Reflex normierten Höhen der WZ102- und WZ103-Reflexe aus den berechneten und den gemessenen Diffraktogrammen sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Da die einzelnen Datenpunkte leichten Schwankungen unterliegen (siehe Kapitel 4.4.1) wurde eine exponentielle Zerfallsfunktion dritter Ordnung für die Regression verwendet.

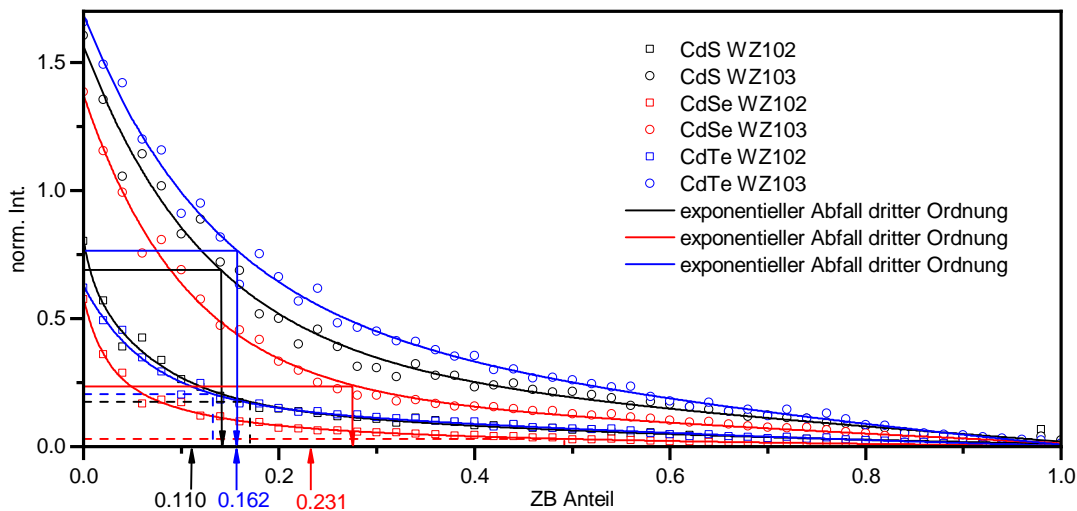


Abbildung 4.42: Intensitätsverläufe der WZ102- und WZ103-Reflexe in Abhängigkeit des ZB-Anteils für die drei untersuchten Proben. Die horizontalen und vertikalen Linien entsprechen den Werten für die untersuchten Proben.

Die horizontalen Linien entsprechen den Ergebnissen der Messungen. Durch Projektion auf die x-Achse auf Höhe der Schnittpunkte lassen sich die ZB-Anteile bestimmen. Der WZ103-Reflex (durchgezogene Linien) liefert hierbei bessere Ergebnisse, da die Daten nicht so schnell sehr kleine Werte einnehmen. Der WZ102-Reflex (gestrichelte Linien) zeigt teilweise Abweichungen zu den Referenzwerten. Daher wurde nur der WZ103-Reflex verwendet. Auf diese Weise wurde für die CdS-Probe ein Wert von 14.1 % (Referenz 11.0 %), für die CdSe-Probe ein Wert

von 27.5 % (Referenz 23.1 %) und für die CdTe-Probe ein Wert von 15.7 % (Referenz 16.2 %). Die somit bestimmten ZB-Anteile haben eine Abweichung von 3.1, 4.4 und 0.5 Prozentpunkten von den Referenzwerten.

4.4.7 Entwicklung eines allgemeinen Modells

Im Folgenden wird ein allgemein gültiges Modell aufgestellt, bei dem es nicht notwendig ist für jede Probe eine Vielzahl an Berechnungen durchzuführen. Eine neue Simulation pro Probe war bislang notwendig, weil der Durchmesser und die Durchmesserverteilung als Eingabeparameter für die Berechnungen dienten. Bei dem allgemeinen Modell sollen sich Aussagen zum ZB-Anteil direkt aus dem Diffraktogramm bestimmen lassen.

Tabelle 4.10: Berechnung der Kristallitgröße mittels Scherrer-Gleichung. Die Berechnung erfolgte aus den Parameter, welche aus der Gauß-Anpassung erhalten wurden.

number	name	CdS (nm)	CdSe (nm)	CdTe (nm)
1	WZ100	9.8	9.5	7.8
2	WZ002	16.2	23.1	19.6
3	WZ101	8.7	5.8	6.0
4	ZB200	- ^a	- ^a	- ^a
5	WZ102	3.8	2.7	4.9
6	WZ110	10.6	15.1	7.7
7	WZ103	9.4	3.8	6.2
8	WZ200	9.1	10.8	3.4
9	WZ112	14.4	19.3	9.7
10	WZ201	7.7	8.1	-
TEM	Referenz	(10.3 ± 1.1) nm	(17.1 ± 3.5) nm	(7.9 ± 2.2) nm

^a zu geringe Intensität

Im ersten Schritt wird daher der Durchmesser der Nanodrähte mittels Scherrer-Gleichung aus den Diffraktogrammen erhalten. Es ist hierbei zu beachten, dass nur Reflexe ohne z-Komponente eine Kristallitgröße angeben, die einem Radius entspricht. Daher kommen WZ100, WZ200, WZ110 und WZ200 in Betracht. Es liegt jedoch nur der WZ110-Reflex isoliert und mit nennenswerter Intensität vor, sodass nur dieser aussagekräftig ist. Die Ergebnisse der erhaltenen Kristallitgrößen aller

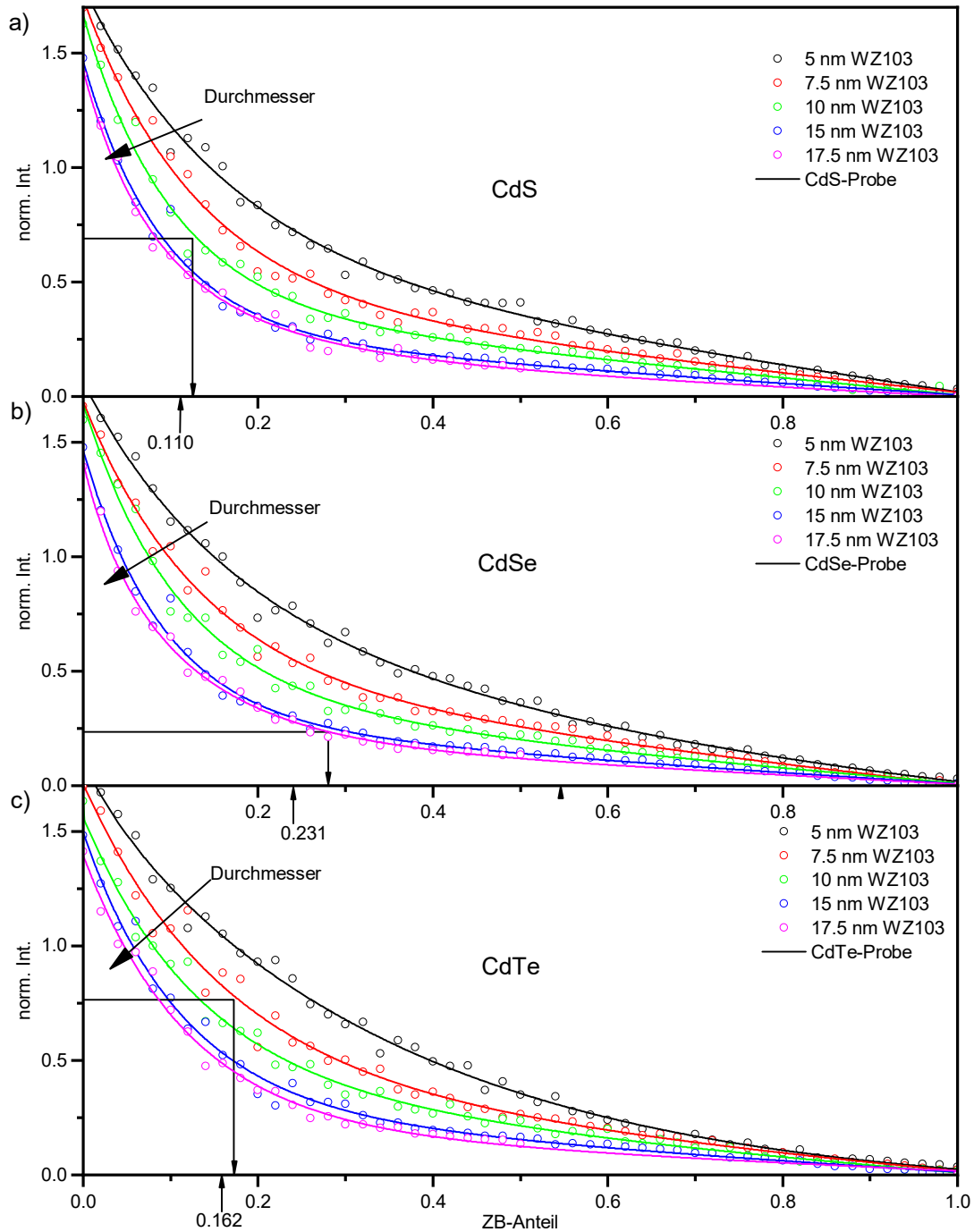


Abbildung 4.43: Intensitätsverläufe der WZ102- und WZ103-Reflexe in Abhängigkeit des ZB-Anteils für simulierte CdS, CdSe und CdTe Nanodrähte mit verschiedenen Durchmessern. Die horizontalen und vertikalen Linien entsprechen den Werten für die drei untersuchten Proben.

Reflexe sind in Tabelle 4.10 gezeigt. Die Methodik zur Berechnung und Korrektur der Instrumentenauflösung ist in Kapitel 2.4.1 erläutert. Die aus der Breite des WZ110 Reflexes erhaltenen Durchmesser zeigen eine gute Übereinstimmung mit den TEM-Auszählungen der drei Proben.

Für die Erstellung des Modells, wurden alle Berechnungen, welche zu Abbildung 4.42 führten für alle drei Materialsysteme mit den Durchmessern (5.0 ± 0.0) nm, (7.5 ± 0.0) nm, (10.0 ± 0.0) nm, (15.0 ± 0.0) nm und (17.5 ± 0.0) nm wiederholt. Das entsprechende Ergebnis ist in Abbildung 4.43 für CdS (a), CdSe (b) und CdTe (c) gezeigt.

Für die CdS-Probe wurde durch Verwendung der Scherrer-Gleichung ein Durchmesser von 10.6 nm ermittelt. Die durch die Gauß-Anpassung ermittelte Intensität des WZ103-Reflexes beträgt 0.6901 (bei auf 1 normiertem WZ110-Reflex). In Abbildung 4.43 (a) existieren die Kurvenverläufe für 10 und 15 nm und der Durchmesser liegt mit 10.6 nm zwischen den Kurven. Es lässt sich jedoch ungefähr abschätzen, welcher Kurvenverlauf für einen Durchmesser von 10.6 nm zu erwarten wäre und der entsprechende Schnittpunkt mit der Funktion $y = 0.6901$ ermitteln. Durch Ablesen der x -Koordinate des Schnittpunktes lässt sich ein ZB-Anteil von ca. 13 % ermitteln (HRTEM-Auszählung 11.0 %). Für die CdSe-Probe wurde ein Durchmesser von 15.1 nm ermittelt. Durch Verwendung des zugehörigen Modells in Abbildung 4.43 (b) lässt sich ein ZB-Anteil von ca. 28 % ablesen (HRTEM-Auszählung 23.1 %). Für die CdTe-Probe wurde ein Durchmesser von 7.7 nm und durch Verwendung des Modells in Abbildung 4.43 (c) ein ZB-Anteil von ca. 17 % ermittelt (HRTEM-Auszählung 16.2 %). Für die drei untersuchten Proben bestehen Abweichungen von zwei, fünf und einem Prozentpunkt zu den Auszählungen aus HRTEM.

Die beste Übereinstimmung wurde für die CdTe-Probe erhalten, bei der die erstellte TEM-Statistik am größten war. Der ZB-Anteil konnte mit einer Abweichung von nur einem Prozent mit der HRTEM-Statistik in Übereinstimmung gebracht werden.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Alf Mews am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg angefertigt. Der Fokus lag auf der Untersuchung der Kristallstrukturen von CdS, CdSe und CdTe Nanokristallen. Diese können in den beiden kristallographischen Phasen Wurtzit (WZ) und Zinkblende (ZB) vorliegen. Der Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich mit Nanodrähten aus diesen Materialien und der Untersuchung der Polytypie. Neben der bereits etablierten Methode der Auszählung von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen wurde eine neue Methode zur direkten Berechnung aus Röntgenpulverdiffraktogrammen entwickelt.

Für die Synthese von CdTe Nanodrähte wurde auf den Arbeiten von Wang et al. aufgebaut, welche eine Kontrolle der Kristallstruktur mittels Variation der Temperatur, des Cd:Te Verhältnisses, der Cd-Vorläuferverbindung und der Di-*n*-octylphosphin (DOP) Zugabe ermöglichen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanodrähte konnten diese Zusammenhänge bestätigen. Es zeigte sich jedoch, dass der Einfluss auf die Kristallstruktur geringer war als von Wang et al. vorhergesagt, sodass im direkten Vergleich bei den in dieser Arbeit hergestellten Nanodrähten mehr ZB vorhanden war. Da der zeitliche Aufwand groß ist, konnten nicht von allen Proben TEM Aufnahmen angefertigt werden. Bei der Bestimmung des WZ- zu ZB-Anteils aus TEM Aufnahmen einzelner Nanodrähte wird daher auch in der Literatur meist nur ein sehr geringer Teil der gesamten Probe untersucht und es können so Abweichungen durch ungünstige Statistik entstehen.

Daher wurde eine Methode zur Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen der Nanodrähte entwickelt, bei der keine Orientierung der Nanodrähte vorhanden ist. Bei den so aufgezeichneten Diffraktogrammen lassen sich die Reflexe quantifizieren und der WZ- zu ZB-Anteil bestimmen. Gegenüber TEM hat diese Messung den Vorteil, dass der zeitliche Aufwand pro Messung geringer ist und ein großer

Anteil der Probe untersucht wird, jedoch existierte bisher kein Modell für die Interpretation der Daten.

Für die Auswertung der Daten wurde ein Modell erstellt, mit dem sich der ZB-Anteil aus den gemessenen Diffraktogrammen bestimmen lässt. Dafür wurden atomistische Nanodraht-Strukturen erstellt, die aus bis zu einer Million Atomen bestehen und die Charakteristika aus den TEM Untersuchungen repräsentieren. Für die Entwicklung des Modells wurden drei Proben ausgewählt, von denen durch TEM Aufnahmen eine Statistik der WZ/ZB-Alternationen angefertigt wurden. Die Auswahl der Proben wurde so gewählt, dass Proben aus verschiedenen Materialien (CdS, CdSe und CdTe) mit verschiedenen Durchmessern und ZB-Anteilen repräsentiert wurden, um die vielseitige Einsetzbarkeit der entwickelten Methode zu validieren.

Basierend auf den TEM Aufnahmen konnte ein Durchmesser von 10 nm und ZB-Anteil von 11 % für die CdS Nanodrähte bestimmt werden. Für die CdSe Nanodrähte sind die Werte 17 nm und 23 % und für die CdTe Nanodrähte 8 nm und 16 %. Aus der Statistik der TEM Auszählung konnte bestätigt werden, dass es sich bei der Stapelung der Ebenen um zufällige Ereignisse mit gewichteter Wahrscheinlichkeit handelte.

Um die Zusammenhänge zwischen dem ZB-Anteil der Nanodrähte und den Diffraktogrammen zu ergründen, wurde eine Vielzahl der atomistischen Strukturen erstellt, welche für jedes Material verschiedene Durchmesser und ZB-Anteile aufweisen. Alle erhaltenen Diffraktogramme wurden mit einer Summe aus zehn Gauß-Funktionen angepasst um die Reflexverhältnisse auch bei starker Überlagerung der Reflexe quantifizieren zu können. Es konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis der Maxima des WZ103- und des WZ110-Reflexes eine starke Abhängigkeit zum ZB-Anteil besitzt. Durch Auswertung der gemessenen Diffraktogramme mit der gleichen Methode und Ablesen der gemeinsamen Punkte, lässt sich der ZB-Anteil der Probe bestimmen. Die bestimmten Werte weichen nur wenige Prozentpunkte von den Ergebnissen der TEM-Auszählung ab.

Durch Anwendung des Modells auf bisher nicht charakterisierte Proben von Nanodrähten ist es möglich die Verhältnisse der Phasen WZ und ZB repräsentativ zu bestimmen. Der Zeitaufwand beträgt für Messung und Auswertung unter einer Stunde, wodurch diese Methode eine gute Alternative zur TEM darstellt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Masaru Kuno. An overview of solution-based semiconductor nanowires: Synthesis and optical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(5):620–639, 2008.
- [2] Jim a. Goebel, Robert W. Black, James Puthussery, Jay Giblin, Thomas H. Kosel, and Masaru Kuno. Solution-based II-VI core/shell nanowire heterostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 130(44):14822–14833, 2008.
- [3] Sebastian Schäfer, Aina Reich, Zhe Wang, Tobias Kipp, and Alf Mews. Charge separation in CdSe/CdTe hetero-nanowires measured by electrostatic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 100(2):2012–2015, 2012.
- [4] Anton Myalitsin, Christian Strelow, Zhe Wang, Zhen Li, Tobias Kipp, and Alf Mews. Diameter scaling of the optical band gap in individual CdSe nanowires. *ACS Nano*, 5(10):7920–7927, 2011.
- [5] Vladimir V. Protasenko, Katherine L. Hull, and Masaru Kuno. Disorder-induced optical heterogeneity in single CdSe nanowires. *Advanced Materials*, 17(24):2942–2949, 2005.
- [6] Hannah J. Joyce, Jennifer Wong-Leung, Qiang Gao, H. Hoe Tan, and Chennupati Jagadish. Phase perfection in zinc blende and wurtzite III-V nanowires using basic growth parameters. *Nano Letters*, 10(3):908–915, 2010.
- [7] Matt Law, Lori E Greene, Justin C Johnson, Richard Saykally, and Peidong Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, 4(6):455–459, jun 2005.
- [8] Erik C. Garnett and Peidong Yang. Silicon nanowire radial p-n junction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(29):9224–9225, 2008.
- [9] Josef A. Czaban, David A. Thompson, and Ray R. LaPierre. GaAs core-shell nanowires for photovoltaic applications. *Nano Letters*, 9(1):148–154, 2009.

- [10] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 292(5523):1897–1899, 2001.
- [11] Xiangfeng Duan, Yu Huang, Ritesh Agarwal, and Charles M. Lieber. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, 421(6920):241–245, 2003.
- [12] A. H. Chin, S. Vaddiraju, A. V. Maslov, C. Z. Ning, M. K. Sunkara, and M. Meyyappan. Near-infrared semiconductor subwavelength-wire lasers. *Applied Physics Letters*, 88(16):1–4, 2006.
- [13] Bin Hua, Junichi Motohisa, Yasunori Kobayashi, Shinjiro Hara, and Takashi Fukui. Single GaAs/GaAsP Coaxial Core-Shell Nanowire Lasers. *Nano Letters*, 9(1):112–116, 2009.
- [14] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. *Science*, 293(5534):1455–1457, 2001.
- [15] Hong Gyu Park, Carl J. Barrelet, Yongning Wu, Bozhi Tian, Fang Qian, and Charles M. Lieber. A wavelength-selective photonic-crystal waveguide coupled to a nanowire light source. *Nature Photonics*, 2(10):622–626, 2008.
- [16] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 293(5533):1289–1292, 2001.
- [17] Robyn L. Woo, Rui Xiao, Yoji Kobayashi, Li Gao, Niti Goel, Mantu K. Hudait, Thomas E. Mallouk, and R. F. Hicks. Effect of twinning on the photoluminescence and photoelectrochemical properties of indium phosphide nanowires grown on silicon (111). *Nano Letters*, 8(12):4664–4669, 2008.
- [18] S. Perera, M. A. Fickenscher, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, X. Zhang, and J. Zou. Nearly intrinsic exciton lifetimes in single twin-free GaAsAlGaAs core-shell nanowire heterostructures. *Applied Physics Letters*, 93(5):1–4, 2008.
- [19] Patrick Parkinson, Hannah J. Joyce, Qiang Gao, Hark Hoe Tan, Xin Zhang, Jin Zou, Chennupati Jagadish, Laura M. Herz, and Michael B. Johnston. Carrier lifetime and mobility enhancement in nearly defect-free core-shell nanowires measured using time-resolved terahertz spectroscopy. *Nano Letters*, 9(9):3349–3353, 2009.

-
- [20] Bao Jiming, David C. Bell, Federico Capasso, Jakob B. Wagner, Thomas Mårtensson, Johanna Trägårdh, and Lars Samuelson. Optical properties of rotationally twinned InP nanowire heterostructures. *Nano Letters*, 8(3):836–841, 2008.
- [21] A. Mishra, L. V. Titova, T. B. Hoang, H. E. Jackson, L. M. Smith, J. M. Yarrison-Rice, Y. Kim, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, and C. Jagadish. Polarization and temperature dependence of photoluminescence from zinc-blende and wurtzite InP nanowires. *Applied Physics Letters*, 91(26):89–92, 2007.
- [22] Thang B. Hoang, A. F. Moses, H. L. Zhou, D. L. Dheeraj, B. O. Fimland, and H. Weman. Observation of free exciton photoluminescence emission from single wurtzite GaAs nanowires. *Applied Physics Letters*, 94(13):1–4, 2009.
- [23] M. Murayama and T. Nakayama. Chemical trend of band offsets at wurtzite/zinc-blende heterocrystalline semiconductor interfaces. *Physical Review B*, 49(7):4710–4724, 1994.
- [24] James W. Grebinski, Katherine L. Hull, Jing Zhang, Thomas H. Kosel, and Masaru Kuno. Solution-Based Straight and Branched CdSe Nanowires. *Chemistry of Materials*, 16(25):5260–5272, 2004.
- [25] Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer-Verlag, New York, 2005.
- [26] A. W. Stevenson and Z. Barnea. Anharmonic thermal vibrations and the position parameter in wurtzite structures. II. Cadmium selenide. *Acta Crystallographica Section B*, 40(6):530–537, 1984.
- [27] D. K. Freeman, S. L. Mair, and Z. Barnea. The structure and Bijvoet ratios of cadmium selenide. *Acta Crystallographica Section A*, 33(3):355–359, 1977.
- [28] Keiichi Ohata, Junji Saraie, and Tetsuro Tanaka. Phase Diagram of the CdS-CdTe Pseudobinary System. *Japanese Journal of Applied Physics*, 12(8):1198–1204, 1973.
- [29] B Y John S Reid. Debye-Waller Factors of Zinc-Blende-Structure Materials-A Lattice Dynamical Comparison. *Acta Cryst.*, 39:1–13, 1983.
- [30] J. F. Vetelino, S. P. Gaur, and S. S. Mitra. Debye-Waller Factor for Zinc-Blende-Type Crystals. *Physical Review B*, 5(6):2360–2366, 1972.

- [31] D. Rodic, V. Spasojevic, A. Bajorek, and P. Onnerud. Similarity of structure properties of $\text{Hg}_{1-x}\text{MnxS}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{MnxS}$ (structure properties of HgMnS and CdMnS). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 152(1-2):159–164, 1996.
- [32] P. D. Lao, Yile Guo, G. G. Siu, and S. C. Shen. Optical-phonon behavior in ZnMnSe : Zinc-blende and wurtzite structures. *Physical Review B*, 48(16):11701–11704, oct 1993.
- [33] M. Kh Rabadanov, I. A. Verin, Yu M. Ivanov, and V. I. Simonov. Refinement of the atomic structure of CdTe single crystals. *Crystallography Reports*, 46(4):636–641, 2001.
- [34] Linus Pauling. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. Cornell University Press, 3. auflage edition, 1960.
- [35] Tomonori Ito. Simple criterion for wurtzite-zinc-blende polytypism in semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 37(10 SUPPL. B):9–13, 1998.
- [36] J. C. Phillips. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Reviews of Modern Physics*, 42(3):317–356, 1970.
- [37] Takehiko Hidaka. Pauling’s Ionicity and Phillips’ Ionicity. *Journal of the Physical Society of Japan*, 44(4):1204–1207, apr 1978.
- [38] Chin Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and Alex Zunger. Zinc-blendewurtzite polytypism in semiconductors. *Physical Review B*, 46(16):10086–10097, 1992.
- [39] A. Guinier (Chairman), G. B. Bokij, K. Boll-Dornberger, J. M. Cowley, S. Urovič, D. E. Cox, H. Jagodzinski, P. Krishna, P. M. De Wolff, B. B. Zvyagin, P. Goodman, Th Hahn, K. Kuchitsu, and S. C. Abrahams. Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta Crystallographica Section A*, 40(4):399–404, 1984.
- [40] Jonas Johansson, Zeila Zanolli, and Kimberly A. Dick. Polytype Attainability in III-V Semiconductor Nanowires. *Crystal Growth and Design*, 16(1):371–379, 2016.
- [41] N. D. Mermin. The topological theory of defects in ordered media. *Reviews of Modern Physics*, 51(3):591–648, 1979.

-
- [42] R Alsfasser and E Riedel. *Moderne Anorganische Chemie*. De Gruyter, 2007.
- [43] C. B. Murray, D. J. Norris, and G. Bawendi. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:8706–8715, 1993.
- [44] Felix Koberling, Ute Kolb, Günther Philipp, Inga Potapova, Thomas Basché, and Alf Mews. Fluorescence Anisotropy and Crystal Structure of Individual Semiconductor Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30):7463–7471, 2003.
- [45] Hong Li, Lutz Geelhaar, Henning Riechert, and Claudia Draxl. Computing Equilibrium Shapes of Wurtzite Crystals: The Example of GaN. *Physical Review Letters*, 115(8):1–5, 2015.
- [46] Frank Glas, Jean Christophe Harmand, and Gilles Patriarche. Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc blende semiconductors? *Physical Review Letters*, 99(14):3–6, 2007.
- [47] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters*, 4(5):89–90, mar 1964.
- [48] Yiyang Wu and Peidong Yang. Direct Observation of Vapor - Liquid - Solid Nanowire Growth. *J. Am. Chem. Soc.*, (22):3165–3166, 2001.
- [49] Zhe Wang. *Synthesis and Characterization of Semiconductor Nanowires grown by the Solution-Liquid-Solid Method*. PhD thesis, 2011.
- [50] Rodney P. Elliott and Francis A. Shunk. The Au-Ge system (Gold-Germanium). *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1(2):51–54, 1980.
- [51] Yiyang Wu, Rong Fan, and Peidong Yang. Block-by-Block Growth of Single-Crystalline Si/SiGe Superlattice Nanowires. *Nano Letters*, 2(2):83–86, 2002.
- [52] Fudong Wang, Angang Dong, and William E. Buhro. Solution–Liquid–Solid Synthesis, Properties, and Applications of One-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanorods and Nanowires. *Chemical Reviews*, 116(18):10888–10933, sep 2016.
- [53] Philippe Caroff, Jessica Bolinsson, and Jonas Johansson. Crystal phases in III-V nanowires: From random toward engineered polytypism. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 17(4):829–846, 2011.

- [54] Jessica Bolinsson, Philippe Caroff, Bernhard Mandl, and Kimberly a Dick. Wurtzite-zinblend superlattices in InAs nanowires using a supply interruption method. *Nanotechnology*, 22(26):265606, 2011.
- [55] Timothy J Trentler, Kathleen M Hickman, Subhash C Goel, Ann M Viano, Patrick C Gibbons, and William E Buhro. Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth. *Science*, 270(5243):1791–1794, dec 1995.
- [56] Zhen Li, Özgül Kurtulus, Nan Fu, Zhe Wang, Andreas Kornowski, Ullrich Pietsch, and Alf Mews. Controlled Synthesis of CdSe Nanowires by Solution-Liquid-Solid Method. *Advanced Functional Materials*, 19(22):3650–3661, nov 2009.
- [57] Fudong Wang, Virginia L. Wayman, Richard a. Loomis, and William E. Buhro. Solution-liquid-solid growth of semiconductor quantum-wire films. *ACS Nano*, 5(19):5188–5194, 2006.
- [58] Bi-Cd-Se Vertical Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0978787).
- [59] Miriam Böhmler, Zhe Wang, Anton Myalitsin, Alf Mews, and Achim Hartshuh. Optical Imaging of CdSe Nanowires with Nanoscale Resolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(48):11536–11538, 2011.
- [60] Fudong Wang and William E. Buhro. Crystal-Phase Control by Solution–Solid–Solid Growth of II–VI Quantum Wires. *Nano Letters*, page acs.nanolett.5b03628, 2016.
- [61] Zhe Wang, Zhen Li, Andreas Kornowski, Xuedan Ma, Anton Myalitsin, and Alf Mews. Solution-Liquid-Solid Synthesis of Semiconductor Nanowires Using Clusters as Single-Source Precursors. *Small*, (17):2464–2468, jul 2011.
- [62] Rawiwan Laocharoensuk, Kumaranand Palaniappan, Nickolaus A. Smith, Robert M. Dickerson, Donald J. Werder, Jon K. Baldwin, and Jennifer A. Hollingsworth. Flow-based solution-liquid-solid nanowire synthesis. *Nature Nanotechnology*, 8(9):660–666, 2013.
- [63] V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, J. C. Harmand, and F. Glas. Growth kinetics and crystal structure of semiconductor nanowires. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78(23):1–10, 2008.

-
- [64] Jesper Wallentin, Martin Ek, L. Reine Wallenberg, Lars Samuelson, Knut Deppert, and Magnus T. Borgström. Changes in contact angle of seed particle correlated with increased zincblende formation in doped InP nanowires. *Nano Letters*, 10(12):4807–4812, 2010.
- [65] Fudong Wang, Rui Tang, and William E. Buhro. The trouble with TOPO; identification of adventitious impurities beneficial to the growth of cadmium selenide quantum dots, rods, and wires. *Nano Letters*, 8(10):3521–3524, 2008.
- [66] Fudong Wang, Richard A. Loomis, and William E. Buhro. Spectroscopic Properties of Phase-Pure and Polytypic Colloidal Semiconductor Quantum Wires. *ACS Nano*, 10(10):9745–9754, 2016.
- [67] Fudong Wang and William E. Buhro. Crystal-Phase Control of Catalytically Grown Colloidal CdTe Quantum Wires: Dual Role of n-Tetradecylphosphonic Acid. *Chemistry of Materials*, 30(4):1316–1323, 2018.
- [68] Walter Borchardt-Ott and Heidrun Sowa. *Kristallographie*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 8 edition, 2013.
- [69] Martin Frentrup, Lok Yi Lee, Suman Lata Sahonta, Menno J. Kappers, Fabien Massabuau, Priti Gupta, Rachel A. Oliver, Colin J. Humphreys, and David J. Wallis. X-ray diffraction analysis of cubic zincblende III-nitrides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(43), 2017.
- [70] Ozgul Kurtulus, Zhen Li, Alf Mews, and Ullrich Pietsch. X-ray investigation of CdSe nanowires. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 206(8):1752–1756, 2009.
- [71] P Scherrer. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, pages 387–409. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1912.
- [72] B. E. Warren and B. L. Averbach. The separation of cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns. *Journal of Applied Physics*, 23(4):497, 1952.
- [73] B. D. Butler and T. R. Welberry. Calculation of diffuse scattering from simulated disordered crystals: A comparison with optical transforms. *Journal of Applied Crystallography*, 25:391–399, 1992.
- [74] Th. Proffen and R. B. Neder. DISCUS : a program for diffuse scattering and defect-structure simulation. *Journal of Applied Crystallography*, 30(2):171–175, 1997.

- [75] P. Debye. Zerstreung von Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 351(6):809–823, 1915.
- [76] P. N. Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. *Physical Review*, 145(2):637–645, 1966.
- [77] Sven Hendrik Lohmann, Philip Harder, Felix Bourier, Christian Strelow, Alf Mews, and Tobias Kipp. Influence of Interface-Driven Strain on the Spectral Diffusion Properties of Core/Shell CdSe/CdS Dot/Rod Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(8):5099–5109, 2019.
- [78] D. Camacho and Y. M. Niquet. Application of Keating’s valence force field model to non-ideal wurtzite materials. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42(5):1361–1364, 2010.
- [79] By J A Nelder and R Meadf. A simplex method for function minimization. 1964.
- [80] David L Smitley and Insup Lee. Comparative Analysis of Hill Climbing Mapping Algorithms. *Technical Reports (CIS)*, 653, 1988.
- [81] Fudong Wang, Rui Tang, Jeff L.F. Kao, Sean D. Dingman, and William E. Buhro. Spectroscopic identification of tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) impurities and elucidation of their roles in cadmium selenide quantum-wire growth. *Journal of the American Chemical Society*, 131(13):4983–4994, 2009.
- [82] Robert H. Williams and Lyle A. Hamilton. Di-n-alkylphosphine Oxides. I. Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 74(21):5418–5420, 1952.
- [83] Fudong Wang and William E. Buhro. 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(4):573–581, 2010.
- [84] Ann-Katrin Sassnau. *Dissertation, Synthese eindimensionaler Nanostrukturen nach der Solution-Liquid-Solid-Methode und deren strukturelle und optische Charakterisierung*. Hamburg, 2019.
- [85] Fudong Wang and William E. Buhro. Morphology control of cadmium selenide nanocrystals: Insights into the roles of Di-n-octylphosphine oxide (DOPO) and Di-n-octylphosphinic acid (DOPA). *Journal of the American Chemical Society*, 134(11):5369–5380, 2012.

-
- [86] Caroline A. Schneider, Wayne S. Rasband, and Kevin W. Eliceiri. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7):671–675, 2012.
- [87] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Häussermann. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, 14(4-5):235–248, 1996.
- [88] A. P. Hammersley. FIT2D: A multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *Journal of Applied Crystallography*, 49:646–652, 2016.
- [89] Reinhard B. Neder and Thomas Proffen. *Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations*. IUCr, 2008.
- [90] Igor Coropceanu, Aurelio Rossinelli, Justin R. Caram, Francesca S. Freyria, and Mounqi G. Bawendi. Slow-Injection Growth of Seeded CdSe/CdS Nanorods with Unity Fluorescence Quantum Yield and Complete Shell to Core Energy Transfer. *ACS Nano*, 10(3):3295–3301, 2016.
- [91] Benjamin T. Diroll, Adriel Koschitzky, and Christopher B. Murray. Tunable optical anisotropy of seeded CdSe/CdS nanorods. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(1):85–91, 2014.
- [92] Ying Luo and Lin Wang Wang. Electronic structures of the CdSe/CdS core-shell nanorods. *ACS Nano*, 4(1):91–98, 2010.
- [93] Benjamin T. Diroll, Natalie Gogotsi, and Christopher B. Murray. Statistical Description of CdSe/CdS Dot-in-Rod Heterostructures Using Scanning Transmission Electron Microscopy. *Chemistry of Materials*, 28(10):3345–3351, 2016.
- [94] Sotirios Christodoulou, Fernando Rajadell, Alberto Casu, Gianfranco Vaccaro, Joel Q. Grim, Alessandro Genovese, Liberato Manna, Juan I. Climente, Francesco Meinardi, Gabriele Rainò, Thilo Stöferle, Rainer F. Mahrt, Josep Planelles, Sergio Brovelli, and Iwan Moreels. Band structure engineering via piezoelectric fields in strained anisotropic CdSe/CdS nanocrystals. *Nature Communications*, 6:1–8, 2015.
- [95] Anatolii Polovitsyn, Ali Hossain Khan, Ilaria Angeloni, Joel Q. Grim, Josep Planelles, Juan I. Climente, and Iwan Moreels. Synthesis of Anisotropic CdSe/CdS Dot-in-Giant-Rod Nanocrystals with Persistent Blue-Shifted Biexciton Emission. *ACS Photonics*, 5(11):4561–4568, 2018.

- [96] Ciyou Zhu, Richard H. Byrd, Peihuang Lu, and Jorge Nocedal. Algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound-constrained optimization. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 23(4):550–560, dec 1997.
- [97] Richard H. Byrd, Peihuang Lu, Jorge Nocedal, and Ciyou Zhu. A Limited Memory Algorithm for Bound Constrained Optimization. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 16(5):1190–1208, 1995.
- [98] Rainer Storn. *On the Usage of Differential Evolution for Function Optimization*. IEEE, 1996.
- [99] Rainer Storn and Kenneth Price. *Differential Evolution - A simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces*. 1996.
- [100] Magnus Erik Hvass Pedersen. *Tuning & Simplifying Heuristical Optimization*. PhD thesis, University of Southampton, 2010.
- [101] Rainer Storn and Kenneth Price. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for global Optimization over Continuous Spaces. *Journal of Global Optimization*, 11(4):341–359, 1997.
- [102] J.A. Aguilar-Martínez, M.A. Esneider-Alcala, M.B. Hernández, M.I. Pech Canul, and S. Shaji. Optimal parameters for synthesizing single phase spinel-type Co₂SnO₄ by sol–gel technique: Structure determination and microstructure evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, 574:278–282, 2013.
- [103] J.A. Aguilar-Martínez, M.I. Pech-Canul, César Leyva-Porras, Edén Rodríguez, and V. Iván Hernández. Effect of Co₃O₄ content and compaction pressure on the microstructure and electric properties of SnO₂–Sb₂O₅–Cr₂O₃ varistor ceramics. *Ceramics International*, 39(7):8237–8243, 2013.
- [104] Janez Brest, Borko Boskovic, Ales Zamunda, Iztok Fister, and Efren Mezura-Montes. Real Parameter Single Objective Optimization using Self-Adaptive Differential Evolution Algorithm with more Strategies. 2000.
- [105] Andrew M. Smith and Shuming Nie. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Accounts of Chemical Research*, 43(2):190–200, 2010.
- [106] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 101. edition, 1995.

- [107] José Luis Viveros-Ceballos, Mario Ordóñez, Francisco J. Sayago, and Carlos Cativiela. Stereoselective synthesis of α -Amino-C-phosphinic acids and derivatives. *Molecules*, 21(9), 2016.
- [108] Robert G. Franz. Comparisons of pKa and Log P values of some carboxylic and phosphonic acids: Synthesis and measurement. *AAPS PharmSci*, 3(2), 2001.
- [109] Frauke Gerdes, Cristina Navío, Beatriz H. Juárez, and Christian Klinke. Size, Shape, and Phase Control in Ultrathin CdSe Nanosheets. *Nano Letters*, 17(7):4165–4171, 2017.
- [110] Frauke Gerdes, Eugen Klein, Sascha Kull, Mohammad Mehdi Ramin Moayed, Rostyslav Lesyuk, and Christian Klinke. Halogens in the Synthesis of Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232(9-11):1267–1280, 2018.
- [111] Masaru Kuno, Omar Ahmad, Vladimir Protasenko, Daniel Bacinello, and Thomas H. Kosel. Solution-based straight and branched CdTe nanowires. *Chemistry of Materials*, 18(24):5722–5732, 2006.
- [112] R J Traill and R W Boyle. Hawleyite, isometric cadmium sulphide, a New Mineral*. *American Mineralogist*, 40(7-8):555–559, 1955.
- [113] Heidrun Sowa. On the mechanism of the pressure-induced wurtzite- to NaCl-type phase transition in CdS: an X-ray diffraction study. *Solid State Sciences*, 7(1):73–78, 2005.

7 Sicherheit

Tabelle 7.1: Auflistung der verwendeten Stoffe und Chemikalien mit Angabe der jeweiligen Gefahrensymbole, Signalwörter, H- und P-Sätzen.

Chemikalie	Symbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	GHS02	H225	P210
	GHS07	H319	P305+P351+P338
	Gefahr	H336	
Acetonitril	GHS02	H225	P210
	GHS07	H302+H312+H332	P280
	Gefahr	H319	P301+P312+P330
			P302+P352+P312
		P304+P340+P312	
		P305+P351+P338	
Bismut(III)-trichlorid	GHS07	H315	P302+P352
	Achtung	H319	P305+P351+P338
1-Bromheptan	GHS02	H226	-
	Achtung		
Cadmiumacetat-Dihydrat	GHS07	H302+H312+H332	P201
	GHS08	H350	P261
	GHS09	H410	P273
Gefahr			P280
P308+P313			
			P501
1-Chlorheptan	GHS02	H226	P210
	Achtung		P370+P378

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 7.1 – Fortsetzung

Chemikalie	Symbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
1-Iodheptan	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Lithium bis (trimethylsilyl) -amid	GHS02	H228	P210
	GHS05	H314	P260
	Gefahr		P280 P301+P330+P331 P303+P361+P353
1-Octadecen	GHS08 Gefahr	H304	P301+P310+P331
Tri- <i>n</i> -octylphosphin	GHS05 Gefahr	H314	keine
Di- <i>n</i> -octylphosphin	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
Di- <i>n</i> -octylphosphin	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
Di- <i>n</i> -octylphosphinsäure	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid	GHS05	H315	P273
	Gefahr	H318	P280
		H412	P305+P351+P338 +P310
<i>n</i> -Tetradecylphosphonsäure	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 7.1 – Fortsetzung

Chemikalie	Symbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Octansäure	GHS05	H314	P260
	Gefahr	H412	P280
			P303+P361+P353
			P304+P340+P310
			P305+P351+P338 +P310
Poly(1-vinylpyrrolidon)- <i>graft</i> -(1-hexadecen)	GHS07	H314	P260
	Gefahr	H412	P280
			P303+P361+P353
			P304+P340+P310
			P305+P351+P338 +P310
Schwefel	GHS07	H315	keine
	Achtung		
Selen	GHS06	H301+H331	P260
	GHS08	H373	P264
	Gefahr	H413	P273
			P301+P310+P330
			P304+P340+P311
			P403 + P233
Tellur	GHS07	H317	P201
	GHS08	H332	P273
	Gefahr	H360	P280
		H412	P302+P352
			P304+P340+P312
		P308+P313	

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 7.1 – Fortsetzung

Chemikalie	Symbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze	
Tetrahydrofuran	GHS02	H225	P201	
	GHS07	H302	P210	
	GHS08	H319	P301+P312+P330	
	Gefahr	H335	P305+P351+P338	
Toluol		H351	P308+P313	
	GHS02	H225	P201	
	GHS07	H304	P210	
	GHS08	H315	P301+P310+P331	
	Gefahr		H336	P302+P352
			H361d	P308+P313
			H373	
		H412		
Wasserstoffperoxid-Lösung	GHS05	H302	P264	
	GHS07	H318	P270	
	Gefahr		H412	P273
				P280
				P305+P351+P338 +P310 P501

Tabelle 7.2: GHS-Pictogramme.



GHS02

GHS05

GHS06

GHS07

GHS08

H-Sätze

- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
- H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
- H228 Entzündbarer Feststoff.
- H301 Giftig bei Verschlucken.
- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden.
- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H335 Kann die Atemwege reizen.
- H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H350 Kann Krebs erzeugen.
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen.
- H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
- H373 Kann die Organe schädigen.
- H410 Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

P-Sätze

- P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- P210 Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
- P233 Behälter dicht verschlossen halten.
- P260 Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- P261 Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
- P264 Nach Handhabung ... gründlich waschen.
- P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
- P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
- P301 BEI VERSCHLUCKEN:
- P302 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
- P303 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
- P304 BEI EINATMEN:
- P305 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:
- P308 BEI Exposition oder falls betroffen:
- P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen.
- P312 Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P330 Mund ausspülen.
- P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.

P352 Mit viel Wasser/... waschen

P353 Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].

P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen

P370 Bei Brand:

P378 ... zum Löschen verwenden.

P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

P501 Inhalt/Behälter ... zuführen.

Anhang

Tabelle 7.1: Gauß-Parameter für die Anpassung der Diffraktogramme von CdS.

Reflex	Position p_i		Höhe h_i		Breite b_i	
	Start	Grenzen	Start	Grenzen	Start	Grenzen
WZ100	1.76	1.65 - 1.88	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ002	1.87	1.86 - 1.88	1.0	0.5 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ101	1.99	1.87 - 2.11	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
ZB200	2.16	2.15 - 2.17	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ102	2.57	2.56 - 2.58	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ110	3.04	3.03 - 3.05	0.02	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ103	3.31	3.30 - 3.32	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ200	3.51	3.50 - 3.52	0.02	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ112	3.57	3.56 - 3.58	0.02	0.1 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ201	3.63	3.62 - 3.64	0.02	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1

Tabelle 7.2: Gauß-Parameter für die Anpassung der Diffraktogramme von CdSe.

Reflex	Position p_i		Höhe h_i		Breite b_i	
	Start	Grenzen	Start	Grenzen	Start	Grenzen
WZ100	1.69	1.57 - 1.81	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ002	1.79	1.78 - 1.80	1.0	0.5 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ101	1.91	1.79 - 2.03	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
ZB200	2.20	2.19 - 2.21	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ102	2.46	2.45 - 2.47	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ110	2.93	2.92 - 2.94	0.02	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ103	3.18	3.17 - 3.19	0.2	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ200	3.37	3.36 - 3.38	0.02	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ112	3.43	3.42 - 3.44	0.02	0.2 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1
WZ201	3.50	3.49 - 3.51	0.02	0.0 - 1.0	0.01	0.001 - 0.1

Python-Skript für die Implementierung der Differentiellen Evolution sowie die Verwaltung der DISCUS-Instanzen und die Datenprozessierung:

```
#####
# Programm zur Umsetzung des Differentiellen Evolutionaeren #
# Algorithmus in python3 um eine Nanodraht-Struktur
# in DISCUS an ein vorgegebenes p-XRD anzupassen
#####
# numeric python:
import numpy
# pseudo random number generator
import random
# Ausfuehren von Befehlen ausserhalb von python
import os
# stats
from scipy import stats
# plotten der Ergebnisse
import matplotlib.pyplot as plt
# Verhindert das Abschneiden der Achsenbeschriftungen
from matplotlib import rcParams
rcParams.update({'figure.autolayout': True})
# auslesen der CPU-Auslastung
import psutil
# bietet die Moeglichkeit Schleifen fuer eine Zeit zu pausieren
import time
# pi und e
import math

# Funktionen

# Loescht den Ordner 'gen' rekursiv
def cleanup():
    if betriebssystem=='nt':
        os.system('rmdir /s /q gen')
    if betriebssystem=='posix':
        os.system('rm -r gen')

# passt pliste so an, dass die in parameters beschriebenen Grenzen nicht ueberschritten/
# unterschritten werden
def validate(pliste):
    for i in range(NP):
        for j in range(1,num_par+1):
            # Wert zu klein
            if pliste[i][j]<parameters[j][2]:
                pliste[i][j]=parameters[j][2]+random.uniform(0,parameters[j][4])
                print('trial: ',i,' parameter: ',j,' --> Die untere Grenze
                    wurde erreicht und eine Korrektur durchgefuehrt!')
            # Wert zu gross
            if pliste[i][j]>parameters[j][3]:
                pliste[i][j]=parameters[j][3]-random.uniform(0,parameters[j][4])
                print('trial: ',i,' parameter: ',j,' --> Die obere Grenze wurde
                    erreicht und eine Korrektur durchgefuehrt!')
    return(pliste)

# Berechnung des R-Wertes an einer Beispielrechnung
def benchmark(cu_gen, pliste):
    for i in range(NP):
        r_value=(pliste[i][1]/4.3-1.0)**2+(pliste[i][2]/7.0-1.0)**2+(pliste[i][3]/15.0-1.0)**2+(pliste[i][4]/2.5-1.0)**2
        r_value=r_value+(pliste[i][5]/30.0-1.0)**2+(pliste[i][6]/2.5-1.0)**2+(pliste[i][7]/0.50-1.0)**2+(pliste[i][8]/50000.0-1.0)**2
        pliste[i][0]=r_value+(pliste[i][9]/2.0-1.0)**2+(pliste[i][10]/0.02-1.0)**2+(pliste[i][11]/0.07-1.0)**2+(pliste[i][12]/0.07-1.0)**2
    return(pliste)
```

```

# Berechnung des R-Wertes mit echten Werten
def calc_r(cu_gen, pliste):
    # erzeugt den Ordner, in dem alles gespeichert wird
    if betriebssystem=='nt':
        os.system('mkdir gen/{:04d}'.format(cu_gen))
    if betriebssystem=='posix':
        os.system('mkdir gen/{:04d}'.format(cu_gen))
    # Sortiert die einzelnen Parametersets nach Atomanzahl bzw nach Volumen
    # Es wird bubblesort verwendet
    if not startmodus=='manuell':
        for j in range(NP-1):
            for i in range(NP-1):
                if pliste[i][3]<pliste[i+1][3]:
                    # sortierung falsch, also tauschen
                    temp_speicher1=1*pliste[i]
                    temp_speicher2=1*pliste[i+1]
                    pliste[i+1]=1*temp_speicher1
                    pliste[i]=1*temp_speicher2

    # erzeugen der Aufgabenliste
    # Die noch zu startenden Befehle werden in der Liste todo gespeichert
    todo=[]
    for j in [2,0,1]:
        for i in range(NP):
            # Windows Variante
            # es wird ein neues cmd fenster minimiert gestartet in dem dann der
            # Befehl PATH\discuss.exe -macro discuss-wire-q.mac mit den aktuellen
            # Variablen uebergeben wird
            if betriebssystem=='nt':
                discuss_path='C:/harder/Discuss/bin/discuss.exe'
                befehl='Start /MIN cmd /c \''+discuss_path+' -macro discuss-wire-
                q.mac '
                befehl=befehl+'{0} {1} {2[1]} {2[2]} {2[3]} {2[4]} {2[5]}
                {2[6]} {2[7]} {2[8]} {3} > gen/{0:04d}/output.{1:04d}
                }.{3}\*'.format(cu_gen, i, pliste[i], j)
            # Linux Variante
            if betriebssystem=='posix':
                befehl='discuss -macro discuss-wire-q.mac {0} {1} {2[1]} {2[2]}
                {2[3]} {2[4]} {2[5]} {2[6]} {2[7]} {2[8]} {3} > gen/{0:04d}
                }/output.{1:04d}.{3} 2>&l &'.format(cu_gen, i, pliste[i],
                j)
            todo.append(befehl)
    # jetzt muessen die Befehle abgearbeitet werden
    # Wenn die Gesamt-CPU-Auslastung des Computers unter den genannten Wert faellt, wird
    # ein neuer Prozess gestartet
    # achtung: bei mehr als 32 parallelen Prozessen bricht die Rechnung ab und es wird ein
    # stackdump geschrieben
    print('Das System hat', len(psutil.cpu_percent(percpu=True)), 'CPUs.')
    i=0
    while not i==NP*3:
        cpu=psutil.cpu_percent()
        if cpu<80:
            print('Gesamtauslastung:', cpu, '%! Starte neuen Prozess. Nummer:', i)
            print(todo[i])
            os.system(todo[i])
            if betriebssystem=='nt':
                os.system('echo %date:~0% - %time:~0,8%')
            if betriebssystem=='posix':
                os.system('date')
            i=i+1
            time.sleep(5)
    # jetzt muss geprueft werden, ob die Rechnungen fertig sind
    print('Warten auf die Fertigstellung der Rechnungen...')
    isready=False
    while isready==False:
        isready=True
        for i in range(NP):

```

```

        for j in [0,1,2]:
            datei='gen/{0:04d}/xrd.{1:04d}.{2:04d}'.format(cu_gen, i, j)
            exists=os.path.exists(datei)
            isready=isready and exists

        time.sleep(10)
    print('fertig')
    # 5 Sekunden warten, damit alle dateien fertig gespeichert sind
    time.sleep(5)
    # Berechnung des r-Wertes fuer jedes trial
    for i in range(NP):
        # x-Werte muessen nur einmal ausgelesen werden
        calc_x =numpy.array(xwerteauslesen('gen/{0:04d}/xrd.{1:04d}.{2:04d}'.format(
            cu_gen, i, 0)))
        # es muessen insgesamt 5 y-Werte ausgelesen werden
        calc_y_0=numpy.array(ywerteauslesen('gen/{0:04d}/xrd.{1:04d}.{2:04d}'.format(
            cu_gen, i, 0)))
        calc_y_1=numpy.array(ywerteauslesen('gen/{0:04d}/xrd.{1:04d}.{2:04d}'.format(
            cu_gen, i, 1)))
        calc_y_2=numpy.array(ywerteauslesen('gen/{0:04d}/xrd.{1:04d}.{2:04d}'.format(
            cu_gen, i, 2)))
        calc_y=calc_y_0+0.61*(calc_y_1+calc_y_2)
        calc_y=numpy.interp(target_new_x,calc_x,calc_y)
        calc_y_norma=calc_y/numpy.amax(calc_y)
        calc_y_norma=calc_y_norma/numpy.amax(calc_y_norma)
        savefile(target_new_x, calc_y_norma, cu_gen, i)
        # plotten
        fig=plt.figure(figsize=(5,5))
        ax = plt.subplot(111)
        ax.set_xlabel('!')
        ax.set_ylabel('??')
        plt.plot(target_new_x, calc_y_norma)
        plt.plot(target_new_x, target_new_y_norma)
        plt.savefig('gen\{0:04d}\{1:04d}.png'.format(cu_gen,i))
        plt.close()
        r_value=0
        zaehler=0
        nenner=0
        for zeile in range(len(target_new_y_norma)):
            x=calc_x[zeile]
            zaehler=zaehler+(target_new_y_norma[zeile]-calc_y_norma[zeile])**2
            nenner=nenner+target_new_y_norma[zeile]**2
        r_value=(zaehler/nenner)**0.5
        print(r_value)
        pliste[i][0]=r_value
    # 7zippen der alten Daten
    befehl='7za.exe a gen\{:04d}.7z gen\{:04d}'.format(cu_gen, cu_gen)
    print(befehl)
    os.system(befehl)
    befehl='rmdir /s /q gen\{:04d}'.format(cu_gen)
    print(befehl)
    os.system(befehl)
    # Rueckgabe des 2D arrays pliste
    return pliste

# Funktion, die einen Dateinamen als Argument akzeptiert und die x-werte ausliesst und als
# Liste zurueckgibt.
def werteauslesen(datei, spalte):
    datei1=open(datei)
    werte=[]
    for zeile in datei1:
        if '#' not in zeile:
            splitzeile=zeile.split()
            neuelliste=[]
            for element in splitzeile:
                if not element=='':
                    neuelliste.append(element)
            werte.append(float(neuelliste[spalte]))

```

```

        dateil.close()
        return werte

# Funktion, die einen Dateinamen als Argument akzeptiert und die y-werte ausliest und als
  Liste zurueckgibt.
def ywerteauslesen(datei):
    dateil=open(datei)
    ywerte=[]
    for zeile in dateil:
        splitzeile=zeile.split()
        ywerte.append(float(splitzeile[1]))
    dateil.close()
    return ywerte

# Funktion, die einen Dateinamen als Argument akzeptiert und die x-werte ausliest und als
  Liste zurueckgibt.
def xwerteauslesen(datei):
    dateil=open(datei)
    xwerte=[]
    for zeile in dateil:
        splitzeile=zeile.split()
        xwerte.append(float(splitzeile[0]))
    dateil.close()
    return xwerte

# neue Daten speichern:
def savefile(xwerte, ywerte, cu_gen, cu_chi):
    if betriebssystem=='nt':
        dateiname='gen\{0:04d}\{1:04d}.xrd'.format(cu_gen,cu_chi)
    if betriebssystem=='posix':
        dateiname='gen/{0:04d}/{1:04d}.xrd'.format(cu_gen,cu_chi)
    file=open(dateiname, 'w')
    for i in range(len(ywerte)):
        hilfsstring=' {:.7e}  {:.7e}\n'.format(xwerte[i], ywerte[i])
        file.write(hilfsstring)
    file.close()

# Funktion, die q in winkel umrechnet
def qinwinkel(liste, lmbda):
    # CuKal 1.5404 Synchrotron 0.2072
    winkelliste=[]
    for q in liste:
        teilergebnis=q*lmbda/(4*math.pi)
        if teilergebnis >=2.0:
            winkel=360/(math.pi)*math.asin(teilergebnis-2)+360
        elif teilergebnis >=1.0:
            winkel=360/(math.pi)*math.asin(teilergebnis-1)+180
        elif teilergebnis >=0.0:
            winkel=360/(math.pi)*math.asin(teilergebnis)+0
        winkelliste.append(winkel)
    return winkelliste

# Funktion, die Winkel in q umrechnet
def winkelingq(liste, lmbda):
    # CuKal 1.5404 Synchrotron 0.2072
    qliste=[]
    for winkel in liste:
        q=4*math.pi*lmbda**(-1)*math.sin(winkel*0.5*math.pi*(180)**(-1))
        qliste.append(q)
    return qliste

# number of parameters
num_par=8

# size of population
NP=20

```

7. Anhang

```
# maximum generation number, there is a 0
max_gen=300

# difference-vektor
F=0.8
L=0.8

# wenn dither==True, wird F ueberschrieben durch random.uniform(0.5,1.0)
dither=False

# crossover-rate
cr=0.9

# Modus: best oder rand
modus='rand'

# DE Modus: DE1 oder DE2
DE_mode='DE1'

# plotten nach jeder generation?
liveplot=True

# Modus: calc oder benchmark
berechnungsmodus='calc'

#os.system: Windows: 'nt', Ubuntu: 'posix'
# Ermitteln des Betriebssystems
betriebssystem=os.name

parameters=[
    [0,0,0,0,0],
    [4.250,4.350,4.250,4.350,0.01],
    [6.950,7.050,6.950,7.050,0.01],
    [17.1,17.1,17.1,17.1,1.0],
    [3.5,3.5,3.5,3.5,1.0],
    [0.0,1.0,0.0,1.0,0.01],
    [100.0,100000.0,100.0,100000.0,100.0], # Biegeradius
    [0.0,10.0,0.0,90.0,0.01],
    [0.0,0.1,0.0,1.0,0.0001],
]
# R-Wert
# Gitterkonstante a
# Gitterkonstante c
# Durchmesser
# Durchmesser delta
# ZB-Anteil
# Verdrillung
# Gitterfehler

# Modus
# 'neu', 'fortsetzen' oder 'manuell'
startmodus='fortsetzen'
startgen=31

# numpy array the trials are saved in
trial=numpy.zeros((max_gen,NP,num_par+1))

# numpy array the childs are saved in
child=numpy.zeros((max_gen,NP,num_par+1))

# rechnet die Originaldaten um
target_original_x=0.1*numpy.array(werteauslesen('Messdatei.dat',0))
target_original_y=numpy.array(werteauslesen('Messdatei.dat',1))
target_new_x=numpy.linspace(1,4,3001)
target_new_y=numpy.interp(target_new_x,target_original_x,target_original_y)
target_new_y_norma=target_new_y/numpy.amax(target_new_y)

if startmodus=='neu':
    # cleanup, wenn nicht neu gestartet wird.
    cleanup()
    # generation 0 wird separat gerechnet, danach soll mit 1 gestartet werden
    startgen=1
    # generiert Startparameter und uebertraegt diese auf trial
    for i in range(NP):
        for j in range(num_par+1):
```



```

        trial[0][i][j]=random.uniform(parameters[j][0],parameters[j][1])

# erstellt Ordner, in dem alles gespeichert werden soll
os.system("mkdir gen")
# speichert Messdatei in neuem Format
savefile(target_new_x, target_new_y_norma, 9999, 9999)

# Berechnen der R-Werte fuer gen=0:
trial[0]=validate(trial[0])
if berechnungsmodus=='calc':
    trial[0]=calc_r(0,trial[0])
if berechnungsmodus=='benchmark':
    trial[0]=benchmark(0,trial[0])

if startmodus=='fortsetzen':
# auslesen der Datei child.dat
dateil=open('child.dat')
i=0
for i in range(max_gen):
    for j in range(NP):
        zeile=dateil.readline()
        splitzeile=zeile.split(' ')
        for k in range(num_par+1):
            child[i][j][k]=float(splitzeile[k+2])
# auslesen der Datei trials.dat
dateil=open('trial.dat')
i=0
for i in range(max_gen):
    for j in range(NP):
        zeile=dateil.readline()
        splitzeile=zeile.split(' ')
        for k in range(num_par+1):
            trial[i][j][k]=float(splitzeile[k+2])

if startmodus=='manuell':
    cleanup()
# damit die schleife nicht startet:
startgen=1
max_gen=1
# Ordner, in dem alles gespeichert werden soll
os.system("mkdir gen")
savefile(target_new_x, target_new_y_norma, 9999, 9999)
# trial wird manuelle ueberschrieben
lata=4.299
latc=7.010
diameter=7.5
trial[0]=numpy.array([[0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.00, 1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.10,
                        1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.20,
                        1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.30,
                        1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.40,
                        1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.50,
                        1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.60,
                        1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.70,
                        1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.80,
                        1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 0.90,
                        1000001, 0.0, 0.0],
                      [0.0, lata, latc, diameter, 0.0, 1.00,
                        1000001, 0.0, 0.0]])

```

```

trial[0]=calc_r(0,trial[0])

# main loop
for cu_gen in range(startgen,max_gen):
    # generieren der neuen children
    for i in range(NP):
        # eine liste generieren, in der die werte 1 bis NP zufaellig vorkommen, aber
        # nicht i
        zahlen=[]
        for j in range(NP):
            if not j==i:
                zahlen.append(j)
        random.shuffle(zahlen)
        x=trial[cu_gen-1][i]
        if dither==True:
            F=random.uniform(0.5,1.0)
            L=random.uniform(0.5,1.0)
        if DE_mode=='DE1':
            v=trial[cu_gen-1][zahlen[0]]+F*(trial[cu_gen-1][zahlen[1]]-trial[cu_gen-1][zahlen[2]])
        if DE_mode=='DE2':
            v=trial[cu_gen-1][zahlen[0]]+L*(trial[cu_gen-1][0]-trial[cu_gen-1][zahlen[0]])+F*(trial[cu_gen-1][zahlen[1]]-trial[cu_gen-1][zahlen[2]])
        ran_int=random.randint(1,num_par)
        for j in range(1,num_par+1):
            if j==ran_int or random.uniform(0,1)<=cr:
                child[cu_gen][i][j]=v[j]
            else:
                child[cu_gen][i][j]=x[j]
    # Berechnen der R-Werte der children
    child[cu_gen]=validate(child[cu_gen])
    if berechnungsmodus=='calc':
        child[cu_gen]=calc_r(cu_gen,child[cu_gen])
    if berechnungsmodus=='benchmark':
        child[cu_gen]=benchmark(cu_gen,child[cu_gen])
    # Mitnehmen der children oder der trials in die neue Generation
    if modus=='rand':
        for i in range(NP):
            # erster Fall: r-wert vom child besser
            if child[cu_gen][i][0] <= trial[cu_gen-1][i][0]:
                trial[cu_gen][i]=child[cu_gen][i]
            # zweiter Fall: r-wert vom trial besser
            else:
                trial[cu_gen][i]=trial[cu_gen-1][i]

# sortieren aller ergebnisse nach r-wert
if modus=='best':
    kombiliste=[]
    for i in range(NP):
        kombiliste.append(trial[cu_gen-1][i])
    for i in range(NP):
        kombiliste.append(child[cu_gen][i])
    # loest die Verknuepfung zu trial und child
    kombiliste=1*kombiliste
    # jetzt muss die kombiliste nach kombiliste[j][0] sortiert werden:
    for i in range(NP*2-1):
        for j in range(NP*2-1-i):
            # sortierung falsch, also tausch:
            if kombiliste[j][0]>kombiliste[j+1][0]:
                speicherplatz=1*kombiliste[j]
                kombiliste[j]=1*kombiliste[j+1]
                kombiliste[j+1]=1*speicherplatz
    # uebertragen auf die trial-liste
    uebertragungsliste=1*kombiliste
    for i in range(NP):
        trial[cu_gen][i]=uebertragungsliste[i]

```

```

# plotten der Erbebnisse:
if liveplot==True or cu_gen==max_gen-1:
    for k in range(num_par+1):
        fig=plt.figure(figsize=(5,5))
        ax = plt.subplot(111)
        for i in range(NP):
            gen_werte=[]
            r_werte=[]
            for j in range(cu_gen+1):
                gen_werte.append(j)
                r_werte.append(trial[j][i][k])
            plt.plot(gen_werte, r_werte)
        ax.set_xlabel('gen')
        ax.set_ylabel('parameter {0}'.format(k))
        plt.savefig('{0}.png'.format(k))
        plt.close()

# trial speichern:
dateiout=open("trial.dat", "w")
for i in range(max_gen):
    for j in range(NP):
        hilfsstring='{0:04d} {1:04d} {2[0]:.5e} {2[1]:.5e} {2[2]:.5e} {2[3]:.5e}
        {2[4]:.5e} {2[5]:.5e} {2[6]:.5e} {2[7]:.5e} {2[8]:.5e} {2[9]:.5e}
        {2[10]:.5e}\n'.format(i,j, trial[i][j])
    dateiout.write(hilfsstring)
dateiout.close()
# child speichern:
dateiout=open("child.dat", "w")
for i in range(max_gen):
    for j in range(NP):
        hilfsstring='{0:04d} {1:04d} {2[0]:.5e} {2[1]:.5e} {2[2]:.5e} {2[3]:.5e}
        {2[4]:.5e} {2[5]:.5e} {2[6]:.5e} {2[7]:.5e} {2[8]:.5e} {2[9]:.5e}
        {2[10]:.5e}\n'.format(i,j, child[i][j])
    dateiout.write(hilfsstring)
dateiout.close()

print('Die Rechnung ist Fertig!')

```

Python-Skript für die Anpassung der Diffraktogramme mit einer Summe aus 10 Gauß-Funktionen:

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from scipy.optimize import minimize

def singlegaus(fit, i):
    global x0list
    global x
    funktion=fit[10+i]*np.exp(-(x-fit[i])**2/(2*fit[20+i]**2))
    return funktion

def gaus(fit):
    global x0list
    global x
    funktion=np.zeros(len(x))
    for i in range(10):
        funktion=funktion+fit[10+i]*np.exp(-(x-fit[i])**2/(2*fit[20+i]**2))
    return funktion

def difference(fit):
    R=0
    funktion=gaus(fit)
    global x
    global y

```

```
    for i in range(len(x)):
        R+=(funktion[i]-y[i])**2
    return R

def werteauslesen(datei, spalte):
    dateil=open(datei)
    werte=[]
    for zeile in dateil:
        if '#' not in zeile:
            splitzeile=zeile.split()
            neueliste=[]
            for element in splitzeile:
                if not element=='':
                    neueliste.append(element)
            werte.append(float(neueliste[spalte]))
    dateil.close()
    return werte

results=np.zeros((51,30))
results2=np.zeros((51,10))

fit0=[
1.584057529, # Position
1.675466667,
1.791936213,
2.0,
2.305737801,
2.743668122,
2.970759582,
3.168115058,
3.214794444,
3.277003228,
0.2, # Hoehe
1.0,
0.2,
0.2,
0.2,
0.02,
0.2,
0.02,
0.02,
0.02,
0.02,
0.01, #Breite
0.01,
0.01,
0.01,
0.01,
0.01,
0.01,
0.01,
0.01,
0.01,
0.01]

tol=0.12
tol2=0.01
bnds=(
(fit0[0]-tol, fit0[0]+tol), # Position
(fit0[1]-tol2, fit0[1]+tol2),
(fit0[2]-tol, fit0[2]+tol),
(fit0[3]-tol2, fit0[3]+tol2),
(fit0[4]-tol2, fit0[4]+tol2),
(fit0[5]-tol2, fit0[5]+tol2),
(fit0[6]-tol2, fit0[6]+tol2),
(fit0[7]-tol2, fit0[7]+tol2),
(fit0[8]-tol2, fit0[8]+tol2),
(fit0[9]-tol2, fit0[9]+tol2),
```

```

(0.0, 1.0), # Hoehe
(0.5, 1.0),
(0.0, 1.0),
(0.0, 1.0),
(0.0, 1.0),
(0.0, 1.0),
(0.0, 1.0),
(0.0, 1.0),
(0.0, 1.0),
(0.1, 1.0),
(0.0, 1.0),
(0.001, 0.1), #Breite
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1),
(0.001, 0.1)

dateinamensliste=['0000.0000.xrd'
,'0000.0001.xrd'
# hier Dateinamen einfuegen
,'0000.0049.xrd'
,'0000.0050.xrd']

for i in range(51):
    print(i)
    x=np.array(werteauslesen(dateinamensliste[i],0))
    y=np.array(werteauslesen(dateinamensliste[i],1))
    res = minimize(difference , fit0 , method="L-BFGS-B" , bounds=bnds)
    results[i]=res.x
    integralliste=[]
    for j in range(10):
        jfunktion=singlegaus(res.x, j)
        integral=np.sum(jfunktion)
        integralliste.append(integral)
        plt.fill_between(x,0,jfunktion , alpha=0.3)
    integralliste=np.array(integralliste)
    results2[i]=integralliste
    plt.plot(x,y,'-',label='data' , linewidth=1)
    plt.plot(x,gaus(res.x),'-',label='fit' , color="k" , linewidth=1,alpha=0.5)
    plt.legend()
    plt.savefig(dateinamensliste[i]+' .png' , dpi = 300)
    plt.show()
    plt.close()

print('fertig')

```

DISCUS-Skript für die Erstellung von atomistischen Nanodraht-Modellen und der Berechnung der Diffraktogramme:

```

# 0-header
set prompt,redirect
set error,exit
variable integer , cugen
variable integer , cuchi
variable integer , indiv
variable integer , loopi
variable real , lata
variable real , latc
variable real , width
variable real , width_sigma
variable real , width_temp
variable real , length

```

```
variable real, length_sigma
variable real, length_temp
variable real, zbrate
variable real, bending
variable real, rotate
variable real, stfault
variable real, radius
variable real, rnum1
variable real, rnum2
variable real, zpos
variable real, angle
variable real, currentangle
variable real, xpos
variable real, ypos
variable real, zpos
variable real, bending
variable real, zaehler
variable real, nenner

# zuordnung der uebergebenen Variablen
cugen=$1
cuchi=$2
lata=$3
latc=$4
width=$5
width_sigma=$6
length=100
length_sigma=0
zbrate=$7
bending=$8
rotate=$9
stfault=$10
indiv=$11

# Eementarzelle
# Auslesen der Elementarzelle
# Anpassen der Gittekonstanten
read
    stru wz-cdse.cell
lat [1] = lata
lat [2] = lata
lat [3] = latc
# speichern der modifizierten Elementarzelle
save
    outfile "gen/%4D/cell.%4D",cugen,cuchi
run
exit

# Variation von Durchmesser und Laenge fuer Standardabweichung
length_temp = length
width_temp = width
if (indiv.eq.0) then # normal
    width = width_temp
    length = length_temp
endif
if (indiv.eq.1) then # duenn
    width = width_temp - width_sigma
    length = length_temp
endif
if (indiv.eq.2) then # dick
    width = width_temp + width_sigma
    length = length_temp
endif
# Korrektur bei zu kleinen Dimensionen
if (width.lt.1) then
    width=1.0
endif
```

```

if (length.lt.1) then
    length=1
endif

# 3-Durchmesser
# Auslesen der modifizierten Elementarzelle
read
    cell "gen/%4D/cell.%4D",cugen,cuchi,100,100,2
# mit dem Befehl "boundary cylinder" bleibt eine Scheibe uebrig
radius=width*10*0.5 # Einheit: Angstroem
boundary cylinder, radius, 10, inside
# mit dem Befehl "boundary hkl" bleibt eine Monolage uebrig
boundary hkl, 0, 0, 1, 0.5, inside
boundary hkl, 0, 0, -1, 1.3, inside
purge
# Speichern der Scheibe als layer.normal.0000.0000
save
    outf "gen/%4D/layer.normal.%4D.%4D",cugen,cuchi,indiv
    write all
    run
exit
# rotieren um 180 Grad
# verschieben des Ursprungs
symm
    angle 180.00
    type proper
    mode repl
    sel all
    incl all
    orig 0.333333333, 0.666666666666, 0.00
    uvw 0,0,1
    trans 0.00, 0.00, 0.00
    run
exit
# Speichern der Scheibe als layer.rotated.0000.0000
save
    outf "gen/%4D/layer.rotated.%4D.%4D",cugen,cuchi,indiv
    run
exit

# Stapelung der Ebenen layer.normal.0000.0000 and layer.rotated.0000.0000
stack
    rese
    # laden von Ebene 1
    layer "gen/%4D/layer.normal.%4D.%4D",cugen,cuchi,indiv
    # laden von Ebene 2
    layer "gen/%4D/layer.rotated.%4D.%4D",cugen,cuchi,indiv
    # Definition, welche Transformationen bei welcher Stapelfolge erfolgen sollen
    trans 1,1, -0.33333333, 0.33333333, 0.50000000
    trans 1,2, 0.33333333, -0.33333333, 0.50000000
    trans 2,1, -0.33333333, 0.33333333, 0.50000000
    trans 2,2, 0.33333333, -0.33333333, 0.50000000
    sigma 1,1, 0.00000000, 0.00000000, 0.00000000
    sigma 1,2, 0.00000000, 0.00000000, 0.00000000
    sigma 2,1, 0.00000000, 0.00000000, 0.00000000
    sigma 2,2, 0.00000000, 0.00000000, 0.00000000
    aver 0.0, 0.0, 1.0
    modu 1.0, 0.0, 0.0, 0.0, 1.0, 0.0
    set mod, on
    set trans, fixed
    # Stapelfehler stfault+-0.5*stfault mit Wahrscheinlichkeit stfault
    random prob, stfault
    random offset, 0.00, 0.00, stfault
    random sigma, 0.00, 0.00, 0.5*stfault
    rotate status, off
    distr matrix
    number 2*10*length/lat [3]

```

7. Anhang

```
# Matrix, die angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Ebene auf eine Andere folgt
crow 1, zbrate, 1.-zbrate
crow 2, 1.-zbrate, zbrate
create
run
exit

# Transformation in ein kartesisches Koordinatensystem, damit rechtwinklige Winkel vorliegen
r[1] = 1.00/ble(2,1,0)
r[2] = 1.00/lat[2]
r[3] = 1.00/lat[3]
trans
  anew 2.*r[1], 1.0*r[1], 0.0
  bnew 0.0, r[2], 0.0
  cnew 0.0, 0.0, r[3]
  onew 0.0, 0.0, 0.0
  sel all
  incl all
  run
exit

# Verdrillung
# rotate: winkel in rad um den gedreht wird bezogen auf das gesamte wire
rotate = rotate*3.14/180
# length: laenge des wires in nm
# n[1]: Atomanzahl
# angle: Winkel, um den pro nm gedreht werden muss
angle=rotate/length
do loopi=1,n[1]
  zpos=z[loopi]*lat[3]*0.1 # z-Koordinate des aktuellen Atoms in nm
  currentangle=zpos*angle
  xpos=x[loopi]
  ypos=y[loopi]
  x[loopi]=(cos(currentangle)*xpos)-(sin(currentangle)*ypos)
  y[loopi]=(sin(currentangle)*xpos)+(cos(currentangle)*ypos)
enddo

# Verbiegung
if (bending.lt.1000000) then
radius=bending*10 # in A
do loopi=1,n[1]
  xpos=x[loopi] # in A
  ypos=y[loopi] # in A
  zpos=z[loopi] # in A
  # Verschiebung der Ebene entlang x- und z-Richtung
  zaehler=-sqrt(radius**2 * (tan(zpos/radius)**2+1))+radius*tan(zpos/radius)**2+radius
  nenner=tan(zpos/radius)**2+1
  x[loopi]=xpos+zaehler/nenner
  zaehler=tan(zpos/radius)*sqrt(radius**2*(tan(zpos/radius)**2+1))
  nenner=tan(zpos/radius)**2+1
  z[loopi]=zaehler/nenner
  # Rotation
  angle=asin(z[loopi]/radius)
  x[loopi]=x[loopi]-xpos+xpos*cos(angle)
  z[loopi]=z[loopi]-xpos*sin(angle)
enddo
endif

# Speichern
plot
  program cif
  outfile "gen/%4D/nw.%4D.%4D.cif",cugen,cuchi,indiv
  select all
  run
exit
chem
```



```

        elem
exit

echo "%d: generation",cugen
echo "%d: kid",cuchi
echo "%d of %d: indiv",indiv, 5
echo "%d: width",width
echo "%d: length",length

# p-XRD
powder
    # Wechselt zur x-ray Berechnung
    xray
    # Wellenlaenge
    set wvle, 1.5418
    # reciprocal space intervals long the h00 direction
    set dh, 0.1
    # reciprocal space intervals long the 0k0 direction
    set dk, 0.1
    # reciprocal space intervals long the 00l direction
    set dl, 0.1
    # Einheit der x-Achse ist in 2 Theta
    set axis, q
    # x-Achse hat Datenpunkte in 0.001 Abstaenden
    set dq, 0.001
    # kleinster Wert fuer 2 Theta
    set qmin, 1
    # groesster Wert fuer 2 Theta
    set qmax, 4
    # Berechnungsmodus: Fourier
    set four, four
    # Debye Formel verwenden
    set calc, debye
    # Temperaturfaktoren sollen auch verwendet werden
    set temp, use
    # Instrumentenaufloesung
    set delta, 0.010
    # Start
    run
exit

# speichern als xrd.0000.0000
output
    form powder,q
    value inte
    outf "gen/%4D/xrd.%4D.%4D",cugen,cuchi,indiv
    run
exit

# exit discus and free the terminal
exit

```

DISCUS-Skript für die Erstellung von atomistischen Dot-Modellen und der Berechnung der Diffraktogramme:

```

set prompt,redirect
set error,exit

variable real, lata
variable real, latc
variable real, length
variable real, zbrate
variable real, radius
variable real, radius2
variable real, radius3
variable real, aspectratio

```

```
variable real, shellrad
variable real, shellrad2
variable real, shellrad3
variable real, shelllength

radius = 1.75
radius=10*radius
radius2=radius*0.3
radius3=radius*0.3
aspectratio=1.2
length = 2*radius*aspectratio
shellrad=2.5
shellrad=10*shellrad
shellrad2=shellrad*0.2
shellrad3=shellrad*0.4
shelllength=25
shelllength=shelllength*10
zbrate = 0.0

read
    cell wz-cdse.cell, lat [1]*radius, lat [2]*radius, 2

boundary hkl, 0, 0, 1, 0.5, inside
boundary hkl, 0, 0, -1, 1.3, inside
purge

save
    outf layer.normal
    write all
    run

exit

symm
    angle 180.00
    type proper
    mode repl
    sel all
    incl all
    orig 0.333333333, 0.666666666666666, 0.00
    uvw 0,0,1
    trans 0.00, 0.00, 0.00
    run

exit

save
    outf layer.rotated
    run

exit

# defined stacking
stack
    rese
    # laden von Ebene 1
    layer layer.normal
    # laden von Ebene 2
    layer layer.rotated
    # Definition, welche Transformationen bei welcher Stapelfolge erfolgen sollen
    trans 1,1, -0.3333333, 0.33333333, 0.5000000
    trans 1,2, 0.33333333, -0.3333333, 0.5000000
    trans 2,1, -0.3333333, 0.33333333, 0.5000000
    trans 2,2, 0.33333333, -0.3333333, 0.5000000
    sigma 1,1, 0.00000000, 0.00000000, 0.00000000
    sigma 1,2, 0.00000000, 0.00000000, 0.00000000
    sigma 2,1, 0.00000000, 0.00000000, 0.00000000
    sigma 2,2, 0.00000000, 0.00000000, 0.00000000
    aver 0.0, 0.0, 1.0
    modu 1.0, 0.0, 0.0, 0.0, 1.0, 0.0
```

```

set mod, on
set trans, fixed
random prob, 0.00
random offset, 0.00, 0.00, 0.00
random sigma, 0.00, 0.00, 0.00
rotate status, off
distr file, faultp07.list
number length/lat[3]
# Matrix, die angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Ebene auf eine Andere folgt
crow 1, zbrate, 1.-zbrate
crow 2, 1.-zbrate, zbrate
create
run
exit

# dot schieben, unten ist 0
trans
onew 0.0, 0.0, 0.0
#-0.125
sel all
incl all
run
exit

# dot Seiten schneiden
surface
boundary hkl, 0,1,0,radius
boundary hkl, 0,-1,0,radius
boundary hkl, 1,0,0,radius
boundary hkl, -1,0,0,radius
boundary hkl, -1,1,0,radius
boundary hkl, 1,-1,0,radius
exit
purge

# dot unten schneiden
surface
boundary hkl, 0,1,2,-radius2
boundary hkl, 0,-1,2,-radius2
boundary hkl, 1,0,2,-radius2
boundary hkl, -1,0,2,-radius2
boundary hkl, -1,1,2,-radius2
boundary hkl, 1,-1,2,-radius2
exit
purge

# nach unten schieben
trans
onew 0.0, 0.0, int(length/lat[3])
sel all
incl all
run
exit

# dot 180 deg drehen
symm
angle 180.00
type proper
mode repl
sel all
incl all
orig 0.0, 0.0, 0.00
uvw 1,0,0
trans 0.00, 0.00, 0.00
run
exit

```

7. Anhang

```
# unten schneiden
surface
    boundary hkl, 0,1,2,-radius3
    boundary hkl, 0,-1,2,-radius3
    boundary hkl, 1,0,2,-radius3
    boundary hkl, -1,0,2,-radius3
    boundary hkl, -1,1,2,-radius3
    boundary hkl, 1,-1,2,-radius3

exit
purge

# dot -180 deg drehen
symm
    angle -180.00
    type proper
    mode repl
    sel all
    incl all
    orig 0.0, 0.0, 0.00
    uvw 1,0,0
    trans 0.00, 0.00, 0.00
    run

exit

# nach oben schieben
trans
    onew 0.0, 0.0, -int(length/lat[3])
    sel all
    incl all
    run
exit

# nach unten schieben
trans
    onew 0.0, 0.0, +int(0.1666666*shelllength/lat[3]+0.5*length/lat[3])
    sel all
    incl all
    run
exit

# dot speichern
plot
    program cif
    outfile outfile.cif
    select all
    run

exit

save
    outf outfile.stru
    run
exit

powder
    # Wechselt zur x-ray Berechnung
    xray
    # Wellenlaenge
    set wvle, 0.2072
    # reciprocal space intervals long the h00 direction
    set dh, 0.1
    # reciprocal space intervals long the 0k0 direction
    set dk, 0.1
    # reciprocal space intervals long the 00l direction
    set dl, 0.1
    # Einheit der x-Achse ist in 2 Theta
    set axis, q
    # x-Achse hat Datenpunkte in 0.001 Abstaenden
```

```

    set dq, 0.001
    # kleinster Wert fuer 2 Theta
    set qmin, 1
    # groesster Wert fuer 2 Theta
    set qmax, 7
    # Berechnungsmodus: Fourier
    set four, four
    # Debye Formel verwenden
    set calc, debye
    # Temperaturfaktoren sollen auch verwendet werden
    set temp, use
    # Instrumentenaufloesung
    set delta, 0.010
    # Start
    run

exit

output
    form powder,q
    value inte
    outf outfile.xrd
    run

exit

exit

```

DISCUS-Skript für die Erstellung von atomistischen DotRod-Modellen:

```

set prompt, redirect
set error, exit

variable real, lata
variable real, latc
variable real, length
variable real, zbrate
variable real, radius
variable real, radius2
variable real, radius3
variable real, aspectratio
variable real, shellrad
variable real, shellrad2
variable real, shellrad3
variable real, shelllength

radius = 1.5
radius=10.*radius
radius2=radius*0.3
radius3=radius*0.3
aspectratio=1.0
length = 2*radius*aspectratio
shellrad=3.175
shellrad=10.*shellrad
shellrad2=shellrad*0.4 # fuer sehr lange Strukturen
#shellrad2=shellrad*0.2 # fuer lange Strukturen
#shellrad2=shellrad*0.4 # fuer kurze Strukturen
shellrad3=shellrad*0.4
shelllength=128
shelllength=shelllength*10.
zbrate = 0.0

read
    cell wz-cdse-mit-cds-parametern.cell , lat [1]*radius , lat [2]*radius , 2

boundary hkl, 0, 0, 1, 0.5, inside
boundary hkl, 0, 0, -1, 1.3, inside
purge

```

```
save
    outf WZ-layer.normal
    write all
    run
exit

symm
    angle 180.00
    type proper
    mode repl
    sel all
    incl all
    orig 0.333333333, 0.666666666666, 0.00
    uvw 0,0,1
    trans 0.00, 0.00, 0.00
    run
exit

save
    outf WZ-layer.rotated
    run
exit

# dot stapeln mit random stacking
stack
    rese
    # laden von Ebene 1
    layer WZ-layer.normal
    # laden von Ebene 2
    layer WZ-layer.rotated
    # Definition, welche Transformationen bei welcher Stapelfolge erfolgen sollen
    trans 1,1, -0.3333333, 0.33333333, 0.5000000
    trans 1,2, 0.33333333, -0.3333333, 0.5000000
    trans 2,1, -0.3333333, 0.33333333, 0.5000000
    trans 2,2, 0.33333333, -0.3333333, 0.5000000
    aver 0.0, 0.0, 1.0
    modu 1.0, 0.0, 0.0, 0.0, 1.0, 0.0
    random prob, 0.00
    random offset, 0.00, 0.00, 0.00
    random sigma, 0.00, 0.00, 0.00
    rotate status, off
    distr matrix
    #distr file, 000ZB.list
    number nint(2*length/lat[3])
    ## Matrix, die angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Ebene auf eine Andere folgt
    crow 1, zbrate, 1.-zbrate
    crow 2, 1.-zbrate, zbrate
    set mod, on
    set trans, fixed
    create
    run
exit

# dot-pl speichern
plot
    program cif
    outfile dot-pl.cif
    select all
    run
exit
save
    outf dot-pl.stru
    run
exit

# dot schieben, unten ist 0
```

```

trans
  onew 0.0, 0.0, 0.0
  sel all
  incl all
  run
exit

# dot Seiten schneiden
surface
  boundary hkl, 0,1,0,radius
  boundary hkl, 0,-1,0,radius
  boundary hkl, 1,0,0,radius
  boundary hkl, -1,0,0,radius
  boundary hkl, -1,1,0,radius
  boundary hkl, 1,-1,0,radius

exit
purge

# dot unten schneiden
surface
  boundary hkl, 0,1,2,-radius2
  boundary hkl, 0,-1,2,-radius2
  boundary hkl, 1,0,2,-radius2
  boundary hkl, -1,0,2,-radius2
  boundary hkl, -1,1,2,-radius2
  boundary hkl, 1,-1,2,-radius2

exit
purge

# nach unten schieben, oben ist 0
trans
  onew 0.0, 0.0, int(length/lat [3])
  sel all
  incl all
  run
exit

# dot 180 deg um den Ursprung drehen, unten ist 0
symm
  angle 180.00
  type proper
  mode repl
  sel all
  incl all
  orig 0.0, 0.0, 0.00
  uvw 1,0,0
  trans 0.00, 0.00, 0.00
  run

exit

# unten schneiden
surface
  boundary hkl, 0,1,2,-radius3
  boundary hkl, 0,-1,2,-radius3
  boundary hkl, 1,0,2,-radius3
  boundary hkl, -1,0,2,-radius3
  boundary hkl, -1,1,2,-radius3
  boundary hkl, 1,-1,2,-radius3

exit
purge

# dot-p2 speichern
plot
  program cif
  outfile dot-p2.cif
  select all
  run

```

7. Anhang

```
exit
save
  outf dot-p2.stru
  run
exit

# dot -180 deg drehen
symm
  angle -180.00
  type proper
  mode repl
  sel all
  incl all
  orig 0.0, 0.0, 0.00
  uvw 1,0,0
  trans 0.00, 0.00, 0.00
  run
exit

# nach oben schieben
trans
  onew 0.0, 0.0, -int(length/lat[3])
  sel all
  incl all
  run
exit

# originalposition

# nach unten schieben
trans
  onew 0.0, 0.0, int(0.1666666*shelllength/lat[3]+0.5*length/lat[3])
  sel all
  incl all
  run
exit

# dot speichern
plot
  program cif
  outfile dot.cif
  select all
  run
exit

save
  outf dot.stru
  run
exit

# Ab hier geht es mit dem rod neu los:
rese

read
cell WZ-CdS-host.cell,20,20,nint(shelllength/lat[3])

# dot in rod einbauen
domain
  rese
  mode pseudo
  input WZ-CdS.pseudo
  assign char,si,cube
  assign fuzzy,si,0.5
  assign cont,si,dot.stru
  assign shape,si,1, 100., 0., 0., 0.
  assign shape,si,2, 0., 100., 0., 0.
  assign shape,si,3, 0., 0., 100., 0.
```



```

assign orient,si,1, 1. , 0. , 0. , 0.
assign orient,si,2, 0. , 1. , 0. , 0.
assign orient,si,3, 0. , 0. , 1. , 0.
show
run
exit

# dr Seiten abschneiden
surface
boundary hkl, 0,1,0,shellrad
boundary hkl, 0,-1,0,shellrad
boundary hkl, 1,0,0,shellrad
boundary hkl, -1,0,0,shellrad
boundary hkl, -1,1,0,shellrad
boundary hkl, 1,-1,0,shellrad
exit

purge

# dr schieben um Kappen zu schneiden
trans
onew 0.0, 0.0, -0.5*shelllength/lat[3]
sel all
incl all
run
exit

# unten schneiden
surface
boundary hkl, 0,1,2,-shellrad2
boundary hkl, 0,-1,2,-shellrad2
boundary hkl, 1,0,2,-shellrad2
boundary hkl, -1,0,2,-shellrad2
boundary hkl, -1,1,2,-shellrad2
boundary hkl, 1,-1,2,-shellrad2
exit
purge

# DotRod zurueck schieben
trans
onew 0.0, 0.0, 0.5*shelllength/lat[3]
sel all
incl all
run
exit

# dot 180 deg drehen
symm
angle 180.00
type proper
mode repl
sel all
incl all
orig 0.0, 0.0, 0.00
uvw 1,0,0
trans 0.00, 0.00, 0.00
run
exit

# DotRod schieben um Kappen zu schneiden
trans
onew 0.0, 0.0, -0.5*shelllength/lat[3]
sel all
incl all
run
exit

```

7. Anhang

```
# unten schneiden
surface
    boundary hkl, 0,1,2,-shellrad3
    boundary hkl, 0,-1,2,-shellrad3
    boundary hkl, 1,0,2,-shellrad3
    boundary hkl, -1,0,2,-shellrad3
    boundary hkl, -1,1,2,-shellrad3
    boundary hkl, 1,-1,2,-shellrad3

exit
purge

# DotRod zurueck schieben
trans
    onew 0.0, 0.0, 0.5*shelllength/lat[3]
    sel all
    incl all
    run
exit

# dot -180 deg drehen
symm
    angle -180.00
    type proper
    mode repl
    sel all
    incl all
    orig 0.0, 0.0, 0.00
    uvw 1,0,0
    trans 0.00, 0.00, 0.00
    run
exit

# Transformation in ein kartesisches Koordinatensystem, damit rechtwinklige Winkel vorliegen
r[1] = 1.00/ble(2,1,0)
r[2] = 1.00/lat[2]
r[3] = 1.00/lat[3]
trans
    anew 2.*r[1], 1.0*r[1], 0.0
    bnew 0.0, r[2], 0.0
    cnew 0.0, 0.0, r[3]
    onew 0.0, 0.0, 0.0
    sel all
    incl all
    run
exit

# DotRod speichern
plot
    program cif
    outfile DotRod.cif
    select all
    run
exit
save
    outf DotRod.stru
    run
exit

exit
```