

Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Fakultät für Physik und Astronomie
Lehrstuhl für Experimentelle Physik II



Ensemble-Modellierung von Röntgenbeugungsdaten zur Strukturbestimmung von Nanopartikeln

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Franziska Niederdraenk

aus Würzburg

Würzburg 2009

Eingereicht am: 29.10.2009
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: PD. Dr. C. Kumpf
2. Gutachter: Prof. Dr. R.B. Neder
der Dissertation

1. Prüfer: PD. Dr. C. Kumpf
2. Prüfer: Prof. Dr. R.B. Neder
3. Prüfer: PD. Dr. Reinhold Fink
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 14.01.2010

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1	Auf die Größe kommt es an ...	1
2	Nanopartikel – Grundlagen theoretischer und experimenteller Natur	5
2.1	Nass-chemische Synthese von Nanopartikeln	5
2.2	Elektronische Struktur und UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	7
2.2.1	Elektronische Eigenschaften von Nanopartikeln	7
2.2.2	Experimentelles zu UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	14
2.3	Geometrische Struktur und Pulverdiffraktometrie an kleinen Nanoteilchen	15
2.3.1	Die (Pulver-) Röntgendiffraktometrie	16
2.3.2	Kristalline Eigenschaften und Beugungsbilder von Nanopartikeln .	18
2.3.3	Experiment	23
3	Auswertung der Pulverdiffraktometrie-Daten	27
3.1	Scherrer-Gleichung	28
3.2	Einzellinien-Fit: Keine physikalische Information in der Fit-Routine enthalten	29
3.3	Rietveld-Verfeinerung: Physikalischer Hintergrund durch künstliche Parameter	30
3.4	Ensemble-Modellierung: Intrinsisch enthaltene Informationen	33
3.4.1	Simulation einzelner Teilchen und Berechnung der Beugungsbilder – DISCUS	34
3.4.2	Summation, Mittelung/Wichtung, R-Wert – KUPLOT	37
3.4.3	Automatisierte Verfeinerung – DIFFEV	37
	Ergebnisse der Nanopartikel-Untersuchungen	45
4	ZnO-Nanoteilchen – Der Ligand macht den Unterschied	47
4.1	ZnO – Ein wieder entdeckter Halbleiter	47
4.2	Die wichtigsten Eigenschaften von ZnO	48
4.3	ZnO-Nanoteilchen in dieser Arbeit	49
4.4	Thioglycerol (TG)-stabilisierte ZnO-Nanopartikel, Probe ZnO-TG-1 . . .	52
4.4.1	Synthese	52
4.4.2	Optische Absorptionsspektroskopie	52
4.4.3	Messung	52
4.4.4	Rietveld-Verfeinerung	53
4.4.5	Einzellinien-Fit	56

4.4.6	Ensemble-Modellierung (EM)	57
4.5	Thioglycerol (TG)-stabilisierte ZnO-Nanopartikel, Probe ZnO-TG-2 . . .	79
4.5.1	Messung	79
4.5.2	Auswertung der XRD-Daten mittels Ensemble-Modellierung und Rietveld-Verfeinerung	81
4.6	Systeme größerer ZnO-Nanoteilchen	86
4.6.1	Herstellung der verschiedenen ZnO-Nanoteilchen	86
4.6.2	Nanoteilchen der Größe 46 Å x 32 Å – Probe ZnO-DACH	87
4.6.3	Nanoteilchen der Größe 50 Å x 42 Å – Probe ZnO-DMPDA	91
4.6.4	Nanoteilchen der Größe 112 Å x 63 Å – Probe ZnO-OAc	97
4.7	Resümee	101
5	CdS-Nanoteilchen – Grenze zur Clusterphysik	107
5.1	CdS – Anwendungen und Eigenschaften	107
5.2	Glutathion-stabilisierte CdS-Nanoteilchen der Größe 13 Å – Probe CdS-GL	108
5.2.1	XRD: Messung und Auswertung der Daten	109
6	CdSe/ZnS-Core-Shell-Nanoteilchen – komplexer, aber stabiler und effizienter	121
6.1	Probe C38.S2	127
6.1.1	Einzellinien-Fit und Rietveld-Verfeinerung der XRD-Daten . . .	127
6.1.2	Ensemble-Modellierung der Core-Shell-Teilchen C38.S2	131
6.2	Probe C38.S6	144
6.3	Probe C29.S5	150
6.4	Fazit: Defektreiche Kerne, zusätzliche ZnS-Strukturen	160
7	Zusammenfassung	163
8	Summary	167
A	Anhang zu Kapitel 4	171
A.1	Anhang zu Kapitel 4.4	171
A.2	Anhang zu Kapitel 4.5	173
A.3	Anhang zu Kapitel 4.6.2	175
A.4	Anhang zu Kapitel 4.6.3	177
A.5	Anhang zu Kapitel 4.6.4	179
A.6	Anhang zu Kapitel 4.7	181
B	Anhang zu Kapitel 5	183
C	Anhang zu Kapitel 6	185
C.1	Anhang zu Kapitel 6.1	185
C.2	Anhang zu Kapitel 6.2	189
D	Probenbezeichnungen	191

Abbildungsverzeichnis	193
Tabellenverzeichnis	195
Literaturverzeichnis	197
Und zu guter Letzt ...	207
Curriculum Vitae	211

1

Auf die Größe kommt es an ...

... allerdings gilt in diesem Fall: Weniger ist mehr!

So streben Wissenschaft und Forschung seit Jahrzehnten danach, Dinge immer weiter zu verkleinern. Beispielsweise verdanken wir der dabei entwickelten Mikroelektronik einen Großteil unserer heutigen mobilen Alltagsgegenstände wie Handy oder Laptop. Durch dieses stetige Vorantreiben der Miniaturisierung sind wir inzwischen in der „Nanowelt“ angekommen.

Ein Teil dieser Welt besteht aus *Nanoteilchen* oder *Nanopartikeln*. Als solche werden kleine freistehende Kristallite mit Durchmessern von wenigen Nanometern bezeichnet, wobei das Wort „Nano“ dem griechischen Wort *nanos* entstammt, was Zwerg bedeutet. Dabei können Nanoteilchen z.B. rein aus Metallen bestehen oder, wie in dieser Arbeit, aus Halbleitermaterialien wie Zinkoxid oder Cadmiumsulfid.

Die Begriffe Nanoteilchen oder Nanopartikel werden bisher sehr vielfältig verwendet und es gibt keine exakte Definition für sie. Während in der Literatur zwar nach wie vor auch mehrere 100 nm große Kristalle noch als Nanopartikel bezeichnet werden, setzt sich der Begriff doch zunehmend für Teilchen mit einer Ausdehnung von ca. 1 – 10 nm durch. So wird er auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Der Übergang ist letztlich jedoch fließend – ebenso wie die Grenze zu noch kleineren Partikeln, sogenannten *Clustern*, welche, ähnlich den Molekülen, in der Regel nur noch aus bis zu 100 Atomen bestehen (teilweise werden auch beide Begriffe für das gleiche System verwendet).

Somit finden sich die Nanopartikel genau in dem Zwischenbereich zwischen Molekül- und Festkörperphysik, und genau diese Tatsache macht sie so interessant. Denn obwohl der Trend zur Verkleinerung kein neuer ist, erfolgt mit dem Übergang zu nanoskaligen Materialien doch ein Quantensprung – und dies im wahrsten Sinne des Wortes. Hatte man es bei der Miniaturisierung von Dingen bis in den Mikrometerbereich lediglich mit einer „quantitativen“ Veränderung zu tun, d.h. die Materialien verhielten sich schlicht wie winzige Versionen ihrer selbst, so erhält man in der Nanotechnologie auch eine „qualitative“ Änderung der Stoffe, genauer gesagt ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften: Material, welches normalerweise elektrisch isolierend ist, zeigt beispielsweise im Nanometer-Bereich ein leitendes Verhalten, nicht lösliche Stoffe werden löslich, Materialien aus Nanoteilchen sind um ein Vielfaches härter oder biegsamer und wieder andere ändern ihre Farbe oder werden durchsichtig. Verantwortlich für diese fundamentalen Veränderungen sind v.a. zwei Effekte: einerseits die stark gestiegene Anzahl an Oberflächenatomen

im Vergleich zu Atomen, die im Volumen des Materials liegen, und andererseits die veränderten elektronischen Eigenschaften aufgrund von Quantengrößeneffekten.

Diese Eigenschaften ziehen große Aufmerksamkeit auf sich, sowohl seitens der Grundlagenforschung wie auch der Industrie. Hier ergeben sich unzählige neue Anwendungsgebiete, welche von der Luft- und Raumfahrt über die Automobilindustrie, Elektronik, Computertechnik und Optik bis hin zur Chemie und Medizin reichen. Beispielsweise sollen Nanopartikel in der Krebstherapie eingesetzt werden, indem sie, ausgestattet mit bestimmten reaktiven Molekülgruppen an der Oberfläche, an Krebszellen koppeln, dann gezielt erhitzt und damit die Krebszellen zerstört werden. In der Medizin können sie des Weiteren als kleine „Transporter“ dienen, die in Hohlform und mit einem Medikament gefüllt dieses erst an einem gewünschten Ort im Körper wieder frei geben. Für Katalysatoren eignen sich Nanoteilchen aufgrund ihrer enorm großen Oberfläche, während sich ihre größenabhängige durchstimmbare Fluoreszenzfarbe z.B. für die Anwendung in *Biomarkern* oder verschiedenfarbigen Leuchtdioden (*light-emitting diodes*, LEDs) nutzen lässt. Nanoskalige Teilchen werden außerdem bereits in Solarzellen und Lasern eingesetzt und man könnte diese Liste weiter fortführen. Welchen Stellenwert die Nanotechnologie in Industrie und Forschung bereits einnimmt, zeigen auch das mit 1.4 Milliarden Euro geförderte EU-Forschungsrahmenprojekt und die mit Millionenbeträgen angeschobene „Nano-Initiative, Aktionsplan 2010“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) in Deutschland.

Den vielen bisherigen und zukünftigen Anwendungen steht die Grundlagenforschung gegenüber, welche die Nanopartikel und ihre extravaganten Eigenschaften zu verstehen sucht. Der Wissenschaft sind Moleküle wie auch Festkörper lange bekannt und durch theoretische Modelle sind beide Systeme inzwischen gut beschrieben und verstanden. Der Zwischenbereich der nanoskaligen Materialien stellt nun gerade das Problem für die Theorie dar: Für Rechnungen, wie sie in der Molekülphysik verwendet werden, enthalten Nanopartikel in der Regel zu viele Atome. Festkörpermethoden hingegen setzen quasi-unendliche Periodizität der Kristallgitter voraus, diese ist bei solch kleinen Teilchen jedoch nicht mehr gegeben.

Ein enorm wichtiger Schritt in Richtung eines umfassenden Verständnisses der Kleinst-Teilchen besteht darin, ihre elektronische Struktur zu ermitteln, da diese für die meisten der außergewöhnlichen Charakteristika eine Rolle spielt. Ein wichtiger Schlüssel dazu steckt wiederum in der geometrischen Struktur der Nanopartikel. Eine genaue Kenntnis über die Anordnung der Atome in den Kristalliten hilft, genauere theoretische Modelle zu entwickeln und so die Phänomene der Nanoteilchen besser zu verstehen.

Röntgen-Beugungsmethoden können dabei wertvolle Informationen über die geometrische Struktur von Nanopartikeln liefern, allerdings muss bei den entsprechenden Messungen und v.a. bei der anschließenden Auswertung der Daten mit besonderer Sorgfalt vorgegangen werden. Aufgrund der geringen Kristallgröße erhält man sehr breite Beugungsreflexe und es beginnen Aspekte wie Form und Oberflächenmerkmale eine wichtige Rolle zu spielen. Um diese Spezifika identifizieren zu können, wurde in dieser Arbeit eine neuartige Methode zur Analyse der Daten genutzt. Diese macht sich im Gegensatz zu bisherigen Techniken, welche aus der Festkörperphysik abgeleitet wurden, ein atomar aufgebautes Modell zunutze, das alle Eigenschaften der Teilchen intrinsisch enthält und im berechneten Beu-

gungsbild widerspiegelt. Des Weiteren ermöglicht die so genannte *Ensemble-Modellierung* die Simulation realistischer Proben, d.h. es können Partikel-Verteilungen, wie sie in den meisten Nanoteilchen-Proben vorkommen, simuliert werden. Hierzu zählen beispielsweise Größenverteilungen oder Defekt-Wahrscheinlichkeiten.

Die Ensemble-Modellierung wird im Hauptteil der Arbeit (Kapitel 4, 5 und 6) auf drei unterschiedliche Nanopartikel-Referenz-Systeme angewandt und so demonstriert, was sie für die Aufklärung der kristallinen Struktur zu leisten im Stande ist. Im Zuge dieser Proben-Charakterisierung sollte außerdem herausgefunden werden, wie gut die Methode funktioniert und wo ihre Grenzen liegen. Abgesehen davon ließ sich feststellen, auf welche kristallinen Merkmale der Nanoteilchen die Röntgenbeugung besonders und worauf sie weniger oder gar nicht mehr sensitiv ist.

Noch vor der Präsentation dieser Ergebnisse werden in Kapitel 2 zunächst die außergewöhnlichen Eigenschaften der elektronischen wie auch der geometrischen Struktur von Nanopartikeln erläutert sowie in Kapitel 3 detailliert die Besonderheiten der Ensemble-Modellierung beschrieben und darauf eingegangen, wie sie sich von Standardmethoden zur Auswertung von Beugungsdaten abgrenzt. Geschlossen wird die Arbeit mit einem zusammenfassenden Kapitel, welches nochmals eine Übersicht sowie einen kleinen Ausblick auf weitere Möglichkeiten gibt, die mit der Ensemble-Modellierung abgedeckt werden könnten.

Nanopartikel – Grundlagen theoretischer und experimenteller Natur

2

Wie in der Einleitung beschrieben, sind die einzigartigen Eigenschaften von Nanopartikeln auf die zwei folgenden Aspekte zurückzuführen: Zum einen befindet sich ein großer Teil der Atome an der Oberfläche der Partikel. Das bedeutet, dass u.a. durch die vielen nicht abgesättigten Bindungen (*dangling bonds*) die Gesamtenergie des Systems erheblich beeinflusst wird. Zum anderen finden systematische Veränderungen der elektronischen Energieniveaus in Abhängigkeit von den Partikeldimensionen statt, die als *Größenquantisierungseffekte* (*quantum size effects*) bezeichnet werden.

Nach einer kurzen Einführung in die nass-chemische Synthese von Nanopartikeln geht das Kapitel auf deren besondere elektronische Struktur ein sowie auf die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie als eine vielfach verwendete Methode für die Untersuchung dieser Energiezustände. Daran anschließend werden Besonderheiten der geometrischen Kristallstruktur von Nanoteilchen vorgestellt, zusammen mit einer dafür ideal geeigneten Untersuchungsmethode, der Pulverröntgenbeugung. Diese hauptsächlich in der Arbeit verwendete Technik zeigt einige Besonderheiten bei der Behandlung solcher kleiner Kristallite, auf die in diesem Zusammenhang ebenfalls eingegangen wird.

2.1 Nass-chemische Synthese von Nanopartikeln

Für die Herstellung von Nanostrukturen gibt es zwei prinzipielle Ansätze: Entweder man verwendet einen makroskopischen Körper und miniaturisiert diesen immer weiter, wie es beispielsweise mit lithografischen Methoden gemacht wird (*top-down*-Prinzip), oder aber man konstruiert oder „wächst“ eine Struktur aus ihren Einzelteilen, also z.B. aus den Atomen, aus denen sie letztlich besteht (*bottom-up*-Prinzip). Die gängigste Methode zur Herstellung von Nanopartikeln ist die nass-chemische Synthese, welche dem zweiten Prinzip folgt.

In einer Lösung werden bestimmte Mengen von Ausgangsmaterialien (Edukte) gemischt, wobei diese so gewählt sind, dass sich unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Reaktionszeit etc.) kleine Kristallite des gewünschten Materials bilden (siehe erste und zweite Grafik in Abbildung 2.1). Dieses Wachstum würde fortschreiten, bis alle Edukte verbraucht sind, und anschließend würden sich die in der Lösung vorliegenden kleineren Teilchen zugunsten der größeren auflösen (Vorgang des so genannten *Ostwald*

ripening). Um dies zu verhindern, werden der Lösung zusätzlich Stabilisatoren (Liganden) hinzugefügt, die sich an der Oberfläche der wachsenden Kristalle anlagern und so ein weiteres Wachstum unterbinden (siehe dritte Grafik in Abbildung 2.1). Dabei erfüllen die Liganden mehrere Aufgaben gleichzeitig: Erstens verhindern sie das Weiterwachsen der Kristalle, zweitens halten sie die bereits vorliegenden Partikel auf Abstand und unterbinden so deren Agglomeration, drittens sättigen sie freie Bindungen von Oberflächenatomen ab (Passivierung der Oberfläche) und viertens wirken sie der Degradation der Teilchen entgegen, indem mit ihnen robustere Systeme geformt werden. Zudem ist es möglich, die Liganden durch einen weiteren chemischen Prozess auszutauschen und die Nanopartikel so mit unterschiedlichen funktionalen Gruppen auf der Oberfläche auszustatten, die für unterschiedliche Anwendungen von Bedeutung sind.

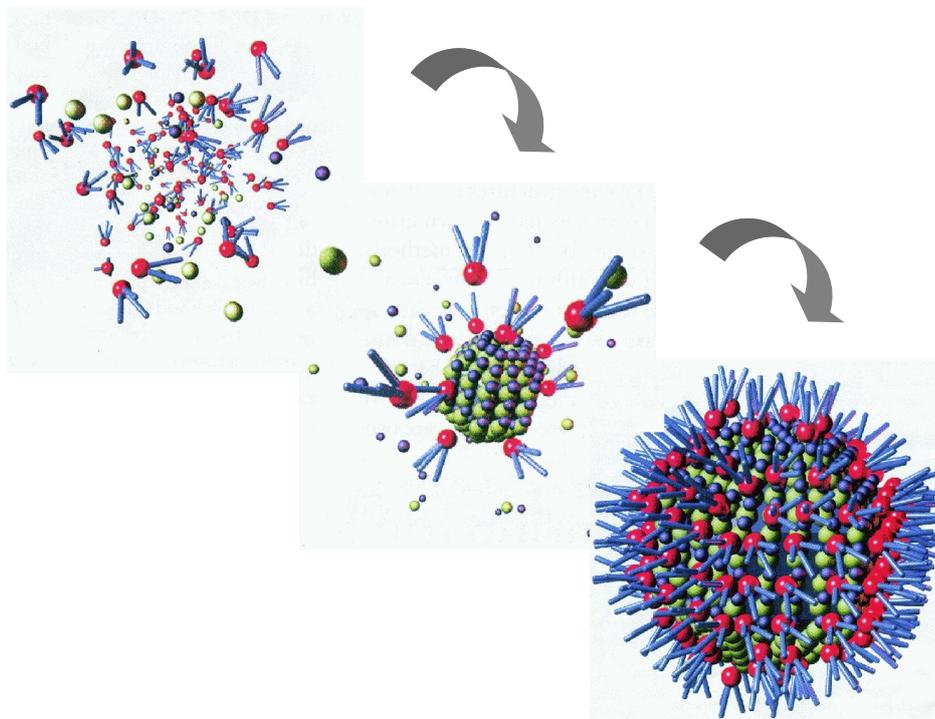


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der nass-chemischen Synthese von Nanopartikeln (aus Scientific American, Sept. 2001).

Nach einer gewissen Reaktionszeit werden die in der Lösung vorliegenden Partikel gefällt. Für die Untersuchung oder eine eventuelle Lagerung kann anschließend durch Trocknen ein Pulver hergestellt werden oder aber das Fällungsprodukt wird in einem anderen Lösungsmittel wieder gelöst und so weiter verwendet.

Sollen Core-Shell-Teilchen (Nanopartikel mit einer zusätzlichen Schale eines anderen Halbleiter-Materials) geformt werden, so muss im Anschluss an die gerade beschriebene Herstellung der Kerne noch die Schale gewachsen werden. Hierfür werden die gefällten Teilchen in der Regel wieder gelöst und die Edukte des Schalenmaterials werden – ebenfalls unter bestimmten Synthesebedingungen – hinzugegeben, welches sich dann an die bereits

bestehenden Partikel anlagern soll. Aus diesem Grund müssen die den Kern umgebenden Stabilisatoren mobil genug sein, um sich temporär von der Oberfläche zu lösen, so dass das Schalenmaterial Zugang zum Kern hat. Danach koordinieren die Liganden an die Oberflächenatome dieser gewachsenen Partikelhülle. (Die genauen Syntheseigenschaften der in der Arbeit vorgestellten Nanoteilchen sind in den jeweiligen Kapiteln beschrieben.)

Die Vorteile der nass-chemischen Synthese bestehen v.a. darin, dass sie relativ einfach durchzuführen und kostengünstig ist. Im Gegensatz hierzu sind bei den meisten *top-down*-Herstellungsverfahren aufwendige Techniken nötig, die genau diese Pluspunkte zunichte machen. Da die Nanopartikel bei der nass-chemischen Synthese nicht an ein festes System, z.B. ein Substrat gebunden sind, können mit ihr zudem große Mengen produziert werden, was eine Voraussetzung für die industrielle Anwendung im großen Maßstab ist.

Als nachteilig kann die Methode insofern angesehen werden, als sie es deutlich erschwert, exakt definierte und vollkommen gleichartige Partikel herzustellen. So werden in einer nass-chemisch synthetisierten Probe immer diverse Partikelverteilungen vorliegen, wie beispielsweise eine Größenverteilung oder leicht unterschiedliche Teilchenformen. Allerdings werden hier zunehmend Synthesen und Methoden entwickelt, die solche Verteilungen einschränken. Ein Beispiel hierfür sind die in Mizellen gewachsenen Nanopartikel, welche dadurch sehr gut definierte Größen aufweisen.

2.2 Elektronische Struktur und UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die auffälligste Eigenschaft von Nanopartikeln, die insbesondere auch für Anwendungen genutzt wird, ist deren größenabhängige Bandlücke. Aufgrund dieser lässt sich beispielsweise die Fluoreszenzfarbe der Teilchen durchstimmen (siehe Abbildung 2.2). Grund dafür ist die geänderte elektronische Struktur gegenüber Molekülen oder Volumen-Festkörpern, weswegen ein besonderes Interesse besteht, diese elektronischen Eigenschaften näher zu untersuchen. Werkzeuge, welche das leisten können, sind die Spektroskopien, die auf die elektronische Struktur des Materials empfindlich sind. Dabei wird die optische Absorptionsspektroskopie (oder UV/Vis-Absorptionsspektroskopie) vielfach verwendet, um die Bandlückenenergie von Halbleiter (HL)-Kristallen zu bestimmen. Auch für die Untersuchung von Halbleiter-Nanopartikeln hat sie sich als einfache und schnell durchzuführende Methode etabliert und wird im Anschluss an die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von HL-Nanoteilchen kurz vorgestellt.

2.2.1 Elektronische Eigenschaften von Nanopartikeln

Wie im ersten Kapitel bereits erläutert wurde, stellen Nanopartikel das Bindeglied zwischen Molekülen und ausgedehnten Festkörpern dar. Mit teilweise nicht einmal 100 Atomen sind sie mit großen Molekülen vergleichbar, dennoch weisen sie eine Festkörperähnliche kristalline Struktur auf. Dies wird auch durch die omnipräsente Schwierigkeit belegt, Nanoteilchen mit den bekannten (theoretischen) Methoden aus der Festkörper- oder Molekülphysik zu beschreiben. Entsprechend dieser Zwiespältigkeit werden beide

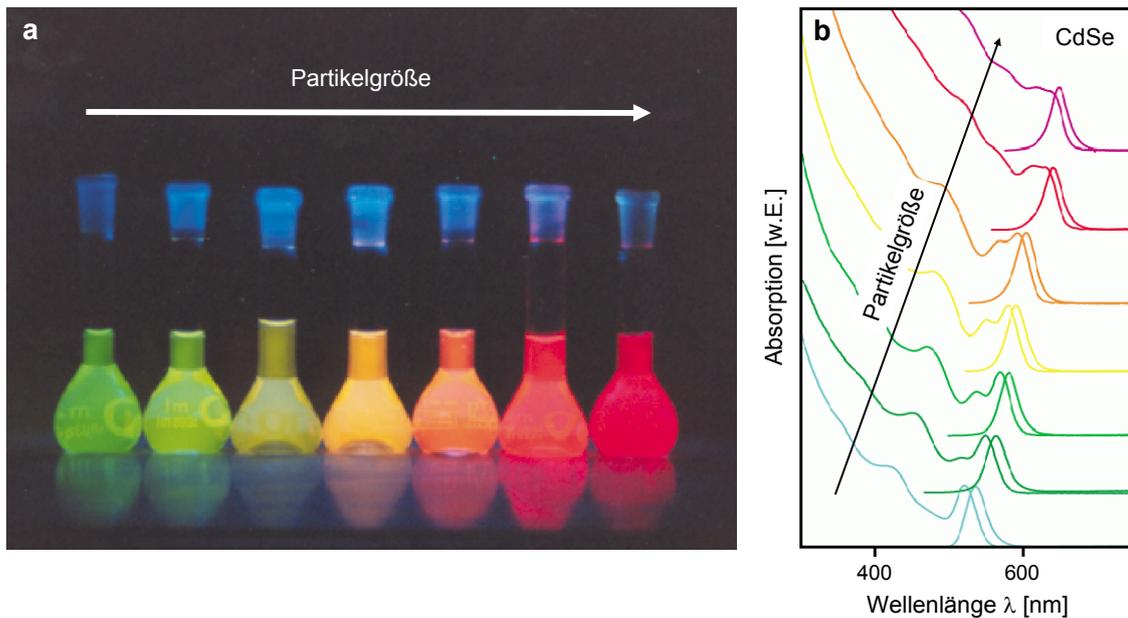


Abbildung 2.2: Größenquantisierungseffekt bei CdSe-Nanopartikeln: a) Direkt beobachtbare Änderung der Fluoreszenzfarbe als Funktion der Partikelgröße bei Bestrahlung mit UV-Licht. b) Dazugehörige Absorptions- (durchgezogene Kurven) und Emissionsspektren (einzelne, rotverschobene Peaks). (Entnommen aus [Ber02].)

Möglichkeiten verwendet, um sich dem Problem zu nähern: Im ersten Fall geht man von einem Volumenkristall aus und verringert dessen Dimensionen so weit, bis man bei einigen wenigen Nanometern angekommen ist. Aus Richtung der Moleküle kommend fügt man stetig mehr Atome hinzu, wobei man sich ab einer gewissen Größe die geordnete Struktur des Kristallgitters zunutze machen kann/muss, um die Komplexität des Systems zu reduzieren.

Volumen-Festkörper → Nanoteilchen

Da sich diese Arbeit ausschließlich mit Halbleiter-Nanopartikeln beschäftigt, geht man im ersten Fall von ausgedehnten Halbleiterkristallen aus. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine Energielücke (oder Bandlücke, E_{gap}) zwischen dem Valenz- und Leitungsband aufweisen, deren Größe in Abhängigkeit vom Material im Bereich einiger Hundert meV bis etwa 4 eV liegt [Kit96]. Durch die Absorption eines Photons geeigneter Energie (siehe weiter unten) können Elektronen ins Leitungsband angeregt werden und hinterlassen ein Loch im Valenzband. Kommen sich diese geladenen Teilchen nahe genug, formen sie aufgrund der Coulombkraft einen gebundenen Zustand. Das Elektron-Loch-Paar wird dann im Sinne eines Quasiteilchens als (Wannier-Mott-)Exziton bezeichnet. Aufgrund der negativen, weil attraktiven Coulomb-Wechselwirkung muss für die Erzeugung eines Exzitons diese Coulombenergie (oder Exzitonbindungsenergie, ca. 1 meV bis 0.5 eV [Kit96]) weniger aufgebracht werden, als für einen normalen Valenzband-Leitungsband-Übergang. Ein absorbiertes Photon benötigt also mindestens die Energie $h\nu = E_{gap} - E_{Exz}$,

um ein Exziton zu erzeugen, weswegen die exzitonischen Energiezustände etwas unterhalb des Leitungsbandes liegen (siehe Abbildung 2.4, ganz rechts). Das Exziton ähnelt dem aus Proton und Elektron bestehenden Wasserstoffatom. In Anlehnung daran bezeichnet man auch die Ausdehnung des Exzitons als Exzitonen-Bohr-Radius:

$$a_{Bohr} = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2}, \quad (2.1)$$

wobei ϵ die dielektrische Konstante des Materials ist, e die Elementarladung und μ die reduzierte effektive Masse des Exzitons [Tri01].

Geht man nun zu Nanopartikeln über, so sind im Vergleich zu einem ausgedehnten Festkörper alle drei Raumdimensionen beschränkt. Aus diesem Grund werden Nanoteilchen oder *Quantum Dots* (QD) auch als nulldimensionale (0D) Systeme bezeichnet. Verkleinert man die Dimensionen des Kristalls so weit, dass dessen Radius im Bereich des Exzitonen-Bohr-Radius oder darunter liegt, so treten Quantisierungseffekte auf. Eine sehr einfache Näherung für die Berechnung der Energieniveaus bietet das quantenmechanische *Teilchen-im-Potentialkasten-Modell* (*Particle-in-a-box model*, siehe Abbildung 2.3). Löst man die zugehörige Schrödinger-Gleichung für ein kugelförmiges Potential, das außerhalb der Kugel unendlich groß ist und innerhalb Null, ergibt sich der niedrigste Energiezustand (Hauptquantenzahl $n = 1$, Drehimpulsquantenzahl $l = 0$) des Systems zu

$$E_{QD,Kugel} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}. \quad (2.2)$$

μ entspricht hier der reduzierten effektiven Masse des Exzitons und R dem Radius des Teilchens. Dieses Ergebnis hat weitreichende Konsequenzen: Zum einen bedeutet es, dass die Energieniveaus eines hinreichend kleinen Nanopartikels diskret sind – im Gegensatz zu den quasi-kontinuierlichen Energieniveaus eines Volumen-Festkörpers, welcher Bänder ausbildet. Zum anderen ist der niedrigste Energiezustand des Systems nicht gleich Null, sondern endlich groß. Diese Nullpunktsenergie und damit auch die Aufspaltung der Energieniveaus ist umso größer, je geringer die Dimensionen des Nanoteilchens sind (siehe Abbildungen 2.3 und 2.4).

Damit lässt sich nun die größenabhängige Energielücke eines kugelförmigen Halbleiter-Nanopartikels angeben. Sie entspricht der Bandlückenenergie des Halbleitermaterials, verringert um die Exzitonenbindungsenergie (200 – 50 meV für 2 – 4 nm große Teilchen [Sch06]) und vergrößert um die *Quantengrößen-Energie*, welche sich durch die Einschränkung des Exzitons auf das Volumen des QDs ergibt (die Coulomb-Korrektur wurde hierbei mit Störungsrechnung erster Ordnung abgeschätzt [Efr00]):

$$\begin{aligned} E_{gap,QD} &= E_{gap} + E_{Exz} + E_{QD,Kugel} \\ &= E_{gap} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon R} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dies ist die so genannte Effektive-Masse-Näherung (EMA) in ihrer einfachsten Form.

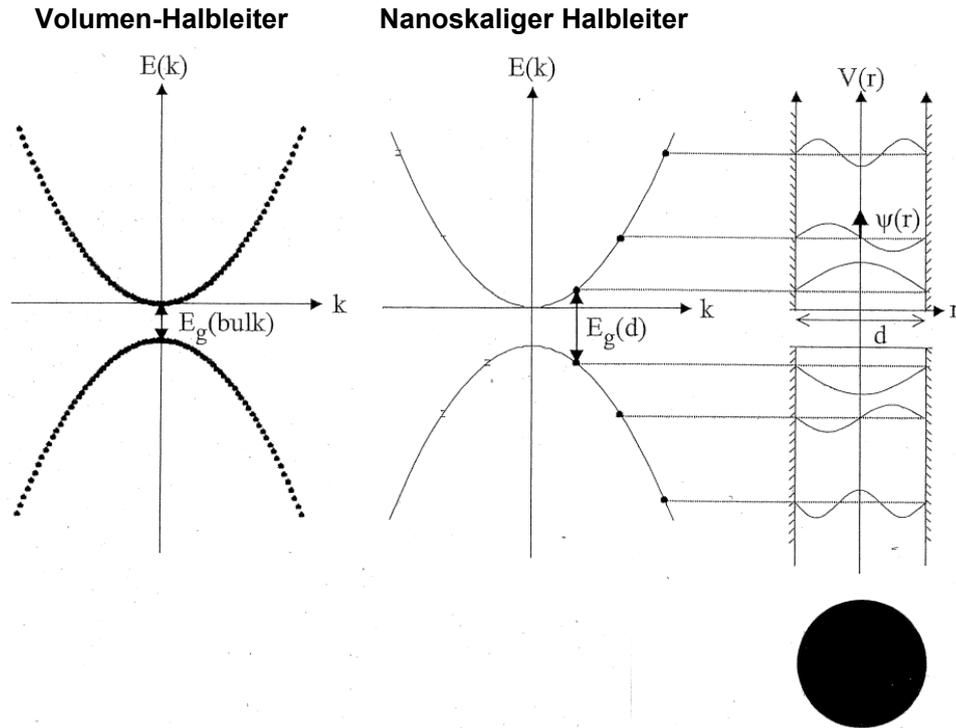


Abbildung 2.3: Einfluss der Größenbeschränkung eines Nanoteilchens auf die Energiezustände: Gegenüberstellung des vereinfachten Energieschemas eines Volumen- und eines nanoskaligen Halbleiterkristalls, zusammen mit der Darstellung der diskreten Energieniveaus bedingt durch die Einschränkung auf ein Kastenpotential. Die Punkte auf den parabelförmigen Kurven der Dispersionsrelationen entsprechen den einzelnen erlaubten Energiewerten. (Entnommen aus [Par04].)

Je kleiner die Teilchen werden, umso mehr greift die Quantengrößen-Energie ($1/R^2$ -Abhängigkeit) und umso größer wird damit die Bandlücke des Halbleiter-Nanopartikels. Diese relativ simple Abschätzung ist also ausreichend, um die größenabhängige Änderung der Bandlücke qualitativ zu beschreiben. Für eine exaktere Berechnung müssen jedoch weitere Faktoren wie eine mögliche Partikel-Anisotropie, die Spin-Bahn-Wechselwirkung etc. berücksichtigt werden [Par04]. Einflüsse dieser Art sind ein eindeutiges Zeugnis des Volumen-ähnlichen Charakters der Nanoteilchen.

Solche zusätzlichen Effekte sind ebenfalls nötig, um den beobachteten *Stokes-Shift* (Rotverschiebung) der Emission im Vergleich zur Absorption der Nanopartikel zu erklären [Efr96]. Da die erzeugten Exzitonen nicht stabil sind, rekombinieren sie nach kurzer Zeit wieder (einige Pico- bis Nanosekunden [Kli99]). Bei diesem Prozess fällt das Elektron zurück in das Loch und die frei werdende Energie wird mit sehr großer Wahrscheinlichkeit [Kli99] in Form eines Photons abgegeben. Diese Fluoreszenz liegt energetisch aber etwas niedriger als die Bandlückenenergie $E_{gap,QD}$, ist also rotverschoben (siehe Abbildung 2.2). Verursacht wird dies durch so genannte „dunkle Exzitonen“ (*Dark Excitons*). Das sind Zwischenzustände, die energetisch etwas tiefer als die eigentlichen Exzitonenniveaus liegen

und in die das Exziton zunächst strahlungslos relaxiert, bevor es schließlich unter Abgabe eines Photons ganz in den Grundzustand zurückkehrt [Par04].

Durch die Fluoreszenz-Wellenlänge, die in erster Linie von der Größe der Nanopartikel abhängt, kann man aus dem niedrigsten Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaximum Rückschlüsse auf die Dimensionen der Teilchen ziehen. Die Breite dieser Maxima nimmt außerdem zu, wenn die Partikel stark unterschiedliche Größen aufweisen; daher kann hierüber indirekt auf die Polydispersität der Probe geschlossen werden. Betrachtet man darüber hinaus die *Quantenausbeute* der Probe, also die Effizienz der Umsetzung von absorbierten Photonen in emittierte Photonen, so erhält man einen Anhaltspunkt für die Defektdichte in den Partikeln, da angenommen wird, dass Defekte die nicht-strahlende Rekombination begünstigen und somit die Quantenausbeute verringern.

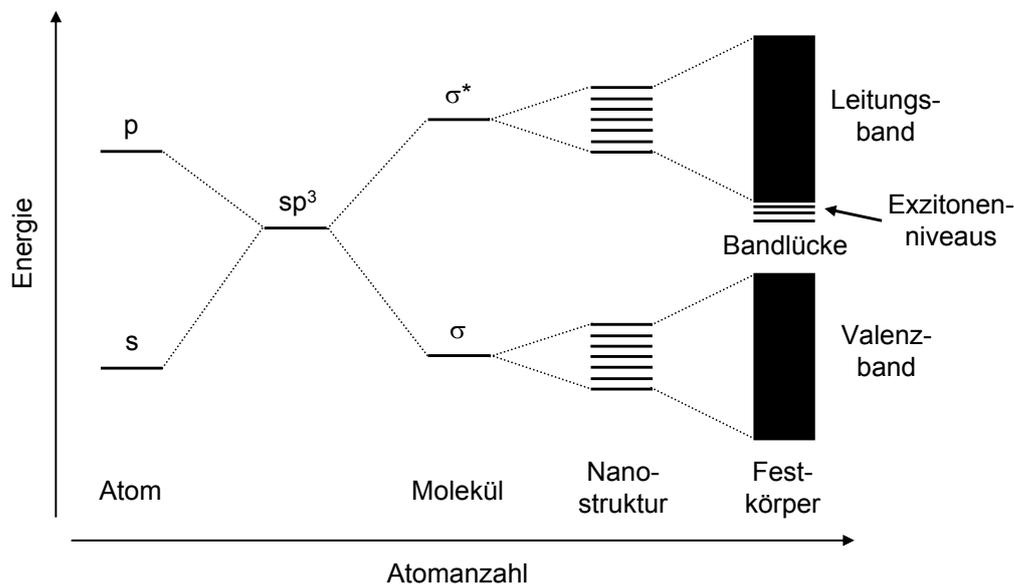


Abbildung 2.4: Unterschiede zwischen den Energieniveaus von Atom, Molekül, Nanopartikel und ausgedehntem Festkörper.

Moleküle → Nanoteilchen

Werden die Nanopartikel zunehmend kleiner, versagt die EMA schließlich bei der (quantitativen) Beschreibung der Energieniveaus. Der Grund hierfür liegt v.a. in der zu stark vereinfachten Beschreibung des „Kastenpotentials“ als sphärisches Potential, welches außerhalb unendlich groß ist. Daraus ergibt sich eine quadratische Dispersionsrelation (siehe gestrichelte Kurve in Abbildung 2.5), die eigentlich zu steil ist. Ein realistischerer Verlauf [Wan91] ist in Abbildung 2.5 als durchgezogene Linie dargestellt, wobei die Position des niedrigsten Exzitonenniveaus durch zwei Punkte gekennzeichnet ist. Bei immer kleineren Kristalliten schieben diese Energieniveaus aufgrund des Größenquantisierungseffekts auf der Kurve weiter nach oben und liegen für gleiche k -Werte im Falle der parabelförmigen Dispersionsrelation somit zu hoch. Dies ist auch der Grund für die

häufige Überschätzung der Größe kleiner Nanopartikel durch die EMA.

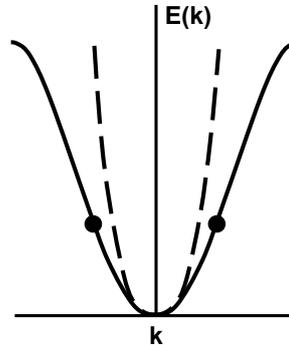


Abbildung 2.5: Vergleich der mit der EMA berechneten Dispersionsrelation (gestrichelte Linie) mit einer realistischeren Form (durchgezogene Linie). Die Punkte entsprechen (nicht mit der EMA) berechneten Energieniveaus. Der zu steile Anstieg der erhaltenen Parabel erklärt die von der EMA gelieferten zu großen Energiewerte für größere k -Werte.

Im Fall sehr kleiner Nanoteilchen (jew. Größe v.a. abhängig vom Material) erweist es sich daher meist als besser, sich dem Problem aus Richtung der Atome und Moleküle zu nähern, zumal dann die atomare Struktur implizit berücksichtigt wird. Hier geht man zunächst von den definierten Energieniveaus eines Atoms aus. Durch die Hinzunahme weiterer Atome zu dem System erhält man ein Molekül, welches je nach Atomanzahl bereits eine Vielzahl von ebenfalls diskreten Energiezuständen (Orbitalen) aufweist. Dabei ist bereits die Schrödinger-Gleichung eines einfachen Mehrelektronensystems nicht mehr analytisch zu lösen und erfordert Näherungen. Dies wird mit der Methode der „Linearkombination atomarer Orbitale“ (*Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO*¹) bewerkstelligt, bei der die Elektronen selbst als voneinander unabhängig behandelt werden und ihre Wechselwirkung nur über ein geeignetes Potential beschrieben wird. Die Koeffizienten der Linearkombinationen werden dann so optimiert, dass die mit diesen Wellenfunktionen berechneten Energien minimal werden.²

Erhöht man die Größe des betrachteten Systems weiter, werden Rechnungen dieser Art schließlich unmöglich. Dennoch lässt sich das beschriebene Verfahren auch für Festkörper einsetzen, sofern man sich deren periodische Struktur zunutze macht. Die gleiche, aber im Bereich der Festkörperphysik als *Tight Binding (TB)* bekannte Methode betrachtet demnach den Fall, bei dem Wellenfunktionen einerseits so weit überlappen, dass zusätzliche Korrekturen für die Behandlung isolierter Atome nötig sind, diese auf der anderen Seite aber noch so autark sind, dass eine atomare Beschreibung relevant bleibt. Auch hier werden diverse Näherungen eingeführt: Zunächst wird aufgrund der Periodizität eine perfekte Translationssymmetrie und somit auch ein unendlicher Kristall vorausgesetzt.³

¹ bzw. *LCAO-MO*-Methode, wobei *MO* für *Molecular Orbital* steht und ein gängiges Näherungsverfahren für die Behandlung der Wechselwirkung der Elektronen beschreibt (siehe z.B. [Dem00]).

² Als weitere Näherung werden die Elektronen- und Kernbewegungen als voneinander unabhängig betrachtet (Born-Oppenheimer-Näherung).

³ Dies ermöglicht den Einsatz von Bloch-Funktionen.

Weiterhin betrachtet man in der Regel allein die Valenzelektronen und nimmt an, dass nur mit den nächsten Nachbarn ein nennenswerter Überlapp der Wellenfunktionen, also eine Wechselwirkung vorliegt (beschrieben durch ein Überlapp-Integral) [Ash76]. Schließlich wird wieder ein zusätzliches Potential eingeführt, welches alle weiteren Effekte des Kristalls beschreiben soll. So erhält man für einen Festkörper ebenfalls quasi-kontinuierliche Energieniveaus, wobei die höchsten besetzten Zustände zusammen das Valenzband formen und die niedrigsten unbesetzten Zustände das Leitungsband. Die Breite der Bänder ist dabei proportional zum Überlapp-Integral.

Die ersten TB-Rechnungen für Nanokristallite von Lippens und Lannoo [Lip89] gehen von einem sehr einfachen Modell aus. Es wird meist angenommen, dass die Partikel die gleiche Kristallstruktur wie ein Volumen-Festkörper aufweisen und nicht abgesättigte Bindungen (*dangling bonds*) werden vernachlässigt. Selbst dieses einfache Modell liefert aber bereits gute Abschätzungen für die Bandlücke von Halbleiter-Nanoteilchen. Gemäß den Resultaten der TB-Methode liefert die EMA bereits für 50 Å große CdS-Partikel einen Fehler von 80 % für die energetische Lage der Talsohle des Leitungsbandes und somit auch einen wesentlichen Fehler für die Energielücke. Der Vergleich zwischen den Resultaten der EMA und der TB-Rechnungen ist in Abbildung 2.6 für ZnO- und CdS-Nanopartikel gezeigt. Ein Vorteil der TB-Rechnungen ist zudem, dass Modifikationen wie von der Volumenstruktur abweichende interatomare Abstände oder realistische Kristallformen relativ einfach berücksichtigt werden können [Lip89]. Eine detaillierte Ausführung des Verfahrens kann beispielsweise in [Lip89] oder [Wan91] gefunden werden.

Sowohl im Falle der EMA als auch der TB-Methode werden nach wie vor Erweiterungen und Näherungen entwickelt, die die jeweiligen Ergebnisse verbessern. Zudem existieren neben diesen beiden vorgestellten theoretischen Herangehensweisen auch noch weitere Techniken, um die Energieniveaus von Halbleiter-Nanopartikeln zu bestimmen. Hierzu gehören beispielsweise Pseudopotential-Dichtefunktional (DFT)-Rechnungen [Fu97] oder die DFT-TB-Methode [Jos03].

Hat man die Bandlückenenergie durch eine der Techniken berechnet, so kann man zusammen mit Spektroskopie-Methoden auf die Größe der Nanokristallite rückschließen (siehe auch Abbildung 2.6). Man erhält bei einer UV/VIS-Absorptionsmessung das erste Maximum bei dem Energiewert, bei dem man den niedrigsten Exzitonenübergang erwartet. Allerdings existieren neben Unsicherheiten bezüglich der Rechnungen selbst weitere Einflüsse, die die Verknüpfung von Bandlücke und Durchmesser verfälschen können. Beispielsweise haben die der Teilchenoberfläche anhaftenden Liganden große Auswirkungen auf die erhaltenen Absorptionsspektren [Cho07]. Des Weiteren werden in der Literatur unterschiedliche Punkte in der Absorptionskurve herangezogen, um daraus die Partikelgröße zu ermitteln: Meist wird zwar das Maximum des ersten Absorptions-Peaks verwendet, in einigen Fällen nutzen die Autoren aber auch den dazugehörigen Wendepunkt (siehe z.B. [Vis04, Meu98, Nag07a] und Abbildung 2.7).

Letztlich besteht das Problem all der theoretischen Rechnungen jedoch darin, dass sie Näherungen enthalten und somit nur über den Vergleich mit experimentellen Daten validiert werden können. Letztere variieren aber besonders im Bereich von Nanoteilchen, die

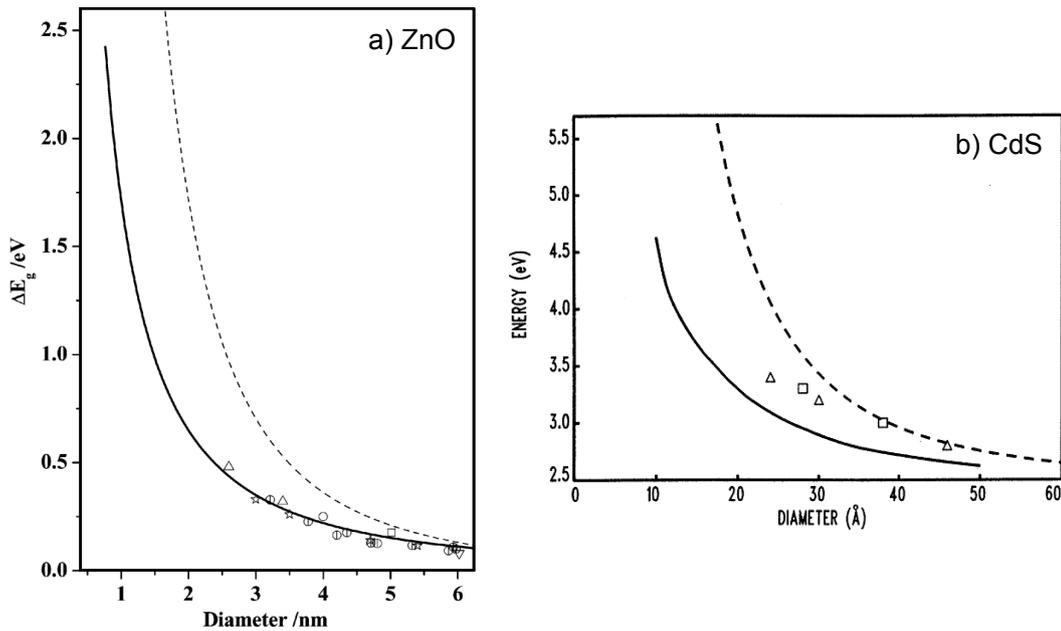


Abbildung 2.6: Bandlücke von Nanokristalliten in Abhängigkeit ihres Durchmessers: Vergleich der Ergebnisse von EMA (jew. gestrichelte Linie) und TB-Methode (jew. durchgezogene Linie), a) für ZnO-Nanoteilchen (aus [Vis04]) und b) für CdS-Nanoteilchen (aus [Lip89]). Die mit Dreiecken u.ä. gekennzeichneten Punkte entsprechen experimentell ermittelten Werten, z.B. durch XRD oder TEM.

auf nass-chemischem Wege hergestellt wurden, erheblich. Demnach kann ein bestimmtes theoretisches Modell für eine Probe eine exzellente Übereinstimmung erzielen, während eine zweite (auf die gleiche Weise hergestellte) Probe die Rechnung möglicherweise in Frage stellt, da diese nicht mit den verwendeten Annahmen beschrieben werden kann. Im Endeffekt existiert keine einheitliche theoretische Berechnung der Nanoteilchen-Energieniveaus, die für alle Proben, Materialien etc. gleichermaßen gut anwendbar ist.

Somit kann die Absorptionsspektroskopie zusammen mit theoretischen Modellen nur sehr grobe Angaben über die Größe von Nanopartikeln in einer Probe liefern. Sie ist in diesem Zusammenhang dennoch wertvoll, um eine erste schnelle Abschätzung zu erhalten. Zudem erhält man anhand der PL-Spektroskopie zusätzliche Hinweise auf die Qualität der Probe, da diese die Quantenausbeute mitbestimmt (siehe Anfang dieses Kapitels).

2.2.2 Experimentelles zu UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Experimentell ist die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie ein Standard-Verfahren, bei dem eine Probe mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren (Vis) und ultravioletten (UV) Bereich ($\lambda \approx 200 \dots 800 \text{ nm}$) bestrahlt und dessen Transmission gemessen wird. In Abbildung 2.7, a ist das Prinzip eines Zweistrahl-Gerätes gezeigt. Für die Messung wird neben der Probe selbst (Nanopartikel in einem Lösungsmittel) eine Referenzprobe (nur das Lösungsmittel) in einer Küvette in das Spektrometer eingesetzt. Die Wellenlänge des

Licht wird mit Hilfe eines Monochromators variiert und anschließend gleichzeitig auf beide Proben gelenkt. Aus den transmittierten Intensitäten wird der Quotient gebildet und logarithmisch gegen die Wellenlänge aufgetragen. Abbildung 2.7, b zeigt eine Serie typischer Absorptionsspektren von CdSe-Nanoteilchen, deren erster Peak (von rechts, also bei der größten Wellenlänge) aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe verschiebt.

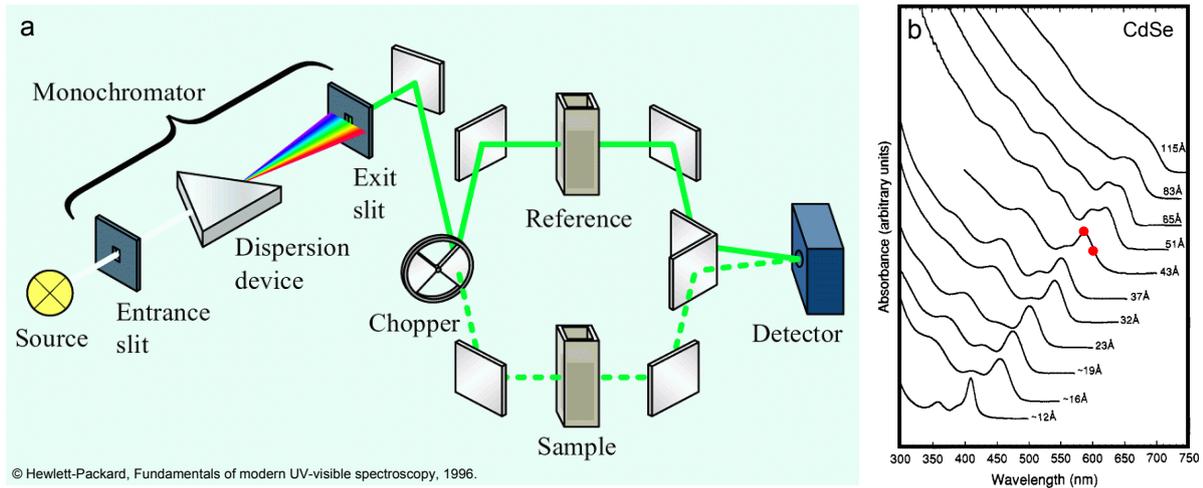


Abbildung 2.7: a) Funktionsweise eines Zweistrahlgerätes für die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie. b) Typische UV/Vis-Absorptionsspektren von Proben mit verschiedenen großen CdSe-Nanopartikeln (aus [Mur93]). Mit roten Punkten gekennzeichnet sind außerdem das Maximum und der Wendepunkt einer der Kurven.

Aus den gemessenen Absorptionskurven ermittelt man das Maximum und/oder den Wendepunkt (über den Schnittpunkt der ersten bzw. zweiten Ableitung mit der x-Achse) des Peaks mit der größten Wellenlänge. Die zugehörige Energie $E = hc/\lambda$ kann anschließend mit Hilfe der theoretischen Modelle mit einer Nanopartikelgröße in Zusammenhang gebracht werden. Da in der Literatur sowohl Maximum als auch Wendepunkt der Absorptionskurven verwendet werden, gibt diese Arbeit jeweils beide Werte mit den sich daraus ergebenden Dimensionen an.

2.3 Geometrische Struktur und Pulverdiffraktometrie an kleinen Nanoteilchen

Im vorherigen Abschnitt wurde die elektronische Struktur von Nanopartikeln betrachtet und mit der UV/Vis-Spektroskopie eine Möglichkeit präsentiert, wie man diese analysieren kann. Einerseits war zu sehen, dass das veränderte Energieschema für die außergewöhnlichen Eigenschaften nanoskaliger Systeme verantwortlich ist. Andererseits wurde aber auch deutlich, dass nach wie vor theoretische Modelle für eine einheitliche und zuverlässige Beschreibung fehlen, egal ob man sich dem Problem von Seiten der Festkörper- oder der Molekülphysik nähert. Für die Weiterentwicklung der Rechenmethoden ist v.a. eine

bessere Kenntnis der genauen Anordnung der Atome, also der geometrischen Struktur im Nanoteilchen von Nöten. Entsprechend zur Spektroskopie, die Informationen über die elektronische Struktur des untersuchten Systems liefert, werden für eine Analyse der geometrischen Struktur meist Beugungsmethoden verwendet.

Im Folgenden soll zunächst die Technik der Pulver-Röntgendiffraktometrie (*Powder X-Ray Diffraction*, *Powder XRD* oder nur *XRD*) vorgestellt werden, die in dieser Arbeit als Hauptinstrument für die Analyse der Nanoteilchen diene. Der folgende Abschnitt geht dann detailliert auf die besonderen kristallinen Eigenschaften von Nanopartikeln ein, sowie die Frage, wie sich diese im Beugungsbild auswirken. Schließlich werden noch das Beugungsexperiment selbst und die speziellen Vorkehrungen für die Messung am Synchrotron beschrieben.

2.3.1 Die (Pulver-) Röntgendiffraktometrie

Eine Standard-Methode, um Proben auf ihre kristallinen Eigenschaften zu untersuchen, ist die Röntgenbeugung (*X-Ray Diffraction*, *XRD*). Dabei werden eingestrahelte Röntgenwellen an den Elektronen der Atome gestreut und wechselwirken danach miteinander, so dass sich ein Interferenzmuster ergibt. Da die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung an einem nicht perfekten Einkristall wie den Nanopartikeln als schwach angesehen werden kann, können in erster Näherung Mehrfachstreuungen vernachlässigt werden. In dieser so genannten *kinematischen Theorie* ergibt sich die *Streuamplitude* oder der *Strukturfaktor* F_{hkl} eines Kristalls ganz allgemein als die Fouriertransformierte seiner Elektronendichteverteilung. Dies lässt sich auch schreiben als die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung der Einheitszelle multipliziert mit der Summe über die Phasenfaktoren aller Einheitszellen oder direkt als die Summe über alle Atome einer Einheitszelle multipliziert mit der Summe über alle Einheitszellen:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl}(\mathbf{q}) &= \int_{\text{Kristall}} \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\
 &= \int_{\text{Einh.zelle}} \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \\
 &= \sum_m f_m e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_m} \sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} = \sum_m f_m e^{2\pi i(hx_m + ky_m + lz_m)} \sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

wobei ρ_e der Elektronendichte im Kristall bzw. in der Einheitszelle entspricht und $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{in} - \mathbf{k}_{out}$ dem *Streuvektor*. \mathbf{R}_n ist der Ortsvektor der n -ten Einheitszelle des Kristalls, \mathbf{r}_m der Vektor vom Einheitszellenursprung zum m -ten Atom und f_m der atomare Strukturfaktor des m -ten Atoms in der Einheitszelle. Die Länge des Streuvektors ist dabei über

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta). \quad (2.5)$$

definiert (λ entspricht der Photonen-Wellenlänge und Θ dem Streuwinkel) und die Intensität eines Beugungsreflexes ergibt sich als Betragsquadrat der Streuamplitude:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2. \quad (2.6)$$

Die einfache geometrische Konstruktion der Ewald-Kugel ist hilfreich, die Bedingung für kohärente Streuung grafisch darzustellen. Sie ist in Abbildung 2.8, a) dargestellt, wobei die schwarzen Punkte reziproken Gitterpunkten (mit Gittervektor \mathbf{K}), \mathbf{k} dem einfallenden und \mathbf{k}' dem gebeugten Röntgenstrahl entsprechen. Zeichnet man um den Ursprung eine Kugel mit Radius $k = 2\pi/\lambda$, so ist immer dann die Beugungsbedingung erfüllt, wenn ein anderer reziproker Gitterpunkt auf der Kugel zu liegen kommt.

Geht man nun von einem Einkristall zu einem Pulver über, so hat man es mit Tausenden von kleinen Kristalliten zu tun, die zufällig orientiert in der Probe vorliegen. Sind deren Orientierungen homogen verteilt, so erhält man statt einzelner Braggreflexe Reflexkreise. Dies lässt sich wiederum leicht anhand der Ewald-Konstruktion ersehen: Ein Gitterpunkt aus Abbildung 2.8, a) entspricht nun einer ganzen Kugel mit Radius K , auf der alle Gitterpunkte der unterschiedlich orientierten Kristallite liegen (große Kugel in Abbildung 2.8, b) und c). Schneidet die Ewald-Kugel (kleine Kugel in Abbildung 2.8, b, c) die Gitterpunkt-Kugel, erhält man keinen Schnittpunkt mehr, sondern einen Schnittkreis (Debye-Ring). Je nach betrachtetem Gitterpunkt und damit je nach Radius der in der Abbildung größeren Kugel erhält man dann konzentrische Kreise um den primären Röntgenstrahl. Für eine entsprechende Messung ist es daher ausreichend, einen radialen Scan durch diese Kreise aufzunehmen.

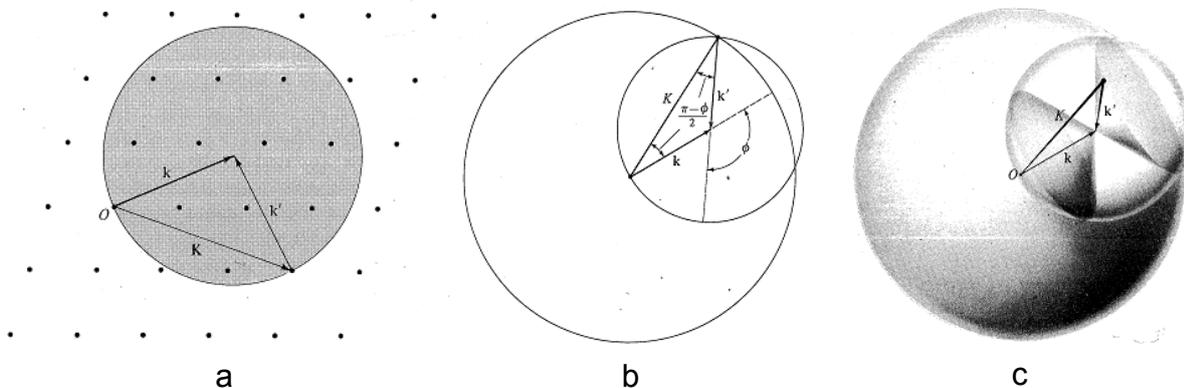


Abbildung 2.8: Illustrationen der Ewald-Kugel: a) für einen ausgedehnten Einkristall, welcher einzelne Braggreflexe liefert (schwarze Punkte). Die Ewald-Kugel liefert *Schnittpunkte*. b) und c) Zwei- bzw. dreidimensionale Darstellung für ein Pulver. Aus den einzelnen Gitterpunkten werden ganze Kugeln (jew. große Kugel), die Ewald-Kugel liefert *Schnittkreise*. \mathbf{K} entspricht jeweils dem Gittervektor, \mathbf{k} und \mathbf{k}' der ein- bzw. ausfallenden Welle. (Entnommen aus [Ash76].)

Rechnerisch bedeutet die homogene Verteilung von verschiedenen orientierten Kristallen, dass man die Intensität für jeden Streuvektor \mathbf{q} jetzt über alle möglichen Orientierungen

mitteln muss. Führt man diese Rechnung aus erhält man die *Debye-Formel* für die Intensität in Abhängigkeit von q [Deb15, Gui94]:

$$I(q) = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin(qr_{mn})}{qr_{mn}}, \quad (2.7)$$

wobei f_m und f_n den atomaren Formfaktoren des m -ten und n -ten Atoms entsprechen und r_{mn} dem Abstand zwischen diesen zwei Atomen entspricht. Diese Gleichung birgt v.a. den Vorteil, dass sie deutlich weniger komplex ist als die explizite Integration von gestreuten Intensitäten. Dies macht sie auch für die computergestützte Berechnung von Pulverbeugungs-Diagrammen elementar [Hal91, Mur93, Kum05, Ned08] und kommt auch in dem in dieser Arbeit verwendeten Programm zum Einsatz (vergleiche hierzu Abschnitt 3.4.1).

Nach dieser allgemeinen Betrachtung der (Pulver-) Röntgenbeugung wird im folgenden Abschnitt auf die Besonderheiten eingegangen, die sich für das Beugungsbild ergeben, wenn man von ausgedehnten Festkörpern zu Kristalliten mit sehr begrenzten Dimensionen übergeht.

2.3.2 Kristalline Eigenschaften und Beugungsbilder von Nanopartikeln

Wie im Abschnitt über die elektronische Struktur von Nanopartikeln bereits angedeutet wurde, zeigen Partikel im Größenbereich einiger Nanometer im Großen und Ganzen immer noch die Kristallstruktur eines Volumen-Festkörpers. Aufgrund der begrenzten Ausdehnung kann sich aber auch die geometrische Struktur stark ändern, was wiederum Auswirkungen auf das Beugungsbild hat. Die wichtigsten kristallinen Besonderheiten der Nanopartikel und wie sich diese in den Röntgenbeugungsdaten niederschlagen, sollen hier nun näher beleuchtet werden.

Nanopartikel ...

- ... sind klein

Da bei Nanoteilchen die vorhandene quasi-unendliche Periodizität von Volumen-Festkörpern nicht mehr gegeben ist, erscheinen auch die Reflexe nicht mehr als scharfe deltaförmige Peaks, sondern sind sehr stark verbreitert – teilweise bis zu Breiten, die auch amorphe Materialien liefern. Die größere Breite der Interferenzmaxima kommt dadurch zustande, dass nicht mehr ausreichend Netzebenen vorhanden sind, um alle kohärente Streuung um den eigentlichen Braggwinkel auszulöschen. Dies ist das Analogon zu dem optischen Phänomen eines Gitters mit einer Anzahl von N Spalten: Ist N sehr groß erhält man sehr scharfe Linien im Interferenzmuster, die jedoch immer breiter werden, sobald man N verringert. Mathematisch kann man die Verbreiterung der Röntgenreflexe z.B. durch eine Multiplikation eines unendlich großen Kristalls mit einer Formfunktion erklären. Letztere nimmt innerhalb der

Dimensionen des betrachteten Nanokristalls den Wert 1 an, außerhalb den Wert 0. Die Fouriertransformation dieses Produktes ergibt dann ein Beugungsbild mit deutlich verbreiterten Reflexen. In Abbildung 4.2 in Kapitel 4.3 ist die zunehmende Verbreiterung mit abnehmender Partikelgröße gut zu erkennen.

- **... einer Probe weisen unterschiedliche Größen auf**

Da die Partikel nass-chemisch hergestellt werden, muss man davon ausgehen, dass nicht alle Kristallkeime zu gleich großen Kristalliten heranwachsen. Da die Pulver-Röntgenbeugung über viele Tausend Nanoteilchen mittelt, erhält man eine Addition von unterschiedlich breiten Reflexen. Dies kann im Prinzip so weit gehen, dass das Beugungsbild einen sehr breiten Reflex von sehr kleinen Partikeln in der Probe zeigt und „darauf“ einen wesentlich schärferen von sehr viel größeren Kristalliten. In der Regel sind solche Größenverteilungen aber nicht so offensichtlich zu erkennen wie gerade beschrieben, sondern machen sich v.a. in mit Analysemethoden schwer anzupassenden Reflexen bemerkbar.

- **... sind charakteristisch geformt**

Neben der Größenverteilung von vielen Partikeln in einer Probe ist es auch möglich, dass ein einziges Teilchen eine anisotrope Form aufweist. Diese kann bei so kleinen Kristalliten nicht mehr vernachlässigt werden. Beispielsweise erhält man für ein stabförmiges Teilchen sehr unterschiedliche Reflexbreiten: Ist es in vertikaler Richtung ([001]-Richtung) deutlich länger, so liefert es sehr viel schärfere und damit auch intensivere hkl -Reflexe mit großem l -Wert. Somit ergibt sich ein Beugungsbild mit einer ganz charakteristischen Intensitäts- und Breitenverteilung der Peaks. Die Bedeutung der Kristallitform wird in Kapitel 4.4.6, „Einfluss der Partikelform“ ausführlich anhand eines Beispiels behandelt.

- **... zeigen veränderte Gitterparameter**

Während in einem Volumen-Festkörper beinahe alle Atome im Kristallgitter die gleiche atomare Umgebung haben (bei Wurtzit und Zinkblende tetraedisch koordiniert), trifft dies für Nanoteilchen nicht zu. Da hier ein beachtlicher Teil der Atome an der Oberfläche der Partikel liegt, fehlt diesen mindestens ein Bindungspartner im Vergleich zu Atomen im Volumen. Es ergeben sich also nicht abgesättigte Bindungen (*dangling bonds*) oder Bindungen ganz anderer Art, wenn Liganden zur Stabilisierung an diese Atome koordinieren. Aufgrund der anderen Bindungsverhältnisse entstehen an der Teilchenoberfläche Spannungen und somit Abweichungen von den Volumen-Verhältnissen. Pflanzen sich diese Oberflächeneinflüsse in das Innere des Kristalls fort, führt dies zu komplett verzerrten Gitterparametern. Da diese in erster Linie die Position der Reflexe im Beugungsbild festlegen, werden Reflexe mit $h \neq 0$ und $k \neq 0$ bzw. Reflexe mit $l \neq 0$ immer dann verschoben, wenn die Werte der lateralen bzw. vertikalen Gitterparameter von den Volumen-Werten abweichen. Die Abhängigkeit des Streuvektors von den Gitterparametern a und c ist dabei für ein

hexagonales Gitter gegeben als

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

Anstatt sich von der Oberfläche durch den gesamten Kristall fortzupflanzen, können sich die Verspannungen auch an der Oberfläche konzentrieren und so eine partielle Verspannung oder „Oberflächenverzerrung“ bedingen. Auch hier erhält man je nach „Verschiebungsvektor“ der entsprechenden äußeren Atome einzelne oder mehrere Reflexe, die gegenüber den Volumenreflexen verschoben sind. Dabei kann bereits eine einzige atomare Lage an der Oberfläche einen signifikanten Einfluss auf das Beugungsbild haben (vergleiche hierzu Kapitel 4.4.6, „Oberflächenverzerrung“).

- **... beinhalten Defekte**

Nanoskalige Kristalle können eine beträchtliche Anzahl an Defekten aufweisen. Neben punktförmigen Defekten, die hauptsächlich an der Oberfläche der Teilchen vorkommen, bezieht sich dieser Ausdruck hier aber v.a. auf so genannte Stapelfehler [Mur93, Kum06], die im Folgenden kurz erklärt werden: Viele der II-VI-Halbleiter-Nanopartikel wachsen entweder in der Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur. Während Wurtzit eine hexagonal-dichteste Kugelpackung (hcp) mit zweiatomiger Basis bildet, stellt Zinkblende ein kubisch flächenzentriertes System mit zweiatomiger Basis dar. Beide Varianten sind tetraedisch koordiniert und weisen eine dichteste Kugelpackung auf – Wurtzit in [001]-Richtung mit einer Stapelfolge $AB'AB'...$ und Zinkblende in [111]-Richtung mit der Stapelfolge $ABCABC...$ (siehe Abbildung 2.9 bzw. auch Abschnitt 2.3.2)⁴. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Stapelung kann in einem Kristall mit einer der beiden Strukturen daher eine „falsche“ Schicht, d.h. eine Schicht der anderen Struktur eingebaut werden. Beispielsweise könnte eine Zinkblende-artige Schicht in einem Wurtzit-Kristall zu folgender Stapelfolge führen: $AB'AB'ACAB'A...$. Dabei wird die eingefügte C -Schicht als Stapelfehler bezeichnet.

Stapelfehler wirken sich in zweierlei Hinsicht auf das Beugungsbild aus. Sie haben ebenfalls merklichen Einfluss auf die Breite der Beugungs-Peaks, allerdings gilt dies nur für ganz bestimmte Reflexe. So sind in der hexagonalen Struktur besonders die des Typs $h0l$ betroffen, welche bei einer hohen Stapelfehler-Dichte enorm gedämpft werden (siehe hierzu auch [Ned08]). Dies lässt sich in dieser Arbeit v.a. für die betrachteten Core-Shell-Nanopartikel in Kapitel 6 gut erkennen.

Außerdem können vorhandene Stapelfehler im Kristall eine Verschiebung von Reflexen bewirken. Die aus solchen Schichtdefekten resultierende Verschiebung ist

⁴ Während die B- und C-Ebenen der Zinkblende-Struktur durch eine reine transversale Verschiebung der A-Ebene erzeugt werden, sind die B'-Ebenen der Wurtzit-Struktur gespiegelte und dann translatierte A-Ebenen. Aus diesem Grund sind die A-Ebenen identisch, nicht aber die B bzw. B'-Ebenen. Dieser Umstand ergibt sich dadurch, dass die Ebenen zwei atomare Spezies (z.B. Zn und O) enthalten. Für Ebenen, die aus nur einem Element bestehen, wäre die Spiegelung überflüssig, siehe auch Abschnitt 3.4.1

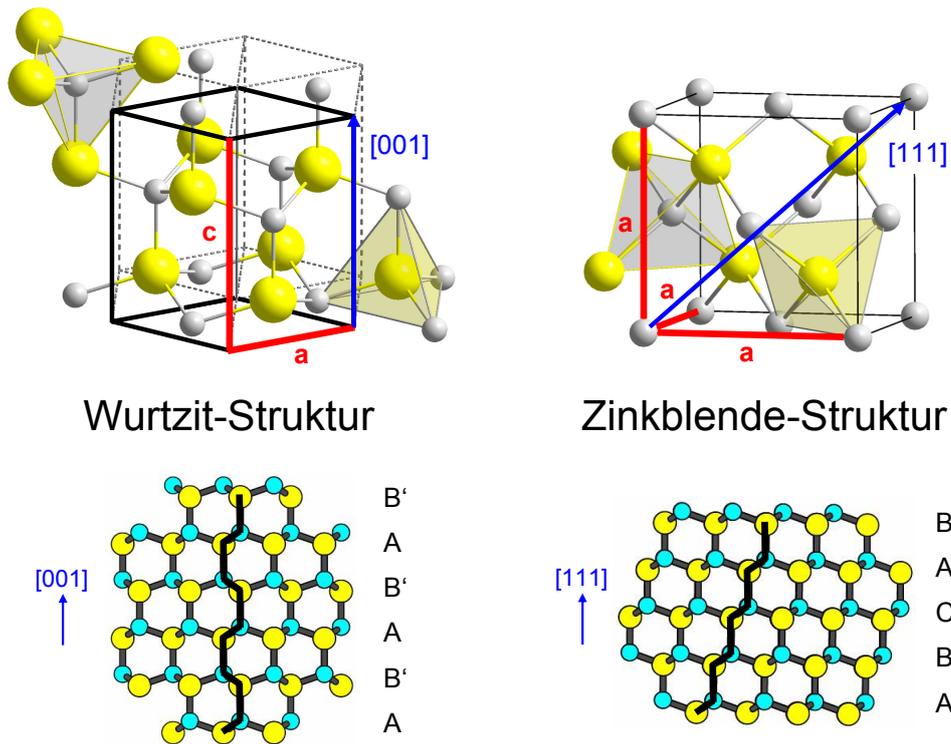


Abbildung 2.9: Wurtzit- und Zinkblende-Struktur im Vergleich: In den oberen Abbildungen sind jeweils die nicht-primitiven Einheitszellen eingezeichnet sowie in blau die entsprechenden Richtungen für die darunter dargestellten Bilder. Diese zeigen den direkten Unterschied der Stapelfolge von Ebenen zwischen den beiden Strukturen. (Obere Bilder aus Wikipedia.)

aber nicht auf andere Gitterparameter zurückzuführen, sondern auf den radialen Scanweg vom Ursprung $(0,0,0)$ zu einem Reflex hkl mit $l \neq 0$ (siehe Abbildung 2.10). Weist der Kristall Stapelfehler auf, erhält man bedingt durch die hk -Ebenen bei ganzzahligen l -Werten diffuse Streuung entlang von Beugungsstangen, die senkrecht auf diesen Ebenen stehen, also in l -Richtung verlaufen. Stellt man sich nun eine Messung in q vor, entspricht dies einer Ewald-Kugel, deren Mittelpunkt bei $(0,0,0)$ liegt und deren Radius mit q zunimmt (siehe Abbildung 2.10). Überall dort, wo die Kugel Intensität in der gezeigten $h0l$ -Ebene trifft, erhält man Intensität im Beugungsscan. Wenn die Kugel nun einen „schrägen“ Reflex wie den 201 -Reflex erst nur an seiner unteren Flanke $l - \Delta l$ trifft, durch ihn hindurch „wandert“ und ihn zum Schluss an der Flanke $l + \Delta l$ „verlässt“, aber die diffuse Streuintensität in l nicht symmetrisch um den Reflex verteilt ist, dann kann auch der Beugungs-Peak verschoben erscheinen.

- **... können mit einer zusätzlichen kristallinen Schale wachsen**

Bei der Messung von Core-Shell-Teilchen ergeben sich zusätzliche Beugungsreflexe, die von der Schalenstruktur herrühren. Je nachdem, wie gut diese im Sinne eines Kristalls definiert ist, zeigen auch die Reflexe der Partikelschale die oben genannten Effekte und erschweren eine Analyse zunehmend.

- ... einer Probe können unterschiedliche Eigenschaften aufweisen

Schließlich ergibt sich das Beugungsbild eines Pulvers, welches aus tausenden kleinen Kristalliten besteht, durch die Mittelung der Eigenschaften all dieser Partikel. Je nachdem, wie homogen die Verteilung einzelner Parameter ist, kann auch hierdurch z.B. eine Verbreiterung der Reflexe erfolgen.

Zusätzlich zu den hier mehrfach genannten Peak-Eigenschaften *FWHM* und *Position* kommt auch noch die Peak-Form hinzu, welche möglicherweise etwas asymmetrisch ausfällt. Ursachen für die Peak-Form liegen meist auf instrumenteller Seite (Geometrie oder Strahleigenschaften), können aber z.B. auch durch Verspannungen oder Parameterverteilungen hervorgerufen werden. Stammen sie von den Probeneigenschaften, ist es in der Regel schwerer, sie eindeutig einem bestimmten Merkmal zuzuweisen. Bei den hier betrachteten Messungen können allerdings keine direkten Hinweise auf eine Asymmetrie der Reflexe gefunden werden.

Insgesamt hat man es also mit einer Vielfalt von Effekten zu tun, die das Aussehen des Beugungsbildes von Nanopartikeln bzw. der darin enthaltenen Reflexe bestimmen. Verschiedene Möglichkeiten ein solches Beugungsbild zu simulieren und so verschiedene dieser Merkmale bestimmten kristallinen Eigenschaften der Nanoteilchen zuzuschreiben, werden im 3. Kapitel beschrieben.

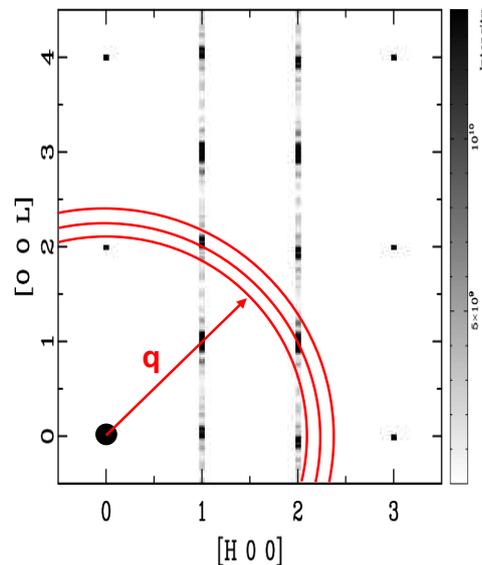


Abbildung 2.10: $h0l$ -Ebene mit für einen Kristall mit 0.15% Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit berechneten Intensitäten. Aufgrund der Ebenenstruktur des Kristalls ergibt sich entlang von Stäben in l -Richtung charakteristische diffuse Streuintensität zwischen den Reflexen mit ganzzahligen hkl -Werten. Ein radialer q -Scan entspricht in dieser Darstellung einer mit wachsendem q größer werdenden Kugel (hier im zweidimensionalen: Kreise), die einzelne Braggreflexe schneidet und bei diesen Schnittpunkten Intensität im Beugungsbild liefert. (Entnommen aus [Ned08].)

2.3.3 Experiment

Strahlrohr BW2 am Hamburger Synchrotron-Strahlungslabor (HASYLAB)

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Röntgenbeugungsmessungen wurden im Hamburger Synchrotron-Strahlungslabor (HASYLAB) des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) durchgeführt. Mit Ausnahme der Core-Shell-Probe C29.S5 wurden die Beugungsbilder am Strahlrohr BW2 (*Bypass Wiggler 2*) aufgenommen, welches Teil der Bypass-Erweiterung des DORIS-Speicherringes ist. Dieser operiert standardmäßig mit Positronen und einer Energie von 4.5 GeV bei einem Strahlstrom von 100 – 150 mA.

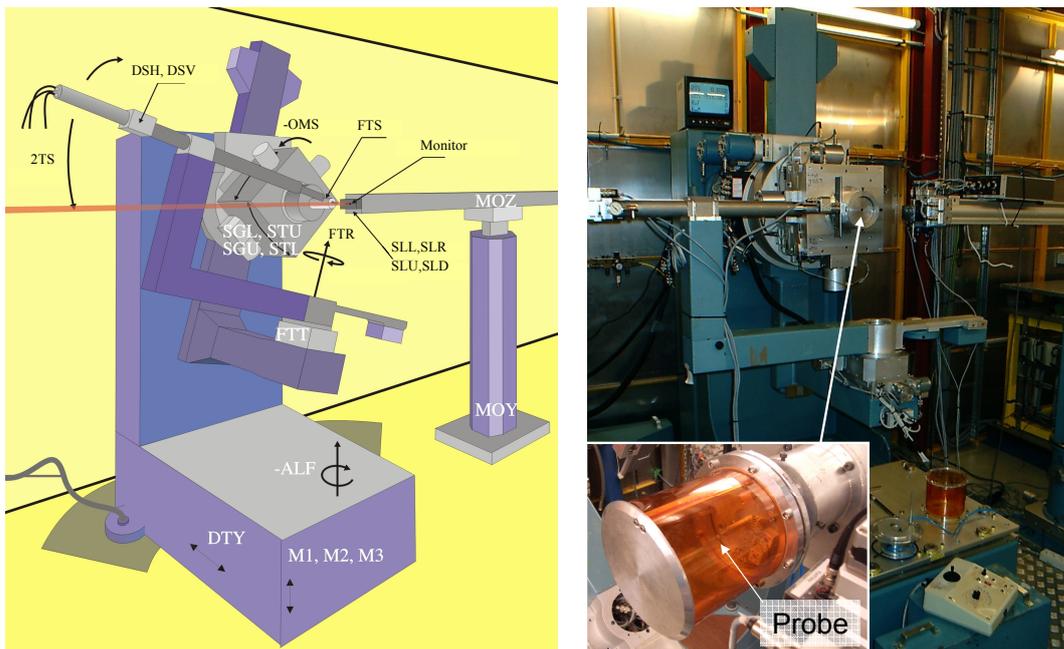


Abbildung 2.11: 6-Kreis-Diffraktometer an BW2, links schematisch mit eingezeichneten Freiheitsgraden und rechts als Bild. Die im Text verwendeten Winkel 2Θ und ω entsprechen in der Zeichnung $2TS$ bzw. $-OMS$. Das Inset zeigt die Helium-gespülte Kapton-Probenkammer mit der Probe darin.

Der eingesetzte Wiggler erzeugt hochbrillante und horizontal polarisierte Synchrotronstrahlung in einem Energie-Bereich von 2.4 – 25.0 keV, wobei zwei Betriebsarten möglich sind. In der meist genutzten Variante kommen drei wesentliche optische Elemente zum Einsatz: Ein planarer Gold-beschichteter Spiegel, der die Energie bis etwa 12 keV begrenzt und so die Hitzelast auf dem Monochromator verringert, ein Doppelmonochromator, welcher aus 2 unabhängigen Si(111)-Kristallen besteht sowie ein ebenfalls mit Gold beschichteter toroidaler Spiegel, der den Strahl horizontal und vertikal fokussiert. Die zweite, für diese Arbeit nicht eingesetzte Betriebsart verzichtet auf die Spiegel und erreicht so deutlich höhere Photonenenergien (<http://hasylab.desy.de>, [Dru95]).

Für die Untersuchung der Nanopartikel kam das an BW2 installierte (Schwerlast-) z-Achsen-Diffraktometer in vertikaler Geometrie zum Einsatz (siehe Abbildung 2.11). Da

es für Oberflächenuntersuchungen mit Röntgenstrahlung konzipiert ist, besitzt es sechs Freiheitsgrade, wobei für die durchgeführten Pulver-Beugungsmessungen nur vier benötigt wurden (siehe Abschnitt zur Messung weiter unten).

Eine Probe (C29.S5) wurde mit Hilfe eines anderen Instrumentes untersucht, da die aufgenommenen Daten auch für die Auswertung mit der *Paarverteilungsfunktion* (*Pair Distribution Function, PDF*, siehe auch Kapitel 6.3) verwendet werden sollten. Da die Auswertung per PDF eine Messung erfordert, die sich über einen sehr großen q -Bereich erstreckt, war hier eine sehr viel härtere Röntgenstrahlung notwendig, als sie am Strahlrohr BW2 zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wurde Probe C29.S5 mit dem 3-Achsen-Diffraktometer am Strahlrohr BW5 gemessen, welches für Röntgenbeugungs-Experimente mit sehr hohen Energien zwischen 60 und 150 keV ausgelegt ist.

Spezielle Vorkehrungen für Nanopartikelproben bei Probenpräparation und Messung

Da die untersuchten Nanopartikel entweder als Pulver oder Dispersion vorlagen, mussten sie für die Messung auf einem Probenträger abgeschieden werden. Dies erfolgte für beide Probenformen per *drop coating*, also Aufbringen des Pulvers auf das Substrat und anschließendes „Festkleben“ durch Hinzutropfen eines schnell flüchtigen Lösungsmittels wie Methanol. Bei den als Dispersion vorliegenden Proben wurde das Lösungsmittel mit einer hohen Konzentration an Nanoteilchen direkt auf das Substrat getropft, um das Lösungsmittel anschließend verdampfen zu lassen. Dabei musste eine genügend dicke Pulverschicht entstehen, um ein ausreichend starkes Signal von der Probe zu erhalten.

Neben der Probenpräparation ist aber v.a. noch ein weiterer Aspekt bei der Messung von Nanopartikeln wichtig. Da die Beugungsreflexe wie im vorherigen Abschnitt geschildert sehr stark verbreitert und wenig intensiv sind, muss auf ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis der aufgenommenen Daten (S/N-Verhältnis) geachtet werden. Aus diesem Grund ist es wichtig, jeglichen Streuuntergrund – sei es von Luft oder amorphem Material – nach Möglichkeit zu vermeiden. Um amorphem Streuzentren im Strahlweg vorzubeugen, wurde für den oben erwähnten Probenträger ein Silizium-Wafer verwendet. Dieser liefert sehr scharfe, genau definierte Braggreflexe, die bei entsprechender Justage umgangen werden können und somit der Streuuntergrund vom Substrat weitestgehend vermieden wird.

Eine weitere Maßnahme gegen unerwünschte Streuung in der Nähe der Probe ist der Einsatz einer Helium-gespülten Probenkammer, welche die Probe während der Messung umgibt (siehe Abbildung 2.11). So wird zum einen Luftstreuung in der Nähe der Probe verhindert und zum anderen einer möglichen strahlinduzierten Oxidation der Nanoteilchen entgegen gewirkt. Um dennoch auftretende Strahlenschäden erkennen und gegebenenfalls darauf reagieren zu können, werden statt einer langen Messung mit viel Zählzeit pro Punkt mehrere Einzelscans durchgeführt. Verändert sich deren Aussehen nicht oder nur wenig, werden alle Scans zu einem Datensatz aufsummiert.

Nach der Justage der ω -Drehachse senkrecht zur Probenträgeroberfläche und der Zentrierung der Probe im Röntgenstrahl werden die Messungen selbst in einer modifizierten

vertikalen z -Achsen-Geometrie aufgenommen [Fei89, Vli97]. Es werden radiale \mathbf{q} -Scans in einem Bereich von $q \approx 0.1 \dots 7.0 \text{ \AA}^{-1}$ mit einer Schrittweite von $\Delta q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt (siehe auch Abbildung 2.10), was $\omega - 2\Theta$ -Scans in einem Bereich $2\Theta \approx 1.0 \dots 90^\circ$ entspricht (für $\lambda = 1.292 \text{ \AA}$, entspricht $E_{\text{Photon}} = 9.6 \text{ keV}$ ⁵, siehe Abbildungen 2.12 und 2.11). Dabei sind der Streuvektor \mathbf{q} und der Braggwinkel Θ über die Gleichung 2.5 miteinander verknüpft. Die Ein- und Ausfallswinkel \mathbf{k}_{in} und \mathbf{k}_{out} auf die Probenträger-Oberfläche werden konstant gehalten und mit 0.2° sehr klein gewählt, so dass der Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$ fast parallel zu der Substrat-Oberfläche verläuft. (In Abbildung 2.12 sind diese Winkel nur wegen einer übersichtlicheren Darstellung deutlich größer gewählt.) Insgesamt wurde also eine leicht modifizierte Debye-Scherrer-Messgeometrie verwendet.

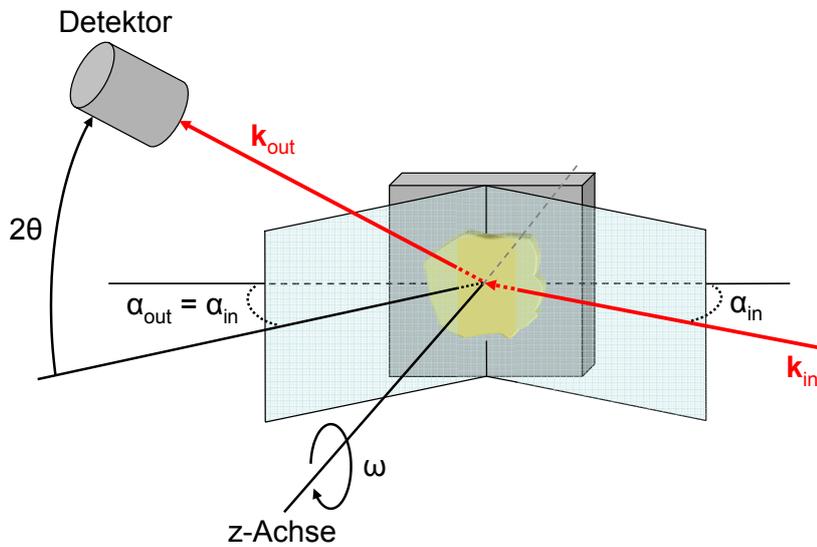


Abbildung 2.12: Verwendete Messgeometrie am Strahlrohr BW2 zur Aufnahme von Pulverbeugungsdaten mit $\omega - 2\Theta$ -Scans. Die Winkel α_{in} und α_{out} sind stark vergrößert dargestellt. Ihr eigentlicher Wert während der Messung betrug 0.2° . Für Details siehe Text.

⁵ Enthalten die untersuchten Nanoteilchen Zn, so musste die Photonenenergie unterhalb der Zink-K-Kante von 9.6586 keV liegen, um Absorption in der Probe zu vermeiden.

Auswertung der Pulverdiffraktometrie-Daten

3

Nachdem sich das vorhergehende Kapitel u.a. mit den Grundlagen der Röntgenbeugung sowie den Eigenheiten nanokristalliner Proben beschäftigte, sollen im Folgenden mehrere Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie man die erhaltenen Beugungsbilder auswerten kann. Bevor jedoch die einzelnen Analysemethoden selbst präsentiert werden, gibt dieser Abschnitt noch einige allgemeine Hinweise bezüglich der Auswertung.

Die größte Herausforderung bei der Analyse von Nanopartikel-Beugungsbildern sind die enorm verbreiterten Reflexe, welche infolgedessen stark überlappen. Dabei hängt die Peakbreite von diversen Faktoren ab. Üblicherweise setzt sie sich zusammen aus der instrumentellen Verbreiterung, die wiederum von vielfältigen geometrischen Parametern beeinflusst wird, der Verbreiterung durch die spektrale Dispersionsfunktion (BW2: spektraler Bandpass von 3 eV bei 9 keV im fokussierten Röntgenstrahl) sowie weiteren Verbreiterungen. Letztere beinhalten u.a. die intrinsische Darwinbreite (welche in der kinematischen Theorie vernachlässigt wird) und Mikroverspannungen (*micro strain*). Bei Nanopartikeln dominieren jedoch die im vorherigen Kapitel erörterten Verbreiterungseffekte aufgrund der kristallinen Eigenschaften der Probe. Dies birgt gleichzeitig den Vorteil, dass man alle anderen genannten Verbreiterungseffekte bei der Simulation der Beugungsbilder vernachlässigen kann und somit beispielsweise keine Entfaltung des instrumentellen Beitrags aus der Gesamtverbreiterung der Bragg-Peaks erforderlich ist. Besonders für sehr kleine Teilchen, die eine enorme größenbedingte Reflexverbreiterung zeigen, trifft diese Annahme zu, wie aus Abbildung 3.1 gut zu erkennen ist. Dennoch benötigt man Methoden, die die einzelnen enthaltenen Reflexe unter den verschiedenen Merkmalen des Beugungsbildes zuverlässig „erkennen“ bzw. zuordnen können, so dass man deren Breite und Position erhält.

In diesem Zusammenhang ist eine große Herausforderung, die unterschiedlichen Faktoren, die zur Breite eines Reflexes beitragen, auseinander zu halten bzw. alle zu identifizieren. Für Proben mit Kristalliten im μm -Bereich gibt es zwar Lösungsansätze zur Unterscheidung der verschiedenen Komponenten [Del93, She02b], diese Thematik bleibt für komplexe Proben jedoch ein Hauptproblem. Für Nanopartikel ist diese Methode bereits nicht mehr anwendbar. Die Schwierigkeit, einzelne Einflüsse voneinander zu trennen, gilt gleichermaßen für die Position der Reflexe. Auch hier tragen vielfältige Faktoren, wie die Gitterparameter, Verspannungen oder Stapelfehler bei.

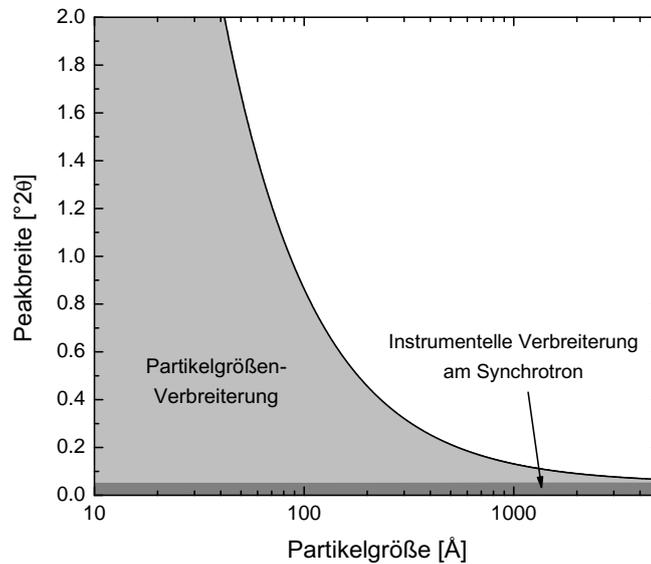


Abbildung 3.1: Peakverbreiterung als Funktion der Teilchengröße im Vergleich zu der konstanten instrumentellen Verbreiterung der Reflexe.

3.1 Scherrer-Gleichung

Ein wesentliches Ziel der Röntgenbeugung an Nanopartikeln ist, deren Größe zu bestimmen, da die Teilchendimensionen der Probe einen direkten Beitrag zur Verbreiterung der Beugungsreflexe liefern. Scherrer erdachte als erster einen rechnerischen Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften, welcher heute als Scherrer-Gleichung bekannt ist [Sch18, Pat39, War90]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_\beta}. \quad (3.1)$$

Dabei entspricht d dem mittleren Durchmesser der Kristallite und β der FWHM des jeweiligen Reflexes. Hierbei wird vorausgesetzt, dass alle Faktoren, die zur Peakbreite beitragen können, vernachlässigbar sind außer der größenbedingten Verbreiterung. Ist dies nicht der Fall, muss man β aufteilen in die jeweiligen Beiträge zur Reflexbreite. Der *shape factor* K (der Begriff Formfaktor wird hier wegen der Doppeldeutigkeit vermieden) nimmt je nach Form des Kristallits und hkl -Reflexes Werte zwischen 0.8 und 1.2 an [Roc97]. Für ein sphärisches Teilchen erhält man $K \approx 0.9$.

Diese einfache Beziehung zwischen Peakbreite und Kristallitgröße liefert relativ gute Ergebnisse im Bereich mikrokristalliner Teilchen. Sie ist jedoch nur noch bedingt für nanoskalige Partikel einsetzbar, da hier meistens schon zu viele zusätzliche Reflexverbreiternde Effekte zum Tragen kommen (Fehlstellen, Oberflächenverzerrung, Stapelfehler; vergleiche Abschnitt 2.3.2). Diese werden dann ebenso als größenbedingte Verbreiterung der Peaks gezählt, was eine Verfälschung der berechneten Partikeldimensionen hin zu kleineren

Teilchen bedeutet. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass ein Untergrund, der u.U. durch amorphe Anteile in der Probe bedingt ist, die Bestimmung der Reflexbreiten beeinträchtigen kann. Aus diesen Gründen werden in dieser Arbeit für Teilchengrößen, die mit der Scherrer-Gleichung berechnet wurden, nur grobe Werte angegeben. Ebenso wird dabei auf Fehlerbalken verzichtet, zumal diese hier schwer abzuschätzen sind. Die erhaltenen Ergebnisse werden in den einzelnen Kapiteln jedoch ausführlich diskutiert.

3.2 Einzellinien-Fit: Keine physikalische Information in der Fit-Routine enthalten

Möchte man die Position und Breite einzelner Peaks einer Kurve ermitteln, so besteht die einfachste Möglichkeit darin, diese mit voneinander unabhängigen Linienprofilen (z.B. Lorentz oder Voigt) anzupassen. Dies ist auch die schnellste Variante, zumal unzählige Programme existieren, die eine solche Anpassung anhand eines Least-Squares-Fit sehr schnell und bequem durchführen können. Voraussetzung dabei ist allerdings, dass man die Anzahl der einzelnen Peaks sowie ihre grobe Position bereits kennt. Da man im Fall der betrachteten Halbleiter-Nanopartikel von einer Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur (oder einer Mischung) ausgehen kann, werden diese beiden Forderungen erfüllt.

Ein Erschwernis bei dieser Art der Anpassung ist, festzulegen, welche der Parameter man frei gibt und welche man in Abhängigkeit zueinander setzt oder ganz fest hält. Die Position der Reflexe sollte variabel sein, da veränderte Gitterparameter die Peaks hin und her schieben können. Auch kann die Richtung, in die die Reflexe wandern, unterschiedlich sein, wenn z.B. die Abweichungen von a und c unterschiedliche Vorzeichen haben. Eine Möglichkeit wäre, die Reflex-Intensitäten gemäß des Beugungsbildes eines Volumenkristalls in Abhängigkeit zu setzen, allerdings kann sich für ein Nanoteilchen auch das Intensitätsverhältnis der einzelnen Reflexe zueinander deutlich von dem der Volumenstruktur unterscheiden, beispielsweise wenn eine anisotrope Partikelform vorliegt. Das Gleiche trifft auf die Breite der Einzel-Peaks zu.

Damit erhält man für eine Fit-Rechnung für ein Nanopartikel mit angenommener Wurtzit-Struktur im Bereich der stärksten und damit verlässlichsten Reflexe (was etwa $q = 1.5 \dots 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht) neun Peaks mit jeweils 3 oder 4 Parametern für ein Lorentz- oder Voigt-Profil (Höhe oder Fläche, Position sowie Lorentz-Peakbreite und für ein Voigt-Profil die zusätzliche Gauß-Peakbreite). Zusammen mit zwei weiteren Parametern für einen linearen Untergrund ergeben sich somit 29 bis 38 Parameter, häufig auch noch mehr, wenn kleine zusätzliche Peaks (z.B. von Verunreinigungen) im Beugungsbild mit berücksichtigt werden müssen.

Sehr häufig überlappen die breiten Nanopartikel-Reflexe so stark, dass eine eindeutige und damit reproduzierbare Fit-Rechnung nicht mehr gelingt. Dies ist auch auf die große Anzahl an Freiheitsgraden zurückzuführen, die diese Anpassung beinhaltet. Einzig der Fit an relativ isoliert stehende Reflexe ist so zuverlässig, dass er Anhaltspunkte z.B. über die tatsächliche Peakbreite liefert, aus welcher dann wiederum anhand der Scherrer-Gleichung (3.1) eine Teilchengröße berechnet werden kann. Wie oben bereits erwähnt, werden hier

jedoch alle Peak-verbreitenden Effekte als Größeneffekt behandelt, was eine exakte Bestimmung verhindert.

Selbstverständlich steckt in dieser Art Fit-Rechnung keinerlei physikalischer Hintergrund – abgesehen von der eingesetzten Anzahl der Reflexe und der Kenntnis, wo im Beugungsbild sie in etwa liegen müssen. Dass die Methode also keine echten strukturellen Eigenschaften eines Kristalls zugrunde legt, ist somit auch ihre größte Schwäche.

3.3 Rietveld-Verfeinerung: Physikalischer Hintergrund durch künstliche Parameter

Die wesentliche Eigenschaft, welche die simple Methode eines Einzellinien-Fits vermissen lässt – den physikalischen Bezug zu einer kristallinen Struktur – wird von der im Folgenden vorgestellten Rietveld-Verfeinerung aufgegriffen. Sie stellt eine der prominentesten Techniken für die Analyse von Pulver-Beugungsdaten dar und verfolgt einen gänzlich anderen Ansatz als andere Strukturlösungsmethoden. Das Ziel besteht darin, eine Kristallstruktur mit all ihren Eigenschaften zu verfeinern, statt die integralen Intensitäten einzelner Reflexe. Zwar berechnet auch die Rietveld-Methode integrale Intensitäten, aber sie betrachtet die Peaks bei der Anpassung nicht einzeln. Statt dessen werden alle Punkte des aufgenommenen Beugungsbildes gleichermaßen berücksichtigt, da jeder potentiell Information über die untersuchte Struktur beinhaltet. Somit umgeht die Rietveld-Methode das Problem, dass stark überlappende Reflexe sehr schwer oder gar nicht voneinander zu trennen sind.

Um die Intensitäten der einzelnen Punkte zu ermitteln, müssen alle Beiträge, die zu dem erhaltenen Beugungsbild geführt haben, gleichzeitig simuliert, verfeinert und mit den Daten verglichen werden, also z.B. sowohl Anteile, die von der Probe stammen wie auch instrumentelle Beiträge. Da im Vorfeld keinerlei Zuordnung von Intensitäten zu bestimmten hkl -Reflexen stattfindet, benötigt man ein entsprechend gutes Startmodell, um eine richtige und stabile Verfeinerung zu erzielen. Das heißt, hier ist bereits ein gewisses Maß an Vorabinformation über die zugrunde liegende kristalline Struktur nötig. Ist diese bekannt, werden für jeden Punkt i des Beugungsbildes die Beiträge aller hkl -Braggreflexe $I_{hkl,\Theta}$ mit einer Profilformfunktion $\Phi_{hkl,\Theta}$ multipliziert und aufsummiert. Den kompletten Beitrag für den berechneten Kurvenpunkt y_i^{calc} erhält man durch Multiplikation mit einem von Θ und hkl unabhängigen Skalenfaktor s und anschließender Addition eines Untergrunds an diesem Punkt y_i^{back} (üblicherweise ein Polynom 3. oder 5. Ordnung):

$$y_i^{calc} = y_i^{back} + s \sum_{hkl} I_{hkl,\Theta} \Phi_{hkl,\Theta}. \quad (3.2)$$

Die Profilformfunktion übernimmt dabei die Aufgabe, den durch den Strukturfaktor gegebenen hkl -Delta-Peaks eine gewisse Form und Breite zu verleihen. Da ein Braggreflex am besten von einer Lorentz-Kurve und die instrumentelle Verbreiterung von einer Gauß-Kurve beschrieben werden, kommt als Funktion meist ein Voigt- oder Pearson-VII-Profil zum Einsatz, zumal beide eine Mischform aus Lorentz- und Gauß-Kurven darstellen. In

den Rietveld-Verfeinerungen dieser Arbeit wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion verwendet, die statt einer Faltung von Lorentz- und Gauß-Kurve eine Linearkombination der beiden Profile darstellt und folgendermaßen definiert ist:

$$PV(x_{i,k}) = \eta L(x_{i,k}) + (1 - \eta)G(x_{i,k}). \quad (3.3)$$

Der Mischungsparameter η ist eine quadratische Funktion in 2Θ , deren Koeffizienten η_0 , η_1 und η_2 verfeinert werden können. Die Breite der Voigt-Profile wird außerdem über eine quadratische Funktion in $\tan\Theta$ beschrieben [You93, Ama].

Bei einer realen und damit nicht-idealen Messung muss außerdem die ideale integrale Intensität (also der quadrierte Strukturfaktor, $|F_{hkl,\Theta}|^2$) mit Korrekturtermen multipliziert werden, die z.B. instrumentelle Einflüsse oder Einflüsse einer bestimmten Beugungsgeometrie berücksichtigen:

$$I_{hkl,\Theta} = |F_{hkl}|^2 \cdot L_{\Theta} \cdot G_{\Theta} \cdot H_{hkl} \cdot T_{hkl}^2. \quad (3.4)$$

In dieser Gleichung wurden die Faktoren O , welcher eine bevorzugte Orientierung der Kristallite beschreibt, sowie der Polarisationsfaktor P bereits weg gelassen – ersterer zumal für die Nanopartikel mit ihrer Ligandenhülle keine bevorzugte Orientierung zu erwarten ist, letzterer, da sich dieser zu $P_{\Theta} = 1$ ergibt. Der Grund hierfür ist die in der Ebene des Synchrotrons liegende Polarisation des Röntgenstrahls, welche sich aufgrund der verwendeten vertikalen Diffraktometergeometrie bei der Streuung nicht ändert. Die übrigen Faktoren sind wie folgt definiert:

Der Lorentzfaktor L trägt zweierlei Effekten Rechnung: erstens den endlichen Größen der reziproken Gitterpunkte und der Ewald-Kugel, und zweitens den unterschiedlichen Radien der Debye-Ringe. Beide Funktionen hängen von Θ ab und ergeben zusammen

$$L_{\Theta} = \frac{1}{2\sin\Theta \cdot \sin 2\Theta}. \quad (3.5)$$

G entspricht einem Geometriefaktor, der von der Messgeometrie abhängt. Für die Debye-Scherrer-Methode muss das jeweils vom einfallenden Röntgenstrahl beleuchtete sowie gleichzeitig das vom Detektor „gesehene“ Oberflächensegment betrachtet werden. Dieses ergibt ein sich mit Θ änderndes Parallelogramm, welches durch den Faktor

$$G_{\Theta} = 1/\sin(2\Theta) \quad (3.6)$$

beschrieben wird. Dieser Geometriefaktor wurde für die hier durchgeführten Anpassungen nicht berücksichtigt, da er wegen der sehr unregelmäßigen Oberfläche des auf den Wafer aufgetragenen Pulvers keinen realistischen Wert ergeben hätte.

H ist der Flächenhäufigkeitsfaktor und beschreibt die Anzahl äquivalenter Netzebenen, die unter demselben Beugungswinkel zu einem Reflex beitragen. Er hängt nur von den jeweiligen Reflexen hkl ab, aber nicht von Θ .

Des Weiteren tritt in der Gleichung noch der Temperaturfaktor T auf (auch *Debye-Waller-Faktor* oder *Atomic Displacement Parameter, ADP*), welcher ein Maß für die

thermische Bewegung der Atome angibt und wie folgt definiert ist:

$$T_{hkl} = \exp\left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{mit} \quad B = \frac{8\pi^2}{3} u^2, \quad (3.7)$$

Dabei sind B der Temperaturparameter und u^2 die mittlere quadratische Auslenkung eines Atoms aus seiner Ruhelage. In den gezeigten Rietveld- und Ensemble-Rechnungen wird der Temperaturparameter B verwendet, welcher üblicherweise etwa zwischen 0.5 und 1.5 Å² liegt. Zwar wurde B in den in der Arbeit präsentierten Rechnungen mit verfeinert, sein Wert fällt jedoch häufig sehr extrem aus (läuft gegen Null oder die obere gesetzte Grenze), da er stark mit der Untergrund-Anpassung korreliert ist. Zudem gleicht er in manchen Fällen eventuell den nicht berücksichtigten Geometriefaktor teilweise aus. Da die ermittelten Temperaturfaktoren somit keinerlei physikalische Bedeutung haben, werden sie in den Tabellen im Text nicht mit angegeben.

Die von all diesen Parametern abhängende Kurve wird schließlich mit einem Least-Squares-Fit verfeinert, wobei die minimierte Größe das Residuum S_y ist:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_i^{calc})^2. \quad (3.8)$$

y_i und y_i^{calc} sind die gemessene bzw. die berechnete Intensität des i -ten Kurvenpunktes, w_i ein Wichtungsfaktor und die Summe läuft über alle i Datenpunkte.

Die Qualität der Verfeinerung wird allerdings über verschiedene R-Werte (R von *Residual*) gemessen. Der gängigste und in dieser Arbeit verwendete ist der gewichtete R-Wert R_{wp} (*weighted-pattern*):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_i^{back} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (y_i - y_i^{back})^2}} \cdot 100\%. \quad (3.9)$$

Mit der beschriebenen Rietveld-Routine können auch mehrere kristalline Phasen gleichzeitig verfeinert werden. In diesem Fall müssen die Parameter, welche mit der Struktur selbst zusammenhängen, für jede weitere Phase zusätzlich angegeben werden.

Um die Rietveld-Anpassungen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, durchzuführen, wurde das Programm *SIMREF 2.6* [Ama] verwendet. Dieses erlaubt u.a. die Verfeinerung der in Tabelle 3.1 zusammengefassten Parameter. Der Skalenfaktor wird in der Beschreibung der Kapitel 4, 5 und 6 als Teil des Untergrundes behandelt, daher ergibt sich für die Anzahl der Untergrundparameter nicht sechs, sondern sieben. Außerdem wurde hier keine Korrektur des Beugungsbild-Nullpunkts durchgeführt, da dieser am Synchrotron sehr exakt bestimmt wird.

Zieht man einen Vergleich der beiden bisher vorgestellten Auswertungsmethoden für Pulver-Röntgenbeugungsdaten, so ist die Rietveld-Verfeinerung klar im Vorteil, da sie

Tabelle 3.1: Parameter der Rietveld-Verfeinerung. Die Buchstaben P und S in Klammern bedeuten, dass diese Parameter für jede einzelne Phase angepasst werden müssen bzw. dass dies Standard-Parameter bei den Verfeinerungen in dieser Arbeit waren.

Parameter	Bedeutung
$t_0 \dots t_2$	Koeffizienten der Nullpunkts-Korrektur
$c_0 \dots c_5$	Koeffizienten des Untergrund-Polynoms (S)
s	Skalenfaktor (P,S)
$\eta_0 \dots \eta_2$	Koeffizienten des Mischungsverhältnisses von Lorentz und Gauß (P,S)
B	Allgemeiner Temperaturfaktor (overall temperature factor) (P,S)
U, V, W	Koeffizienten des FWHM-Polynoms (P,S)
A_0, B_0	Koeffizienten einer Asymmetriefunktion (siehe [Ama]) (S)
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterparameter (P,S)
x, y, z	Positionen der Atome innerhalb der Einheitszelle (P,S)
f', f''	Dispersions-Korrekturen für resonante Streuung nahe einer Absorptionskante (P)

der Analyse eine kristalline Struktur zugrunde legt und eine deutlich stabilere Anpassung zeigt. Dennoch weist auch die Rietveld-Methode gerade für Nanopartikelproben einige Unzulänglichkeiten auf, die sich auf die Art der Auswertung gründen: Letztlich geht eine Rietveld-Verfeinerung von einer idealen Volumenstruktur aus, welche deltaförmige Reflexe liefert, und verbreitert diese dann künstlich durch eine Profilformfunktion – also ohne direkten Bezug zu einer kristallinen Struktur. Erst wenn man deren Parameter verfeinert hat, kann man diese als strukturelle Eigenschaften interpretieren. Dabei ist genau diese Interpretation für Kristallite im Nanometer-Bereich aber teilweise fraglich (siehe z.B. auch [Roc97]).

Auch die Dimensionen der Nanoteilchen können nur sehr indirekt ermittelt werden – durch Einsetzen der Breiten, die man aus der Verfeinerung erhält, in die Scherrer-Gleichung. Ebenfalls nicht möglich ist es, eine anisotrope Partikelform zu betrachten, was für teilweise sehr unterschiedliche Kristallitformen aber erforderlich wäre¹, ebensowenig wie das Einbeziehen von in Nanopartikel-Proben vielfach vorhandenen Parameter-Verteilungen.

In der Summe liefert die Standardmethode Rietveld-Verfeinerung zwar eine stabile Fit-Rechnung mit einer Vielzahl an Parametern, die als strukturelle Größen interpretiert werden können. Einen direkten und einfachen Zugang zu den Eigenschaften von Nanopartikel-Proben bietet sie jedoch nicht.

3.4 Ensemble-Modellierung: Intrinsisch enthaltene Informationen

Die Ensemble-Modellierung geht im Gegensatz zu der Rietveld-Methode einen vollkommen anderen Weg, um das gemessene Beugungsbild zu simulieren. Statt eine Volumenstruktur anzunehmen und den Nanopartikel-Aspekt anschließend künstlich einzuführen, wird ein atomares Modell eines Nanoteilchens entworfen und dessen Beugungsbild berechnet. Das

¹Andere Rietveld-Programme sind allerdings in der Lage, zumindest hkl -abhängige Reflexbreiten zu simulieren.

Modell kann dabei eine beliebige Form und Größe aufweisen sowie jegliche Art von Defekten, Verzerrungen oder dergleichen enthalten. Mit dieser Vorgehensweise berücksichtigt man daher intrinsisch alle strukturellen Besonderheiten von nanoskaligen Kristalliten. Man ist damit also nicht auf die Interpretation von künstlichen Parametern angewiesen.

Die Idee ist vom Prinzip her nicht neu. Bawendi [Baw89], Hall [Hal91] und Murray [Mur93] nutzten bereits ähnliche Kristallit-Modelle und die Debye-Formel, um Beugungsbilder von Nanopartikel-Proben zu analysieren. Vor allem Bawendi und Murray zeigten anhand ihrer Simulationen, dass bei sehr kleinen Nanoteilchen deren Form, strukturelle Fehlernungen sowie Oberflächeneffekte eine entscheidende Rolle spielen. Allerdings beinhalteten die damaligen Modelle noch einige Restriktionen, z.B. in Form von sphärischen Teilchen, fehlenden Größenverteilungen o.ä. Zudem wurde die Technik zuvor nie auf Core-Shell-Teilchen angewandt.

Dieses Kapitel stellt daher im Folgenden die drei Programme DISCUS, KUPLOT und DIFFEV vor, die in dieser Arbeit verwendet wurden, um die Beugungsbilder der Nanopartikel-Proben auszuwerten. Dabei zeichnet DISCUS verantwortlich für die Erstellung der atomaren Teilchenmodelle sowie die Berechnung der dazugehörigen Beugungsbilder. KUPLOT liest letztere ein, führt eine Ensemble-Mittelung durch, passt einen Untergrund an und berechnet anschließend den R-Wert des Resultats. Beide Programme sind in DIFFEV eingebettet, welches die automatisierte Parameter-Variation und damit die Verfeinerung des Nanopartikel-Modells übernimmt.

3.4.1 Simulation einzelner Teilchen und Berechnung der Beugungsbilder – DISCUS

Das Programm DISCUS (*program for diffuse scattering and defect structure simulation*) [Pro97, Pro99] ermöglicht es, auf unterschiedliche Weisen kristalline, defekthaltige Strukturen zu generieren und deren Beugungsbilder zu berechnen. Dabei steht dem Nutzer eine Vielzahl an Werkzeugen zur Verfügung, um die jeweilige Struktur z.B. in Hinsicht auf Form und Fehlstellen u.ä. entsprechend seiner Bedürfnisse abzuändern.

Eine Möglichkeit, einen Kristall in DISCUS einzulesen, besteht darin, die Einheitszelle des gewünschten Materials gemäß einer Raumgruppe in allen drei Raumdimensionen zu vervielfältigen. So entstünde eine streng periodische, ideale Struktur. Da alle hier betrachteten Nanopartikel aber aus Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur aufgebaut sind und damit Stapelfehler aufweisen können (siehe hierzu Abschnitt 2.3.2), wurde für die Modelle eine leicht modifizierte Variante verwendet. Dabei folgt der Aufbau im Wesentlichen vier Schritten (für die ersten drei siehe auch Abbildung 3.2):

1. Zunächst besteht die Option, die Gitterkonstanten der Einheitszelle (a und c für Wurtzit oder Zinkblende) sowie die vertikale Position eines der Atome innerhalb der Einheitszelle (z) anzupassen. Anschließend wird die so modifizierte Einheitszelle statt, wie oben erwähnt, dreidimensional, nur zweidimensional (lateral, also in a - b -Richtung) expandiert. So entsteht eine Schicht A , die genau genommen aus einer Schicht Metall-Atome und einer Schicht Nicht-Metall-Atome zusammengesetzt ist (siehe Abbildung 3.2, links).

- Um nun einen vollständigen Kristall zu formen, müssen die konstruierten Schichten aufeinander gestapelt werden. Für den Aufbau einer reinen Zinkblende-Struktur werden Schichten des Typs A gestapelt, die jeweils um einen Translationsvektor $T_B = [1/3, 2/3, 1/2]$ verschoben sind². Dabei ergibt die erste Verschiebung Schicht B und eine weitere Verschiebung Schicht C . Da eine dritte Translation wieder in Schicht A resultiert, erhält man letztlich die Stapelfolge $ABCABC\dots$ ³.

Für den Aufbau einer Wurtzit-Struktur muss Schicht A dagegen um 180° um die hexagonale c -Achse rotiert und ebenfalls um den Translationsvektor T_B verschoben werden. Daraus ergibt sich die alternierende Abfolge $AB'AB'\dots$ ⁴.

Durch diese Ebenenschichtung lassen sich Stapelfehler in einem Modell sehr einfach implementieren. Dies erfolgt schlicht über das Stapeln einzelner Ebenen aufeinander, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit entsprechend der Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur „ausgesucht“ werden. Um eine echte Wahrscheinlichkeits-Verteilung von Stapelfehlern in einem (Ensemble-)Modell zu erhalten, muss man über die Diffraktogramme mehrerer solcher Teilchen mit verschiedenen Stapelfehlern mitteln (siehe weiter unten).

- Ist der Kristall auf diese Weise erstellt, wird eine beliebige Form aus ihm „ausgeschnitten“, wobei alle Atome außerhalb dieser Form entfernt werden. Die Möglichkeiten reichen dabei von einer Kugel über Ellipsoide, Zylinder oder verschiedenste Polyeder etc. Für letztere gibt man eine Kombination von bestimmten (hkl) -Ebenen an, außerhalb derer sämtliche Atome entfernt werden. Die Liste von Atomen, welche übrig bleiben, wird schließlich verwendet, um das Beugungsbild zu berechnen.
- Alternativ lassen sich vor der Berechnung des Diffraktogramms auch noch weitere Veränderungen an dem modellierten Teilchen vornehmen. So können beispielsweise Oberflächenmodifikationen oder Fehlstellen implementiert werden, um nur zwei von vielen Möglichkeiten zu nennen.

Ein so erzeugtes einzelnes Nanoteilchen wird in der Arbeit als *Individuum* bezeichnet (vergleiche auch Abbildung 3.3).

Will man nun eine Probe mit Nanopartikeln simulieren, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Stapelfehler aufweisen, so generiert man mit DISCUS z.B. 50 Individuen mit den exakt gleichen Parametern (inkl. der gleichen Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit), berechnet deren Beugungsbilder und mittelt diese dann (mit KUPLOT, siehe nächster Abschnitt). Dabei werden alle Partikel dieses Teilchen-Ensembles die gleichen Gitterparameter, Größe etc. haben, aber an verschiedenen Stellen Stapelfehlern aufweisen. Solch ein

²Genauso kann einer der symmetrisch äquivalenten Translationsvektoren $[1/3, -1/3, 1/2]$ bzw. $[-2/3, 2/3, 1/2]$ verwendet werden.

³Es wäre ebenfalls möglich, aus der Schicht A nicht erst Schicht B zu generieren, sondern Schicht C . Dies erfolgt über eine der Translationen T_C : $[2/3, 1/3, 1/2]$, $[-1/3, 1/3, 1/2]$ oder $[-1/3, -2/3, 1/2]$. Daraus ergäbe sich dann die Schichtabfolge $ACBACB$, was ebenso einer Zinkblende-Struktur entspricht.

⁴Auch hier wäre äquivalent zu obigem Fall eine Stapelung $A'CA'C\dots$ möglich.

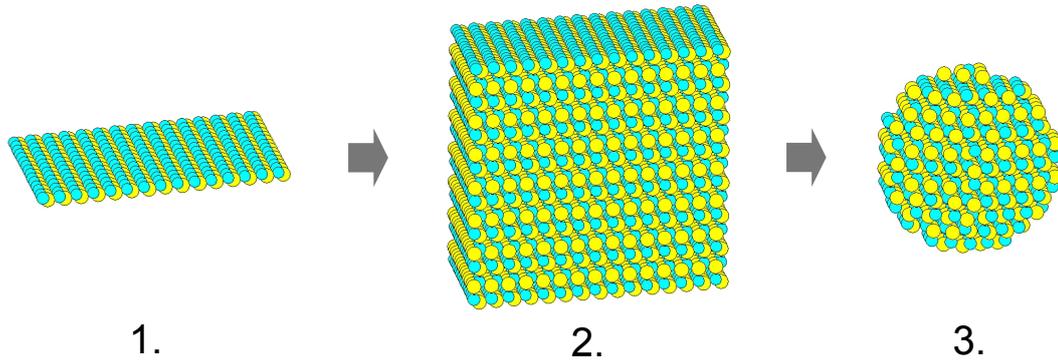


Abbildung 3.2: Aufbau eines Nanopartikel-Modells: Stapelung von einzelnen Schichten in Wurtzit- oder Zinkblende-artiger Abfolge und anschließendes Ausschneiden der gewünschten Form.

über 50 Individuen gemittelt „Modell“ wird im Folgenden als *Member* bezeichnet (vergleiche Abbildung 3.3) und beinhaltet folgende modifizierbare Parameter (in Klammern stehen die Werte, die bei den Modellen in der Arbeit nicht angepasst wurden):

- Gitterparameter a , (b) , c , (α, β, γ) Position innerhalb der Einheitszelle (x_i, y_i, z_i)
- Allgemeiner Temperaturfaktor B (overall temperature factor), wobei für diesen das gleiche wie bei der Rietveld-Verfeinerung gilt, ihm in den Fit-Rechnungen also keine echte physikalische Bedeutung zukommt
- Durchmesser \varnothing des Partikels, bei anisotropen Teilchen zusätzlich die Höhe H und ggf. weitere Ausdehnungen in anderen Richtungen
- Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit SF

Hinzu können weitere Parameter kommen, mit denen beispielsweise Modifikationen der Oberfläche definiert werden oder die eine Größenverteilung eines Nanopartikel-Ensembles beschreiben. Die Details zu verschiedenen in der Arbeit verwendeten Erweiterungen werden in den einzelnen Kapiteln erläutert.

Die Berechnung des Beugungsbildes erfolgt über die in Abschnitt 2.3.1 vorgestellte Debye-Formel 2.7, also per Summation der Beiträge aller Atom-Atom-Paare. Tatsächlich verwendet DISCUS intern einen schnelleren Algorithmus, der in seinen Grundzügen von Hall und Menot [Hal91] für einatomige Kristalle entwickelt wurde⁵. Für das Programm DISCUS erweiterten Proffen und Neder diesen auf mehratomige Kristalle [Pro97, Pro99].

⁵Der wesentliche Zeitgewinn bei der Rechnung wird durch das Einführen eines Histogramms für die Atom-Atom-Abstände erreicht. Hierdurch werden einerseits mehrfach vorkommende Abstände nicht doppelt berechnet und zweitens mehrere Abstände in einer „Klasse“ zusammengefasst (wobei das Raster entsprechend gewählt werden muss). Schließlich wird eine Fast-Fourier-Transformation (FFT) durchgeführt und mit dem atomaren Formfaktor multipliziert.

Mehr Details zu dem Programm DISCUS und dem Aufbau von verschiedenen defekthaltigen Strukturen können im „Kochbuch“ für DISCUS [Ned08] sowie im zugehörigen Programm-Manual gefunden werden.

3.4.2 Summation, Mittelung/Wichtung, R-Wert – KUPLOT

KUPLOT ist ein Programm, welches auf GNU PLOT fußt und für die grafische Darstellung von Daten sowie einfache mathematische Operationen an den Daten verwendet werden kann. Eingebunden in die DIFFEV-Routine, ist es für drei wesentliche Schritte zuständig.

Enthält das simulierte Modell Stapelfehler, müssen zunächst die Beugungsbilder der (50) Individuen eines Members eingelesen und summiert werden, um so ein gemittelttes Beugungsbild zu erhalten. Alternativ bzw. zusätzlich multipliziert KUPLOT unterschiedliche Individuen mit einem Wichtungsfaktor – dies ist beispielsweise nötig, wenn man eine Größenverteilung mit diskreten Partikelgrößen simuliert und diese Größen unterschiedlich gewichtet werden sollen (für Details zu Größenverteilungen siehe Abschnitte 4.4.6 und 4.6.3).

Zu dem gemittelten Beugungsbild des Members wird anschließend ein Untergrund addiert. Dieser rührt im Wesentlichen von diffuser Streuung und/oder amorphen Strukturen in der Probe her. Aufgrund dieser diversen Einflüsse, die nicht genau verifiziert werden können, passt man, wie bei der Rietveld-Verfeinerung auch, ein Polynom 5. Ordnung plus einen Skalenfaktor per Least-Squares-Fit an (insgesamt 7 Untergrundparameter). Während die Rietveld-Methode aber die Untergrundparameter in der gesamten Anpassung mit verfeinert, besteht bei der Ensemble-Modellierung das Beugungsbild schon und der Untergrund wird danach unabhängig davon angepasst.

Zu guter Letzt berechnet KUPLOT aus den experimentellen und berechneten Kurven den R-Wert des jeweiligen Members wie folgt:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \cdot 100\%, \quad (3.10)$$

wobei y_i und y_i^{calc} jeweils der i -te Kurvenpunkt der experimentellen bzw. berechneten Daten ist und w_i ein Wichtungsfaktor. Dieser R-Wert dient als Vergleichskriterium bei der Entscheidung über das „Überleben“ oder „Ausscheiden“ einzelner Member.

3.4.3 Automatisierte Verfeinerung – DIFFEV

Nachdem KUPLOT einzelne Individuen zu einem Member mit einem festen Parametersatz zusammengefasst hat (siehe auch Abbildung 3.3), soll nun das Member gefunden werden, welches das experimentelle Beugungsbild am besten wiedergibt. Aufgaben dieser Art werden üblicherweise von unterschiedlichen Verfeinerungs-Algorithmen ausgeführt. Die populärste Variante, der Least-Squares-Fit, der auch bei der Rietveld-Methode zum

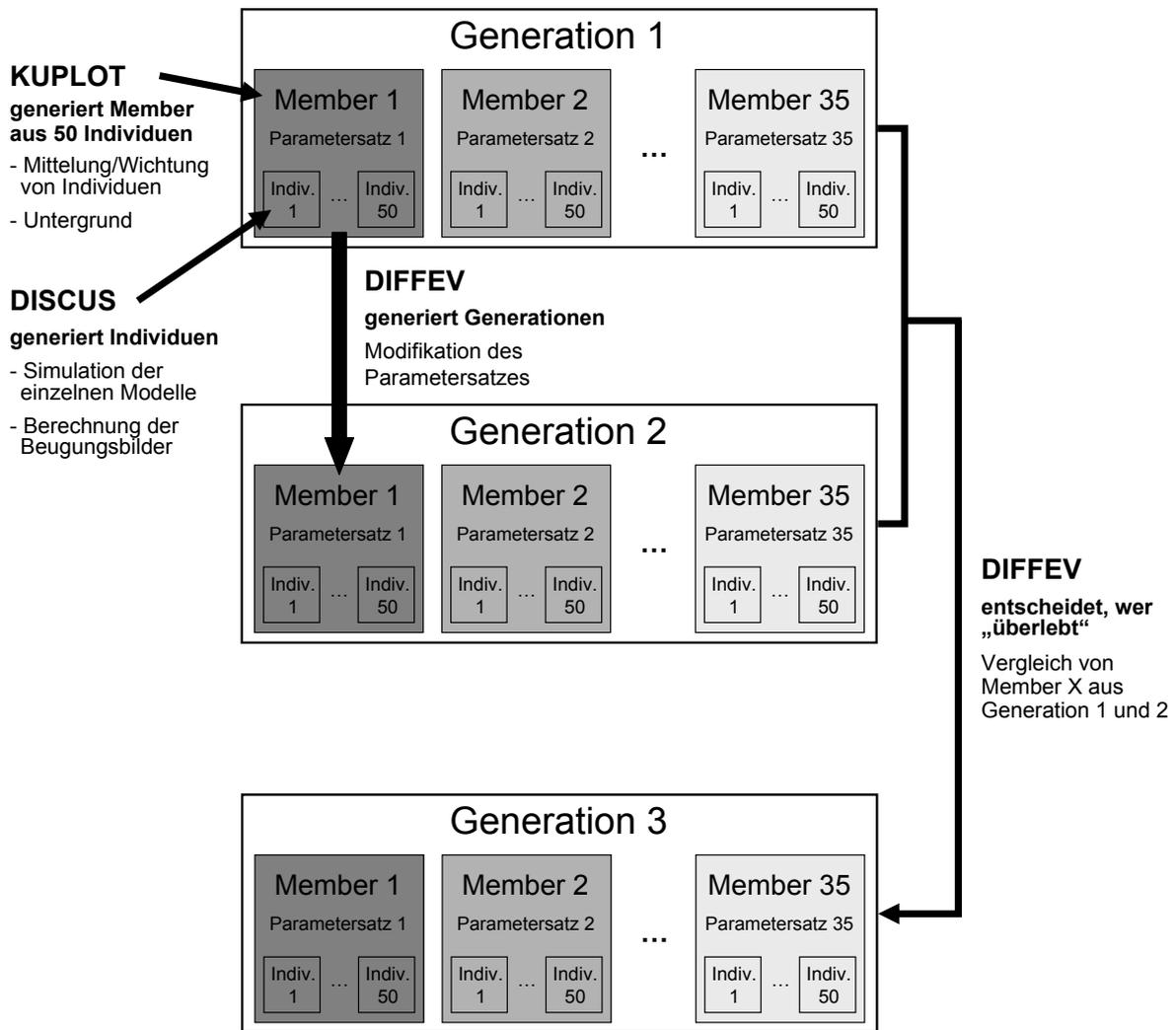


Abbildung 3.3: Funktionsprinzip der Ensemble-Modellierung: Neben der schematischen Darstellung von Generationen, Mitgliedern, Individuen und in welchem Zusammenhang sie stehen, zeigt die Grafik die jeweiligen Aufgaben, die von den drei Programmen DISCUS, KUPLOT und DIFFEV übernommen werden.

Einsatz kommt, ist für die vorliegenden defektbehafteten Kristallstrukturen jedoch nicht anwendbar. Grund sind die teilweise nicht-linearen und nicht-differenzierbaren Parameter, die in das Ensemble-Modell eingehen.

Eine Alternative, die als erstes von Storn und Price [Sto97] beschrieben wurde, stellt ein evolutionärer Algorithmus dar. Von diesem Typus leitet sich auch der Name des dritten für die Ensemble-Modellierung verwendeten Programms, DIFFEV, ab (*DIFferential EVolutionary algorithm*). Solch ein Algorithmus ist eine stochastische Methode, die es ermöglicht, in einem nicht-kontinuierlich verteilten Parameterraum – d.h. ohne die Option partieller Ableitungen – das globale Minimum zu finden. Dabei ist er aufgrund des stochastischen Aspektes relativ robust und kann auch in schwierigen Fällen wieder aus lokalen Minima

heraus springen (für Details hierzu siehe *DIFFEV User's Guide*). Im Folgenden werden die wesentlichen funktionalen Grundzüge eines evolutionären Algorithmus beschrieben.

Eltern, Kinder, Generationen – Funktionsprinzip

Der eben erwähnte Parameterraum wird im Falle der Ensemble-Modellierung von den im Abschnitt 3.4.1 beschriebenen p Parametern (ohne Untergrundparameter) eines Ensemble-Modells aufgespannt. Zur anschaulichen Erklärung ist in Abbildung 3.4 ein vereinfachter, zweidimensionaler Raum gezeigt, der aus den Parametern P_1 und P_2 besteht. In der 0. Generation wird per Zufall eine vorgegebene Anzahl N an Mitgliedern $M_i(P_1, P_2)$ mit einem Parametersatz (P_1, P_2) erzeugt (in Abbildung 3.4 als M_1 bis M_3 dargestellt; im Falle der Ensemble-Modellierung werden $A = 35$ Mitglieder generiert und die Anzahl von Eltern und Kindern ist immer die gleiche). Diese entsprechen im ersten Durchlauf der Elterngeneration.

Um nun die nächste, also die Kindgeneration mit neuen Parametersätzen zu generieren, werden für jedes Kind zufällig zwei Mitglieder (im Bild M_1 und M_2) der Eltern ausgewählt und deren Verbindungsvektor \mathbf{v} an ein drittes, beliebig ausgewähltes Elternteil (hier M_3) angehängt. Dabei wird der Vektor \mathbf{v} vorher noch um einen Skalierungsfaktor f verlängert oder verkürzt, $f * \mathbf{v}$. In Abbildung 3.4 erhält man so das Kind m_3 mit dem neuen Parametersatz $m_3(P_1, P_2)$. Es ist zu beachten, dass ein langer Vektor eine schnellere Konvergenz herbeiführen, aber auch eher das globale Minimum verfehlen kann – in der Regel wird f kleiner als 1 gewählt. Zusätzlich zu den zufällig selektierten Eltern, die den Vektor ergeben, ist auch ein Mix der Parameter von Elternteil M_i und dazugehörigem Kind m_i möglich. Mit welcher Wahrscheinlichkeit der Wert des Elternteils oder des Kindes für das finale Kind übernommen wird, legt die *Cross-over-Wahrscheinlichkeit* fest (für Details hierzu siehe *DIFFEV User's Guide* oder [Sto97]). Neben der Methode, ein Kind über den Vektor $f * \mathbf{v}$ aus einem Elternteil zu generieren, wird außerdem mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch das Elternteil selbst übernommen, wobei dessen Parameter nur leicht über eine Gauß-Verteilung geändert werden, welche um den Elternpunkt zentriert ist.

Wurden nun alle Kinder m_i auf die beschriebene Weise erzeugt, muss entschieden werden, welche N Mitglieder der zusammen $2N$ Eltern und Kinder „überleben“ sollen, um für den nächsten Durchlauf die neue Elterngeneration zu stellen. DIFFEV gestattet hier zwei Ansätze⁶: Entweder die N Mitglieder mit den besten R-Werten aller $2N$ vorhandenen Mitglieder „überleben“ und „ziehen in die nächste Runde ein“, oder aber jedes Kind m_i wird mit seinem direkten Elternteil M_i verglichen und das bessere Mitglied dieser beiden „überlebt“. Für alle Rechnungen in dieser Arbeit wurde die zweite Variante gewählt, da erstere trotz einer eventuellen schnelleren Konvergenz auch eine größere Gefahr birgt, in ein lokales Minimum zu konvergieren.

⁶In der Literatur werden weitere Optionen ausführlich diskutiert, diese können beispielsweise in [Sto97] und Referenzen darin nachgelesen werden.

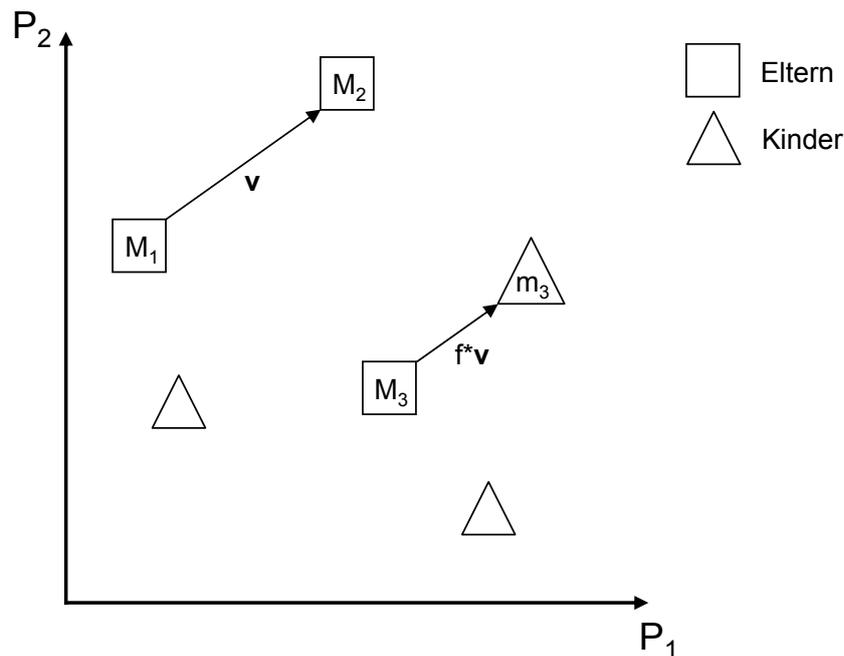


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung, wie bei einem evolutionären Algorithmus aus einer Elterngeneration die folgende Kindgeneration erzeugt wird.

Konvergenz, Reproduzierbarkeit, Fehler

Ein typisches Beispiel für die Konvergenz der Ensemble-Modellierung ist in Abbildung 3.5 zu sehen. Hier sind links der R-Wert und rechts der Gitterparameter a als Funktion der Generation aufgetragen, wobei die Werte der roten Kurven den jeweiligen Mitgliedern einer Generation mit den schlechtesten bzw. besten R-Werten entsprechen und die blaue Kurve dem über alle Mitglieder gemittelten R-Wert. Während der Wert von R zu Anfang sehr schnell abnimmt (was dem Eliminieren von Mitgliedern mit vollkommen falschen Parametern entspricht) und bis zur 1000. Generation stetig kleiner wird, ergeben sich danach nur noch kleinere Verbesserungen über eine große Zahl von Generationen. Dies ist konform mit der Entwicklung des Gitterparameters a , dessen Wert sich ebenfalls während der ersten 100 Generationen in einem Bereich zwischen etwa 3.7 und 3.9 Å einpendelt und dann einige Hundert weitere Generationen Zeit benötigt, endgültig zu konvergieren. Auch hier stellt sich im Bereich der 1000. Generation keine weitere Veränderung mehr ein.

In diesem Fall wäre also etwa bei der 1000. Generation der Punkt erreicht, ab dem der Kosten-Nutzen-Aufwand erheblich zunimmt. Da die in dieser Arbeit präsentierten Verfeinerungen mit der Ensemble-Methode nicht durch ein festgelegtes Kriterium, sondern per Hand abgebrochen wurden, wurden die Rechnungen in der Regel noch einige Hundert Generationen weiter laufen gelassen, um sicher zu gehen, nicht ein vorläufiges Nebenminimum gefunden zu haben.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt eines Verfeinerungs-Algorithmus ist die Reproduzierbarkeit seiner Ergebnisse. Um dies zu testen, wurde ein Modell – Polyeder A_{110} (für

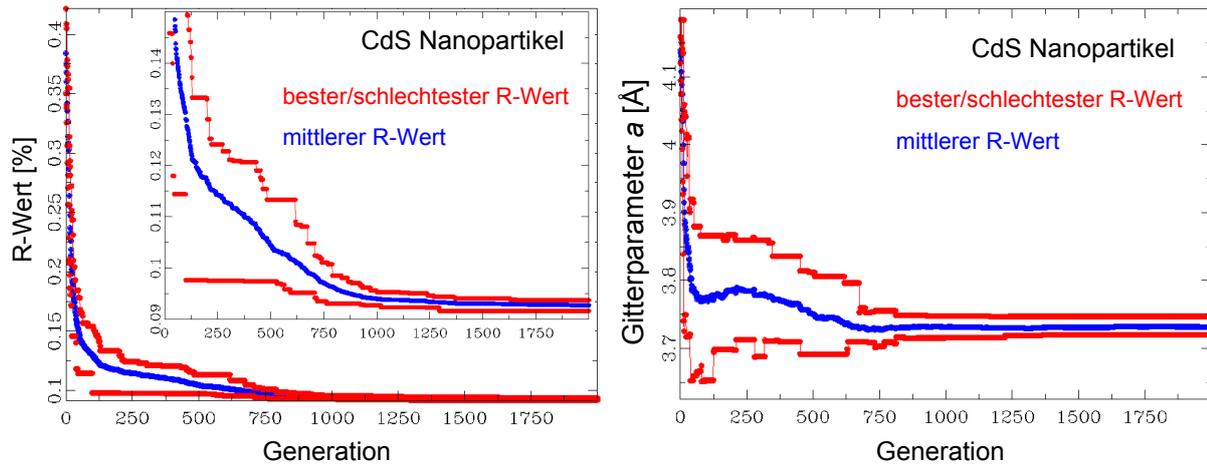


Abbildung 3.5: Grafische Darstellung der Konvergenz einer Ensemble-Modellierung für CdS-Nanopartikel. Gezeigt sind sowohl der R-Wert als auch der Gitterparameter a als Funktion der Generation. In beiden Fällen sind typische Verläufe für die Ensemble-Modellierung zu sehen.

Details siehe Abschnitt 4.4) – neunmal mit den gleichen Anfangsbedingungen berechnet. Das Resultat ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Die neun Kurven liegen dabei weitestgehend übereinander. Für die einzelnen Verfeinerungen ergaben sich dabei R-Werte von 5,66 bis 5,86 %, wobei vier davon den gleichen R-Wert von 5,73 % lieferten.

Viel wichtiger als die R-Werte erscheint in diesem Zusammenhang aber der Vergleich der Parameter, die das strukturelle Modell definieren (siehe Abbildung 3.7). Vor allem die Gitterparameter stimmen hier exzellent überein, was bedeutet, dass die Verfeinerung in dem vorliegenden Fall sehr sensitiv auf diese ist. Etwas mehr Streuung zeigen der Durchmesser und die Höhe der Modell-Partikel: Während der Durchmesser jedoch nur einen kleineren Ausreißer (schwarzer Punkt in Abbildung 3.7) aufweist, können für die Höhe drei charakteristische Werte beobachtet werden. Man kann einfach berechnen, dass diese jeweils 7, 8 oder 9 gestapelten Schichten in den Nanoteilchen entsprechen. Somit kann man schließen, dass hier das Beugungsbild des Modells auf die Höhe der Partikel etwas weniger empfindlich reagiert, was wiederum daran liegt, dass das Diffraktogramm keinen allein-stehenden $00l$ -Reflex aufweist. Inwieweit sich ein solcher Vergleich für komplexere Modelle mit sehr viel mehr Parametern verändert, kann an dieser Stelle allerdings nur schwer abgeschätzt werden.

Für alle Rechnungen, die mit der Ensemble-Modellierung durchgeführt wurden, werden in der Arbeit keine Fehlerbalken angegeben. Einerseits liefert die Anpassung kein Sigma wie die Least-Squares-Algorithmen und andererseits sind diese hier sehr schwer abzuschätzen, ohne weitere, sehr umfangreiche Rechnungen zu jedem Modell durchzuführen. Zudem ist weniger die Bestimmung fehlerbehaftet, denn vielmehr die Art der Bestimmung, in diesem Fall also das Modell, welches u.U. bestimmte Merkmale der Nanoteilchen-Probe vermissen lässt. Ebenso wie bei den Rietveld-Verfeinerungen werden die Ergebnisse aber ausführlich bezüglich solcher „Fehleinschätzungen“ diskutiert.

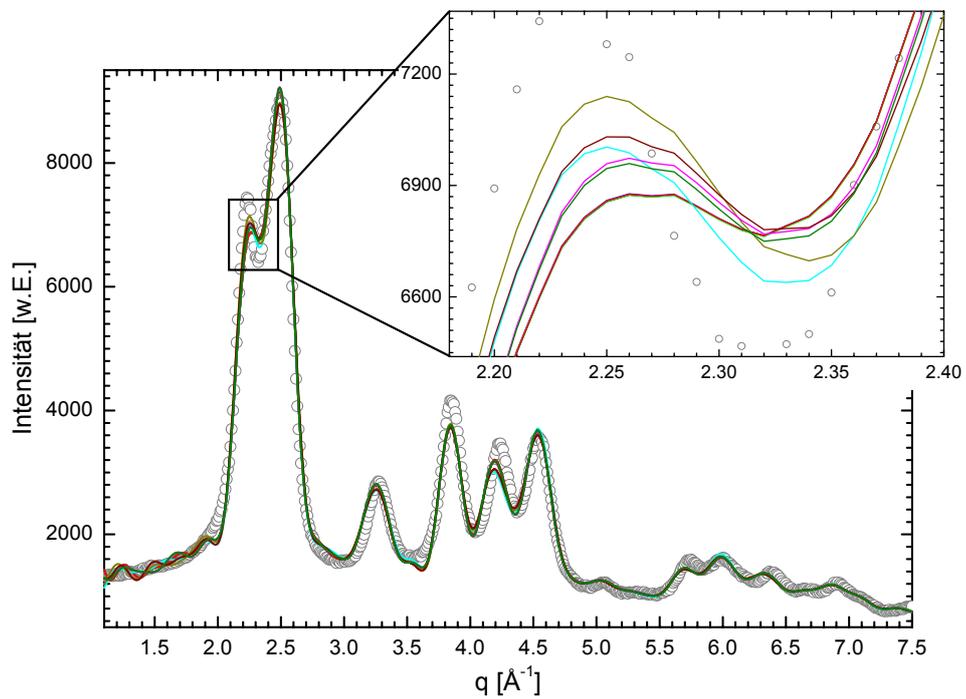


Abbildung 3.6: Daten der Probe ZnO-TG-1 (siehe Kapitel 4.4) und neun mit der Ensemble-Modellierung durchgeführte Verfeinerungen des immer gleichen Modells, Polyeder A_{110} ohne Stapelfehler oder weitere komplexe Merkmale.

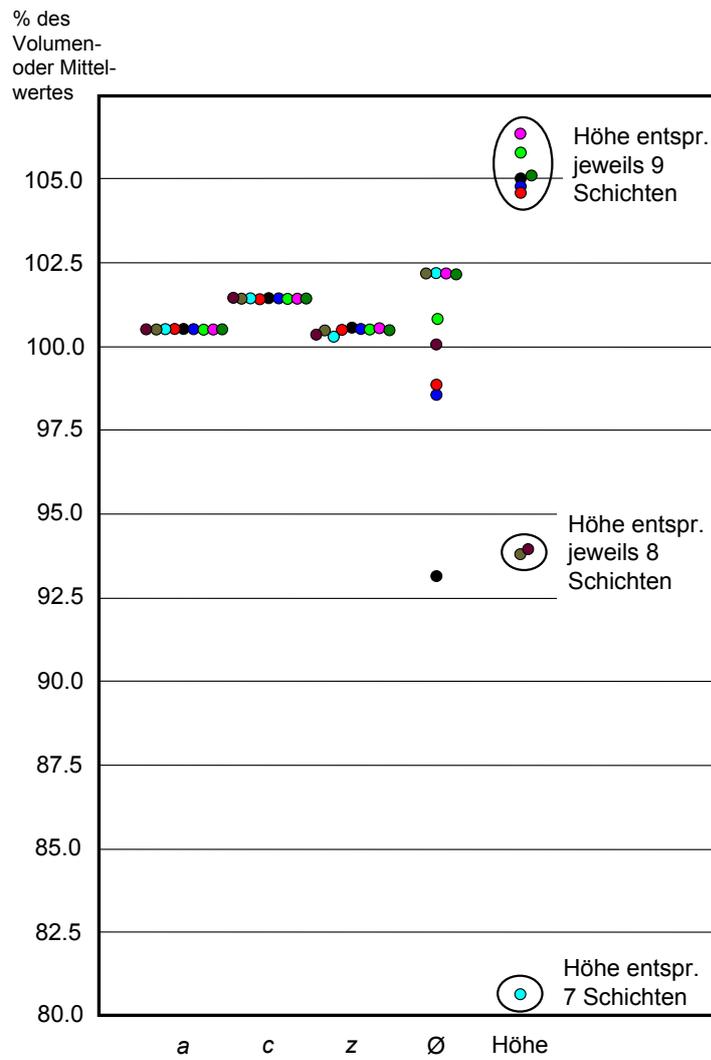


Abbildung 3.7: Verteilung der Werte der neun gleichen Fit-Rechnungen. Der Volumenwert bezieht sich auf den ZnO-Wert für einen Volumenkristall, die Mittelwerte wurden aus den Werten der neun verfeinerten Modelle berechnet.

Ergebnisse der Nanopartikel-Untersuchungen

In den folgenden drei Kapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen an drei unterschiedlichen Nanopartikel-Systemen vorgestellt und diskutiert. Die Abfolge orientiert sich an der aufsteigenden Komplexität der Systeme, wodurch sich folgende Marschroute für die Kapitel ergibt:

Den Anfang machen in Kapitel 4 fünf Proben bestehend aus ZnO-Nanoteilchen. Mit ihrer Hilfe werden ausführlich der Einfluss verschiedener Synthesen auf die Größe sowie die kristalline Struktur der Partikel diskutiert. Zudem wird anhand dieses Systems die Methode der Ensemble-Modellierung und ihr Potential ausführlich erläutert, aber auch deren Grenzen aufgezeigt.

Als zweites System wird eine CdS-Probe mit sehr kleinen Nanoteilchen präsentiert. Diese stellen mit nur noch 60 – 100 Atomen pro Partikel bereits die Grenze zur Clusterphysik dar. Obwohl durch die geringe Größe eine genaue Analyse erschwert wird, können auch hier mit der Ensemble-Modellierung wichtige Erkenntnisse gewonnen werden.

Beide eben beschriebenen Systeme sind reine Kern-Teilchen, d.h. sie bestehen nur aus einem Material mit einer sie umgebenden organischen Ligandenhülle. Das 6. Kapitel geht schließlich auf die komplexeren Kern-Schale-Teilchen ein, wobei deren bekanntester Vertreter, CdSe/ZnS, behandelt wird. Zusätzlich zu einem kristallinen Kern aus CdSe weisen diese Teilchen eine (teilweise) ebenfalls kristalline Hülle aus ZnS auf. Das Kapitel demonstriert, dass die XRD-Daten solch vielschichtiger Nanopartikel in all ihren Facetten bisher allein mit einer Modellierungs-Methode wie der Ensemble-Modellierung analysiert werden können. In diesem Zusammenhang werden drei Proben mit nominell unterschiedlichen Größen bzw. Schalendicken verglichen.

Die Benennung aller Proben in den Kapiteln orientiert sich jeweils an ihrer Zusammensetzung und der Art der sie stabilisierenden Liganden. Somit erhält eine Probe, die aus ZnO-Nanoteilchen besteht und an welche Thioglycerol (TG)-Moleküle als Liganden gebunden sind, den Namen ZnO-TG. Kommen in der Arbeit mehrere Proben des gleichen Materials mit dem gleichen Ligand vor, so werden sie zusätzlich durchnummeriert (ZnO-TG-1).

Sind in den Beugungsbildern sowohl experimentelle Daten als auch Fit-Rechnungen dargestellt, beziehen sich die leeren Kreise immer auf die gemessenen Kurven, während die durchgezogenen Linien die Verfeinerungen darstellen.

ZnO-Nanoteilchen – Der Ligand macht den Unterschied

4

Das erste der drei Ergebnis-Kapitel stellt die Messungen und Simulationen von Nanopartikeln aus Zinkoxid (ZnO) vor. Ziel dieses Teils der Arbeit ist es einerseits, die Methode der Ensemble-Modellierung am Beispiel eines Nanopartikel-Modellsystems und im Vergleich zu anderen Analyse-Methoden einzuführen und zu demonstrieren. Andererseits werden dabei sehr detaillierte Informationen über fünf Proben mit unterschiedlichen ZnO-Nanoteilchen gewonnen. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse werden die Proben am Ende des Kapitels schließlich verglichen sowie ein Resümee gezogen.

Um die Bedeutung des Materials ZnO einzuordnen, wird im folgenden Abschnitt zunächst ein kurzer Abriss über heutige und mögliche zukünftige Anwendungen gegeben. Daran anschließend werden die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von ZnO aufgeführt. Vor der Präsentation der eigentlichen Proben und Ergebnisse gibt Kapitel 4.3 noch eine kurze Übersicht über dieselben.

4.1 ZnO – Ein wieder entdeckter Halbleiter

Der II-VI-Halbleiter ZnO wurde (als Volumenkristall) bereits seit den 1950er Jahren intensiv untersucht und erfreut sich heute zahlreicher Anwendungen, nicht zuletzt wegen seiner guten Verfügbarkeit und weil er kostengünstig und wenig toxisch ist. So wird ZnO als Katalysator, UV-Blocker, Gassensor oder bei der Gummi- und Betonherstellung verwendet, um nur einige Beispiele zu nennen [Kli06].

Dagegen war es lange vor allem den III-V-Halbleitern vorbehalten, auch in niederdimensionalen Strukturen hergestellt zu werden, wie sie beispielsweise epitaktische Schichten, Quantentröge oder -punkte darstellen. Seit dies in den 1990er Jahren auch für ZnO erreicht wurde, zieht das Material wieder zunehmend Aufmerksamkeit auf sich und kommt inzwischen auch in diesem Bereich vielfach zum Einsatz. Hierzu zählen Applikationen als Nanolaser, Nanosensoren, Nanoresonatoren, Nano-Feldeffekttransistoren oder für Solarzellen, siehe u.a. [Wan04, RG03].

Die große Beachtung von ZnO-Nanostrukturen wird aber auch von der Hoffnung auf neue Anwendungen genährt. So verspricht man sich von ZnO beispielsweise, langfristig den technisch schwer handhabbaren III-V-Halbleiter GaN ablösen zu können. Dies würde in der Optoelektronik die Herstellung von blauen oder UV-Leuchtdioden beinhalten. Zudem hätte man transparentes, gut leitendes Material zur Verfügung – z.B. als transparente

leitende Fensterschicht für Solarzellen – oder mit einer Aluminium-Dotierung einen Ersatz für das teure ITO. Auch in der Spintronic liegen gewisse Hoffnungen auf ZnO, welches in diesem Fall durch eine Dotierung mit magnetischen Ionen wie Mangan (Mn^{2+}) als semimagnetischer Halbleiter (*diluted magnetic semiconductor*) verwendet werden soll.

Für die meisten dieser Anwendungen ist eine verlässliche p-Dotierung von ZnO die Grundvoraussetzung. Genau dies stellt jedoch nach wie vor ein Problem dar. Zwar gibt es erste erfolgreiche Ansätze [Tsu04], von einer einfachen und hochwertigen Herstellung solcher Materialien ist man aber noch weit entfernt, was der betreffenden Forschung weiteren Nährboden verschafft.

Neben den vielfachen Anwendungen zeichnet sich ZnO gleichermaßen als ein Modellsystem aus – zunächst für die Untersuchung von Exzitoneneffekten in Festkörpern, heutzutage vor allem für oxidische Nanoteilchen. Das ist u.a. durch den exzitonischen Durchmesser von ca. 5.6 nm begründet, mit dem ZnO zu einem der wenigen Oxide zählt, die in einem experimentell zugänglichen Größenbereich Quanten-Größen-Effekte zeigen (siehe z.B. [Meu98, Vis04] und Referenzen darin). Diese Prominenz bringt auch eine große Breite an Untersuchungen und damit eine gute Kenntnis zahlreicher Eigenschaften mit sich. So ist beispielsweise die starke Tendenz zu selbstorganisiertem Wachstum ein Charakteristikum von ZnO, welches man sich bereits für die Herstellung vielfältiger Formen wie Nanodrähte, -säulen, -bänder, -ringe, -dreibeine etc. zunutze macht [Ozg05]. Die Größe all dieser Strukturen bewegt sich allerdings im Bereich mehrerer zehn Nanometer bis Mikrometer und ist damit für die hier angestrebten Dimensionen einiger weniger Nanometer viel zu groß.

Allerdings ergeben sich daraus interessante Fragestellungen, z.B. inwieweit sich die Morphologie der Nanostrukturen ändert, wenn man diese weiter verkleinert. Welche Formen haben also beispielsweise 2 – 10 nm große ZnO-Nanopartikel, die auch Quanten-Größen-Effekte zeigen? Und gibt es bei diesem Material einen Zusammenhang zwischen Größe und Form oder zwischen stabilisierendem Ligand und Form und ähnlichem? Auch der Einbau und die Art von Defekten, Größen-Verteilungen und andere strukturelle Eigenschaften sind ein wichtiges Thema in der Forschung. Zu einigen dieser Fragestellungen können in diesem Kapitel Antworten gegeben werden.

4.2 Die wichtigsten Eigenschaften von ZnO

Das Material ZnO ist ein II-VI-Halbleiter, der unter normalen Bedingungen in der Wurtzit-Struktur wächst (Punktgruppe: C_{6v} bzw. C_{6v} , Raumgruppe: $P6_3mc$). Die Gitterkonstanten $a = b$ und c weisen Werte von 3.2500 Å und 5.2071 Å [Chi01] auf, wobei a und b in der xy -Ebene liegen und c parallel zu z (siehe auch Abbildung 2.9 in Abschnitt 2.3.2). Allerdings können auch Einflüsse wie Unreinheiten, äußerer Druck, Temperatur etc. Auswirkungen auf die Gitterparameter haben. Die primitive Einheitszelle besteht aus zwei Zink- und zwei Sauerstoffatomen, die jeweils von vier Atomen der anderen Art tetraedisch umgeben sind. Der Bindungscharakter liegt demnach zwischen kovalent (38 %) und ionisch (62 %) [IT07]. Die Oberflächen vom Typ $\{001\}$ sind polar, Flächen des Typs $\{100\}$ oder $\{110\}$ dagegen apolar. Wächst ZnO auf bestimmten Substraten oder unter

Druck auf, können sich auch entsprechend eine Zinkblende- oder Natriumchlorid-Struktur bilden.

ZnO hat darüber hinaus eine hohe Exzitonen-Bindungsenergie von 60 meV sowie eine große direkte Bandlücke von ca. 3.4 eV (siehe z.B. [Kli06]). Letztere entspricht einer Wellenlänge von 365 nm, was im UV-Bereich liegt und bedeutet, dass ZnO für sichtbares Licht transparent ist. Bei einer Miniaturisierung der Struktur bis zu etwa 1 nm im Durchmesser erhält man eine Absorptionswellenlänge von 265 nm, was einer auf 4.7 eV vergrößerten Bandlücke entspricht [Woo03].

4.3 ZnO-Nanoteilchen in dieser Arbeit

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit fünf Systemen aus ZnO-Nanopartikeln. Bis auf zwei der Proben wurden alle anhand unterschiedlicher Synthesen und mit verschiedenen Liganden hergestellt. Diese stellen beim Teilchen-Wachstum bzw. dessen Begrenzung den wichtigsten Faktor dar, während Reaktionstemperatur, Lösungsmittel etc. eine untergeordnete Rolle spielen [Cho07] CHORY. Das Wachstum selbst erfolgt dabei durch ein ständiges Aufbrechen und Neuordnen der Bindungen zwischen kristallinem Kern und den ihn umgebenden Stabilisator-Molekülen. Die Bezeichnungen und Strukturformeln der für die ZnO-Teilchen verwendeten Liganden sind in Abbildung 4.1 links zu sehen.

Aus dem Einsatz dieser vielfältigen Stabilisatoren resultieren mit 2–15 nm Durchmesser erhebliche Größenunterschiede zwischen den Nanoteilchen. Der Grund hierfür sind die verschiedenen sich ergebenden Bindungstypen von Zink mit der organischen Hülle. So kann bei allen Liganden durch das Andocken an ein Zn-Atom eine Chelatbindung¹ gebildet werden. Allerdings differieren diese Ringstrukturen in der Anzahl der am Ring beteiligten Atome. So werden bei DMPDA ein 6-gliedriger Ring, bei Thioglycerol (TG) und DACH 5-gliedrige Ringe und bei Acetat (OAc) ein 4-gliedriger Ring ausgebildet. Zudem findet diese Koordination je nach Ligand über verschiedene Atomsorten statt (O, N, S). Acetat kann zusätzlich auch ohne Ausbildung eines Chelatkomplexes an Zn binden (beide Varianten werden in der Literatur beschrieben), wie in Abbildung 4.1 blau dargestellt ist.

Da die Chelatbindungen – und darunter besonders die 5- und 6-gliedrigen Ringe – energetisch günstiger sind, ist zu erwarten, dass Nanoteilchen, die mit den Liganden TG, DACH und DMPDA synthetisiert wurden, die kleinsten Durchmesser zeigen. Eine genaue Abstufung innerhalb dieser Gruppe ist ohne weiterführende Informationen jedoch schwierig. Die Synthese bzw. die Liganden haben außerdem Einfluss auf die kristalline Struktur der Teilchen, also beispielsweise die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung von Defekten wie Stapelfehlern. Auf beide genannten Aspekte wird am Ende des Kapitels

¹ Unter einer Chelatbindung oder einem Chelatkomplex versteht man ringförmige Strukturen, die von einem sog. mehrzähligen Ligand mit einem zentralen Metallatom gebildet werden. Es findet also eine Bindung über mindestens zwei Atome mit dem Metallatom statt, wobei zwei Koordinationsstellen und eine Valenz abgesättigt werden. Die Liganden müssen dazu eine bestimmte (energetisch und sterisch günstige) Anordnung haben. Vorzugsweise werden 5- oder 6-gliedrige Ringe gebildet [Mor96], siehe die ringförmigen Bindungen mit zentralem Zn-Atom auf der rechten Seite der Abbildung 4.1.

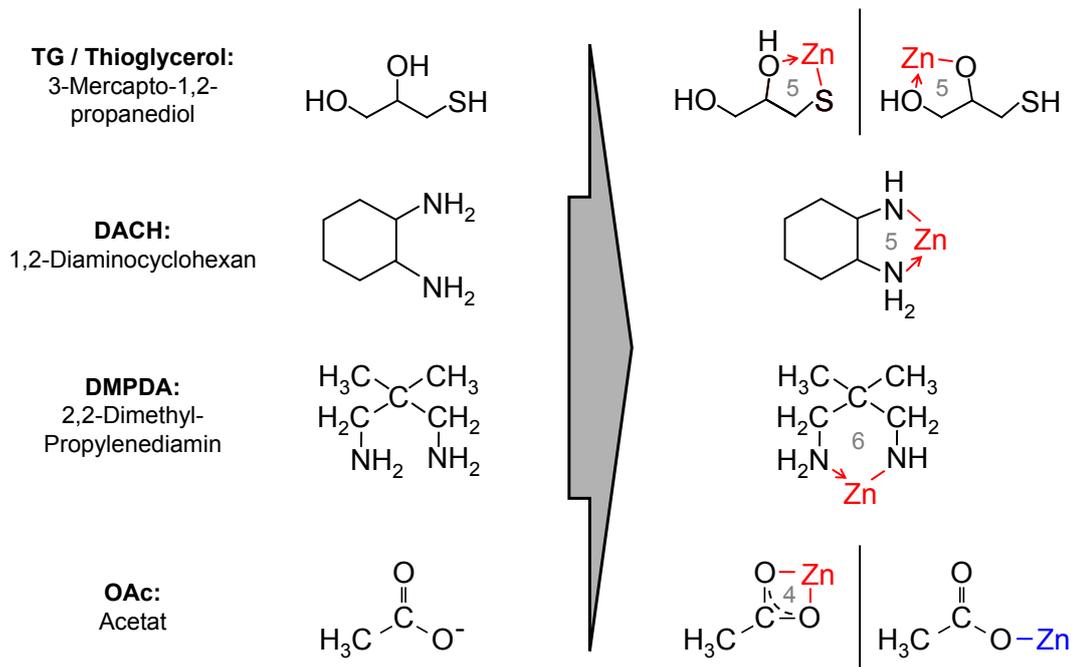


Abbildung 4.1: Strukturformeln der Liganden, die für die Stabilisierung der in diesem Kapitel beschriebenen Nanoteilchen verwendet wurden – links in ihrer ungebundenen Form und rechts mit Bindung an ein Zn-Atom. Chelatbindungen sind in rot, andere Bindungen in blau dargestellt. Die Zahl n in der Mitte der Chelatringe beschreibt die n -Gliedrigkeit des Komplexes.

nochmals eingegangen.

Für jede der fünf betrachteten Proben wird zunächst die Synthese beschrieben. Falls vorhanden, werden anschließend die Resultate für die Partikelgröße diskutiert, welche sich aus der UV/Vis-Messung an den ausgefällten Nanopartikeln im Zusammenhang mit den eingangs beschriebenen theoretischen Modellen (TB-Methode und EMA) ergeben. Im Anschluss daran geht jedes Unterkapitel auf die XRD-Messung ein. Dabei werden die Ergebnisse, welche mit verschiedenen Anpassungsmethoden gewonnen wurden – per Einzellinien-Anpassung, per Rietveld-Verfeinerung oder per Ensemble-Modellierung – vorgestellt. Eine Diskussion der Ergebnisse sowie ein Vergleich der Werte untereinander wie auch mit denen bereits vorgestellter Proben schließen die einzelnen Unterkapitel ab.

Vor der Vorstellung der einzelnen Proben wird in Abbildung 4.2 ein kurzer Überblick über die XRD-Daten aller in diesem Kapitel behandelten ZnO-Daten präsentiert. Gezeigt sind dabei nur die stärksten und damit am besten vergleichbaren Reflexe im Bereich $q = 1.6...5.0 \text{ \AA}^{-1}$. Hier kann man bereits sehr gut eine Abstufung der verschiedenen Partikelgrößen erkennen: Während die Proben ZnO-TG-1 und ZnO-TG-2 sehr breite Reflexe aufweisen, werden diese für alle weiteren Systeme (in der Legende von oben nach unten) zunehmend schmaler. Dies ist gleichbedeutend mit immer größer werdenden

Dimensionen der Teilchen. Am besten lassen sich die Größenunterschiede dabei an den ersten drei Reflexen identifizieren: Hier fällt besonders das immer tiefer werdende Tal zwischen den Peaks 100 und 002/101 auf. Zudem bildet sich ab der Probe ZnO-DMPDA die Schulter des 002-Reflexes heraus, der bei dem System ZnO-OAc dann als eigenständiger Reflex sichtbar ist.

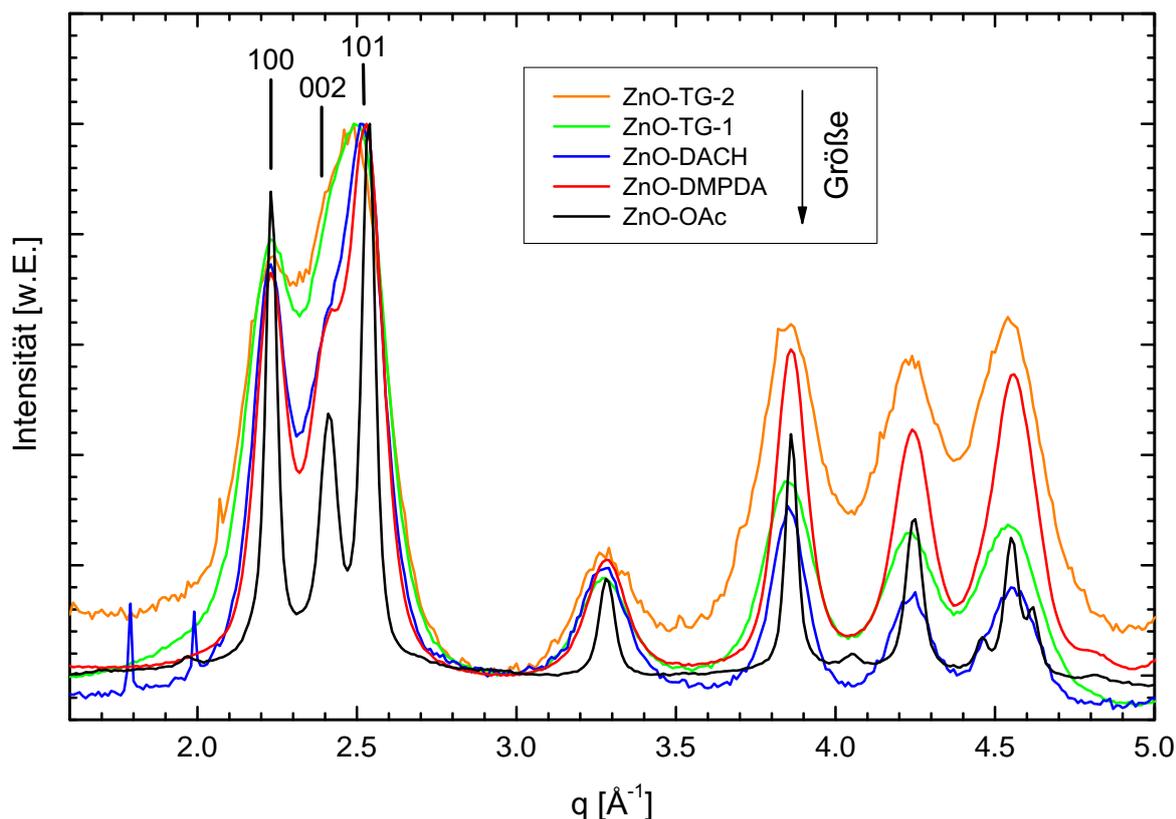


Abbildung 4.2: Vergleich der XRD-Daten der Proben ZnO-TG-1, ZnO-TG-2, ZnO-DACH, ZnO-DMPDA und ZnO-OAc in der Reihenfolge der Größen ihrer enthaltenen Nanopartikel, beginnend mit der kleinsten Größe. Die Beugungsbilder sind auf den Abstand *Maximum des 101-Reflexes* – *Minimum zwischen den Reflexen 101 und 102* normiert.

Die Reihenfolge der im Folgenden vorgestellten ZnO-Systeme orientiert sich an dieser Größenabstufung (von klein nach groß) – mit der Ausnahme, dass mit der etwas größeren der beiden ZnO-TG-Proben begonnen wird. Dies hat den Hintergrund, dass die erste hier beschriebene Probe ZnO-TG-1 zudem beispielhaft verwendet wird, um detailliert die Strategie zu schildern, wie mit der Ensemble-Modellierung ein hochwertiger Fit erzielt wird und welche Vorteile diese Methode gegenüber den herkömmlichen XRD-Analysen bietet.

4.4 Thioglycerol (TG)-stabilisierte ZnO-Nanopartikel, Probe ZnO-TG-1

4.4.1 Synthese

Für die Synthese der ersten hier vorgestellten Probe ZnO-TG-1 werden Lösungen von Natriumhydroxid (NaOH) und Zinkchlorid (ZnCl_2) in Methanol unter Beigabe des Stabilisatormoleküls Thioglycerol (TG) gemischt. Durch die Zugabe von Aceton wird eine Fällungsreaktion eingeleitet und das erhaltene Fällungsprodukt mit Methanol gewaschen. Nach Verdampfen des Methanols erhält man ZnO-Nanoteilchen in Form eines weißen Pulvers. Die detaillierte Synthesevorschrift kann man [Ash05] entnehmen.

4.4.2 Optische Absorptionsspektroskopie

Um die synthetisierten Nanoteilchen einer ersten schnellen Analyse zu unterziehen, wurde ein optisches Absorptionsspektrum der Probe aufgenommen. Für die Messung wurde ein Shimadzu UV 300 Zweistrahl-Spektrometer verwendet. Abbildung 4.3 zeigt die zugehörige Absorptionskurve. Als Maximum erhält man einen Wert von 301 nm, für den Wendepunkt der Kurve 322 nm. Zieht man das Maximum bzw. den Wendepunkt sowie die Tight-Binding-Rechnungen (TB-Rechnungen) aus [Vis04] heran, so ergibt sich ein ungefährender Partikeldurchmesser von 1.7 nm bzw. 2.25 nm. Etwas größere Werte liefert die Effektive-Masse-Approximation (EMA) mit 2.8 nm bzw. 3.4 nm für Maximum und Wendepunkt. Wie im Folgenden gezeigt wird, liegen die wirklichen Durchmesser des Großteils der Nanoteilchen dieser Probe im Bereich von 2.2 nm bis 3.0 nm (siehe Abschnitt 4.4.6). Die EMA überbewertet also wie erwartet die Partikelgröße, während die TB-Theorie sie tendentiell unterschätzt. Eine bessere Voraussage durch die TB-Rechnung, wie sie für kleine Nanoteilchen häufig erhalten wird, kann hier demnach nicht bestätigt werden.

4.4.3 Messung

Für die Röntgenbeugungsmessung der Probe ZnO-TG-1 wurde eine Photonenenergie von 9600 eV verwendet und es wurden nacheinander acht Beugungsdiagramme aufgenommen. Alle Kurven wurden auf dem gleichen Punkt der Probe gemessen und wie Abbildung 4.4 zeigt, liegen die Einzelmessungen sehr gut übereinander. Dies impliziert, dass während der Messung keine Strahlenschäden in der Probe entstanden sind. Somit wurden alle acht Beugungsbilder aufaddiert, um eine möglichst rauschfreie Kurve für die Auswertung zu erhalten (siehe Abbildung 4.4, ii). Der steile Abfall zwischen $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ und 1.0 \AA^{-1} ist die gerade noch sichtbare Flanke des Primärstrahls. Für die Analyse der Daten per Rietveld-Verfeinerung und Ensemble-Modellierung wurde die Kurve daher bei $q = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ abgeschnitten, um nur die Reflexe der ZnO-Struktur zu behandeln.

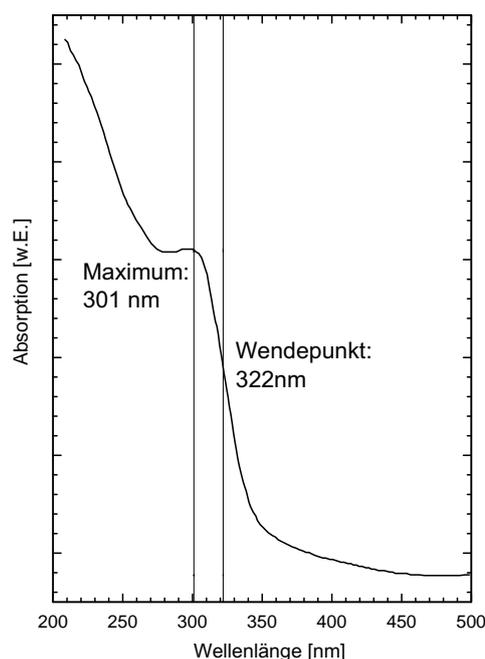


Abbildung 4.3: Absorptionsspektrum der Probe ZnO-TG-1 mit eingezeichnetem Absorptions-Maximum bei $\lambda = 301$ nm.

4.4.4 Rietveld-Verfeinerung

Um die erhaltenen Daten auszuwerten, wurde zunächst eine Standardmethode zur Analyse von Pulverbeugungsdaten, die Rietveld-Verfeinerung, angewandt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Die Rietveld-Anpassung gibt die gemessenen Daten trotz der relativ breiten Reflexe im Großen und Ganzen gut wieder, was in einem R-Wert von 5.7% resultiert. Gleichwohl lassen sich noch deutliche Defizite erkennen. Diese sind für die $hk0$ -Reflexe ganz besonders ausgeprägt – sie fallen erheblich zu schwach aus. Aber auch Reflexe des Typs $h0l$ zeigen klare Abweichungen. Am besten zu erkennen ist dies für den 102-Reflex, der sehr wenig Überlapp mit benachbarten Reflexen hat, die ihn verfälschen können. Hier ist gut die zu große Intensität des Peaks sowie dessen Verschiebung zu kleineren q -Werten zu erkennen.

Da ein ZnO-Volumenkristall in der Wurtzit-Struktur wächst, wurde diese auch für die Fit-Rechnung für die untersuchte Probe gewählt. Als Startwerte für das Kristallgitter wurden ebenfalls die Werte eines Volumenkristalls eingesetzt und als Reflexprofilform ein Pseudo-Voigt-Profil gewählt. Insgesamt ergeben sich 21 Fitparameter für die Verfeinerung, die sich auf die Gitterparameter, die Parameter für Breite und Asymmetrie der Reflexe, den Temperaturfaktor sowie ein Untergrundpolynom fünfter Ordnung verteilen. Eine detaillierte Auflistung der verwendeten Parameter ist im Anhang in Tabelle A.1 zu finden, zusammen mit den resultierenden Werten der Verfeinerung. In Tabelle 4.2 in Abschnitt 4.4.6 sind die wichtigsten Parameter ebenfalls noch einmal aufgeführt.

Aus den Rietveld-Resultaten lässt sich direkt ablesen, dass die aus der Verfeinerung

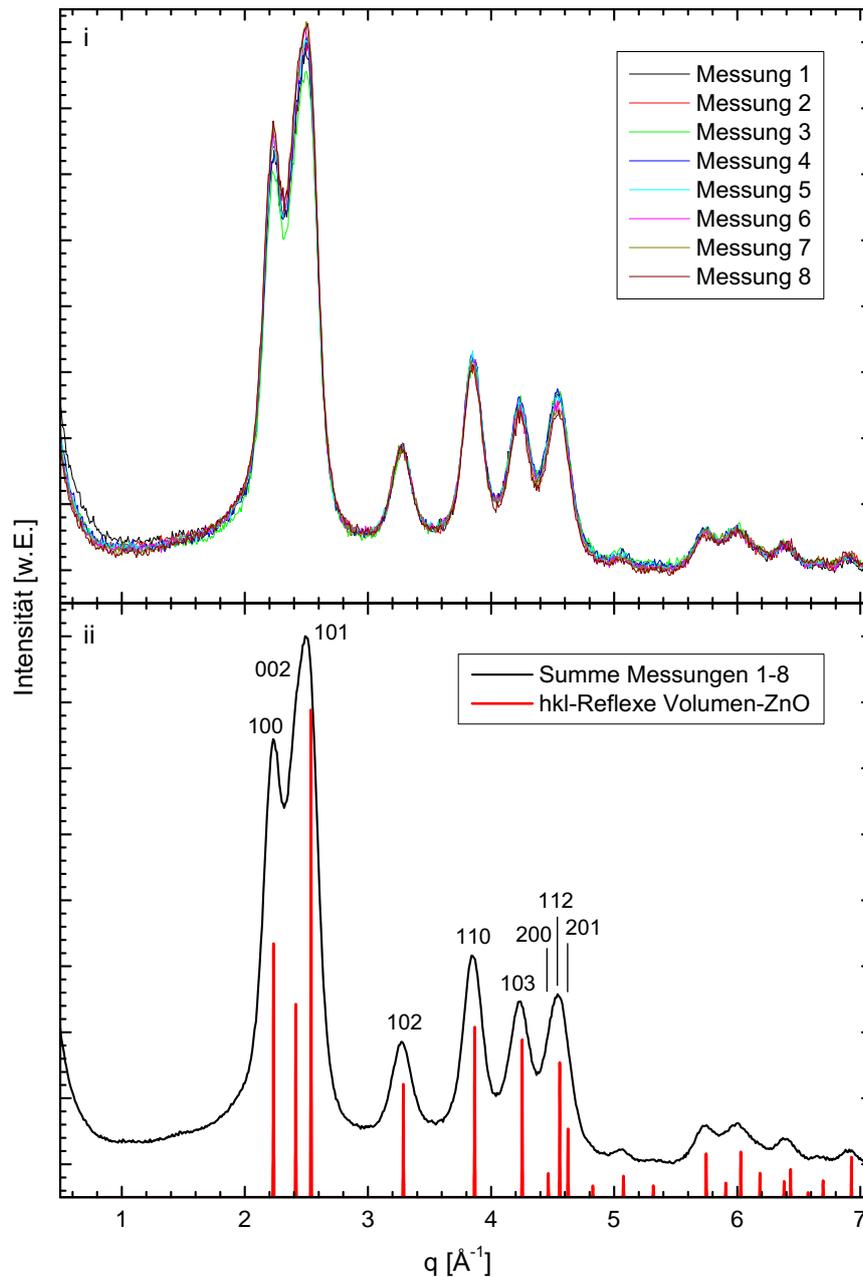


Abbildung 4.4: Rohdaten der Probe ZnO-TG-1: (i) Acht hintereinander aufgenommene Beugungsdiagramme und (ii) die Summe der aufaddierten acht Messungen. Zusätzlich sind im unteren Graph die Reflexe eines ZnO-Volumenkristalls gezeigt.

resultierenden Gitterkonstanten deutlich größer ausfallen als die Werte eines ZnO-Volumenkristalls [Chi01] MINCRYST. Dies kann zweierlei Gründe haben: Zum einen ist es möglich, dass die untersuchten Nanoteilchen aufgrund ihrer geringen Größe tatsächlich eine ausgedehntere Einheitszelle aufweisen, was bereits bei anderen Nanoteilchen beobachtet wurde [Shr06]. Dagegen spricht allerdings, dass einige der berechneten Reflexe wie z.B. der

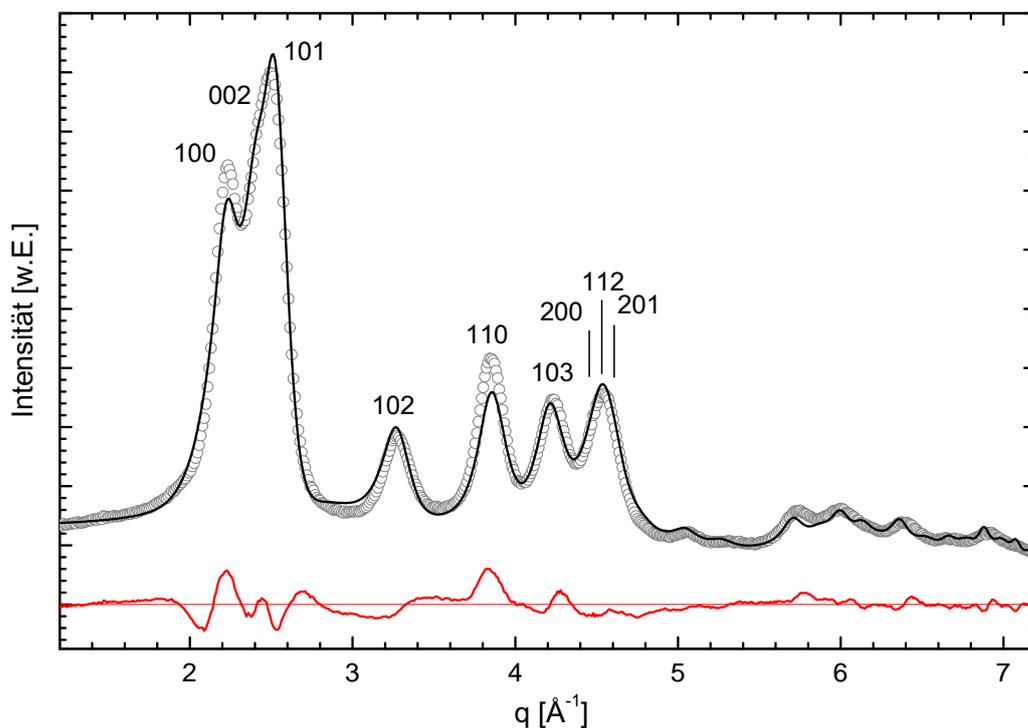


Abbildung 4.5: Rietveld-Fit für Probe ZnO-TG-1, darunter ist die dazugehörige Differenzkurve zu sehen.

102-Reflex zu kleineren q -Werten verschoben sind, was zu große Gitterkonstanten nahelegt. Zudem kann dieses Ergebnis auch die Folge von Eigenschaften der Nanoteilchen sein, welche der Rietveld-Fit nicht berücksichtigt. Solch ein Manko wird unter Umständen durch zu große Gitterkonstanten kompensiert. In diesem Fall lieferte der Fit entsprechend falsche Ergebnisse. Wie später in Abschnitt 4.4.6 gezeigt wird, trifft die zweite der genannten Möglichkeiten zu. Die Teilchen haben keine vergrößerte Einheitszelle, sondern sind nur an ihrer Oberfläche stark verzerrt. Das führt bei der Rietveld-Verfeinerung im Mittel zu deutlich vergrößerten Gitterkonstanten.

Weitere für die Rietveld-Verfeinerung verwendete Parameter, z.B. für eine mögliche asymmetrische Form der Peaks, sind indessen nur indirekt interpretierbar. Die Übereinstimmung von Fit-Rechnung und experimentellen Daten wird zwar durch die Hinzunahme von Asymmetrie-Parametern besser. Da eine solche Reflex-Asymmetrie jedoch vielfältige Ursachen wie Versetzungen im Kristall, Stapelfehler, eine Variation der interatomaren Abstände etc. haben kann, ist es nicht möglich, diesen Parametern bestimmte Eigenschaften der Nanopartikel zuzuschreiben. Dies gilt insbesondere hier, da die anzupassenden Reflexe derart breit sind und teilweise stark überlappen.

Neben den direkt ablesbaren Parametern, wurde anhand des Rietveld-Ergebnisses auch der Durchmesser der Nanopartikel ermittelt (siehe Tabelle 4.2 im Abschnitt 4.4.6). Hierzu wurden die Halbwertsbreiten der ersten neun (und damit der intensivsten) Reflexe des Beugungsbildes in die Scherrer-Gleichung eingesetzt. (Alle anderen Reflexe sind weniger

verlässlich, da sie deutlich schwächer sind und stark überlappen.) Die aus dem Rietveld-Fit berechneten Werte variieren zwischen 29 Å und 32 Å und ergeben einen mittleren Durchmesser von 30 Å. Diese Variation ist allerdings nicht durch eine *hkl*-Abhängigkeit der einzelnen Reflexe begründet, sondern ergibt sich aus den Halbwertsbreiten des Rietveld-Fits. Eine *hkl*-Abhängigkeit würde auf eine Größen-Anisotropie der Teilchen hindeuten. Diese erscheint im vorliegenden Fall wahrscheinlich, da genau zwei Reflexe signifikant unterbewertet sind, die die laterale Ausdehnung der Nanoteilchen repräsentieren (100 und 110). Eine andere Erklärung wäre, dass eine Größenverteilung der Nanopartikel in der Probe vorliegt. Beide Optionen können jedoch mit der Rietveld-Methode nicht abgefragt werden, was einen entscheidenden Nachteil für die Analyse der Nanopartikel darstellt.

4.4.5 Einzellinien-Fit

Um ein weiteres Indiz für eine anisotrope Form der untersuchten Nanoteilchen zu gewinnen, wurde ein Einzellinien-Fit des Beugungsbildes gemacht. Dabei wird jeder einzelne Peak mit einem Voigt-Profil mit unabhängigen Parametern gefittet. Die Halbwertsbreiten können dann in die Scherrer-Gleichung eingesetzt werden, um auf die ungefähre Ausdehnung des Teilchens in der zugehörigen Richtung zu schließen.

Auch für den Einzellinien-Fit wurden nur die neun stärksten Reflexe im Bereich $q = 1.5 \dots 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet. Alle weiteren Reflexe sind deutlich schwächer und überlappen so stark, dass kein eindeutiger Fit mehr möglich ist. Abbildung 4.6 zeigt den Einzellinien-Fit zusammen mit den angepassten Einzelpeaks und einem linearen Untergrund. Die Übereinstimmung der Anpassung mit dem gemessenen Beugungsmuster ist nahezu perfekt, was auch die eingezeichnete Differenzkurve unterstreicht. Man muss allerdings beachten, dass der Einzellinien-Fit mit 38 Parametern (vier pro Peak sowie zwei für den Untergrund) fast die doppelte Anzahl an Freiheitsgraden besitzt wie die Rietveld-Verfeinerung. Die Parameter sind darüber hinaus in keiner Weise beschränkt, da ihnen keine physikalische Bedeutung zugrunde liegt. Letzteres lässt sich beispielsweise gut daran erkennen, dass einige der Peaks wie der 100-Reflex (Peak 1) ein sehr Lorentz-förmiges Profil aufweisen, während andere, z.B. der 002-Reflex (Peak 2), eher Gauß-förmig anmuten. Im Falle eines physikalischen Hintergrundes würde man gleichartige Profilformen für alle Peaks erhalten.

Eine weitere Konsequenz daraus ist, dass die angepassten Peaks 7 bis 9 trotz des bereits eingeschränkten Fit-Bereichs in q nicht eindeutig angepasst werden. Gezeigt ist der Fit, bei dem diese Reflexe am ehesten der Position und den Intensitätsverhältnissen der Volumenreflexe von ZnO entsprechen. Die ersten sechs Reflexe liefern dagegen bei allen Rechnungen die gleichen Ergebnisse. Allerdings sollten auch hier die ersten drei Peaks vorsichtig interpretiert werden, da sie stark überlappen. Zieht man die Reflexe 1 bis 6 zur ungefähren Größenbestimmung heran, so erhält man Teilchendurchmesser zwischen 31 Å und 36 Å (für detaillierte Werte siehe Tabelle 4.1). Der resultierende mittlere Durchmesser von 33 Å (Reflexe 1 bis 6) stimmt somit mit der aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Größe von 30 Å in etwa überein.

Anders als bei der Rietveld-Verfeinerung kann in diesem Fall jedoch keine klare Zuordnung der Durchmesser zu bestimmten Kristallrichtungen gefunden werden. Es ist aber

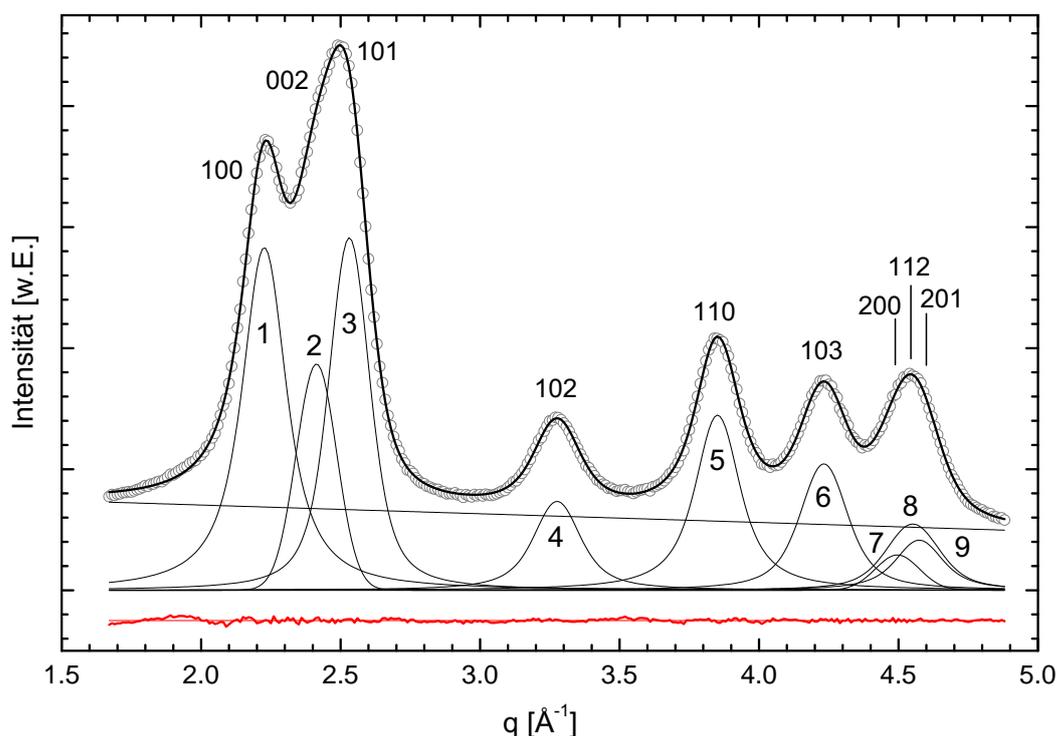


Abbildung 4.6: Einzellinien-Fit der stärksten Reflexe des Beugungsbildes für Probe ZnO-TG-1.

prinzipiell zu beachten, dass auch andere Effekte zur Verbreiterung der Reflexe beitragen können, die komplette Verbreiterung bei dem Einzellinien-Fit aber als reiner Größeneffekt interpretiert wird. Daher können die unterschiedlichen Reflexbreiten darauf hindeuten, dass neben einer wahrscheinlichen Anisotropie der Partikelform auch Fehlordnungen oder Fehlstellen in den Kristalliten vorliegen, die hier nicht als solche identifiziert werden. Der Einzellinien-Fit, welcher bei vielen Proben deutliche Trends bezüglich der Form der Nanoteilchen aufzeigt (siehe beispielsweise Kapitel 4.6.3), liefert in diesem Fall keinen eindeutigen Hinweis auf z.B. verschiedene laterale und vertikale Ausdehnungen.

4.4.6 Ensemble-Modellierung (EM)¹

Die Rietveld-Verfeinerung und der Einzellinien-Fit der Probe ZnO-301 liefern beide keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der Nanopartikeleigenschaften. Während der Einzellinien-Fit zwar eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt, liefert er keine genaue und glaubhafte Größeninformation. Die Rietveld-Analyse des gemessenen Beugungsbildes erscheint im Fall von ZnO-301 vertrauenswürdiger. Allerdings ist hier der

¹Auch wenn der erste Teil des Kapitels 4.4.6 noch kein Nanopartikel-*Ensemble* behandelt, so wird die Methode dort dennoch bereits als Ensemble-Modellierung bezeichnet, um einen einheitlichen Namen zu gewährleisten.

Tabelle 4.1: Aus den Halbwertsbreiten des Einzellinien-Fits berechnete Durchmesser \varnothing für die verschiedenen Kristallrichtungen. Die letzten drei Reflexe sind grau dargestellt, da für sie keine eindeutige Anpassung gefunden werden konnte. Die dazugehörigen Werte sind damit nicht verlässlich.

Reflex Nr.	hkl	q [1/Å]	FWHM [1/Å]	\varnothing [Å]
1	100	2.226	0.190	32
2	002	2.413	0.171	36
3	101	2.531	0.174	35
4	102	3.276	0.201	31
5	110	3.851	0.191	34
6	103	4.232	0.204	32
7	200	4.496	0.186	36
8	112	4.551	0.230	29
9	201	4.574	0.203	33

Fit nicht zufriedenstellend, zumal er unter anderem klare Defizite bei den Reflexen zeigt, die der lateralen Ausdehnung der Nanopartikel zuzuordnen sind.

Wie im Folgenden gezeigt wird, hat die Auswertung der Probe ZnO-301 mit der Ensemble-Modellierung wesentliche Vorteile. Dabei wurden zunächst verschiedene Partikelformen eines defektfreien Kristalls simuliert, um den Einfluss auf das angepasste Beugungsbild zu testen. Das Modell, welches die beste Übereinstimmung mit den Messdaten liefert, wurde dann Schritt für Schritt um Kristalldefekte, eine Größenverteilung und eine Oberflächenverzerrung erweitert, bis ein zufrieden stellender Fit erzielt werden konnte. Da die Partikelform ein Parameter ist, welcher nicht durch die Ensemble-Anpassung selbst abgefragt werden kann, sondern für jede Form eine eigene Verfeinerung gestartet werden muss, wurden noch erheblich mehr Partikelformen getestet. Diese sind im Anhang in Abbildung A.1 aufgeführt sowie in [Seu07] zu finden. Sie werden in diesem Kapitel jedoch nicht ausführlich behandelt, da sie keinen entscheidenden Fortschritt und keine weiteren Erkenntnisse lieferten.

Einfluss der Partikelform auf das Beugungsbild

Die simpelste vorstellbare Form für ein Nanoteilchen ist eine Kugel. Daher wurde zunächst ein sphärischer Kristall simuliert und an die experimentellen Daten angepasst. Das erhaltene Beugungsbild des resultierenden 33 Å großen Nanoteilchens ist in Abbildung 4.7 (Kurve ii) zu sehen. Es weist ähnliche Unzulänglichkeiten auf wie das der Rietveld-Verfeinerung (zum Vergleich nochmals darunter dargestellt, Kurve i). Das heißt, besonders die der lateralen Ausdehnung zugeordneten $hk0$ -Reflexe erscheinen viel zu schwach, während andere Reflexe leicht überbewertet sind. (Auch der 200-Reflex sollte somit eine zu geringe Intensität aufweisen. Dies ist allerdings nicht zu beobachten, da er um ein Vielfaches schwächer ist als seine Pendanten 100 und 110 und zudem stark mit anderen stärkeren Reflexen überlappt.) Diese Analogie ist insofern verständlich, als die Kugel eine isotrope Form darstellt, welche aufgrund der von hkl unabhängig verfeinerten Reflex-Breiten implizit auch dem Rietveld-Fit zugrunde gelegt wird.

Dass die Rietveld-Anpassung trotz der Ähnlichkeiten eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert, liegt vor allem an den Reflexen 100, 102 sowie 103. Warum der erste Reflex im Vergleich zum Ensemble-Fit der Kugel eine etwas größere Intensität zeigt, kann hier nicht eindeutig beantwortet werden, zumal der verwandte 110-Reflex in beiden Fällen ähnliche Schwächen aufweist. Die Reflexe 102 und 103 dagegen fallen bei der Ensemble-Modellierung aufgrund ihrer Verschiebung gegenüber den experimentellen Daten auf. Die einzigen Parameter, die von beiden Methoden verfeinert werden und für eine Verschiebung der Reflexe verantwortlich sein können, sind die Gitterparameter a , c und die vertikale Position des Sauerstoffs in der Einheitszelle, z . Diese können allerdings aufgrund folgender Sachverhalte als Ursache ausgeschlossen werden: Sowohl c als auch z sind für Rietveld- und Ensemble-Fit fast identisch und scheiden somit aus. Die einzig signifikante Differenz in den Gitterparametern von Ensemble-Modellierung und Rietveld-Verfeinerung kann bei der Gitterkonstanten a mit 3.266 \AA bzw. 3.284 \AA gefunden werden. Berechnet man die dazugehörigen q -Werte für ein hexagonales Gitter, ergeben sich allerdings Verschiebungen, welche nur einen kleinen Teil der tatsächlichen Verschiebung der Reflexe ausmachen.

Somit ist die bessere Anpassung der Rietveld-Verfeinerung vor allem auf die größere Anzahl an verfeinerten Parametern zurückzuführen. Während die Ensemble-Modellierung der Kugel $6 + 7$ Parameter (für Modell plus Untergrund) verwendet, wurden bei der Rietveld-Verfeinerung $14 + 7$ (für Gitterkonstanten, Profilform etc. plus Untergrund) gefittet. Diese zusätzlichen Freiheitsgrade wie eine mögliche Asymmetrie der Reflex-Profilform sorgen dafür, dass vor allem die Reflexe 102 und 103 besser an das gemessene Beugungsbild angepasst werden können.

Bis hierhin fällt auf, dass das entscheidende Defizit der bisherigen Verfeinerungen in der isotropen Partikelform liegt. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren hier vorgestellten Modelle mindestens ein weiterer Größenparameter eingeführt. Die erste dieser weiter entwickelten Formen ist ein Zylinder, bei dem als begrenzende Ober- und Unterseite die 001- und 00 $\bar{1}$ -Flächen gewählt wurden. Neben dem Durchmesser kann hier also die Höhe angepasst werden. Das zugehörige Beugungsbild ist ebenfalls in Abbildung 4.7 (Kurve iii) gezeigt, eine Skizze der Form daneben. Es ist sofort ersichtlich, dass die vorher deutlich unterbewerteten $hk0$ -Reflexe besser wiedergegeben werden. Gleiches gilt für den Reflex 102, da dieser nun weniger intensiv ist als noch bei dem sphärischen Modell. Diese Vorteile gehen zwar leicht zu Lasten des Minimums zwischen den Reflexen 100 und 002, welches nun nicht mehr genau getroffen wird, sowie des etwas schwach ausgeprägten Reflexes 103. In der Summe überwiegt aber klar der Fortschritt des Modells mit der anisotropen Form. Der Zylinderradius entspricht mit 30 \AA etwa den Durchmessern aus Rietveld-Verfeinerung und Ensemble-Fit der Kugel, während die Höhe mit nur 21 \AA deutlich darunter liegt. Das Größenverhältnis von 3:2 zwischen lateraler und vertikaler Richtung hat demnach wie erwartet besonders auf die $hk0$ -Reflexe einen direkten Einfluss. Die Gitterkonstanten des Zylinder-Modells liegen wie schon bei der Kugel und der Rietveld-Anpassung deutlich über den Werten eines ZnO-Volumenkristalls. Sie unterscheiden sich aber kaum von den Resultaten des Kugel-Modells und sollten somit nicht die Ursache für Unterschiede zwischen den beiden Beugungsbildern sein. Detaillierte Werte sind in Tabelle 4.2 zu finden.

Tabelle 4.2: Verfeinerte Parameter der verschiedenen Modell-Formen. Zum Vergleich sind ebenfalls die Werte der Rietveld-Anpassung sowie die eines Volumen-ZnO-Kristalls mit Wurtzit-Struktur aufgeführt.

	R_{wp} [%]	# Par.	\varnothing_1 [Å]	\varnothing_2 [Å]	Höhe [Å]	a [Å]	c [Å]	z [c]
Polyeder C	5.80	8+7	37	31	20	3.266	5.282	0.383
Polyeder B	5.47	8+7	42	21	18	3.276	5.273	0.382
Polyeder A₁₀₀	5.23	7+7	28		21	3.275	5.254	0.387
Zylinder	5.40	7+7	30		21	3.267	5.282	0.383
Kugel	7.36	6+7	33			3.266	5.290	0.392
Rietveld	5.74	14+7	30			3.284	5.288	0.392
Volumen-ZnO						3.250	5.207	0.382

Auch wenn die zylindrische Form einen großen Schritt nach vorne bedeutet, so ist sie doch aufgrund ihrer abgerundeten Seiten als wenig physikalisch anzusehen. Da Kristalle gewöhnlich von niedrig indizierten Flächen begrenzt sind [BO02], wurde das Modell von einem Zylinder mit runder Grundfläche zu einem „Zylinder“ mit hexagonaler Basisfläche modifiziert, wobei der Durchmesser dann dem Abstand zweier gegenüberliegender Seitenflächen entspricht. Dieser „Zylinder“ wird im Folgenden als Polyeder A₁₁₀ bezeichnet, da er sechs gleichwertige Seitenflächen des Typs {110} aufweist. Er passt sich somit an die von Wurtzit vorgegebene Struktur an. Eine zweite Möglichkeit, sechs gleichwertige begrenzende Flächen zu formen, die mit der Wurtzit-Struktur konform sind, ist die Verwendung von Seitenflächen des Typs {100}. Der Polyeder A₁₀₀ hat somit verglichen mit Polyeder A₁₁₀ eine um 30° (gegen das Gitter) verdrehte Grundfläche.

Für die Ensemble-Modellierung wurden beide Varianten getestet. Obwohl sich die R-Werte in den resultierenden Fits leicht unterscheiden, konnte kein wesentlicher Vor- oder Nachteil im Beugungsbild einer der beiden Formen festgestellt werden. Der einzig auffällige Unterschied besteht in leicht verschiedenen Gitterkonstanten. Die um 30° gedrehte Form weist einen etwas höheren Wert für a und einen niedrigeren Wert für c auf als der Zylinder und Polyeder A₁₁₀. Dieses Verhalten wurde noch bei weiteren Polyederarten und deren um 30° gedrehten Derivaten beobachtet, siehe [Seu07]. Da sich aber weder die Beugungsbilder deutlich voneinander unterscheiden, noch die resultierenden Größen im Rahmen des Fehlerbalkens verschiedene Werte aufweisen, wurde für die spätere Weiterentwicklung des Modells mit Polyeder A₁₀₀ die Variante gewählt, welche den um 0.2 Prozentpunkte besseren R-Wert aufweist. Die Größe für diesen Polyeder ergab sich zu 28 Å x 21 Å für Durchmesser bzw. Höhe und entspricht damit den Ausmaßen des Zylinders.

Vergleicht man nun die Ergebnisse des Zylinder-Modells mit denen von Polyeder A (A₁₁₀ oder A₁₀₀), so findet man keine wesentlichen Unterschiede (siehe Kurven iii und iv in Abbildung 4.7). Man kann sich vorstellen, dass bei der polyedrischen Form lediglich einige wenige Atome aus den sechs Ecken entfernt und dafür an den planen Seitenflächen hinzugefügt werden müssen, um einen Zylinder mit runder Grundfläche zu erhalten. Damit sind sich beide Formen schlicht zu ähnlich, um für die Röntgenbeugung noch detektierbare Unterschiede zu liefern. Schließlich entscheidet hier also die bereits angestellte Überlegung,

dass eine zylindrische Form weniger realistisch erscheint, zugunsten des Polyeder-Modells. Ein weiterer Vorteil dieser Form ist, dass sie wesentlich geringeren Rechenaufwands bedarf und die Anpassungen um ein Vielfaches schneller sind.

Die nachfolgenden Nanopartikel-Modelle, welche über eine Veränderung der Teilchenform hinausgehen, fußen somit alle auf Polyeder A₁₀₀. Gleichwohl werden im Folgenden noch zwei alternative Formen vorgestellt, die für die weitere Modellentwicklung relevant sind.

Das bisher beste Modell, Polyeder A, folgt mit seinen sechs Seitenflächen des Typs {110} (oder {100}) der hexagonalen Symmetrie der Wurtzit-Struktur. Bei einem weiteren entworfenen Nanopartikel-Modell, Polyeder B, wurde diese Symmetrie gebrochen und die gleichförmige sechseckige Grundfläche in einer Richtung gestreckt (siehe Skizze in Abbildung 4.7 neben Kurve v). Hierfür muss ein weiterer Größenparameter eingeführt werden. Er wird in Tabelle 4.2 als \varnothing_2 bezeichnet und entspricht dem Abstand zwischen den beiden längeren, gegenüberliegenden Seitenflächen. Das resultierende Beugungsbild (Abbildung 4.7, Kurve v) zeigt eine leichte Verbesserung bezüglich des Dreifach-Peaks bei $q \approx 4.5 \text{ \AA}$, sowie Verschlechterungen der Reflexe 102 und 103. Entscheidend ist hier aber der enorme Fortschritt bei den $hk0$ -Reflexen. Der erste 100-Reflex wird fast perfekt wiedergegeben, was durch eine reine Formänderung bisher nicht möglich war. Ebenso stimmt der 110-Reflex besser mit den experimentellen Daten überein. Dies erklärt sich, wenn man die beiden lateralen Dimensionen betrachtet, die sich zu 42 \AA und 21 \AA ergeben. Durch den einen, wesentlich größeren Durchmesser werden die erwähnten Reflexe schärfer und intensiver und reproduzieren die experimentellen Daten damit besser. Die Höhe des lang gestreckten Polyeders wird dagegen zu einem ähnlichen Wert wie bei Zylinder und Polyeder A verfeinert (19 \AA). Auch die Gitterkonstanten weisen keine signifikant anderen Werte auf als die bisherigen Modelle, was im Einklang damit steht, dass die Reflexe wie bei den anderen verfeinerten Beugungsbildern leicht verschoben sind.

Ein Kritikpunkt an der hier angenommenen Nanopartikelform ist jedoch, dass sie keine echte physikalische Berechtigung hat. Streng genommen gibt es keinen Grund, warum der Durchmesser des Nanoteilchens in einer der gleichwertigen lateralen Richtungen größer oder kleiner sein sollte, da die {110}- (bzw. {100}-) Flächen kristallographisch äquivalent sind. Dieses Modell ist aber gleichwertig zu einem Ensemble mit binärer Größenverteilung für die laterale Teilchendimension. Das in Abbildung 4.7, Kurve v, gezeigte Modell stünde somit für ein 2:1-Verhältnis von 40 \AA zu 20 \AA großen Nanoteilchen in der Probe und legt somit die Notwendigkeit einer Größenverteilung für das Ensemble-Modell nahe. Um aber keine unrealistischen Nanopartikel zu simulieren und da Polyeder B nur in Teilbereichen des Beugungsbildes wirkliche Verbesserungen liefert, wurde mit dem symmetrischen hexagonalen Polyeder A₁₀₀ weiter verfahren und der Ansatz einer echten Größenverteilung später wieder aufgegriffen.

Eine alternative Überlegung bezüglich der Nanoteilchen-Form bestand darin, dass diese möglicherweise komplexer ist als die Form von Polyeder A und B und damit eine größere Anzahl an Oberflächentypen aufweist. Auch eine etwas abgerundete Form scheint für solch kleine Teilchen wahrscheinlich. Daher wurden für Polyeder C zwölf zusätzliche {111}-Oberflächen eingeführt (zu den sechs {110}-Seitenflächen von Polyeder A₁₁₀), die auch bei natürlichen ZnO-Kristallen vorkommen [web09] (siehe Skizze in Abbildung 4.7, Kurve vi)

und u.a. auch von [Shi95] vorgeschlagen wurde. Eine ganz ähnliche Partikelform wurde auch für CdSe-Teilchen bereits vorgeschlagen [Shi95]. Der zusätzliche Größenparameter definiert den senkrechten Abstand von zwei sich gegenüberliegenden {111}-Flächen. Diese letzte hier behandelte Form liefert ebenfalls keine wesentlichen Fortschritte, wie man aus Abbildung 4.7, Kurve vi, ersehen kann. Trotz leichter Verbesserungen bei dem Reflex 100 sowie dem Doppelreflex 002/101 kann selbst mit dieser anspruchsvolleren Form kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden, was ebenfalls an dem zugehörigen R-Wert von 5.8% abzulesen ist. Auch die Parameterwerte lassen keine nennenswerten Veränderungen erkennen und stimmen innerhalb des Fehlerbalkens mit den Werten der bisher modellierten Nanoteilchen überein (siehe Tabelle 4.2). Einzig der laterale Durchmesser fällt hier mit 37 Å etwas größer aus, was sich aber durch die fehlenden Eckatome an der Ober- und Unterfläche des Partikels erklären lässt.

Die fünf hier vorgestellten Nanoteilchen-Modelle veranschaulichen die elementaren Entwicklungsschritte hinsichtlich der Partikelform. Aus diesen Ansätzen können die folgenden wesentlichen Erkenntnisse abgeleitet werden: Eine Kugel ist ein wesentlich zu einfaches Modell, da deren Beugungsbild die Daten nur unzureichend wiedergeben kann. Als Konsequenz wurden verschiedene anisotrope Teilchenformen getestet, darunter zwei „Zylinder“, einer mit runder und einer mit hexagonaler Grundfläche (Polyeder A). Bei diesen kann der laterale Durchmesser getrennt von der Höhe verfeinert werden. Beide Modelle führen zu klaren Fortschritten bei der Anpassung der Daten. Allerdings kann kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden zugehörigen Beugungsbildern festgestellt werden. Dies zeigt eine Grenze der Methode auf, welche auf die Verschiebung von wenigen einzelnen Atomen bei einer Gesamtanzahl zwischen 1000 und 1500 (je nach Form) nicht mehr sensitiv ist. In diesem Fall kann aber aufgrund kristallographischer Überlegungen eine Entscheidung zugunsten von Polyeder A gefällt werden.

Ferner konnte durch das Testen von Modellen wie Polyeder C festgestellt werden, dass komplexere Formen mit mehr Oberflächentypen keine Verbesserung bringen. Auch sechs weitere untersuchte Formen, die hier nicht gezeigt werden, liefern kein verbessertes Ergebnis.

Durch einen Polyeder mit sechseckiger, aber gestreckter Grundfläche wurde für die lateral-sensitiven Reflexe ein erheblicher Fortschritt erzielt. Dieses Modell gilt zwar aufgrund der hexagonalen Symmetrie der Wurtzit-Struktur als nicht plausibel. Es liefert aber ein Indiz dafür, dass eine Größenverteilung für die vorliegende Probe von Bedeutung ist. An diesen Aspekt wird weiter unten angeknüpft.

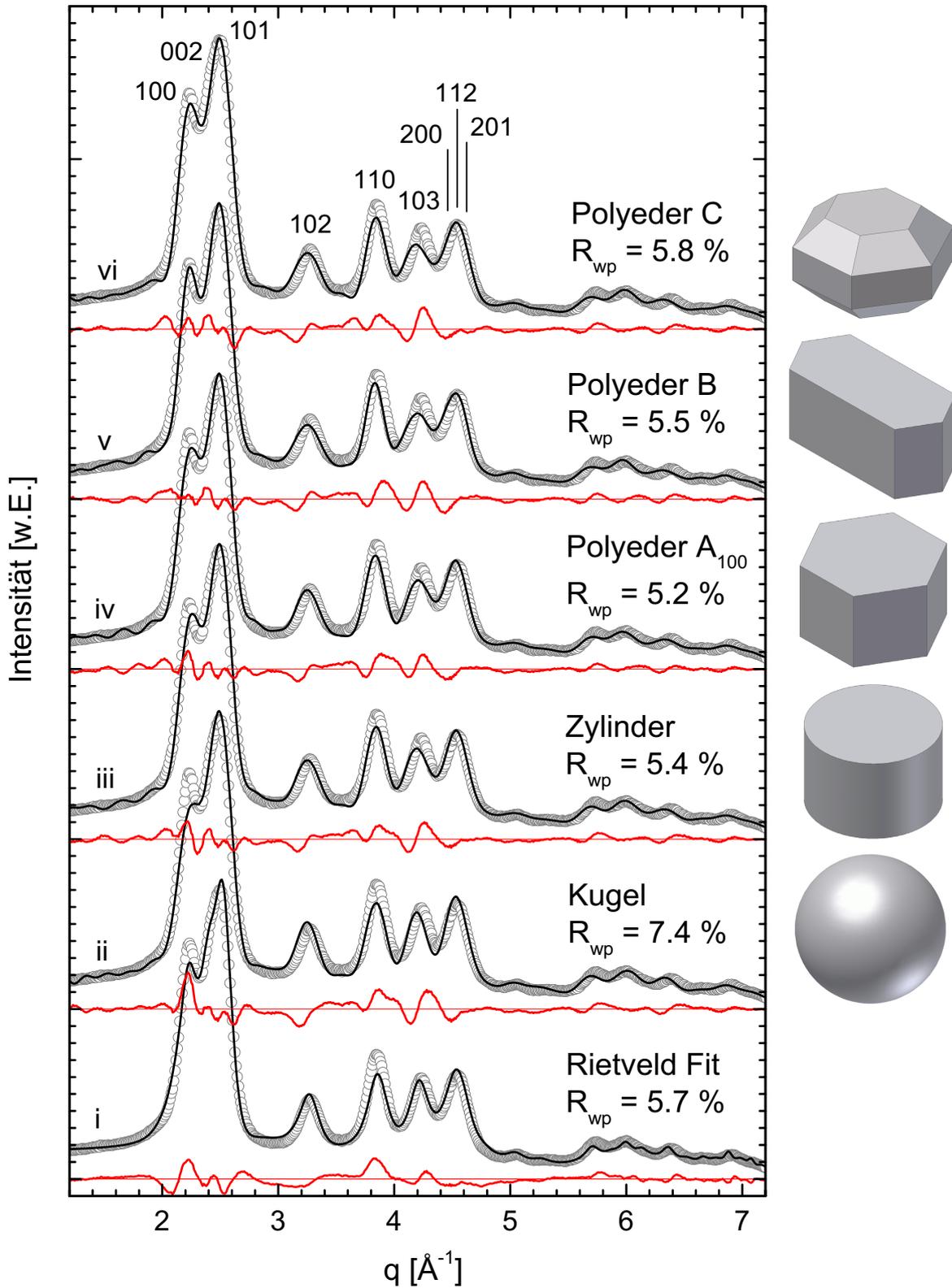


Abbildung 4.7: Beugungsbilder von fünf verschiedenen Partikel-Formen. Zum direkten Vergleich ist darunter nochmals die Kurve der Rietveld-Verfeinerung dargestellt. Neben den Beugungsbildern sind Skizzen der jeweiligen verwendeten Form abgebildet.

Tabelle 4.3: Verfeinerte Parameter des Polyeders A₁₀₀ ohne Stapelfehler und seines Pendants mit Stapelfehlern. Zum Vergleich sind ebenfalls die Werte eines Volumen-ZnO-Kristalls mit Wurtzit-Struktur angegeben.

	R_{wp} [%]	# Par.	\varnothing [Å]	H [Å]	a [Å]	c [Å]	z [c]	SF [%]
Polyeder A₁₀₀	5.23	6+7	28	21	3.275	5.254	0.387	
Polyeder A₁₀₀ + SF	5.42	7+7	29	21	3.275	5.253	0.385	1.8
Volumen-ZnO					3.250	5.207	0.382	

Mögliche Defekte – Stapelfehlerwahrscheinlichkeit

Trotz des enormen Fortschritts der Modelle mit anisotroper Partikelform können die gemessenen Daten durch das gefittete Beugungsbild noch nicht zufriedenstellend wiedergegeben werden. Das bedeutet, dass gewisse Merkmale der Nanoteilchen in der Probe noch nicht in den Modellen enthalten sind.

Aufgrund ihrer Größe und der Tatsache, dass sie nass-chemisch hergestellt werden, lässt sich annehmen, dass die Probe nicht ausschließlich aus perfekten kleinen Kristalliten besteht. Daher ist ein Ansatz zur Weiterentwicklung das Einführen von Defekten wie Stapelfehlern. Wie bereits in Kapitel 3.4.1 erläutert wurde, bezeichnet ein Stapelfehler in einem Wurtzit-Kristall eine „nicht-wurtzitisches“ Schicht, die statt dessen der Stapelabfolge einer Zinkblende-Struktur genügt. Da die Energiedifferenz zwischen einer wurtzitisches und zinkblendischen Stapelabfolge gering ist [Gui94], Kap. 7.2.3, kommt diese Art von kristallinen Defekten sehr häufig bei Nanopartikeln mit einer der genannten Strukturen vor.

Stellvertretend für alle anderen Formen wird hier der Vergleich zwischen Polyeder A₁₀₀ und seinem Pendant mit Stapelfehlern gezeigt. Die beiden resultierenden Beugungsbilder in Abbildung 4.8 liefern beinahe identische Übereinstimmungen mit der gemessenen Kurve, was auch sehr gut an den Differenzkurven zu sehen ist. Allein eine leichte Verbesserung des Reflexes 100 kann für das Modell mit Stapelfehlern ausgemacht werden, was aber zu Lasten einer geringen Verschlechterung des 102-Reflexes geht. Insgesamt ergibt sich der R-Wert des Stapelfehler-Partikels sogar zu einem etwas höheren Wert (5.4%) als der des Nanoteilchens ohne Defekte (5.2%). Die Gleichheit der Beugungsbilder erklärt sich durch beinahe identische Parameterwerte und die extrem geringe Stapelfehlerwahrscheinlichkeit, die zu 1.8% verfeinert wird. Dieser Wert entspricht einem Stapelfehler in jeder 56. Schicht, wobei ein Nanopartikel der betrachteten Modelle nur aus etwa acht Schichten aufgebaut ist. Die detaillierten Werte finden sich in der Tabelle 4.3.

Für alle anderen Partikelformen wurde in gleicher Weise ein Modell mit Stapelfehlerwahrscheinlichkeit verfeinert. Der jeweilige Vergleich mit der gleichen Form ohne Defekte ähnelt in allen Fällen dem von Polyeder A₁₀₀, d.h., keines der Modelle mit Stapelfehlern führt zu einer entscheidenden Verbesserung des Fits an die Daten. Lediglich bei dem simulierten sphärischen Nanopartikel kann die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit von 6.8% in geringem Maße die Nachteile der isotropen Form ausgleichen. Da die Vergleiche der anderen Modelle mit und ohne Stapelfehlerwahrscheinlichkeit keine zusätzlichen Informationen für die Weiterentwicklung des Nanoteilchen-Modells liefern, werden sie in dieser

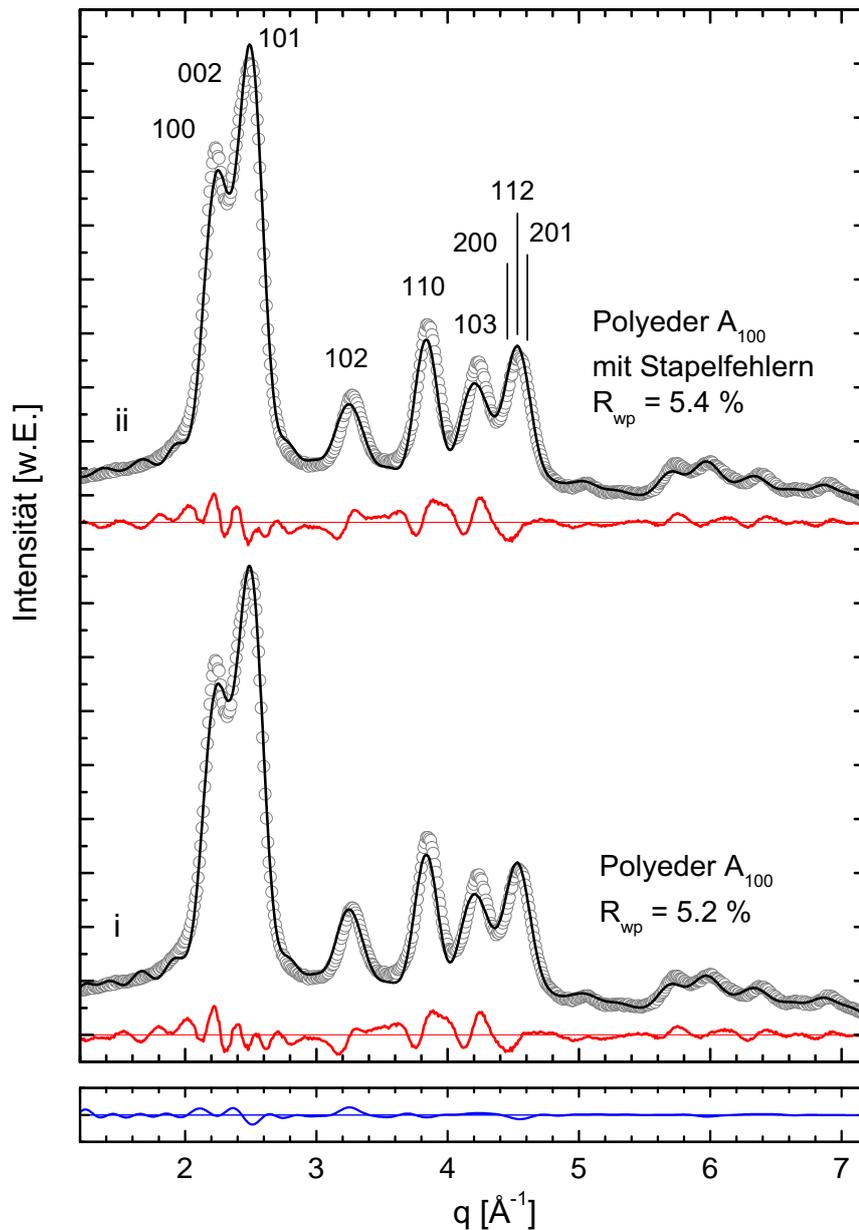


Abbildung 4.8: Vergleich der Beugungsbilder von Polyeder A_{100} und seinem Pendant mit 1.8% Stapelfehlerwahrscheinlichkeit. Die blaue Kurve darunter ist die Differenz der beiden berechneten Beugungsbilder und verdeutlicht, wie wenig sich die Kurven von Polyeder A_{100} mit und ohne Stapelfehlern unterscheiden.

Arbeit nicht gezeigt.

Das Resultat, welches gleichermaßen für alle Formen beobachtet wird, lässt den Schluss zu, dass die betrachtete Probe praktisch stapelfehlerfreie Nanopartikel enthält. Statistisch gesprochen enthält nur jedes siebte Nanoteilchen einen Stapelfehler. Somit wurde bei allen weiteren hier präsentierten Modellen auf Stapelfehler verzichtet. Dies ist eine spezifische

Eigenschaft der hier untersuchten ZnO-Partikel, die keinesfalls verallgemeinert werden kann. So zeigen z.B. die in der Arbeit behandelten CdSe/ZnS-Core-shell-Teilchen eine sehr große Stapelfehlerwahrscheinlichkeit von bis zu 40 % (siehe Kapitel 6).

Größenverteilung

Alle bisher präsentierten Modelle beinhalten nur einen Nanopartikel einer bestimmten Größe oder ein Ensemble von Nanopartikeln mit verschiedenen Stapelfehlern, aber einheitlichen Dimensionen. Nass-chemisch hergestellte Proben weisen jedoch in der Regel keine identischen Nanoteilchen auf. Neben verschiedenen Defekten in den einzelnen Kristalliten variiert vor allem die Partikelgröße. Demnach sollte ein realistisches Modell einer Nanopartikelprobe aus Teilchen verschiedener Größe bestehen. Dies ist auch konform mit dem Ergebnis der verschiedenen Partikelformen, welches zeigt, dass mit Polyeder B, der zweierlei laterale Größen aufweist, die $hk0$ -Reflexe besonders gut reproduziert werden können. Dies deutet, wie oben beschrieben, auf eine Größenverteilung hin. In diesem Kapitel werden daher vier verschiedene Ensemble-Modelle vorgestellt, die vereinfachte Formen einer Größenverteilung beinhalten. Die resultierenden Beugungsbilder sind in Abbildung 4.9 im Vergleich zu Polyeder A₁₀₀ ohne Größenverteilung zu sehen. Dort sind auch die zugehörigen Verteilungen als Histogramme neben den jeweiligen Kurven dargestellt.

Die primitivste Art, eine solche Größenverteilung zu realisieren, ist, mehrere Nanopartikel unterschiedlicher Größen zu generieren und deren berechnete Beugungsbilder gewichtet aufzuaddieren. Dieses Ensemble wird dann verfeinert. Für die vorliegende Probe wurden im ersten Versuch für jedes *Member* zwei Teilchen mit verschiedenen lateralen Durchmessern \emptyset simuliert, während ihre Höhe H zunächst jeweils gleich gelassen wurde:

$$\begin{array}{ll} \emptyset_1 = \emptyset & H_1 = H \\ \emptyset_2 = \emptyset + \Delta\emptyset & H_2 = H \end{array}$$

Hierfür mussten zwei zusätzliche Parameter eingeführt werden: die Differenz $\Delta\emptyset$ zwischen den beiden Größen sowie ein Faktor für die Wichtung der einen gegenüber der anderen Größe. Insgesamt ergeben sich so 9 + 7 anzupassende Parameter (für Ensemble-Modell und Untergrund).

Diese duale Verteilung stellt in zweierlei Hinsicht einen Unterschied im Vergleich zu Polyeder B dar. Einerseits wird nun das prozentuale Verhältnis von verschiedenen großen Teilchen mit angepasst, während es bei Polyeder B fix bei 2:1 von größerem zu kleinerem Durchmesser liegt. Zum anderen wird im Falle zweier individueller Partikel, deren Beugungsbilder gemittelt werden, eine inkohärente Mittelung vorgenommen. Die verschiedenen lateralen Ausdehnungen bei Polyeder B werden jedoch kohärent gemittelt, da es sich hier nur um ein Teilchen handelt. Durch den Fit ergeben sich die beiden Größen zu 21 Å und 45 Å mit einem klaren Übergewicht der kleinen Teilchen von 87 %. Somit stellt solch eine duale Größenverteilung mit variablem Verhältnis der Teilchengrößen bereits einen deutlichen Fortschritt der Methode dar.

Als weiterer Schritt wurde das Ensemble auf drei Teilchen mit unterschiedlichen Durchmessern erweitert, bei immer noch gleicher Höhe für alle *Individuen*. Da die drei Größen

folgendermaßen definiert wurden, war nur ein weiterer Parameter als zusätzlicher Wichtungsfaktor für die dritte Größe nötig (insgesamt $10 + 7$ Parameter) ¹:

$$\begin{aligned}\varnothing_1 &= \varnothing - \Delta\varnothing & H_1 &= H \\ \varnothing_2 &= \varnothing + 2\text{Å} & H_2 &= H \\ \varnothing_3 &= \varnothing + \Delta\varnothing & H_3 &= H\end{aligned}$$

Diese beiden beschriebenen Ensemble-Modelle (Kurven ii und iii in Abbildung 4.9) liefern deutliche Verbesserungen verglichen mit Polyeder A₁₀₀ mit nur einer Größe pro *Member* (Kurve i). Wie erwartet, wirken sich die zusätzlichen größeren und/oder kleineren Nanoteilchen positiv auf die Intensität der *hk0*-Reflexe aus. Im direkten Vergleich ergibt das Ensemble mit drei verschiedenen Größen den etwas besseren Fit mit einem R-Wert von 4.9%, was auf die besser getroffenen Reflexe 102 und 103 zurückzuführen ist (bei etwas schlechterer Übereinstimmung der *hk0*-Reflexe). Wie bei dem Modell mit nur zwei Größen, besteht auch dieses Ensemble mit 93% primär aus den kleinsten Nanopartikeln (25 Å). Gleichwohl scheinen die restlichen, größeren Teilchen mit 40 Å bzw. 52 Å entscheidend für einen hochwertigen Fit zu sein. Betrachtet man die resultierenden Volumen-Prozent-Werte, so wird dies sofort ersichtlich: 65 Volumen-% für die kleinsten Teilchen zu 35 Volumen-% für die mittleren und großen Nanopartikel. Mit diesem Ergebnis wurde im Vergleich zu Polyeder A₁₀₀ ohne Größenverteilung also ein wesentlicher Fortschritt erzielt.

Da eine Größenverteilung mit drei statt nur zwei verschieden großen Nanopartikeln pro *Member* nur einen geringen Fortschritt brachte, wurde die Anzahl der *Individuen* pro *Member* nicht weiter erhöht, sondern bei drei belassen. Stattdessen wurde das Modell um eine vertikale Größenverteilung der Teilchen ergänzt. Polyeder B ließ aufgrund seiner Form ausschließlich eine laterale Größenverteilung vermuten, sehr wahrscheinlich erschien aber auch, dass sich Teilchen mit unterschiedlichen Höhen, also unterschiedlichen Ausdehnungen in der [001]-Richtung, in der Probe befinden. Somit war die nächste Maßnahme, ein Ensemble mit drei Nanoteilchen unterschiedlicher lateraler und gleichzeitig unterschiedlicher vertikaler Dimensionen zu simulieren. Um die Anzahl der Parameter nicht unnötig zu erhöhen, wurde für die erste Variante kein weiterer Parameter eingeführt, sondern die verschiedenen Höhen im Verhältnis zu den drei Durchmessern erzeugt. Damit ergeben sich folgende Größen für die drei Nanopartikel:

$$\begin{aligned}\varnothing_1 &= \varnothing - \Delta\varnothing, & H_1 &= H - \Delta\varnothing \cdot \frac{H}{\varnothing} \\ \varnothing_2 &= \varnothing, & H_2 &= H \\ \varnothing_3 &= \varnothing + \Delta\varnothing, & H_3 &= H + \Delta\varnothing \cdot \frac{H}{\varnothing}\end{aligned}$$

Im letzten hier gezeigten Schritt bezüglich der Größenverteilungen wurde schließlich die Äquidistanz zwischen den drei Nanoteilchengrößen aufgehoben. Dafür wurde zusätzlich zu der Differenz $\Delta\varnothing_1$ zwischen den Größen eine zweite, $\Delta\varnothing_2$, eingeführt. Die drei Durchmesser und Höhen berechnen sich dann wie folgt:

¹Eigentlich sollten drei äquidistante Größen erzeugt werden. Das heißt, der zweite Durchmesser sollte der reine Durchmesser \varnothing sein. Durch einen Irrtum in einem der Programm-Makros ergab sich statt dessen der Durchmesser $\varnothing + 2\text{Å}$. Weitere Rechnungen zeigen aber auch, dass dieser Unterschied von 2 Å als weniger wichtig einzustufen ist. Relevant für die Qualität der Verfeinerung ist im Wesentlichen die Größenverteilung selbst.

$$\begin{aligned}\varnothing_1 &= \varnothing - \Delta\varnothing_1, & H_1 &= H - \Delta\varnothing_1 \cdot \frac{H}{\varnothing} \\ \varnothing_2 &= \varnothing, & H_2 &= H \\ \varnothing_3 &= \varnothing + \Delta\varnothing_2, & H_3 &= H + \Delta\varnothing_2 \cdot \frac{H}{\varnothing}\end{aligned}$$

Betrachtet man das Resultat dieses letzten Modells, so sieht man, dass die beiden Größendifferenzen, $\Delta\varnothing_1$ und $\Delta\varnothing_2$, mit 7.7 Å bzw. 5.8 Å nur wenig variieren. Mit diesen ähnlichen Werten entsteht kaum ein Unterschied zu dem davor vorgestellten Ensemble mit drei Teilchen äquidistanter Größen in lateraler und vertikaler Richtung. Dessen Größendifferenz $\Delta\varnothing$ liegt mit 6.4 Å zudem genau zwischen den beiden anderen Werten. Da auch die jeweiligen Durchmesser und Höhen der beiden Ensemble-Modelle ähnliche Werte aufweisen, ergeben sich für beide Fälle jeweils drei sehr ähnliche Teilchengrößen (für detaillierte Werte siehe Histogramme in Abbildung 4.9).

Diese starke Ähnlichkeit zeigt sich auch in den resultierenden Beugungsbildern, welche keinen signifikanten Unterschied erkennen lassen und ebenso den gleichen R-Wert von 5.2% liefern (Abbildung 4.9, Kurven iv und v). Damit können beide aber auch keine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielen als die Modelle mit nur einer lateralen Größenverteilung. Es zeigt sich, dass sowohl die $hk0$ -Reflexe etwas schlechter dargestellt werden als auch der Doppel- und der Dreifach-Peak (bei $q = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $q = 4.6 \text{ \AA}^{-1}$). Allein der Reflex 102 erscheint leicht verbessert. Hier ist gut zu erkennen, dass sich mindestens zwei Reflexe von Teilchen unterschiedlicher Größe in dem Peak überlagern, da der untere Teil ein deutlich breiteres Profil aufweist als der obere Teil. Somit hat eine vertikale Größenverteilung offensichtlich eine große Auswirkung auf den 102-Reflex, wohingegen der 103-Reflex, welcher in die gleiche Kategorie der $h0l$ -Reflexe fällt, nur etwas schmaler erscheint, aber ansonsten wenig beeinflusst wird. Da dies jedoch die einzige leichte Verbesserung in der Übereinstimmung mit den Daten ist, während an anderer Stelle im Beugungsdiagramm gleichzeitig Verschlechterungen zu finden sind, wird für die Weiterentwicklung des Ensemble-Modells Polyeder A₁₀₀ mit dreifacher lateraler Größenverteilung verwendet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch das Einführen einer Größenverteilung ein großer Fortschritt hinsichtlich der $hk0$ -Reflexe erzielt werden konnte. Andere Reflexe werden nach wie vor nicht optimal reproduziert. So zeigt besonders der Reflex 103 noch große Abweichungen von den Daten. Hier brachte auch die Hinzunahme einer zusätzlichen Größenverteilung für die Höhe der Nanopartikel keinen Erfolg. In allen Modellen mit drei Teilchengrößen ergeben sich die Durchmesser zu sehr ähnlichen Werten. Das bedeutet, dass die Verbesserungen aufgrund der erhaltenen lateralen Dimension so stark überwiegen, dass die vertikale Größenverteilung kaum Einfluss auf die Entwicklung der Werte während des Fits nimmt. Eventuell lässt sich mit einer völligen Entkopplung von lateraler und vertikaler Größenverteilung noch Fortschritt erzielen, oder auch durch Berücksichtigung einer Gauß-Verteilung für die Größe, wie dies z.B. bei Probe ZnO-DACH in Abschnitt 4.6.3 durchgeführt wurde. Der zusätzliche Rechenaufwand steht allerdings in keinem Verhältnis zu dem eventuellen und vermutlich sehr kleinen Mehrgewinn.

Vor der Entwicklung weiterer komplexer Größenverteilungen erschien es daher sinnvoller, das Ensemble-Modell zunächst auf andere mögliche Merkmale der Nanopartikel in der

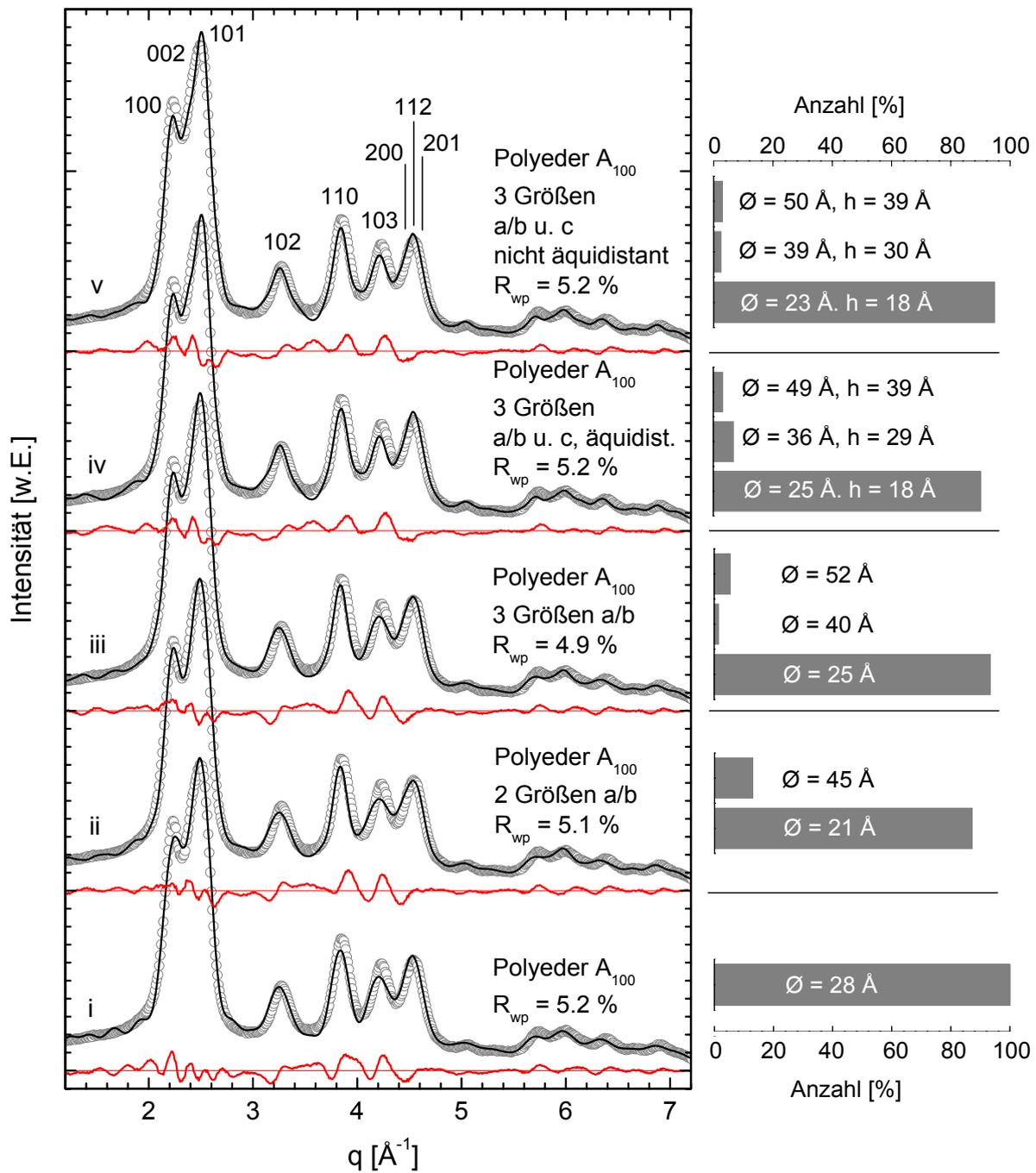


Abbildung 4.9: Beugungsbilder von Polyeder A_{100} für verschiedene Arten von Größenverteilungen. Daneben sind die aus den Fit-Rechnungen resultierenden prozentualen Anteile der unterschiedlichen Größen des jeweiligen Ensembles dargestellt.

Probe zu testen. Dafür spricht auch, dass alle vier Modelle mit einer Größenverteilung immer noch einige klar verschobene Peaks zeigen, was durch die resultierenden Gitterkonstanten bedingt ist. Auch hier ergeben diese deutlich größere Werte als in Volumen-ZnO

gefunden werden. Der Fit scheint so andere strukturelle Eigenschaften der Nanoteilchen auszugleichen, welche noch nicht in den bisherigen Modellen enthalten sind.

Oberflächenverzerrung

Die Nanoteilchen in der untersuchten Probe liegen in einem Größenbereich, in dem die Anzahl der Oberflächenatome beginnt, die Anzahl an Volumenatomen zu übersteigen. Die Konsequenz ist ein deutlich stärkerer Einfluss der Oberfläche auf die Eigenschaften der Nanopartikel wie z.B. deren Gitterkonstanten. Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass die Gitterkonstanten einiger metallischer Nanopartikel mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser schrumpfen. Als Ursache wurde die wachsende Oberflächenspannung identifiziert. Diese sorgt bei $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ -Nanopartikeln wiederum für den genau gegenteiligen Effekt, siehe [Shr06] und Referenzen darin. Hier wächst die Gitterkonstante mit kleiner werdenden Teilchendimensionen. Eine ebenfalls größere Gitterkonstante bei kleinerem Durchmesser wurde für zwei oxidische Nanoteilchen-Arten beschrieben [?]. Allerdings wurde der Effekt in dem Fall auf die sich ändernden Ladungszahlen der Oberflächenatome zurückgeführt. Im Falle von CdSe-Teilchen [Baw89, Mur93] wurde von Bawendi und Mitarbeitern angenommen, dass eine Fehlordnung an der Teilchenoberfläche vorliegt. Diese Vermutung verifizierten sie ebenfalls mittels der Simulation von Beugungsbildern durch Nanopartikelmodelle. Es ergab sich, dass die Selenatome der äußeren Lage nach außen, die entsprechenden Cadmiumatome aber nach innen gezogen werden. Dabei blieb die mittlere Bindungslänge bis auf 0.005 \AA gleich der eines Volumen-Kristalls. Eine ähnliche Art der Oberflächenverzerrung wurde daher auch für die Modelle der Ensemble-Modellierung implementiert.

Für alle bisher simulierten Nanopartikel wurden in den Fit-Rechnungen die Gitterparameter mit angepasst. Es ergaben sich in allen Fällen deutlich größere Werte als die eines ZnO-Volumenkristalls (bis zu $\Delta a/a = 0.8\%$ und $\Delta c/c = 1.5\%$). Solche Veränderungen der Gitterkonstanten werden für Nanoteilchen im Größenbereich einiger weniger Nanometer häufiger berichtet. Beispielsweise wurde für BaTiO_3 -Nanopartikel eine Gitterexpansion von etwa 2.5% beschrieben [Tsu00] und bei CeO_{2-x} -Teilchen vergrößerte sich die Gitterkonstante um bis zu 2.75% [Tsu99] (gemessen mit Elektronenbeugung). Allerdings zeigten bei der hier untersuchten Probe alle zugehörigen Beugungsbilder einige deutlich zu kleineren Winkeln verschobene Reflexe gegenüber der gemessenen Kurve. Da die Positionen der Reflexe im Wesentlichen durch die Gitterkonstanten bestimmt sind, sind die von der Ensemble-Modellierung gelieferten Werte offenbar zu groß und werden in diesem Falle nicht durch die kleinen Dimensionen der Partikel hervorgerufen.

Da die Atome an der Nanoteilchen-Oberfläche eine andere Koordinationszahl haben als jene im Volumen des Partikels, ist zu erwarten, dass sich die Bindungslängen von Atomen an der Oberfläche zu ihren Nachbaratomen anders verhalten als dies für ihre Pendants im Teilcheninnern der Fall ist. Zudem binden Liganden an bestimmte Oberflächenatome und können so einen weiteren Einfluss ausüben.

Um zu testen, ob sich solche Oberflächeneffekte signifikant auf das Beugungsbild auswirken, wurde in einem weiter entwickelten Modell die Möglichkeit implementiert, die Atome nahe der Oberfläche zu verschieben, während die Gitterkonstanten für den Rest des

Partikels wie bisher einheitlich angepasst wurden. Diese Oberflächenverzerrung soll zudem graduell veränderlich sein, d.h. die Verschiebung kann umso größer werden, je näher sich das betroffene Atom an der Oberfläche des Teilchens befindet. Im Folgenden wird ein Modell vorgestellt, dessen Oberflächenatome linear mit dem Abstand vom Mittelpunkt nach außen oder innen verschoben werden können. Die Verzerrung erfolgt dabei innerhalb einer bestimmten Schicht an der Oberfläche, deren Dicke für die laterale und vertikale Richtung individuell angepasst wird. Außerdem wird zwischen Zink- und Sauerstoffatomen differenziert, um Unterschiede zu berücksichtigen, die beispielsweise durch die Bindung der Liganden an eine der Atomsorten entstehen. Insgesamt werden so vier zusätzliche Parameter nötig: zwei für die Dicke der Schale, lateral und vertikal, sowie jeweils ein Parameter für Zink bzw. Sauerstoff, der die Stärke der Verzerrung angibt. Die Atome werden dabei gemäß der folgenden Funktion verschoben (hier beispielhaft für die vertikale Position z in der oberen Hälfte des Teilchens):

$$z_{ij}^{neu} = z_{ij}^{alt} + \left(\frac{z_{ij}^{alt} - \frac{h}{2}}{d_{OS}} \right)^2 \cdot f_j^{Zerr} \cdot d_{OS} \quad (4.1)$$

Dabei steht z_{ij} für das i -te Atom des Elements j (Zn oder O). z_{ij}^{neu} bezeichnet die neue, z_{ij}^{alt} die alte vertikale Position des jeweiligen Atoms relativ zur Mittelebene $z = 0$ des Nanopartikels. d_{OS} entspricht dabei der Dicke der Oberflächenschicht, h ist die Höhe des Nanopartikels abzüglich der Oberflächenschichten d_{OS} auf beiden Seiten ($h = H - 2d_{OS}$) und f_j^{Zerr} der Verzerrungsfaktor für das jeweilige Element. Fit-Parameter sind d_{OS} und f_j^{Zerr} . In Abbildung 4.10 ist die Oberflächenverzerrung nochmals schematisch skizziert, wobei die wesentlichen Parameter im Modell eingezeichnet sind.

Die Implementierung dieser Art von Oberflächenverzerrung bedeutet, dass sich die Gitterkonstante in der Oberflächenschicht mit konstantem Gradienten verändert. Dabei werden beide atomaren Spezies getrennt betrachtet und können je nach Vorzeichen des Verzerrungsfaktors f_j^{Zerr} von ihrer ursprünglichen Position weiter nach innen oder außen rutschen. Abbildung 4.11 zeigt den Vergleich zwischen den Resultaten von Polyeder A₁₀₀ und seinem Pendant mit Oberflächenverzerrung. Diese Modelle beinhalten beide keine Größenverteilung, um zunächst den alleinigen Effekt der Verzerrung zu analysieren. Beinahe alle Peaks werden durch die Hinzunahme der Verzerrung besser reproduziert, wobei zwei wesentliche Tendenzen auffallen: Zum einen liegen alle Reflexe an der richtigen Position in q , anstatt wie zuvor gegenüber den Daten verschoben zu sein. Zum anderen werden sowohl die $hk0$ -Reflexe als auch der 103-Reflex intensiver. In der Gesamtheit stimmen bis auf den Reflex 102 alle Peaks des Modells mit Oberflächenverzerrung besser mit der Messung überein als die des Modells ohne Verzerrung der Oberfläche. Dies wird auch durch den sehr guten R-Wert der Anpassung von 3.4 % bestätigt.

Für diesen deutlichen Fortschritt ist gemäß der Fit-Rechnung eine nur 2 Å dünne Schicht an der Oberfläche verantwortlich, in der die Atome verschoben werden (und die dadurch ermöglichte Veränderung der Volumen-Gitterkonstante, siehe unten). Der Wert von 2 Å ergibt sich gleichermaßen für die laterale und vertikale Richtung. Er entspricht maximal einer atomaren Lage, was bedeutet, dass die Verzerrung nicht den ganzen Kristallit

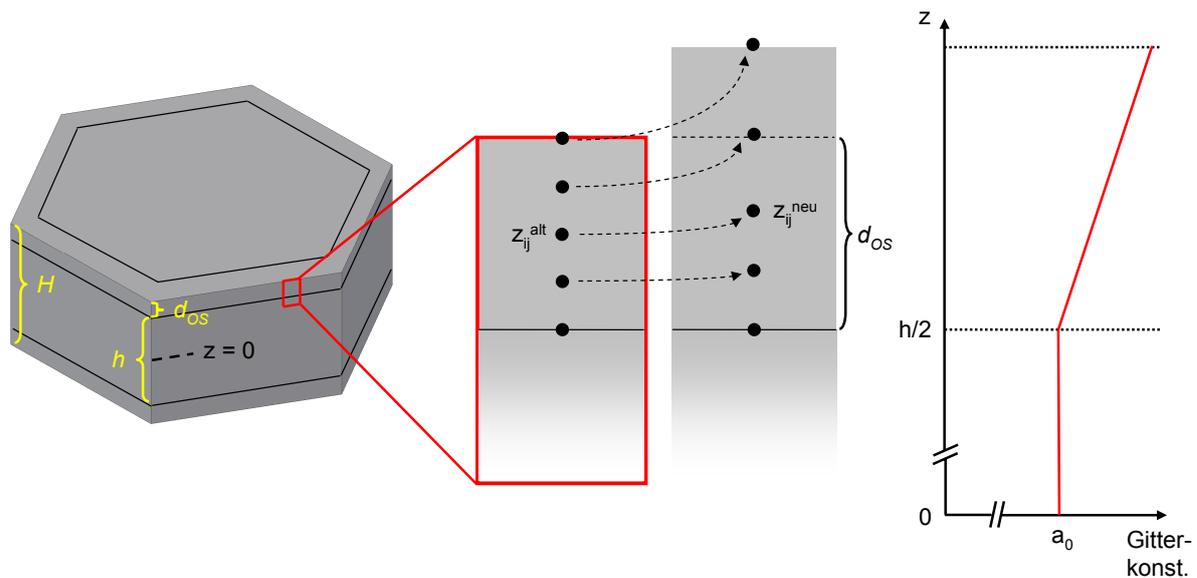


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Oberflächenverzerrung. In das Modell des Polyeders A_{100} sind die für die Verzerrung wichtigen Dimensionen, Höhe des gesamten Polyeders H , Höhe ohne die Oberflächenschichten h und die Oberflächenschicht d_{OS} , eingezeichnet. In der Vergrößerung ist angedeutet, wie die Atompositionen linear mit ihrer Entfernung zum vertikalen Nullpunkt verschoben werden. Dies ist rechts neben der Skizze nochmals graphisch erfasst. z_{ij}^{alt} stellt die alte, z_{ij}^{neu} die neue Position des Atoms ij dar. In gleicher Weise werden die Atome auch in der x - und y -Richtung verschoben.

durchzieht, sondern rein auf die Oberflächenatome beschränkt ist. Die beiden Atomsorten verhalten sich dabei sehr unterschiedlich. Während für die Zinkatome eine maximale Verschiebung von 0.45 \AA bzw. 0.44 \AA für die laterale bzw. vertikale Richtung resultiert, werden die Sauerstoffatome mit Werten von 0.02 \AA für beide Richtungen so gut wie nicht versetzt. Eine mögliche Erklärung hierfür sind die verwendeten Thioglycerol-Liganden, welche mit dem Schwefel ihres einen Endes an die Zinkatome binden. Es sei nochmals betont, dass die genannten Werte die Maximalwerte sind, also die Verschiebung für ein Atom, welches sich auf der äußersten möglichen Position der Oberfläche befindet. Das relativiert die sehr große Verschiebung der Zinkatome.

Alle zuvor getesteten Modelle ohne Verzerrung liefern Gitterkonstanten a und c , deren Wert bis zu 1.6% über dem von Volumen-ZnO lag. Die Verzerrung der einen Oberflächen-Atomlage hat offensichtlich so viel Einfluss, dass die Gitterkonstanten im Innern des Teilchen-Modells nun annähernd zu den Werten eines ZnO-Volumenkristalls verfeinert werden. Das erklärt die sehr viel bessere Übereinstimmung des Beugungsbildes mit den Daten, vor allem in Bezug auf die Positionen der Reflexe. Des Weiteren ergibt sich ein etwas größeres Teilchen mit $35 \text{ \AA} \times 22 \text{ \AA}$ für Durchmesser und Höhe verglichen mit dem einfachen Polyeder A_{100} ($28 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$), was eine bessere Reproduzierbarkeit der Intensitäten der $hk0$ -Reflexe zur Folge hat.

Zusammengefasst können mit der Oberflächenverzerrung große Fortschritte erzielt werden. In allen vorherigen Nanopartikel-Modellen wird das Fehlen dieses zusätzlichen

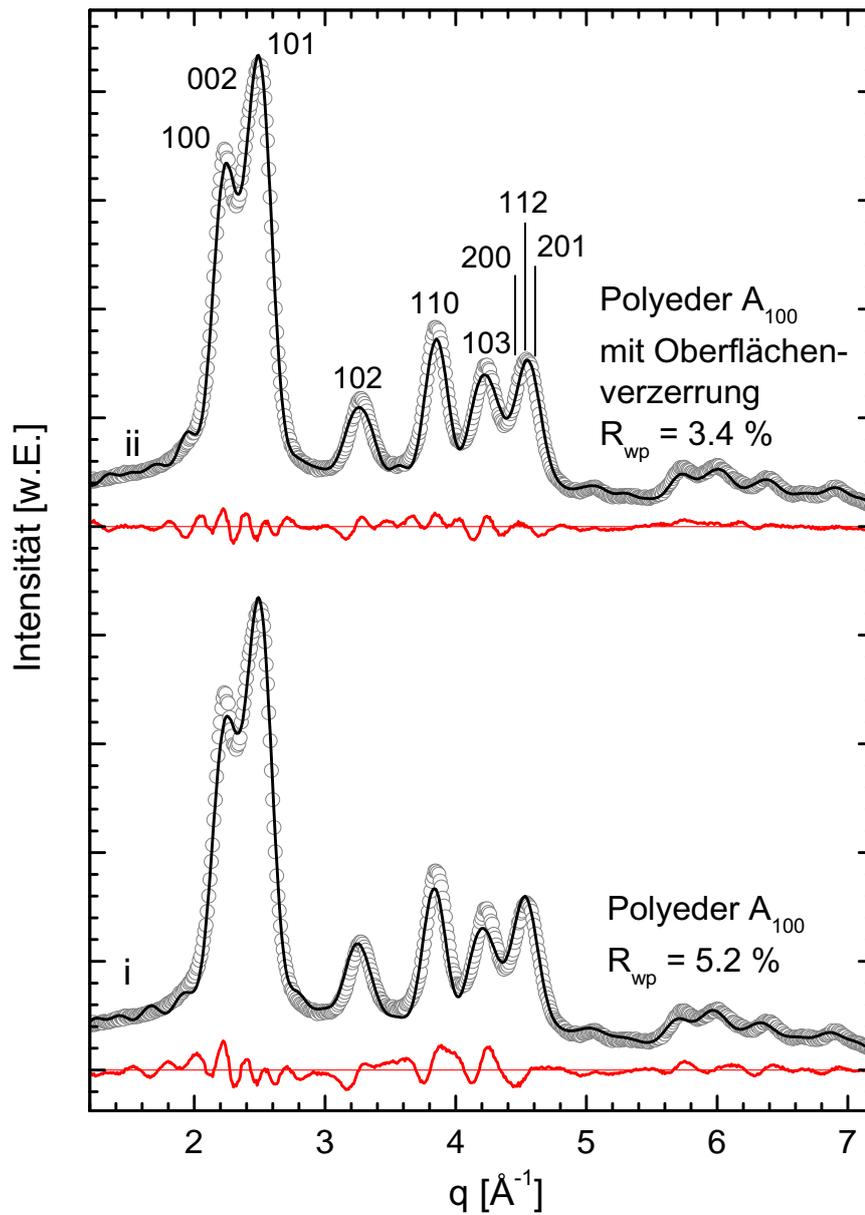


Abbildung 4.11: Beugungsbilder von Polyeder A₁₀₀ und seines Pendant mit Oberflächenverzerrung.

strukturellen Merkmals durch andere Parameter wie die Gitterkonstanten kompensiert. In der Folge werden diese zu einem Mittelwert verfeinert, der weder ganz für die inneren Gitterkonstanten des Nanopartikels passt, noch für dessen Oberflächenatome. Das Resultat ist eine zu große Gitterkonstante für den gesamten Kristallit. Der Einbau einer Verzerrung erlaubt der Ensemble-Modellierung dagegen, die Gitterkonstanten unabhängig von den geänderten Positionen der Oberflächenatome zu verfeinern und damit eine bessere Anpassung an die experimentellen Daten zu liefern.

Die Gitterkonstante ist also für die hier untersuchten ZnO-Partikel nicht über den gesamten Kristallit stark vergrößert oder verkleinert, wie von Shreiber et al. nahegelegt wird. Im vorliegenden Fall beschränkt sich die Veränderung ausschließlich auf eine Atomlage an der Oberfläche der Partikel, was vermutlich mit den dort gebundenen Liganden zusammen hängt. Es kann spekuliert werden, ob ein ähnlicher Effekt auch für die in der Literatur vorliegenden Fälle auftritt, dort aber wegen unzureichender Modellierungsmethoden nicht entdeckt wurde.

Das Ergebnis einer Oberflächenverzerrung wird prinzipiell von Untersuchungen von Bawendi und Mitarbeitern [Mur93] gestützt, die für CdSe-Teilchen ebenfalls eine Fehlordnung der Oberfläche erhalten, während die Gitterkonstanten denen von Volumen-ZnO entsprechen. Dort wurde jedoch eine Verschiebung der Kationen nach innen und der Anionen nach außen beschrieben, was in Übereinstimmung mit Berechnungen für Oberflächenrekonstruktionen von Halbleitern mit Wurtzit-Struktur (CdSe, ZnO etc.) ist [Hor92] ist. Das Modell für die hier vorliegenden ZnO-Nanopartikel liefert dagegen eine genau gegenteilige Verschiebung der Zinkatome nach außen, während die Sauerstoffatome annähernd auf ihren Plätzen verbleiben. Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz der beiden Modelle besteht wiederum in den Liganden und deren Einfluss auf die Oberflächenatome. So bindet das für die Probe ZnO-TG-1 verwendete Molekül Thioglycerol mit seinem Schwefel an die Zinkatome des Nanoteilchens. Möglicherweise werden die Zinkatome dadurch so stark nach außen gezogen, dass andere Effekte nicht mehr zum Tragen kommen. Die Berechnungen für wurtzitisches ZnO wurden zudem für saubere und definierte Oberflächen im Hochvakuum durchgeführt. Für die schlecht definierten Oberflächen von Nanoteilchen kann dagegen kaum eine spezifische Oberflächenrekonstruktion gewählt werden.

Zusammenfassung

In den bisherigen Teilkapiteln konnten sukzessiv immer komplexere Eigenschaften der untersuchten Probe bzw. der darin enthaltenen Nanopartikel herausgearbeitet werden. Dabei wurde das Modell gezielt weiter optimiert: Je nachdem, welche Art von Defiziten die Modell-Verfeinerungen noch zeigten, wurden bestimmte Merkmale an einem Modell geändert oder ihm hinzugefügt. Jeder Entwicklungsschritt lieferte so ein weiteres Detail für das endgültige Nanoteilchen-Modell der betrachteten ZnO-Probe. Im Folgenden sind die Ergebnisse nochmals zusammengefasst.

- Anisotrope Partikelform

Ein kugelförmiges Nanoteilchen lieferte ein Beugungsbild, bei dem besonders die $hk0$ -Reflexe viel zu schwach ausgeprägt waren. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass die untersuchten Partikel in ihrer Form anisotrop sind. Dabei konnte bei der Wahl der Form aufgrund der sehr ähnlichen Ergebnisse für die Beugungsbilder nicht zwischen einem „Zylinder“ mit runder und hexagonaler Grundfläche entschieden werden. Aufgrund von physikalischen Überlegungen wurde Polyeder A_{100} , also der „Zylinder“ mit hexagonaler Grundfläche, gewählt. Hier können Durchmesser und Höhe individuell angepasst werden.

- Laterale Größenverteilung
Neben einer anisotropen Form für die Partikel ist zusätzlich eine Größenverteilung nötig, um die untersuchte Probe adäquat zu beschreiben. Es ergab sich, dass besonders für die laterale Richtung unterschiedliche Teilchengrößen erforderlich sind, wohingegen eine zusätzliche Verteilung für die vertikale Dimension keinen Mehrwert für die Anpassung an die experimentellen Daten brachte. Bereits die Hinzunahme von zwei zusätzlichen Teilchendurchmessern verbesserte die Übereinstimmung des Beugungsbildes mit den experimentellen Daten deutlich. Dabei ergab sich ein großes Übergewicht der kleinsten Nanopartikel in der Probe, die eine ungefähre Atomanzahl von 900 aufweisen. Dennoch waren die wenigen größeren Teilchen (Atomanzahlen von ca. 2500 und 4000) aufgrund ihres Volumenanteils von zusammen über 20% als auch die anisotrope Nanopartikelform essentiell, um die Fortschritte bezüglich der $hk0$ -Reflexe zu erzielen.
- Quasi-stapelfehlerfreie Nanoteilchen
Die Beugungsbilder aller bis dahin simulierten Modelle lieferten leicht verschobene und zu schwach ausgeprägte $h0l$ -Reflexe. Dies konnte durch die gerade beschriebenen Eigenschaften nicht verbessert werden. Das Einführen einer Stapelfehlerwahrscheinlichkeit, welche typischerweise vor allem Auswirkungen auf gemischte hkl - und $h0l$ -Reflexe hat, brachte keinen messbaren Erfolg. Mit einer resultierenden Wahrscheinlichkeit, die einem Stapelfehler pro 56 Schichten entspricht, kann man somit von quasi-defektfreien Nanoteilchen in Bezug auf Stapelfehler sprechen.
- Oberflächenverzerrung
Als weitere Ursache für die auffällige Verschiebung diverser Reflexe wurde aufgrund des großen Verhältnisses von Oberflächen- zu Volumenatomen eine mögliche Modifikation der Oberfläche getestet. Die eingeführte graduelle Verzerrung innerhalb einer bestimmten Oberflächenschicht ermöglicht eine klare Verbesserung. In der Folge werden die Volumen-Gitterparameter zu deutlich kleineren Werten verfeinert, die denen von Volumen-ZnO sehr nahe kommen. Damit ergibt sich insbesondere eine sehr viel besser übereinstimmende Position der vorher noch leicht verschobenen Reflexe.

Alle aufgeführten Eigenschaften (mit Ausnahme der Stapelfehler) bringen für sich bereits deutliche Fortschritte. Sowohl das Ensemble-Modell des Polyeders A_{100} mit einer Größenverteilung als auch das des Polyeders A_{100} mit einer Oberflächenverzerrung liefern gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten. In diesem letzten Abschnitt zur Ensemble-Modellierung wird nun ein zusammenfassendes Modell präsentiert, welches die gewonnenen Erkenntnisse vereint und gleichzeitig den besten erreichten Fit liefert. Dieses Modell mit der Form des Polyeders A_{100} , mit lateraler Größenverteilung und einer Oberflächenverzerrung wurde insgesamt zweimal angepasst, um bei der verhältnismäßig großen Anzahl an Parametern zu prüfen, ob das Resultat im Bereich des globalen Minimums liegt, oder ob das sehr gute erste Ergebnis auch mit einer völlig anderen Konfiguration zu erzielen ist.

Vergleich der beiden besten EM-Anpassungen In Abbildung 4.12 (Kurven ii und iii) sind die zugehörigen Beugungsbilder dargestellt. Bis auf sehr kleine Abweichungen ist die Übereinstimmung beider Kurven mit den gemessenen Daten hervorragend. Dennoch zeigen die Fit-Rechnungen bei genauerem Hinsehen geringe Unterschiede. So sind bei der ersten Verfeinerung (Kurve ii) die Reflexe 100 und 002/101 nicht ganz exakt wiedergegeben. Die zweite Anpassung reproduziert diese Reflexe besser, zeigt aber ganz leichte Defizite bei den $h0l$ -Reflexen, was zusammen genommen einen minimal schlechteren R-Wert von 3.2 % ergibt, verglichen mit 2.9 % für Kurve ii (Anpassung 1). Diese sehr kleinen, aber doch erkennbaren Unterschiede sind auf zwei Parameter zurückzuführen, die signifikante Abweichungen für die beiden Rechnungen voneinander zeigen. Zum einen ist bei der zweiten Anpassung (Kurve iii) der Anteil an mittelgroßen Kristalliten im Ensemble mit 14 % deutlich höher als der Wert von 4 % im ersten Fall. Dies geht auf Kosten der Anzahl kleinster Partikel: 84 % für Verfeinerung 1 entgegen 71 % für die zweite Anpassung. Hiervon profitiert v.a. die Reproduzierbarkeit des 100-Reflexes. Die drei Durchmesser und die Höhen sind für beide Fälle hingegen annähernd gleich groß. Der zweite Parameter, für den eine Abweichung der beiden Verfeinerungen festgestellt werden kann, ist die Verschiebung der Zinkatome sowohl in lateraler als auch vertikaler Richtung. Diese Verschiebung fällt für die zweite Fit-Rechnung etwas kleiner aus, was die etwas schlechtere Übereinstimmung der Reflexe 102 und 103 im Beugungsbild bewirkt. Demnach besteht offenbar eine „Konkurrenz“ zwischen gut getroffenen Reflexen des Typs $h0l$ und einer ausgezeichneten Anpassung der $h00$ -Reflexe. Es konnte hier nicht geklärt werden, ob mit dem vorliegenden Ensemble-Modell beide Reflex-Gruppen gleichzeitig und gleichermaßen gut wiedergegeben werden können, oder ob hierfür eine zusätzliche Erweiterung des Modells von Nöten ist.

Gleichwohl liefern beide Fit-Rechnungen insgesamt sehr ähnliche Ensemble-Modelle, deren grundsätzliche Eigenschaften wie eine anisotrope Teilchenform, eine Verschiebung der oberflächennahen Zinkatome etc. als wesentlich angenommen werden können. (Für einen exakten Vergleich sind alle Parameterwerte in Tabelle 4.4 aufgeführt.) Dies bedeutet, dass man sich mit beiden Verfeinerungen im richtigen Bereich des Parameterraumes befindet. Die Unterschiede können hier als geringer Fehlerbalken interpretiert werden.

In jedem Fall kann man bei beiden gezeigten Kurven von exzellenten Ergebnissen sprechen, was die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten angeht. Dies wird auch im Vergleich zum Resultat der eingangs beschriebenen Rietveld-Verfeinerung deutlich. Dieses ist im unteren Teil der Abbildung 4.12 nochmals gezeigt (Kurve i). Der direkte Vergleich der Beugungsbilder (sowie der Differenzkurven) veranschaulicht die klare Überlegenheit der Ensemble-Modellierung, ebenso wie der beinahe halb so große R-Wert von 2.9 % (bzw. 3.2 %) im Vergleich zum Wert der Rietveld-Anpassung (5.7 %). Dieser Vorteil wird dabei nicht über eine größere Anzahl an Parametern gewonnen. Die Rietveld-Verfeinerung weist mit $14 + 7$ (Linienform plus Untergrund) sogar einen Freiheitsgrad mehr auf als das vorliegende Ensemble-Modell ($13 + 7$ für Modell und Untergrund). Zudem können bei der Ensemble-Verfeinerung durch die intrinsisch enthaltenen Modellparameter sehr viel detailliertere Kenntnisse über die Probe gewonnen und sehr exakte Aussagen über die kristallinen Eigenschaften der enthaltenen Partikel gemacht werden.

Die Probe ZnO-TG-1 beinhaltet gemäß der gezeigten Analyse flache, defektfreie Nano-

Tabelle 4.4: Parameterwerte der beiden Anpassungen des finalen Ensemble-Modells Polyeder A₁₀₀ mit lateraler Größenverteilung (3 Durchmesser) und Oberflächenverzerrung.

PARAMETER	Fit-Rechnung (1)			Fit-Rechnung (2)		
R_{wp} [%]	2.93			3.24		
Anzahl Parameter	13+7			13+7		
Anzahl gerechnete Generationen	3952			4240		
a [Å] (Volumen-ZnO: 3.250 Å)	3.258			3.256		
c [Å] (Volumen-ZnO: 5.207 Å)	5.215			5.206		
z [c] (Volumen-ZnO: 0.382)	0.380			0.378		
Durchmesser \varnothing_1 [Å]	30	43	55	30	40	51
Anteil [%]	84.3	3.8	11.9	70.6	14.4	14.9
Volumen-%	64.7	5.7	29.6	50.3	18.8	30.9
Höhe H [Å]	24			22		
Stapelfehlerwahrscheinlichkeit [%]	–			–		
Dicke der Oberfl.schicht lateral [Å]	1.71	2.39	3.07	1.68	2.27	2.86
Dicke der Oberfl.schicht vertikal [Å]	3.49			3.23		
max. Verschiebung lateral Zn ≙ prozentualem Anteil des Radius	0.360 2.4%	0.504 2.4%	0.647 2.4%	0.235 1.6%	0.318 1.6%	0.401 1.6%
max. Verschiebung lateral O ≙ prozentualem Anteil des Radius	0.030 0.2%	0.042 0.2%	0.054 0.2%	0.021 0.1%	0.028 0.1%	0.036 0.1%
max. Verschiebung vertikal Zn ≙ prozent. Anteil der halben Höhe	0.734 6.0%			0.451 4.0%		
max. Verschiebung vertikal Zn ≙ prozent. Anteil der halben Höhe	0.062 0.5%			0.040 0.4%		

partikel mit der Grundform des Polyeders A₁₀₀. Die kleinsten Kristallite haben eine Größe von ca. 30 Å x 23 Å, was etwa 1500 Atomen entspricht, und machen das Gros der Probe aus. Nichtsdestotrotz kann auf die deutlich größeren Partikel (ca. 3000 und 5000 Atome) mit mehr als einem Drittel Volumenprozent nicht verzichtet werden. Eine nur wenige Ångström dünne Schicht an der Oberfläche ist verzerrt, erlaubt den Gitterkonstanten im Volumen des Teilchens aber, zu Werten nahe der ZnO-Volumen-Werte zu relaxieren. Dabei werden nur die Zinkatome wesentlich verschoben, während die Sauerstoffatome kaum beeinflusst sind. Alle Werte beider Anpassungen für das finale Ensemble-Modell sind in Tabelle 4.4 zusammen gefasst.

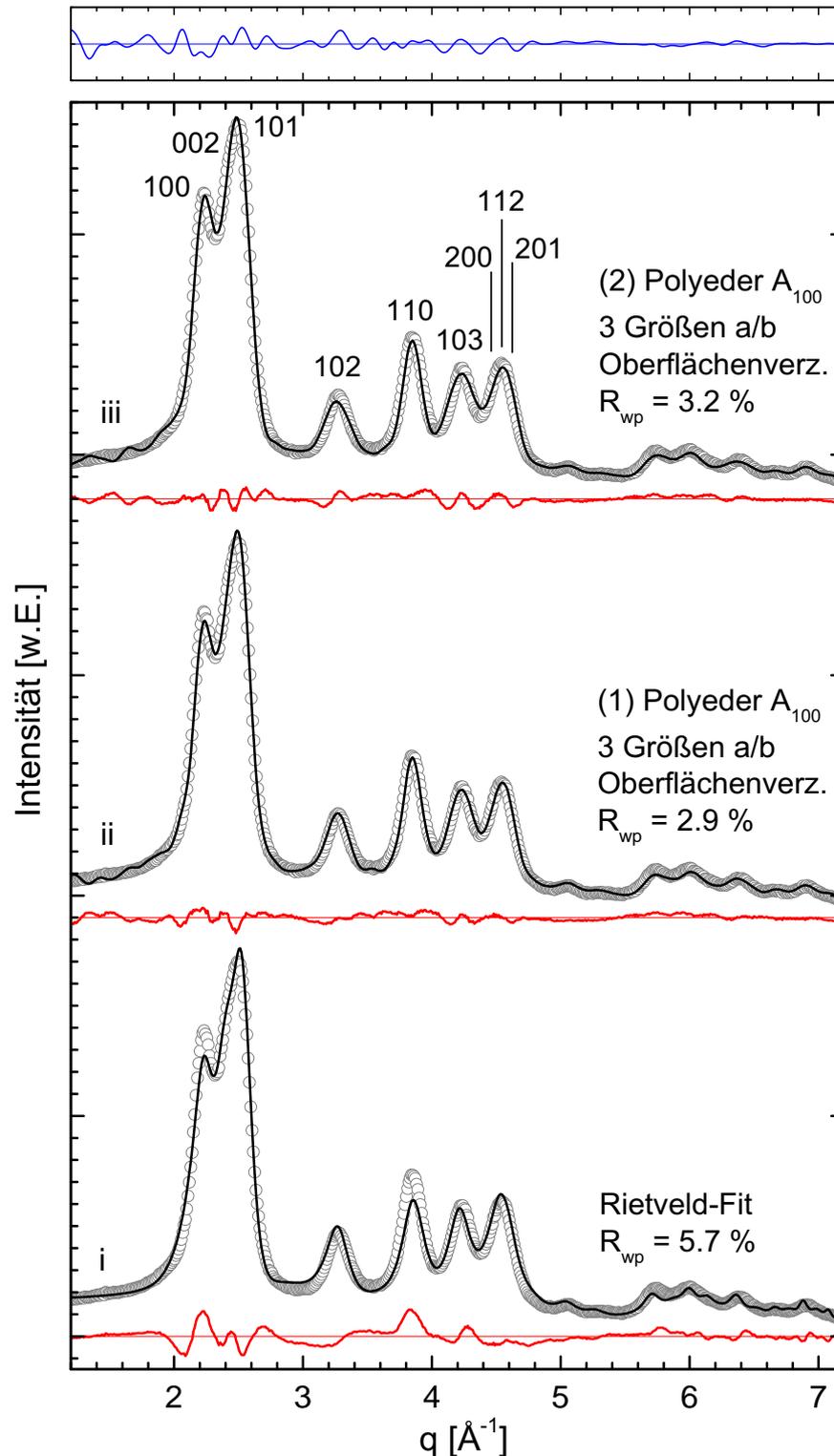


Abbildung 4.12: Direkter Vergleich der Beugungsbilder der Rietveld-Anpassung und zweier Verfeinerungen des besten Modells aus der Ensemble-Modellierung. Letztere bestehen aus einem Ensemble von drei Teilchen mit der Form des Polyeders A₁₀₀, die verschiedene Durchmesser aufweisen und an ihrer Oberfläche verzerrt sind. Darüber ist zusätzlich die Differenzkurve der beiden EM-Rechnungen gezeigt.

4.5 Thioglycerol (TG)-stabilisierte ZnO-Nanopartikel, Probe ZnO-TG-2

Die zweite hier vorgestellte Probe ZnO-TG-2 wurde nach der gleichen Synthesevorschrift hergestellt wie Probe ZnO-TG-1. Die Details hierzu finden sich in Kapitel 4.4.1. Die Absorptionsspektroskopie liefert ein Maximum bei $\lambda = 298$ nm und einen Wendepunkt von 314 nm. Verwendet man wieder die theoretisch berechneten Kurven aus [Vis04], so erhält man für die TB-Methode Werte für den Partikeldurchmesser von 1.6 nm bzw. 2.0 nm. Im Falle der EMA ergibt sich die Teilchengröße zu 2.7 nm bzw. 3.1 nm. Diese Probe sollte also recht ähnliche Nanopartikel enthalten wie Probe ZnO-TG-1 mit einem Absorptionsmaximum von 301 nm (Wendepunkt: 322 nm). Tatsächlich liegen die Größen der hier betrachteten Nanopartikel laut der Ensemble-Modellierung aber bei 18 Å bis 23 Å. Damit unterscheiden sich die Größen der beiden Proben signifikant.

Die zugehörigen Daten aus der Pulverdiffraktometrie zeigen im vorliegenden Fall allerdings einen sehr viel höheren und komplexeren Untergrund, als bei der zuvor betrachteten Probe beobachtet wurde. Dieser Untergrund erschwert die Verfeinerungen mit der Rietveld-Methode und der Ensemble-Modellierung erheblich. Daher konnte an den vorliegenden Daten keine so ausführliche Analyse vorgenommen werden wie bei Probe ZnO-TG-1.

Im Folgenden werden die Messung sowie verschiedene Ansätze gezeigt, mit denen versucht wurde, eine geeignete Anpassung für den Untergrund zu finden und somit eine verlässliche Verfeinerung zu ermöglichen. Diese Ansätze wurden sowohl im Rahmen der Rietveld-Verfeinerung als auch der Ensemble-Modellierung getestet.

4.5.1 Messung

Die Röntgenbeugungsmessung wurde für Probe ZnO-TG-2 ebenfalls mit einer Photonenenergie von 9600 eV durchgeführt. Auch hier wurden acht Beugungsdiagramme auf demselben Punkt der Probe aufgenommen, um mögliche Veränderungen in der Probe während der Messung erkennen zu können. Betrachtet man den oberen Teil der Abbildung 4.13, so fällt auf, dass Messung 6 bei $q \approx 6.8 \text{ \AA}^{-1}$ eine Versetzung zeigt und die Kurve dann mit etwas niedrigerer Intensität verläuft. Der Grund hierfür ist die Wiederbefüllung des Speicherrings und eine damit verbundene leichte Verschiebung/Defokussierung des Photonenstrahls auf der Probe. Diese Messung wurde daher aus der Summation der einzelnen Beugungsmessungen ausgenommen. Die erhaltene Summe ist in Abbildung 4.13, ii gezeigt. Obwohl diese Probe auf die gleiche Art hergestellt wurde wie die zuvor untersuchten Nanopartikel und entsprechend des Absorptionsmaximums ähnlich große Teilchen aufweisen müsste, zeigt die dazugehörige Messung einen deutlich komplexeren Kurvenverlauf. Dies rührt im Wesentlichen vom Untergrund her. Durch den breiten Fuß des Primärstrahls im Bereich $q < 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ (vermutlich durch Streuung an der organischen Hülle und an Luft bedingt) ist der eigentliche Untergrund im vorderen Teil des Beugungsbildes nicht zu erkennen. Darüber hinaus kann man im Bereich $q \approx 3.0 \dots 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ eine zusätzliche, sehr breite, hügelartige Struktur im Beugungsbild vermuten, und auch der Anstieg der Kurve ab $q > 5.5 \text{ \AA}^{-1}$ ist ungewöhnlich. Die Reflexe der Nanoteilchen

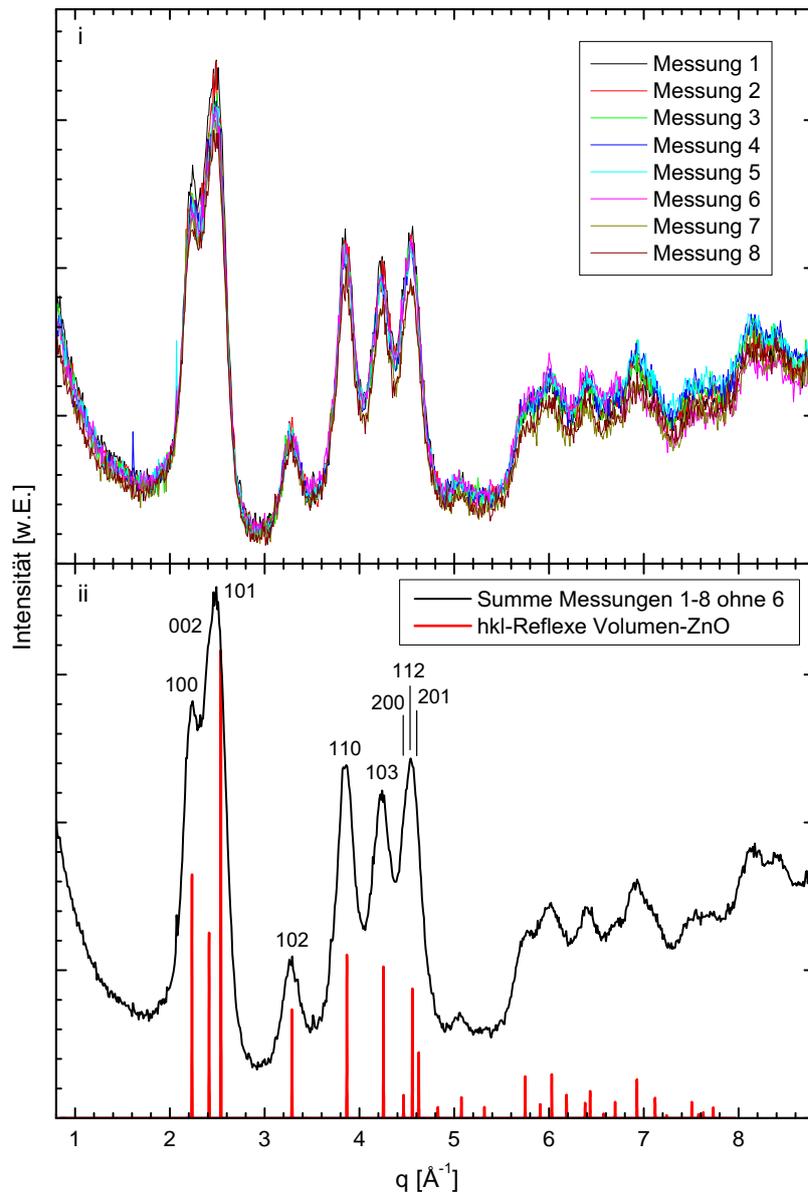


Abbildung 4.13: Rohdaten der Probe ZnO-TG-2: (i) Acht hintereinander aufgenommene Beugungsdiagramme. Die leichte Versetzung von Messung 6 bei $q \approx 6.8 \text{ \AA}^{-1}$ rührt von der Wiederbefüllung des Speicherringes und einer damit verbundenen kleinen Verschiebung des Photonenstrahls her. (ii) Summe der sieben Messungen 1 – 5 sowie 7 und 8. Kurve 6 wurde aufgrund der beschriebenen Versetzung ausgespart. Zusätzlich sind im unteren Graph die Reflexe eines ZnO-Volumenkristalls gezeigt.

selbst scheinen denen der Probe ZnO-TG-1 indes sehr ähnlich zu sein. Diese Faktoren lassen auf Unreinheiten in der Probe schließen, beispielsweise amorphe Strukturen, die gewöhnlich solch breite „Peaks“ liefern, aber die Nanopartikel selbst sowie deren Reflexe nicht beeinflussen.

4.5.2 Auswertung der XRD-Daten mittels Ensemble-Modellierung und Rietveld-Verfeinerung

Für die Analyse der Messung wurden verschiedene Bereiche der Datenkurve verwendet, um sie per Rietveld-Verfeinerung und Ensemble-Modellierung anzupassen. In allen Fällen wurde für die Rietveld-Verfeinerung Wurtzit als Struktur vorgegeben. Die Startwerte entsprachen denen eines ZnO-Volumenkristalls, die Reflexprofilform der eines Pseudo-Voigts. Für die Ensemble-Modellierung wurden zuerst verschiedene Formen getestet (vgl. Abschnitt 4.4.6). Als beste erwies sich eine bisher noch nicht vorgestellte Form, ein Polyeder mit einem Parallelogramm als Grundfläche, der im Folgenden als Polyeder D bezeichnet wird (siehe Skizze in Abbildung 4.14). Ähnlich wie bei Polyeder B (vgl. Abschnitt 4.4.6) ist bei dieser Form die laterale hexagonale Symmetrie gebrochen und sie muss aus diesem Grunde als unphysikalisch angesehen werden. Daher könnte sie in einem weiteren Schritt beispielsweise durch ein Modell, das aus verschiedenen großen Polyedern A besteht, ersetzt werden. Für beide Verfeinerungs-Methoden wurde als Untergrund jeweils ein Polynom fünfter Ordnung verwendet. Die Details zu den einzelnen Rietveld-Parametern und den weiteren getesteten Formen für die Ensemble-Modellierung sind in den Tabellen A.2 und A.3 im Anhang A.2 zu finden.

Eine Auswertung mittels Einzellinienfit wurde für diese Probe ebenfalls durchgeführt. Wie in Tabelle 4.5 aufgeführt, ergeben sich für die laterale Ausdehnung 27 \AA (berechnet anhand der Reflexe 100 und 110) und für die Höhe 30 \AA (anhand des 002-Reflexes). Allerdings sind die resultierenden Werte aufgrund des schwer zu antizipierenden Untergrunds wenig vertrauenswürdig. So erscheint es auch unwahrscheinlich, dass diese Probe, die nach der gleichen Synthesevorschrift hergestellt wurde wie Probe ZnO-TG-1, Nanopartikel mit einer genau umgekehrten Anisotropie in der Form enthält, die also eine größere Höhe im Vergleich zum Durchmesser aufweisen. Die Abbildung der Anpassung A.2 ist im Anhang A.2 zu finden.

Zunächst wurde der gesamte gemessene Bereich $q = 0.8 \dots 8.8 \text{ \AA}^{-1}$ angepasst. Die zugehörigen Ergebnisse der Ensemble-Modellierung sowie der Rietveld-Verfeinerung sind in Abbildung 4.14, i und ii zu sehen. Die Anpassungen weisen besonders im Bereich $q \approx 3.0 \dots 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ große Unzulänglichkeiten auf. So werden u.a. der 110- sowie der 103-Reflex von beiden Verfeinerungs-Methoden deutlich zu schwach dargestellt.

Dies liegt wie oben bereits angedeutet vor allem an dem zu schlecht angepassten Untergrund, welcher in Blau ebenfalls in Abbildung 4.14 gezeigt ist. Gewöhnlich fallen solch breite Strukturen, die von Unreinheiten in der Probe herrühren, deutlich schwächer aus und können somit leicht als Teil des normalen Untergrundes angepasst werden. Im vorliegenden Fall sind sie jedoch so intensiv, dass das verwendete Polynom fünfter Ordnung nicht alle Bereiche adäquat wiedergeben kann. Statt des lang gestreckten Tals im vorderen Bereich der Untergrundkurve erwartet man einen amorphen „Peak“, der sich über den Bereich $q \approx 3.0 \dots 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ erstreckt. Dies kann die Untergrundkurve im vorliegenden Fall nicht in gewünschter Weise liefern.

Sowohl die Rietveld-Verfeinerung als auch die Ensemble-Modellierung verwenden den gleichen Untergrundtyp, daher ähneln sich auch die Schwierigkeiten bei der Datenanpas-

Tabelle 4.5: Resultierende Werte des Einzellinien-Fits an die experimentellen Daten von Probe ZnO-TG-2. Die Durchmesser wurden mit Hilfe der Scherrer-Gleichung aus den Halbwertsbreiten berechnet. Die letzten vier Peaks sind grau dargestellt, weil sie wegen zu großen Überlapps unzuverlässige Werte liefern (Peaks Nr. 7-9) oder keinem ZnO-Strukturreflex entsprechen (Peak Nr. 10).

Reflex Nr.	hkl	q [1/Å]	FWHM 1/Å]	Æ [Å]
1	100	2.213	0.232	26
2	002	2.373	0.200	30
3	101	2.508	0.197	31
4	102	3.284	0.194	32
5	110	3.853	0.232	28
6	103	4.230	0.246	27
7	200	4.496	0.204	33
8	112	4.545	0.228	29
9	201	4.591	0.210	32
10	–	5.064	–	–

sung. Letztlich können beide keine gute Übereinstimmung mit der Messkurve liefern. Da das Hauptproblem in der Untergrundanpassung liegt, wurde in einem weiteren Ansatz versucht, die sehr starken Anstiege der experimentellen Daten im vorderen wie im hinteren Bereich abzuschneiden, um so dem Untergrund-Fit im Bereich des Beugungsbildes mit den stärksten Reflexen mehr Flexibilität zu ermöglichen.

Die resultierende Kurve beschränkt sich damit auf den Bereich $q = 1.6...7.3 \text{ \AA}^{-1}$. Die Abbildungen 4.14 iii und iv zeigen wieder den direkten Vergleich der beiden Verfeinerungsmethoden. In beiden Fällen können geringfügige Verbesserungen, v.a. bei den Reflexen 110 und 103, erzielt werden. Dies ist auf leichte Veränderungen des jeweiligen Untergrundes zurückzuführen, welcher bei beiden Methoden etwas ausgeprägtere Erhöhungen liefert, besonders im Bereich $q \approx 3.0...5.0 \text{ \AA}^{-1}$. Allerdings fällt hierdurch das Tal der Untergrundkurve unterhalb der ersten drei Reflexe deutlich tiefer aus als in den bisherigen Verfeinerungen, was unrealistisch erscheint.

Neben den Veränderungen der erwähnten Reflexe kann man eine zusätzliche Verbesserung des 002/101-Peaks bei der Ensemble-Modellierung beobachten. Alle anderen Nanopartikelreflexe ändern sich im Vergleich zur Anpassung des vollständigen Bereiches $q = 0.8...8.8 \text{ \AA}^{-1}$ dagegen wenig. Insgesamt können zwar die R-Werte beider Fit-Rechnungen mit 4.96 % und 4.53 % für Ensemble-Modellierung und Rietveld-Verfeinerung um über einen Prozentpunkt verbessert werden. Jedoch sind weder die Untergrundanpassung noch die Fit-Rechnungen zufriedenstellend.

Um zu testen, ob die Schwierigkeiten bei den Fit-Rechnungen v.a. von dem stark überhöhten hinteren Bereich der experimentellen Daten herrühren, wurde dieser Teil für weitere Anpassungen vollständig entfernt. Die beiden letzten hier gezeigten Verfeinerungen erstrecken sich somit nur noch auf den Bereich $q = 1.5...5.5 \text{ \AA}^{-1}$, in dem die stärksten Reflexe der Nanopartikel zu finden sind und welcher keine ganz so extremen Intensitätsunterschiede im Untergrund aufweist. Die Ergebnisse der entsprechenden Fit-Rechnungen sind in den Abbildungen 4.14 v und vi gezeigt.

Durch die zusätzliche Beschneidung des Datensatzes werden weitere Verbesserungen bei den Anpassungen per Ensemble-Modellierung und Rietveld-Verfeinerung erreicht. Wie schon bei der ersten Einschränkung ist auch hier der etwas verbesserte Untergrund-Fit die Ursache dafür, zumal der vermutete amorphe „Peak“ im Bereich $q \approx 3.0 \dots 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ nun näherungsweise durch das Polynom dargestellt wird. Die Verbesserungen schlagen sich auch in den zugehörigen R-Werten nieder, welche sich zu 4.05 % für die Ensemble-Modellierung und zu 3.93 % für die Rietveld-Verfeinerung ergeben. Noch immer scheint jedoch der vordere Teil des Untergrundes nicht ganz realistisch wiedergegeben zu sein, was auch bei dieser stark beschnittenen Datenkurve die Verlässlichkeit der Fit-Rechnungen einschränkt.

Trotz dieser Problematik ist es möglich, einige wichtige Aussagen über die untersuchten Nanoteilchen zu treffen. So ergeben alle Ensemble-Modellierungen Durchmesser von 20 Å bis 23 Å sowie Höhen von 18 Å bis 20 Å für die Partikel (unabhängig vom verfeinerten Bereich in q). Dies entspricht einer Anzahl von ca. 700 bis 1000 Atomen pro Nanoteilchen. Da auch hier eine geringe Größen-Anisotropie vorzuliegen scheint, sind die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mit 24 Å bis 30 Å (je nach verfeinertem Bereich in q) diesbezüglich weniger verlässlich. Aus allen sechs Anpassungen resultieren um bis zu knapp 1 % vergrößerte Gitterparameter, wie es schon bei Probe ZnO-TG-1 der Fall war (für Details siehe Tabelle 4.6). Dies deutet abermals auf eine Verzerrung der Nanoteilchenoberfläche hin, während die lateral gebrochene symmetrische Form von Polyeder D bedeutet, dass vermutlich auch für diese Probe eine Größenverteilung angenommen werden muss. Beides lässt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse und mit Hinblick auf die Ähnlichkeit der Nanoteilchen dieser und der Probe ZnO-TG-1 vermuten. Diese Annahmen wurden jedoch nicht weiter überprüft, da die Verfeinerungen wegen des Untergrundes zu unzuverlässig sind.

Ein weiterer Versuch, die Anpassungen von vornherein weniger vom Untergrund abhängig zu machen, bestand darin, schon vor den eigentlichen Verfeinerungen einen Untergrund von Hand zu generieren und diesen von den Daten zu subtrahieren. Getestet wurden u.a. Kombinationen einer Lorentzfunktion mit einem Polynom oder einer Spaltfunktion mit einem linearen Untergrund. Dies führte jedoch ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg und wurde daher als Ansatz für weitere Anpassungen verworfen.

Tabelle 4.6: Parameterwerte der Fit-Rechnungen zu Probe ZnO-TG-2.

FORM	q-Bereich [\AA^{-1}]	R-Wert [%]	\varnothing [\AA]	H [\AA]	a [\AA]	c [\AA]	z [c]
Polyeder D	0.8 - 8.8	6.25	23	18	3.275	5.275	0.374
Rietveld-Verf.	0.8 - 8.8	5.79	24		3.266	5.257	0.36759
Polyeder D	1.6 - 7.3	4.96	20	18	3.275	5.286	0.369
Rietveld-Verf.	1.6 - 7.3	4.53	25		3.265	5.272	0.35339
Polyeder D	1.5 - 5.5	4.05	23	20	3.268	5.269	0.389
Rietveld-Verf.	1.5 - 5.5	3.93	30		3.259	5.250	0.39734
Volumen-ZnO					3.250	5.207	0.3817

Letztlich kann diese Probe nicht wie erwartet das Ergebnis von Probe ZnO-TG-1 bestätigen, obgleich beide anhand derselben Synthese hergestellt wurden und laut den Ergebnissen der Absorptionsspektroskopie ähnliche Nanoteilchen enthalten müssten. Die Partikel fallen hier mit (im Mittel) ca. 22 Å für den Durchmesser und 19 Å für die Höhe deutlich kleiner aus. Allerdings scheinen auch diese Teilchen an der Oberfläche verzerrt zu sein und die Probe weist vermutlich eine Größenverteilung auf. Außerdem enthält die vorliegende Probe sehr viel mehr Unreinheiten in Form amorpher Komponenten. Diese beeinflussen zwar nicht die Nanopartikel selbst, sorgen aber für ein sehr viel anspruchsvolleres Beugungsbild, was eine sehr exakte Analyse schwierig macht.

Die Auswertung dieser Probe zeigt damit eine Grenze der Interpretierbarkeit solcher XRD-Daten auf. Im Falle eines sehr unregelmäßigen Untergrundes liefert weder die Rietveld-Verfeinerung noch die Ensemble-Modellierung verlässliche Daten.

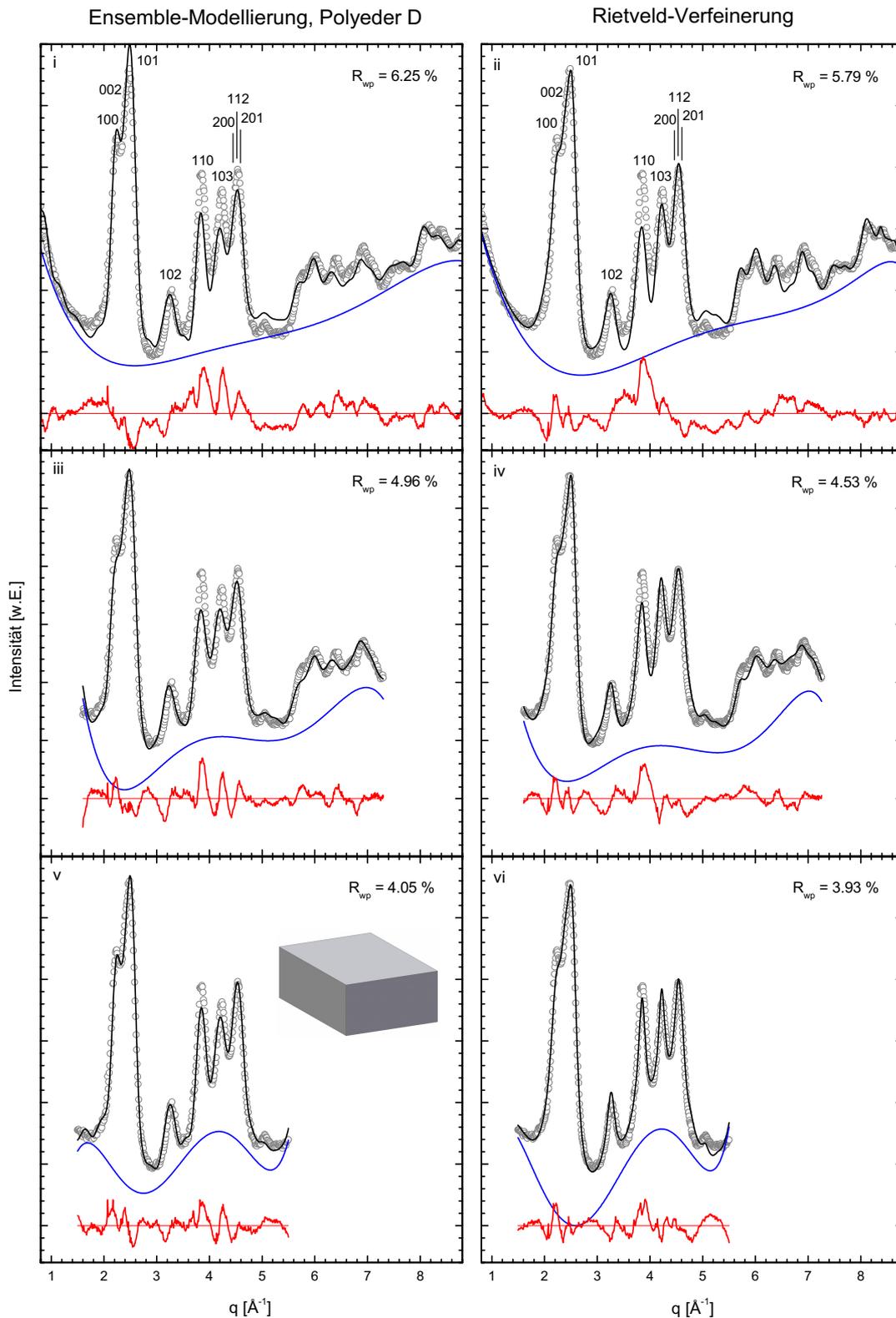


Abbildung 4.14: Für Probe ZnO-TG-2 durchgeführte Ensemble-Modellierungen und Rietveld-Verfeinerungen für verschiedene Bereiche des experimentellen Datensatzes. Alle zugehörigen Untergrundanpassungen wurden als zu fragwürdig eingestuft, um aus den Fit-Rechnungen verlässliche Eigenschaften ableiten zu können.

4.6 Systeme größerer ZnO-Nanoteilchen

Bisher wurden zwei Nanopartikelproben vorgestellt, welche – bedingt durch den Ligand Thioglycerol (TG) – sehr kleine Teilchen im Größenbereich von ca. 20 Å bis 30 Å enthielten. Dieses Kapitel präsentiert drei weitere ZnO-Systeme, deren Nanoteilchen teilweise deutlich größere Dimensionen aufweisen. Die stark variierenden Größen dieser Partikel sind vor allem auf die Verwendung anderer Stabilisatormoleküle bei der Herstellung zurück zu führen. Die Untersuchung dieser Proben sollte somit zwei Aspekte beleuchten: Einerseits ergab sich die Frage nach dem Einfluss der Liganden auf die genaue Größe und kristalline Struktur, und andererseits sollte die Ensemble-Modellierung auch für Nanopartikel deutlich größerer Dimensionen getestet werden.

Eingangs des Kapitels wird zunächst kurz auf die verschiedenen Synthesen und ihre Unterschiede eingegangen. Anschließend werden – beginnend mit der Probe, welche die kleinsten Kristallite enthält – jeweils die besten Fit-Rechnungen und deren Ergebnisse dargestellt. Hier wird ersichtlich, dass bis zu einem gewissen Teilchendurchmesser – für ZnO-Nanopartikel beträgt dieser ca. 60 Å – die Ensemble-Modellierung deutliche Vorteile gegenüber der Rietveld-Verfeinerung bietet, bei größeren Dimensionen die Rietveld-Methode aber das bessere „Kosten-Nutzen-Verhältnis“ aufweist.

4.6.1 Herstellung der verschiedenen ZnO-Nanoteilchen

Für die erste hier vorgestellte Probe, ZnO-DACH, wurde 1.317 g (6.0 mmol) Zinkacetat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) in 300 ml einer 10^{-4} -molaren Lösung von Kupferacetat ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) in absolutem Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 0.721 ml (6.0 mmol) 1,2-Diaminocyclohexan (DACH) wurde die Lösung für 15 Minuten gerührt. Dann wurden 0.018 g (0.12 mmol, 2 mol% bzgl. Zn) Mangansulfat hinzugefügt und es wurde für weitere 20 Minuten gerührt. Im Anschluss daran werden 2.077 ml (4.5 mmol) Tetramethylammoniumhydroxide (TMAH, 25wt%) in Methanol in Mengen von 0.50 ml und in Intervallen von 5 Minuten hinzu gegeben, wobei die letzte Menge 0.577 ml entspricht. Nach weiteren 5 Stunden Rühren wurden die Nanopartikel mit wasserfreiem Hexan gefällt. Nach dem Fällungsprozess wird die Probe zentrifugiert, um gereinigte Nanoteilchen zu erhalten. Anschließend wurden die Partikel mit wasserfreiem Aceton gewaschen, erneut zentrifugiert und in einem Exsikkator getrocknet.

Der Zusatz von Manganionen in dieser Probe sollte semimagnetische Halbleiter-Nanopartikel liefern. Die Charakterisierung der Partikel durch Supraleitende Quanteninterferenz-einheits-Messungen (*Superconducting Quantum Interference Device*, *SQUID*) zeigte allerdings, dass der Anteil der magnetischen Ionen in den ZnO-Teilchen sehr klein und diese Synthesemethode somit nicht für die Herstellung semimagnetischer Teilchen geeignet ist. Für die XRD-Messungen sind diese wenigen, in den Nanopartikeln eingebauten Ionen unerheblich, da die Methode auf eine solch geringe Konzentration nicht sensitiv ist. Es wäre zwar vorstellbar, dass die Manganionen einen Einfluss auf die Struktur der Nanoteilchen ausüben, die im folgenden besprochenen Ergebnisse geben jedoch keinen Hinweis darauf.

Die beiden weiteren Proben, welche dieses Kapitel behandelt, wurden auf sehr ähnliche Weise wie Probe ZnO-DACH hergestellt. Die Unterschiede bestanden zum einen darin, dass keine magnetischen Ionen hinzugefügt wurden und zum anderen in der Verwendung anderer Liganden. So begrenzte bei Probe ZnO-DMPDA der Stabilisator DMPDA das Wachstum der Nanoteilchen, für Probe ZnO-OAc fungierte mit Acetat ein Teil eines der Ausgangsmaterialien als Ligand. In Abbildung 4.1 in Abschnitt 4.3 sind die Strukturformeln der verschiedenen Stabilisatormoleküle und deren Bindungsverhalten an Zink dargestellt. Des Weiteren wurden diese Synthesen unter Umgebungsbedingungen durchgeführt, und es unterschieden sich die jeweiligen Mengen der Edukte voneinander. Eine genaue Beschreibung der Synthesevorschriften für die Proben ZnO-DMPDA und ZnO-OAc sowie eine schematische Zeichnung der Prozedur können Referenz [Cho07] entnommen werden.

4.6.2 Nanoteilchen der Größe $46 \text{ \AA} \times 32 \text{ \AA}$ – Probe ZnO-DACH

Für die Probe ZnO-DACH lagen keine verwertbaren Absorptionsspektroskopie-Daten vor. Daher kann hier keine Größenabschätzung anhand dieser Methode vorangestellt werden.

Die XRD-Messung an Probe ZnO-DACH erfolgte mit einer Photonenenergie von 9630 eV. Hier wurden drei Messungen im Bereich $q = 0.2 \dots 6.2 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt und aufsummiert (siehe Abb. 4.15). Da im vorderen Teil der Messkurve die Flanke des Primärstrahls zu sehen ist, wurden die Daten für die Analyse auf $q = 1.6 \dots 6.2 \text{ \AA}^{-1}$ beschränkt. Bei $q \approx 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ und $q \approx 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ sind zwei kleine scharfe Peaks zu sehen, die von Unreinheiten in der Probe herrühren. Sie sind mit einer Breite von nur einigen wenigen Datenpunkten allerdings so schmal, dass sie für die Analyse per Einzellinien-Fit, Rietveld-Verfeinerung oder Ensemble-Modellierung keine Rolle spielen.

Auch für diese Probe wird auf eine ausführliche Behandlung der Ergebnisse aus der Einzellinienanpassung im Text verzichtet. Statt dessen werden hier nur die wichtigsten Werte aufgeführt und für die zugehörige Grafik auf den Anhang (A.3) verwiesen. Für die neun Reflexe und den linearen Untergrund wurden 38 Parameter verfeinert. Die resultierenden Dimensionen für einen imaginären Kristallit liegen bei 49 \AA für die laterale (100- und 110-Reflex) und 35 \AA für die vertikale (002-Reflex) Ausdehnung und propagieren somit wiederum eine anisotrope, abgeplattete Form, siehe Tabelle 4.7. Im Gegensatz zu dem Ergebnis für Probe ZnO-TG-1 ergeben die berechneten Durchmesser für die Ausdehnungen einzelner Kristallrichtungen hier eine konsistentere Form. Allerdings fallen diesmal die Werte für den 102- und den 103-Reflex mit 35 \AA und 42 \AA relativ unterschiedlich aus (siehe Tabelle 4.7). Um diese Werte erklären zu können, ist auch hier eine genauere Auswertung nötig, welche Merkmale wie die Form oder Defekte in den Nanopartikeln berücksichtigen kann.

Im nächsten Schritt und für einen Vergleich mit der Ensemble-Modellierung wurden die Daten mit der Rietveld-Methode angepasst. Mit Wurtzit als Grundstruktur wurden auch hier die Standard-Parameter verfeinert (mit Ausnahme von η_2 – siehe hierzu Tabelle 3.1 in Abschnitt 3.3, welches in diesem Fall zu stark mit dem Untergrund korreliert war,

Tabelle 4.7: Resultierende Werte des Einzellinien-Fits an die experimentellen Daten von Probe ZnO-DACH. Die Durchmesser wurden mit Hilfe der Scherrer-Gleichung aus den Halbwertsbreiten berechnet. Die letzten drei Peaks sind grau dargestellt, weil sie wegen zu großen Überlapps unzuverlässige Werte liefern (Peaks Nr. 7-9).

Reflex Nr.	hkl	q [1/Å]	FWHM 1/Å]	Æ [Å]
1	100	2.225	0.127	48
2	002	2.411	0.175	35
3	101	2.530	0.136	45
4	102	3.269	0.181	35
5	110	3.853	0.131	49
6	103	4.235	0.156	42
7	200	4.475	0.167	40
8	112	4.552	0.149	45
9	201	4.596	0.148	45

insgesamt 11 + 7 Parameter), für Details siehe Tabelle 4.8 (sowie Tabelle A.4 im Anhang für alle Parameterwerte der Rietveld-Verfeinerung).

Die Ensemble-Modellierung basiert auf Polyeder A_{110} und es wurden zunächst nur die Partikel-Dimensionen und -Gitterparameter sowie ein Untergrund-Polynom vierter Ordnung angepasst, was zusammen 5 + 6 Parameter ergibt. Da diese Probe deutlich größere Nanoteilchen mit bis zu 5000 Atomen enthält als die bisher untersuchten (mit ca. 1000 bis 1500 Atomen), wurden hier deutlich weniger Verfeinerungsschritte durchgeführt – ca. 500 im Vergleich zu 1000 bis hin zu mehreren Tausend Generationen für die Proben ZnO-TG-1 und -2 (Abschnitte 4.4 und 4.5).

Abbildung 4.15 zeigt den Vergleich der beiden Ergebnisse. Es fällt v.a. der von der Rietveld-Anpassung zu schwach reproduzierte 110-Reflex ins Auge. Auf Seiten der Ensemble-Modellierung sind es mehrere kleine Abweichungen wie der etwas zu intensiv wiedergegebene Dreifachpeak 200/112/201 oder der zu schwache 002-Reflex. Der erste Reflex 100 kann von beiden Methoden nicht gut dargestellt werden. In der Summe ergeben sich damit etwa gleiche R-Werte für die Rietveld- und Ensemble-Anpassung.

Der Vorteil der Ensemble-Modellierung liegt abermals in der Simulation einer anisotropen Form, worauf die sehr viel bessere Anpassung des 110-Reflexes zurückzuführen ist. Warum die Anpassung des 100-Reflexes nicht in gleicher Weise verbessert wird, konnte hier nicht geklärt werden. Es resultiert ein Modell mit 46 Å Durchmesser und einer Höhe von 32 Å, während die Rietveld-Verfeinerung einen entsprechenden mittleren Durchmesser von 38 Å liefert. Auch bei dieser Probe ergeben sich größere Werte für die Gitterparameter als sie ein ZnO-Volumenkristall aufweist (EM: $\Delta a/a = 0.3\%$ bzw. $\Delta c/c = 0.7\%$, Rietveld: $\Delta a/a = 0.1\%$ bzw. $\Delta c/c = 0.8\%$, siehe auch Tabelle 4.8). Allerdings kann man in Abbildung 4.15 keine eindeutige Verschiebung einzelner Reflexe der gerechneten Kurve gegenüber den experimentellen Daten ausmachen, wie dies bei den ersten beiden untersuchten Proben der Fall war. Es ist somit schwierig, aus dem hier vorgestellten Modell Schlüsse auf die mögliche Effizienz einer Oberflächenverzerrung zu ziehen. Verbesserungen der Fit-Rechnung sind dagegen durch den Einbau von Stapelfehlern zu erwarten. Erste Schritte, die in dieser Richtung unternommen wurden, deuten darauf hin, dass der R-Wert

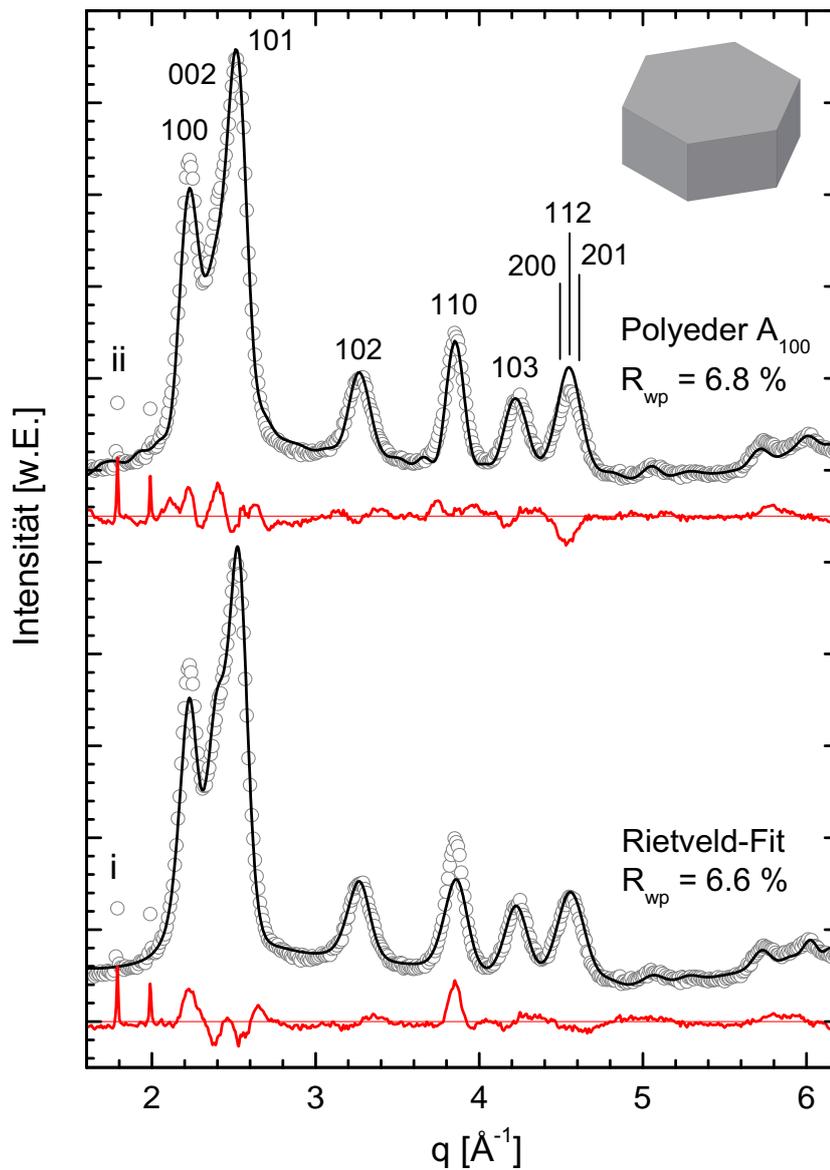


Abbildung 4.15: Vergleich von Ensemble- und Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-DACH.

auf bis zu 6.0% verbessert werden kann, was u.a. durch eine Dämpfung des Dreifachpeaks erreicht wird. Aufgrund des erhöhten Rechenaufwandes und nur begrenzt zur Verfügung stehender Rechenzeit konnten diese letztgenannten Schritte jedoch nicht mehr vollständig zu Ende geführt werden. Ersteres ist v.a. durch die erhöhte Zahl an Atomen in den hier untersuchten Nanoteilchen bedingt sowie die Notwendigkeit, Nanopartikel-Ensemble (typischerweise bestehend aus 50 individuellen Nanopartikeln) für die Berücksichtigung von Stapelfehlern generieren zu müssen, statt nur eines Nanopartikels für ein Modell ohne Defekte.

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Ensemble-Modellierung sowie der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-DACH im Vergleich.

	R_{wp} [%]	# Par.	\varnothing [Å]	Höhe [Å]	a [Å]	c [Å]	z [c]
Polyeder A₁₁₀	6.78	5 + 6	46	32	3.261	5.242	0.406
Rietveld	6.60	11 + 7	38		3.252	5.251	0.404
Volumen-ZnO					3.250	5.207	0.382

Bei der vorliegenden Probe konnten außerdem keine direkten Hinweise auf eine Größenverteilung der enthaltenen Nanoteilchen festgestellt werden. Neben dem gezeigten Polyeder A₁₁₀ wurde auch ein Modell mit der Form des Polyeders D verfeinert, dessen laterale hexagonale Symmetrie gebrochen ist (siehe auch Abbildung 4.14). Lieferte die zugehörige Fit-Rechnung deutliche Verbesserungen im Bereich der lateral-sensitiven Reflexe 100 und 110, so könnte man, wie z.B. bei Probe ZnO-TG-1, eine Größenverteilung vermuten. Da dies jedoch nicht der Fall ist, scheint Probe ZnO-DACH keine oder nur eine kleine Größenverteilung der enthaltenen Nanopartikel aufzuweisen.

Zieht man einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung und der Ensemble-Modellierung, so lässt sich an dieser Stelle kein eindeutiger Vorteil einer der angepassten Kurven gegenüber der anderen ausmachen. Allerdings ist zu beachten, dass die Ensemble-Modellierung für die gezeigte Fit-Rechnung mit 5 verfeinerten Werten weit weniger Parameter benötigt, als die Rietveld-Anpassung mit 11 (jeweils ohne Untergrundparameter). Zudem ist das Potential der Ensemble-Modellierung an dieser Stelle noch nicht ausgeschöpft. Bei der gezeigten Rietveld-Rechnung sind hingegen alle Standard-Parameter bereits enthalten und so bestenfalls noch geringfügige Verbesserungen möglich.

Zusammenfassend lässt sich für die hier untersuchte Probe nur ein vorläufiges Ergebnis präsentieren. Die bisher durchgeführten Rechnungen lassen aber bereits einige konkrete Rückschlüsse, beispielsweise auf die Partikel-Dimensionen zu.

Im Vergleich zu den Nanoteilchen der bisher behandelten Proben fallen die hier untersuchten Partikel mit 46 Å x 32 Å deutlich größer aus. Der Ligand DACH kann das Wachstum offensichtlich nicht so effektiv oder aber nicht so schnell stoppen wie das Stabilisatormolekül Thioglycerol (TG), welches bei der Synthese der ersten beiden Proben verwendet wurde (bei etwa gleicher Konzentration der Liganden). Zudem kann angenommen werden, dass die Synthese der vorliegenden Probe und/oder der Stabilisator DACH den Einbau von Stapelfehlern begünstigt. Im Gegensatz zu den Proben mit TG als Ligand, für die mit der Ensemble-Modellierung keine signifikante Anzahl solcher Defekte nachgewiesen werden konnte, scheinen Stapelfehler bei diesen Teilchen eine Rolle zu spielen. Dies ist insofern bemerkenswert, als üblicherweise besonders kleine Nanopartikel eine erhöhte Defektdichte zeigen. Für die vorliegende Probe würde man demnach ebenfalls eine vernachlässigbar kleine Stapelfehlerwahrscheinlichkeit erwarten wie für die Proben ZnO-TG-1 und -2 beobachtet wurde.

4.6.3 Nanoteilchen der Größe 50 Å x 42 Å – Probe ZnO-DMPDA

Für eine weitere Probe mit deutlich größeren Dimensionen wurde der Ligand DMPDA verwendet, welcher ebenso wie das Stabilisatormolekül DACH über zwei Stickstoffatome an die Nanoteilchen binden kann. Aus optischen Spektroskopie-Untersuchungen ergibt sich ein Absorptionsmaximum von 327 nm und ein Wendepunkt von 341 nm. Zieht man die Tight-Binding-Rechnungen aus Referenz [Vis04] heran, so sollten die gemessenen Nanoteilchen eine ungefähre Größe von 25 Å (Maximum) bzw. 31 Å (Wendepunkt) aufweisen. Die Abschätzung per Effective-Mass-Approximation ergibt in diesem Fall 36 Å bzw. 42 Å. Die Ensemble-Modellierung liefert dagegen eine ungefähre Größe von ca. 50 Å x 42 Å. Für diese Probe fallen die TB-Ergebnisse somit viel zu klein aus, obwohl die theoretisch berechnete Kurve in diesem Größenbereich der Nanopartikel durch einige Referenzen bestätigt wird (siehe Fig. 10 in [Vis04]). Wie später in diesem Kapitel noch ersichtlich wird, sind für diese Probe Stapelfehler nicht vernachlässigbar. Da diese von den theoretischen Modellen nicht berücksichtigt werden können, sind sie ein möglicher Grund für die schlechte Größenabschätzung per TB-Rechnung.

Die XRD-Messungen an der Probe wurden mit einer Energie von 9600 eV durchgeführt. Alle neun resultierenden Beugungsbilder liegen beinahe exakt übereinander, weswegen die Struktur betreffende Strahlenschäden ausgeschlossen werden und alle Kurven aufsummiert werden konnten. Ähnlich wie bei Probe ZnO-TG-2 ist im Bereich $q < 1.75 \text{ \AA}^{-1}$ der etwas breitere Fuß des Primärstrahls zu sehen. Auch hier spielen vermutlich mehrere Gründe eine Rolle, darunter die Streuung an der organischen Hülle der Nanopartikel sowie an Luft. Für eine weitere Analyse der Daten wurde dieser Teil abgeschnitten, zumal er keine Informationen über die Nanoteilchen selbst enthält. Eine zusätzliche Ähnlichkeit zur erwähnten Probe ist der Anstieg der Messdaten ab $q > 5.5 \text{ \AA}^{-1}$. Dieser fällt hier jedoch insgesamt wesentlich schwächer aus und stellt somit für die Untergrundanpassung kein Problem dar.

Um einen besseren Anhaltspunkt für die Dimensionen der untersuchten Nanopartikel zu erhalten, wurde zunächst wieder ein Einzellinien-Fit für die stärksten Reflexe durchgeführt. Dieser ist zusammen mit den einzeln angepassten Peaks sowie dem linearen Untergrund und der Differenzkurve in Abbildung A.4 im Anhang zu sehen. Die Übereinstimmung der Fit-Rechnung mit den experimentellen Daten ist wie schon bei den Proben ZnO-TG-1 und ZnO-DACH nahezu perfekt, was wiederum durch die große Anzahl – hier 42 – voneinander unabhängiger Fit-Parameter ermöglicht wird (siehe hierzu auch Kapitel 4.4.5).

Es fällt auf, dass bei dieser Probe eine bessere Zuordnung von Dimensionen zu bestimmten Kristallrichtungen möglich ist. So fallen die Breiten von Reflexen, welche ähnlichen Kristallrichtungen entsprechen, beinahe gleich aus (z.B. die FWHM der Reflexe 100 und 110 oder 102 und 103, siehe Tabelle 4.9). Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung erhält man eine laterale Teilchenausdehnung von etwa 53 Å sowie eine Teilchenhöhe von ca. 46 Å. Postuliert man für die betrachteten Nanopartikel die bisher mehrheitlich erhaltene Form des Polyeders A_{110} , so lässt sich zusammen mit dem dritten Wert von 42 Å für eine schräge Ausdehnung des Kristallits (gemäß der Breite der Reflexe 102 und 103) jedoch kein konsistentes Bild für die Teilchenform ableiten. Eine mögliche Erklärung wäre die aufgrund des großen Reflex-Überlapps weniger verlässliche Halbwertsbreite des 002-Reflexes. Sehr viel

Tabelle 4.9: Resultierende Werte des Einzellinien-Fits an die experimentellen Daten von Probe ZnO-DMPDA. Die Durchmesser wurden mit Hilfe der Scherrer-Gleichung aus den Halbwertsbreiten berechnet. Die letzten vier Peaks sind grau dargestellt, weil sie wegen zu großen Überlapps unzuverlässige Werte liefern (Peaks Nr. 7-9) oder keinem ZnO-Strukturreflex entsprechen (Peak Nr. 10).

Reflex Nr.	hkl	q [1/Å]	FWHM 1/Å]	∅ [Å]
1	100	2.230	0.115	53
2	002	2.405	0.131	46
3	101	2.531	0.123	50
4	102	3.284	0.154	41
5	110	3.861	0.118	54
6	103	4.242	0.151	43
7	200	4.473	0.122	55
8	112	4.548	0.111	60
9	201	4.612	0.119	56
10	–	4.818	–	–

wahrscheinlicher ist hier jedoch das Vorhandensein von Stapelfehlern in den Nanopartikeln, was auch die breite Form der $h0l$ -Reflexe bereits vermuten lässt.

Die erhaltenen Größen für die laterale und vertikale Ausdehnung aus der hier gezeigten Einzellinien-Anpassung wurden als Ausgangswerte für die Verfeinerungen mit der Rietveld-Methode und der Ensemble-Modellierung verwendet. Auch bei dieser Probe wurden für die Rietveld-Anpassung die Standard-Fit-Größen wie Gitterparameter, Reflexbreiten- und Asymmetrieparamter etc. verwendet. Eine genaue Auflistung inklusive aller resultierenden Werte aus der Fit-Rechnung ist in Tabelle A.5 im Anhang zu finden.

Bei der Ensemble-Modellierung wurden zunächst wieder verschiedene Formen – von einer Kugel über einen Zylinder bis hin zu diversen Polyedern – getestet, um anschließend komplexere Charakteristika in die Modelle einzubauen. Die beiden besten Resultate ergaben sich mit den Modellen eines Zylinders sowie des Polyeders A_{110} , die R-Werte von 10.2 % bzw. 10.3 % erzielen. Wie schon bei Probe ZnO-TG-1 wurde aufgrund der realistischeren Form der Polyeder für weiterführende Simulationen verwendet.

Im nächsten Schritt wurden die Nanoteilchen auf Defekte in Form von Stapelfehlern überprüft. Bei den beiden ersten gezeigten ZnO-Proben, die durch den Liganden Thio-glycerol (TG) stabilisiert wurden (ZnO-TG-1 und -2), resultierte aus dem Einbau von Stapelfehlern keine Verbesserung. Hier hingegen liefert eine Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit von 6.0 % einen klaren Fortschritt. Dies entspricht bei ca. 16 aufeinander gestapelten Schichten in den Nanoteilchen-Modellen im Mittel knapp einen Stapelfehler pro Partikel. Durch eine bessere Übereinstimmung fast aller angepassten Reflexe mit den experimentellen Daten ergibt sich ein deutlich kleinerer R-Wert von 7.9 %, siehe auch Tabelle 4.10. Der Vergleich der beiden zugehörigen Kurven ist in Abbildung 4.16, ii und iii zu sehen. Besonders hervorzuheben ist dabei der 102-Reflex, welcher bei der Anpassung des Modells mit Stapelfehlern deutlich breiter und weniger intensiv ausfällt und die experimentellen Daten so sehr viel besser beschreibt. Aber auch andere Teile des Beugungsbildes wie die

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Ensemble-Modellierung sowie der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-DMPDA im Vergleich.

	R_{wp} [%]	# Par.	\varnothing [Å]	H [Å]	a [Å]	c [Å]	z [c]	SFwahr. [%]
Polyeder A_{110} mit Stapelfehlern (SF)	7.85	7+7	50	42	3.255	5.228	0.397	6.0
Polyeder A_{110}	10.29	6+7	40	44	3.261	5.240	0.372	–
Rietveld	8.43	12+7	46		3.254	5.232	0.394	
Volumen-ZnO					3.250	5.207	0.382	

Reflexe 002/101 und 200/112/201 erfahren klare Verbesserungen und erhöhen somit die Qualität der Anpassung deutlich.

Beim Vergleich der resultierenden Größen beider Nanoteilchen-Modelle fällt auf, dass Polyeder A_{110} ohne Stapelfehler andere Dimensionen liefert ($\varnothing = 40$ Å, $h = 44$ Å) als der gleiche Polyeder mit Stapelfehlern. Letzterer spiegelt mit 50 Å für den Durchmesser und 42 Å für die Höhe des Teilchens das Ergebnis des Einzellinien-Fits wider (siehe Tabelle 4.10) – auch bei mehrfacher Wiederholung der Fit-Rechnung. Das unerwartete Ergebnis des defektfreien Modells wurde bei einer wiederholten Rechnung hingegen nicht bestätigt. Diese lieferte zwar einen ähnlichen R-Wert, jedoch völlig andere Werte für die Größe der Nanopartikel. Das lässt sich damit erklären, dass das Modell ohne Defekte versucht, einen Effekt zu kompensieren, der durch Stapelfehler in der Kristallstruktur bedingt ist. Da aber genau dieser Parameter fehlt, der den tatsächlichen Fortschritt in der Verfeinerung bringt, erhält man für die defektfreien Modelle keine homogenen Ergebnisse. Die genauen Werte der zusätzlichen Rechnungen sind im Anhang in Tabelle A.6 zu finden.

Auch bei dem Ensemble-Modell mit anisotroper Form und Stapelfehlern ist noch klares Verbesserungspotential zu erkennen. Um die Übereinstimmung der nach wie vor zu schwach dargestellten $hk0$ -Reflexe zu korrigieren, wurde eine Größenverteilung in das bisherige Modell implementiert. Während so bei Probe ZnO-TG-1 große Fortschritte erzielt werden konnten, führte die Hinzunahme hier nicht zum Erfolg. Wie schon in Kapitel 4.4.6 erwähnt, wurde bei dieser Probe jedoch eine gaußförmige Größenverteilung in lateraler Richtung getestet anstatt einer Größenverteilung, die durch drei Nanopartikel-Modelle diskreter Größen realisiert wurde. Eine Gauß-Verteilung für die Teilchengrößen einer Probe wurde beispielsweise auch von Viswanatha et al. [Vis06] beobachtet. Um die Verteilung in unserem Modell zu realisieren ist neben dem mittleren Durchmesser, also dem Mittelwert der Gauß-Kurve, ein weiterer Parameter nötig, der die Breite der Verteilung beschreibt. Dieser Breitenparameter lief in der Fit-Rechnung gegen Null. Die Verfeinerung legt somit nahe, dass die Probe keine oder nur eine vernachlässigbare Größenverteilung aufweist. Eine andere Option wäre, dass eine Gauß-Verteilung die potentiell vorhandenen unterschiedlichen Teilchengrößen nicht adäquat beschreiben kann. Dies wäre beispielsweise möglich, folgten die Dimensionen der untersuchten Nanopartikel sogenannten „magic numbers“, wie z.B. in Referenz [She02a] angenommen wird. In diesem Fall würden sich bestimmte Durchmesser häufen, aber die Größen dazwischen nicht oder nur sehr selten vorkommen. Diese Art von bevorzugten Größen wurde auch von Murray et al. [Mur93] bereits vorgeschlagen.

Bei den von ihm untersuchten CdE-Nanoteilchen (E = S, Se, Te) wurden bei bestimmten Durchmesser, die während des Wachstums auftraten, die Merkmale des aufgenommenen Absorptionsspektrums sichtlich schärfer und die Partikelgrößen damit monodisperser. Murray erklärt diese von ihm so genannten „Flaschenhälse“ im Wachstum der Teilchen mit gerade vollständig geschlossenen Schalen der Struktur. Besteht die hier vorliegende Probe ebenfalls aus Nanoteilchen ganz bestimmter Größen, wäre eine Gaußverteilung für die Beschreibung also nicht geeignet. Statt dessen könnte eine Verteilung mit diskreten Teilchengrößen, wie sie in Kapitel 4.4.6 verwendet wurde, eine Verbesserung bringen. Diese könnte im Rahmen weiterer Analysen der vorliegenden Probe noch getestet werden.

Dass die Nanoteilchen außerdem eine leichte Verzerrung an ihrer Oberfläche aufweisen, kann für die untersuchte Probe bisher nur gemutmaßt werden. Der Blick auf die Ergebnisse von Probe ZnO-TG-1 lässt dies vermuten, da auch dort der 103-Reflex klar zu schwach dargestellt wird, solange keine Oberflächenverzerrung verwendet wird. Implementiert man aber dieses zusätzliche Merkmal, kann das Defizit größtenteils behoben werden. Solch ein Modell sollte man daher auch für die vorliegende Probe noch überprüfen. Dies würde im Gegensatz zu dem Ergebnis für die CdSe-Nanopartikel stehen, die von Murray et. al untersucht wurden [Mur93]. Für die dort untersuchten Kristallite konnten ab etwa 50 Å keine Oberflächeneffekte mehr nachgewiesen werden.

Abbildung 4.16 zeigt neben dem Vergleich der Resultate der beiden Ensemble-Modelle (mit und ohne Stapelfehler) auch das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung (Kurve i). Sehr deutlich ist zu erkennen, dass die Rietveld-Methode bei drei der intensivsten Reflexe große Abweichungen aufweist: 100, 102 und 110. Hierbei sind die beiden $hk0$ -Reflexe wieder mit dem Durchmesser der Nanoteilchen korreliert, während der 102-Reflex mit einer „schrägen“ Ausdehnung des Kristallits verknüpft ist. Wie bei allen vorher betrachteten Proben auch schon stellt die anisotrope Form der Nanopartikel eine wesentliche Schwierigkeit für das hier verwendete Rietveld-Programm SIMREF dar, welches eine Durchschnittsgröße von 46 Å liefert. Zugunsten der Gesamtanpassung werden die eigentlich schmalere $hk0$ -Reflexe etwas zu breit und zu schwach dargestellt. Im Gegenzug ist der Reflex 102 zu schmal und zu intensiv. Dies gilt in abgeschwächter Form auch für den ähnlichen 103-Reflex. Dagegen zeigt die Ensemble-Modellierung besonders bei den drei genannten Reflexen ihre Vorzüge: Die Option, Nanoteilchen mit einer realistischen – auch anisotropen – Form zu generieren sowie die Möglichkeit, Defekte einzubauen, welche für diese Probe nicht vernachlässigbar sind.

Die gleiche Probe wurde im Zuge der Charakterisierung einer ZnO-Nanoteilchen-Serie ein weiteres Mal untersucht (siehe [Cho07]). Sie kann in der genannten Referenz unter der Bezeichnung #6 gefunden werden. Auch dort kam für die Analyse der Nanopartikel die Röntgenpulverbeugung zum Einsatz. Für die Rietveld-Analyse wurde das Programm FULLPROF [RC93] verwendet, welches hkl -abhängige Reflexbreiten berücksichtigen kann. Die mit der Scherrer-Gleichung berechneten Teilchendimensionen sind für die laterale Ausdehnung ($hk0$ -Reflexe) mit 43 Å angegeben und für die Partikelhöhe ($00l$ -Reflexe) mit 34 Å. Beide Größen fallen in dem Artikel somit um bis zu 10 Å kleiner aus, als sie in dieser Arbeit ermittelt wurden. Diese Diskrepanz lässt sich auf Unterschiede in den Proben selbst zurückführen: Um zunächst mögliche Fehler in der Analyse der Daten festzustellen,

wurden beide gemessenen Kurven mit dem jeweils anderen Rietveld- und Einzellinien-Fit-Programm angepasst. Diese Überprüfung lieferte keine signifikant anderen Werte für die jeweiligen experimentellen Daten, weshalb ein Einfluss der jeweiligen Analyse-Methoden ausgeschlossen werden konnte. Da auch der Effekt der etwas unterschiedlichen Auflösungs-funktionen der beiden verwendeten Diffraktometer vernachlässigbar klein ist, müssen die enormen Dimensions-Unterschiede damit in den Proben selbst zu finden sein.

Vergleicht man diese Probe nun mit den bisher vorgestellten, so fällt zunächst die weitere Steigerung der Partikelgröße auf. Der Grund hierfür findet sich abermals in der Wahl des anderen Stabilisators DMPDA. Ebenso scheint die erhöhte Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit auf den verwendeten Liganden zurückzuführen zu sein, wie es auch für Probe ZnO-DACH vermutet wird. Bereits ein statistisch vorkommender Stapelfehler pro Teilchen spielt hier eine entscheidende Rolle.

Durch die stark gewachsenen Dimensionen der Nanopartikel erhöht sich deren Atomanzahl je nach Form und zusätzlichen Charakteristika auf 5000 bis 10000 – im Vergleich zu maximal 5000 Atomen pro Teilchen bei den vorher betrachteten Proben. Dabei weisen Kristallite mit Stapelfehlern in der Regel deutlich mehr Atome auf als defektfreie Modelle, da erstere die verminderte Periodizität durch größere Dimensionen kompensieren. Wie schon bei der vorhergehenden Probe konnten die Anpassungen mit der Ensemble-Modellierung aufgrund dieser großen Atomanzahlen nur mit vergleichsweise wenigen Generationen durchgeführt werden – im Schnitt etwa 600. Auch hier gäbe es somit noch geringfügiges Potential, die Rechnungen durch größere Generationenzahlen weiter zu verbessern. Allerdings ergibt sich in diesem Fall ein relativ hohes „Kosten-Nutzen-Verhältnis“. Das heißt, weitere, vermutlich nur kleine Verbesserungen durch eine Erhöhung der Generationenanzahl würden durch einen unverhältnismäßigen Rechenaufwand erkaufte.

Dennoch ist auch hier die Analyse per Ensemble-Modellierung zu favorisieren – trotz des deutlich gestiegenen Rechenaufwandes für Nanopartikel dieser Größe. Allein Defekte in Form von Stapelfehlern stellen einen entscheidenden Fortschritt zu herkömmlichen Methoden dar und können bei Teilchen von etwa 5 nm wie gezeigt nicht vernachlässigt werden.

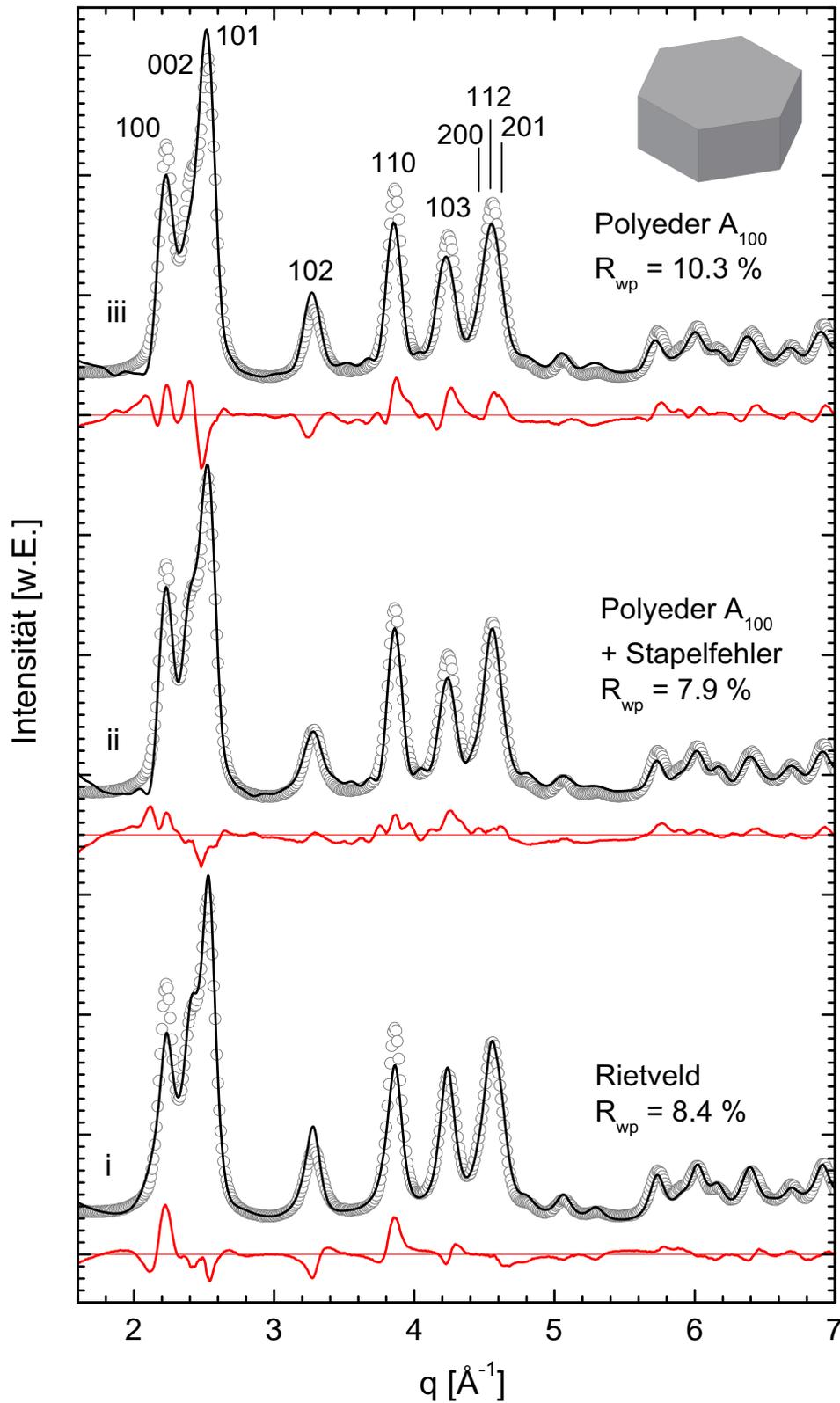


Abbildung 4.16: Vergleich der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-DMPDA mit den entsprechenden Ergebnissen der Ensemble-Modellierung für je ein Modell des Polyeders A₁₁₀ mit und ohne Stapelfehlern.

4.6.4 Nanoteilchen der Größe 112 Å x 63 Å – Probe ZnO-OAc

Geht man zu noch deutlich größeren Systemen über, so werden die Eigenschaften der Nanopartikel denen eines Volumen-Kristalls immer ähnlicher, und die Oberfläche der Teilchen bekommt eine geringere Bedeutung. Dies ist bei der letzten der hier betrachteten ZnO-Proben der Fall, deren Nanoteilchen eine teilweise doppelt so große Ausdehnung im Vergleich zu den zuvor betrachteten Partikeln haben. Die stark gewachsenen Dimensionen wurden durch eine Synthesevorschrift erreicht, bei der als Stabilisator das Acetat (OAc) des Ausgangsmaterials, Zinkacetat, fungiert.

Neben der Untersuchung der Nanopartikel sollten auch zwei wesentliche Punkte bezüglich der Ensemble-Modellierung geklärt werden. Zum einen ging es darum, die Fitmethode auf größere Teilchen auszuweiten, um zu testen, ob sie in Bereichen, in denen Standardmethoden noch gute Ergebnisse liefern, ebenfalls überlegen ist. Zum anderen galt es auch, etwaige Grenzen der Methode – vor allem in Hinsicht auf Rentabilität bzw. den Kosten-Nutzen-Faktor – zu ermitteln.

Die XRD-Messung an dieser Probe wurde mit einer Photonenenergie von 9645 eV durchgeführt und es wurden vier Beugungsbilder auf dem gleichen Probenfleck aufgenommen, die mit fortschreitender Zeit ganz leicht an Intensität gewinnen. Dies rührt daher, dass der Röntgenstrahl nach und nach Teile der organischen Schicht um die Nanopartikel zerstört und so letztlich weniger Strahlung durch diese Hülle absorbiert wird. Die charakteristischen Eigenschaften der Beugungsreflexe ändern sich dabei nicht, weshalb Strahlenschäden auch bei dieser Messung ausgeschlossen werden können. Das Beugungsbild zeigt zudem wesentlich schärfere und damit besser voneinander getrennte Reflexe als die Daten der bisherigen Proben, was durch die stark gewachsene Größe der enthaltenen Nanopartikel bedingt ist.

Eine erste schnelle Analyse der XRD-Daten wurde abermals anhand eines Einzellinien-Fits durchgeführt. Die zugehörige Abbildung A.5 ist wie die Anpassungen für die anderen Proben im Anhang A.5 zu finden. Auch hier wurden 42 Parameter für 10 Peaks und den linearen Untergrund verfeinert. Da die Reflexe (mit Ausnahme von 200/112/201) im Gegensatz zu den bisher betrachteten Proben deutlich weniger überlappen, sind auch deren Breiten und die daraus ermittelten Teilchenausdehnungen in den jeweiligen Kristallrichtungen hier verlässlicher. Dies gilt insbesondere für den Reflex 002, der als einziger im Beugungsbild einen direkten Rückschluss auf die Höhe zulässt. Bei allen Messungen an den kleineren Partikeln war er nur als Schulter des 101-Reflexes zu erkennen. Die jeweiligen Halbwertsbreiten und Durchmesser sind für alle Reflexe in Tabelle 4.11 aufgeführt. Ähnlich wie bei Probe ZnO-DMPDA sind auch hier die Durchmesser für gleichartige Reflexe wie den 100- und den 110-Reflex konsistent. Allerdings ergibt sich hier - und damit anders als bei besagter Probe - aus den Größen auch ein stimmiges Gesamtbild für das Teilchen. Die Höhe stellt mit 90 Å die kleinste Ausdehnung dar, der Durchmesser ist deutlich größer und beträgt ca. 145 Å, was insgesamt also auf abgeplattete Nanopartikel schließen lässt.

Für die genauere Auswertung der XRD-Messung wurden die Rietveld-Verfeinerung sowie die Ensemble-Modellierung angewandt. Im Rahmen der Rietveld-Methode wurden alle Standardparameter bis auf den Debye-Waller-Faktor (DW-Faktor) verfeinert, der

Tabelle 4.11: Resultierende Werte des Einzellinien-Fits an die experimentellen Daten von Probe ZnO-DMPDA. Die Durchmesser wurden mit Hilfe der Scherrer-Gleichung aus den Halbwertsbreiten berechnet. Peaks Nr. 6, 8, 9 und 10 sind grau dargestellt, weil sie aufgrund des Überlapps nicht verlässlich sind bzw. von Verunreinigungen stammen (Peak Nr. 6).

Reflex Nr.	hkl	q [1/Å]	FWHM 1/Å]	Æ [Å]
1	100	2.232	0.043	141
2	002	2.411	0.067	90
3	101	2.536	0.050	124
4	102	3.283	0.057	111
5	110	3.862	0.044	148
6	–	4.051	–	–
7	103	4.246	0.062	107
8	200	4.458	0.044	108
9	112	4.552	0.052	151
10	201	4.619	0.044	129

auf einen festen Wert von 1.0 \AA^2 gesetzt wurde. Ließ man letzteren mit verfeinern, ergab sich durch eine gewisse Korrelation zwischen dem DW-Faktor und den Untergrund-Parametern ein unrealistischer Untergrund. Da der DW-Faktor im Falle der betrachteten Nanopartikel keine echte Aussage über thermische Effekte zulässt (siehe hierzu auch die Abschnitte 3.3 und 3.4), ist das Festlegen auf einen bestimmten realistischen Wert hier unproblematisch. Insgesamt wurden für die Rietveld-Anpassung $11 + 7$ Parameter für Struktur und Untergrund verfeinert. Details können Tabelle A.7 im Anhang entnommen werden. Die Ensemble-Modellierung begnügt sich mit $9 + 7$ Parametern, wobei für die Analyse dieser Daten zwei zusätzliche Parameter eingeführt wurden: Da die XRD-Messung mit einer Photonenenergie von 9645 eV nahe der Zink-K-Absorptionskante (Literaturwert: 9654 eV, [Hen93]) erfolgte, wurden neben den Gitterparametern, den Dimensionen, dem DW-Faktor und der Defektwahrscheinlichkeit auch die Korrekturfaktoren für resonante Streuung, f' und f'' , mit angepasst (siehe z.B. [AN01]). Bei dieser Probe konnte auch die übliche Anzahl an Verfeinerungsschritten von knapp 1000 bis mehreren Tausend nicht erreicht werden. Durch die mit der Größe enorm gewachsene Atomanzahl von bis zu 80 000 pro Partikel erhöht sich der Rechenaufwand so stark, dass im Rahmen dieser Arbeit für die Anpassungen mit der Ensemble-Modellierung nur jeweils ca. 100 Generationen verfeinert wurden.

In Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse beider Methoden im Vergleich zu sehen. Auch bei den größeren Nanoteilchen zeigt die Rietveld-Anpassung die bereits bekannten Probleme: Die Reflexe 100 und 110 werden aufgrund der eigentlich anisotropen Partikelform nicht intensiv genug wiedergegeben. Im Gegenzug erscheinen die Reflexe 002, 101 und 102 zu schmal und zu hoch verglichen mit den Messdaten. In diesem Zusammenhang hätte man das gleiche Verhalten auch für den 103-Reflex erwartet, dieser wird jedoch statt dessen zu schwach berechnet. Insgesamt kann der Rietveld-Fit die unterschiedlichen Reflexbreiten in der Kurve mit dem resultierenden mittleren Durchmesser von 104 \AA nicht optimal anpassen. Allerdings trifft die Verfeinerung per Rietveld sehr exakt die Positionen der einzelnen Reflexe. Dies ist gut durch die zugehörige Differenzkurve erkennbar, bei der die

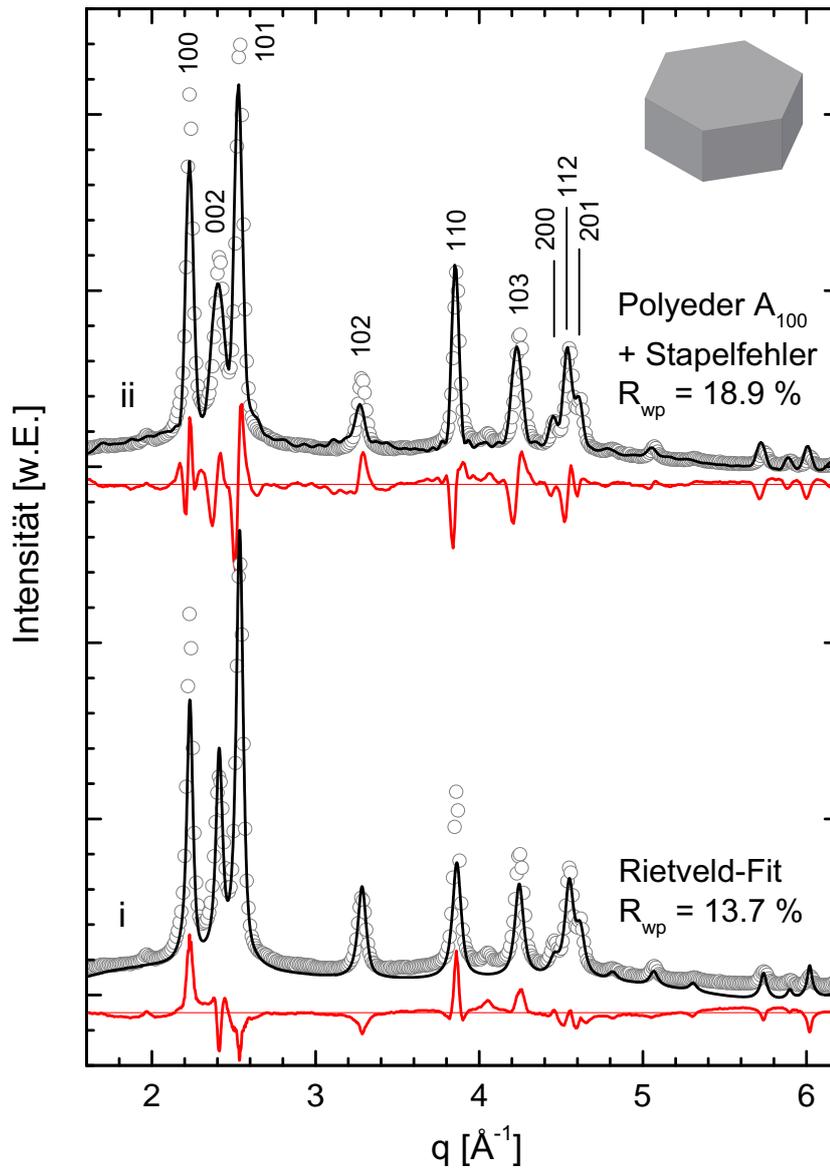


Abbildung 4.17: Vergleich der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-OAc mit dem Ergebnis der Ensemble-Modellierung für ein Modell des Polyeders A_{100} mit Stapelfehlern.

Abweichungen von der Null-Linie nur einen Ausschlag in eine Richtung zeigen. Wären die angepassten Peaks verschoben, so sähe man einen positiven Ausschlag, unmittelbar gefolgt von einem negativen oder umgekehrt (siehe z.B. Reflex 103 bei Kurve ii in der gleichen Abbildung). Die gute Übereinstimmung bezüglich der Position liefert damit trotz Abstrichen an anderen Stellen einen R-Wert von 13.7% (siehe Tabelle 4.12).

Die entsprechende Verfeinerung, die mit der Ensemble-Modellierung durchgeführt wurde, ergibt mit 18.9% einen deutlich schlechteren R-Wert. Zwar fallen die Abweichungen bezüglich Intensität und Reflexbreite insgesamt nicht größer aus als die der Rietveld-

Anpassung. Jedoch sind einige Reflexe des berechneten Beugungsbildes gegenüber den experimentellen Daten merklich verschoben. Wie im Absatz vorher erwähnt, ist dies unmittelbar an den „resonanz-artigen“ Ausschlägen in der Differenzkurve unterhalb der verschobenen Reflexe ersichtlich. Die Parameter, die üblicherweise solch eine Verschiebung von Reflexen hervorrufen, sind die Gitterkonstanten a und c (für eine Wurtzit-Struktur). Da die resultierenden Werte aus der Ensemble-Modellierung aber kleiner sind als die der Rietveld-Verfeinerung (bei der die Peak-Positionen gut passen, siehe Tabelle 4.12), würde man aufgrund der umgekehrt proportionalen Abhängigkeit von Gitterkonstanten und Position der zugehörigen Reflexe in q (siehe auch Gleichung 2.8) hier zunächst eine Verschiebung der EM-Reflexe zu größeren q -Werten erwarten. Da aber genau das Gegenteil der Fall ist, also die aus der Ensemble-Modellierung berechneten Reflexe zu kleineren q -Werten verschoben sind, muss hier noch ein anderer Effekt zum Tragen kommen. Eine mögliche Erklärung wäre die in Abschnitt 2.3.2 erläuterte Verschiebung aufgrund von Stapelfehlern, zumal von der unerwarteten Verschiebung besonders die $h0l$ -Reflexe betroffen sind. Die dort gezeigte Abbildung 2.10 wurde mit einer Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit von 15 % berechnet, was zumindest in der gleichen Größenordnung der 7 % für die hier durchgeführte Ensemble-Verfeinerung liegt.

Tabelle 4.12: Ergebnisse des bisher besten *Members* der Ensemble-Modellierung sowie die Resultate der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-OAc im Vergleich.

	R_{wp} [%]	# Par.	\varnothing [Å]	H [Å]	a [Å]	c [Å]	z [c]	SF [%]	f' (Zn)	f'' (Zn)
Polyeder A₁₁₀ mit Stapelf.	18.9	9+7	112	63	3.261	5.238	0.368	7.1	-5.699	0.488
Rietveld	13.7	11+7	104		3.273	5.247	0.405			
Volumen-ZnO					3.250	5.207	0.382		20.030	0.502

Auch in anderen Belangen zeigt die Kurve der Ensemble-Modellierung große Abweichungen von den experimentellen Daten. Inwieweit diese Differenzen durch die leicht falschen Positionen der Reflexe mit bedingt werden, ist an dieser Stelle nicht festzustellen. Insbesondere der Vergleich verschiedener *Member* einer Generation dieser Fit-Rechnung zeigt, dass die Anzahl der verfeinerten Generationen schlicht nicht ausreicht, um eine Konvergenz der Parameter zu erreichen. So unterscheiden sich beispielsweise die Gitterkonstanten verschiedener *Member* in der letzten hier gerechneten Generation 99 um bis zu 0.40 Å. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die entsprechenden Dimensionen und die Stapelfehler-Wahrscheinlichkeiten der generierten Partikel oder umgekehrt. Das bisher beste *Member*, welches auch in Abbildung 4.17 gezeigt ist, liefert einen Durchmesser von 112 Å und eine Höhe von 63 Å. Damit liegt die laterale Ausdehnung in einem ähnlichen Bereich des Ergebnisses der Rietveld-Anpassung (104 Å), nicht aber die Höhe. Verglichen mit dem Einzellenienfit haben beide Dimensionen deutlich kleinere Werte. Wie schon erwähnt, unterscheiden sich auch die resultierenden Ausdehnungen der einzelnen Teilchen einer Generation noch erheblich. Die unterschiedlichen Ergebnisse von Rietveld- und Ensemble-Verfeinerung werden daher wohl vor allem von unzureichender Konvergenz der Parameter in der Ensemble-Anpassung verursacht.

Genauso wie die vorherige Probe wurde auch diese bereits von Chory et al. [Cho07] charakterisiert. Dafür wurden ebenfalls eine eigene XRD-Messung sowie die entsprechende Analyse per Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Das Rietveld-Programm FULLPROF [RC93] liefert zusammen mit der Scherrer-Gleichung eine anisotrope Partikelgröße von $130 \text{ \AA} \times 90 \text{ \AA}$, was in etwa den Werten des Einzellenfits an die vorliegenden Daten entspricht ($145 \text{ \AA} \times 90 \text{ \AA}$). Die Gitterkonstanten wurden hierbei zu Werten verfeinert, die um etwa 0.6% kleiner ausfallen, als sie die oben vorgestellte Rietveld-Anpassung liefert. Sie liegen damit – anders als die mit der Ensemble-Modellierung oder die mit SIMREF ermittelten Werte für die in dieser Arbeit gemessenen Probe – im Bereich der Gitterkonstanten eines ZnO-Volumenkristalls. Wie schon bei Probe ZnO-DMPDA ist aber auch hier fraglich, ob die beiden gemessenen Proben selbst (mit Partikeln derselben Synthese) nicht gewisse Unterschiede aufwiesen und die unterschiedlichen Ergebnisse daher rühren.

Letztlich lässt sich schwer feststellen, welche der verschiedenen Analysetechniken hier das verlässlichste Ergebnis liefert. Fest steht, dass aufgrund des großen Durchmesser-zu-Höhe-Verhältnisses der Nanoteilchen eine Methode erforderlich ist, die anisotrope Partikelformen bzw. *hkl*-abhängige Reflexbreiten berücksichtigen kann. Im Falle einer sehr geringen Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit sowie einer vernachlässigbaren Größenverteilung etc. könnte dies somit ein Rietveld-Programm wie FULLPROF leisten. Allerdings geben erste Rechnungen mit der Ensemble-Modellierung Hinweise darauf, dass diese Probe keine defektfreien Kristallite enthält, sondern auch hier Stapelfehler eine Rolle spielen (auch wenn die Ergebnisse zu diesem Zeitpunkt noch sehr weit streuen). Die Annahme, dass auch sehr große Nanoteilchen noch vielfach Defekte aufweisen, wird von Murray et al. unterstützt. Bei den dort untersuchten CdSe-Nanopartikeln nimmt die Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit über einen weiten Größenbereich (bis zu Durchmessern von 115 \AA) sehr ähnliche Werte an. Da für eine annähernd gute Repräsentation einer Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit aber eine gewisse Menge an Kristalliten generiert werden muss, deren Beugungsbilder anschließend berechnet und gemittelt werden, vervielfacht dies den ohnehin schon beträchtlichen Rechenaufwand nochmals.

Insgesamt lässt sich somit sagen, dass man mit Partikeldimensionen von über 100 \AA an die Grenzen der Ensemble-Modellierung stößt. Die Methode kann zwar prinzipiell auf Teilchen dieser Größe ausgeweitet werden, der Aufwand steht jedoch in vielen Fällen in keinem guten Verhältnis mehr zu dem Mehrwert an Erkenntnis. Leider verliert man damit die Möglichkeit, Ensemble-Parameter wie Stapelfehler oder Größenverteilungen zu simulieren.

4.7 Resümee ...

In diesem ersten Ergebnis-Kapitel wurden fünf ZnO-Systeme mit unterschiedlichen Liganden vorgestellt und auf ihre geometrische Struktur untersucht. Anhand der ersten gezeigten Probe wurde die Methode der Ensemble-Modellierung beispielhaft eingeführt

und deren Potential demonstriert. Darüber hinaus konnten die Grenzen der Methode, z.B. bzgl. der noch handhabbaren Nanoteilchengröße ermittelt werden.

... über die verschiedenen ZnO-Systeme

Alle behandelten Proben wurden mittels Pulver-Röntgenbeugung untersucht und die Beugungsbilder mit verschiedenen Analyse-Methoden ausgewertet. Zum Vergleich gingen – soweit verfügbar – auch Größeninformationen aus absorptionspektroskopischen Messungen zusammen mit theoretischen Modellen ein. Die Gegenüberstellung aller Nanopartikel-Größen ist in Tabelle 4.13 gezeigt. Abgesehen von der letzten Probe, ZnO-OAc, werden die Werte der Ensemble-Modellierung als am verlässlichsten angesehen und dienen daher als Anhaltspunkt im Vergleich zu den Werten der anderen Methoden.

Insgesamt decken die untersuchten ZnO-Nanopartikel ein Größen-Spektrum von gut 2 nm bis fast 15 nm ab. Im Hinblick auf die verschiedenen verwendeten Stabilisatoren bestätigt sich die eingangs des Kapitels geäußerte Annahme, dass Liganden, welche einen sehr stabilen 5- oder 6-gliedrigen Chelatkomplex mit dem Zn-Atom ausbilden, kleinere Teilchen liefern (alle Stabilisatoren außer OAc). Hinzufügen lässt sich nun, dass die Abstufung innerhalb der Liganden TG (5-gliedrig), DACH (5-gliedrig) und DMPDA (6-gliedrig) einerseits energetische Gründe hat, und andererseits die sterische Hinderung eine Rolle spielt. So verursacht der zusätzliche Cyclohexanring des Liganden DACH eine große sterische Hinderung, was zu kleineren Teilchen führt als mit dem Stabilisatormolekül DMPDA. Die kleinsten Teilchen der fünf betrachteten ZnO-Proben werden allerdings mit dem Stabilisator TG erhalten. Dieser weist zwar keine so große sterische Hinderung auf, aber die Bildung des 5-gliedrigen Chelatkomplexes erfolgt, im Gegensatz zu zwei Stickstoffatomen bei DACH und DMPDA, über die sehr Zink-affinen Atome Sauerstoff und Schwefel und ist somit die energetisch günstigste Variante.

Zusätzlich zu den verschiedenen Größen zeigte sich, dass sich die unterschiedlichen Liganden auch auf die strukturellen Eigenschaften der Nanopartikel auswirken. So wurde in den Kapiteln 4.6.2 und 4.6.3 gezeigt, dass die Stabilisatoren DACH und DMPDA den Einbau von Stapelfehlern begünstigen. Der Ligand TG liefert hingegen beinahe Defektfreie ZnO-Partikel – trotz deren kleiner Größe, was üblicherweise zu mehr Stapelfehlern führt.

Weitere Probeneigenschaften, die von den Liganden beeinflusst werden, betreffen u.a. die Homogenität der Probe und die Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen. Während ersteres von vielen weiteren Faktoren wie der Synthese oder „Alterungsprozessen“ der Nanopartikel abhängt, ist die Teilchen-Oberfläche insbesondere von den Stabilisatoren geprägt. So konnte für Probe ZnO-TG-1 gezeigt werden, dass die äußerste Lage an Zn-Atomen deutlich nach außen relaxiert. Auch für zwei weitere Proben (ZnO-TG-2 und ZnO-DMPDA) wurde dies aufgrund ähnlicher Merkmale im Beugungsbild wie bei dem System ZnO-TG-1 vermutet, jedoch noch nicht explizit getestet. Um hier noch genauere Aussagen machen zu können, wären weiterführende Experimente hilfreich. Beispielsweise könnten EXAFS-Messungen zusätzliche wichtige Informationen über die in den Nanoteilchen enthaltenen Atomabstände liefern.

Summa summarum lässt sich sagen, dass den Stabilisatormolekülen eine enorm wichtige Rolle bei der Herstellung von Nanopartikeln zukommt, da sie eine Vielfalt an kristallinen und damit auch anderen Eigenschaften beeinflussen. Der Ligand macht den Unterschied!

Zur besseren Übersicht wird für die fünf hier untersuchten ZnO-Systeme im Folgenden noch eine kurze Auflistung angeschlossen (geordnet nach der Partikelgröße). Zusätzlich sind für alle Proben die genauen Werte aus der Ensemble-Modellierung zum direkten Vergleich in Tabelle A.8 im Anhang zusammengefasst.

- ZnO-TG-2
 - leicht abgeplattete Teilchen ($23 \times 20 \text{ \AA}$)
 - knapp 1000 Atome pro Teilchen
 - Größenverteilung vermutet
 - Anpassungsschwierigkeiten wegen des komplexen Untergrunds
 - trotz gleicher Synthese wie für ZnO-TG-1 kleinere Teilchen
- ZnO-TG-1 (verlässlichstes Verfeinerungsergebnis)
 - abgeplattete Teilchen
 - Größenverteilung
 - 67 Volumenprozent kleine Partikel ($30 \times 24 \text{ \AA}$, ca. 1500 Atome)
 - 33 Volumenprozent mittelgroße und große Partikel (43 bzw. $55 \times 24 \text{ \AA}$, ca. 3000 bzw. 5000 Atome)
 - keine Stapelfehler
 - Oberflächenverzerrung – äußerste Zn-Atome nach außen verschoben
- ZnO-DACH
 - abgeplattete Teilchen ($46 \times 32 \text{ \AA}$)
 - bis zu 5000 Atomen pro Teilchen
 - Stapelfehler vermutet
 - vermutlich keine signifikante Größenverteilung
 - Mangan-Dotierung hat keinen erkennbaren Einfluss
 - noch kein endgültiges Bild der Probe
- ZnO-DMPDA
 - abgeplattete Teilchen ($50 \times 42 \text{ \AA}$)
 - bis zu 10 000 Atome pro Teilchen
 - Stapelfehler nicht vernachlässigbar
 - keine Gauß'sche Größenverteilung (evtl. diskrete Größenverteilung)
 - Unterschiede zwischen der hier untersuchten und einer weiteren Probe derselben Synthese auf Proben zurückzuführen
- ZnO-OAc
 - abgeplattete Teilchen
 - ca. $145 \times 90 \text{ \AA}$ (aus Einzellinien-Fit, 136 000 Atomen pro Teilchen) – vermutlich etwas kleiner
 - EM-Ergebnisse mit 100 Verfeinerungsschritten noch nicht verlässlich
 - Grenzen der Ensemble-Modellierung erreicht, sehr großer Rechenaufwand für ausreichend Verfeinerungsschritte

Tabelle 4.13: Vergleich aller hier betrachteten ZnO-Proben: Resultierende Größen der verschiedenen Analyse-Methoden für die XRD-Daten. Für die Größen in der Spalte „UV/Vis + TB“ wurden die Werte herangezogen, die sich aus dem Absorptionsmaximum und der TB-Rechnung ergeben (vgl. hierzu auch Abschnitte zur Absorptionsspektroskopie in den einzelnen Unterkapiteln). Die Proben sind aufsteigend nach den Dimensionen ihrer enthaltenen Nanopartikel geordnet.

	Einzellinien-Fit $\text{\AA} \times \text{\AA}$	Rietveld \AA	Ensemble-Modellierung $\text{\AA} \times \text{\AA}$	UV/Vis + TB \AA
ZnO-TG-2	27 x 30	30	23 x 20	16
ZnO-TG-1 (1)	33 x 36	30	30 x 24 (84%) 43 x 24 (4%) 55 x 24 (12%)	17
ZnO-DACH	49 x 35	38	46 x 32	–
ZnO-DMPDA	54 x 46	46	50 x 42	25
ZnO-OAc	145 x 90	104	112 x 63	–

Vergleicht man die unterschiedlichen Methoden, so liefert die Absorptionsspektroskopie zusammen mit TB-Rechnungen durchweg Werte, welche deutlich kleiner ausfallen als die der Ensemble-Modellierung. Allerdings werfen sowohl die Absorptionsmessung selbst als auch die verwendeten theoretischen Modelle Fragen bezüglich ihrer Genauigkeit auf. So hat z.B. die Art des Stabilisators einen wesentlichen Einfluss auf die Absorptionsspektren [Cho07] und die TB-Rechnungen hängen stark von den verwendeten Parametern wie dielektrischer Konstante oder effektiver Masse der Ladungsträger ab [Woo03]. Des Weiteren kommt es darauf an, welcher Punkt in der Absorptionskurve und damit als Exziton-Wellenlänge gewählt wird (Maximum oder Wendepunkt), und schließlich werden von den theoretischen Rechnungen weder eine Anisotropie der Partikel noch mögliche enthaltene Defekte wie Stapelfehler einbezogen. Gerade Stapelfehler haben aber streckenweise großen Einfluss auf die Größe solch kleiner Kristallite.

Im Gegensatz zu den UV/Vis-Daten liefert der Einzellinien-Fit jeweils größere Werte für die Durchmesser der Teilchen als die Ensemble-Modellierung. Dies gilt bei den beiden Proben mit den kleinsten Partikeln v.a. für deren Höhe. Allerdings ist hier fraglich, wie genau die Breite des 002-Reflexes bestimmt werden kann, der in den zugehörigen Beugungsbildern meist nur als Schulter sichtbar ist. Die Größen der letzten Probe differieren dagegen noch extrem stark, wobei hier auch die Größe aus der Ensemble-Verfeinerung als noch potentiell falsch angesehen werden muss. Daher erscheinen die Werte des Einzellinien-Fits verlässlicher, die in etwa mit den Werten der Rietveld-Anpassung mittels FULLPROF an die Daten (Messung aus [Cho07]) übereinstimmen.

Abgesehen von der Ensemble-Modellierung stellt sich die Rietveld-Verfeinerung somit als verlässlichste Methode heraus. Sie bestätigt insofern die Werte der Ensemble-Modellierung, als sie jeweils eine Art Mittelwert der lateralen und vertikalen Partikel-Durchmesser bildet (abgesehen von dem Wert bei Probe ZnO-TG-2, der aber nur für die Rietveld-Anpassung des kleinsten q -Bereichs erhalten wurde, andere Werte lagen zwischen 23 und 25 \AA und damit näher an den EM-Werten).

... über das Potential der Ensemble-Modellierung

Neben der Untersuchung und dem Vergleich der geometrischen Strukturen von fünf ZnO-Systemen wurde in diesem Kapitel anhand der ersten vorgestellten Probe die Methode der Ensemble-Modellierung eingeführt und demonstriert, wie variabel sie ist. So wurden diverse (anisotrope) Partikelformen sowie Größenverteilungen, Defekte und veränderte Oberflächenstrukturen implementiert und getestet. Ebenso ist im Prinzip jedes weitere denkbare Strukturmerkmal einbaubar. Ein wichtiges Attribut der Ensemble-Modellierung ist die Möglichkeit, Parameter-Verteilungen und -Statistiken behandeln zu können. Von den gezeigten Nanopartikel-Eigenschaften zählen hierzu die Größenverteilung sowie die Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit. Auch weitere Verteilungen, z.B. verschiedene Teilchenformen in einer Probe wären denkbar. All diese Parameter sind zudem intrinsisch in dem simulierten Modell enthalten, d.h., es müssen nicht erst künstliche Parameter eingeführt und interpretiert werden. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber Methoden wie der Rietveld-Verfeinerung.

Die Auswertung der ZnO-Systeme in diesem Kapitel hat ebenso gezeigt, dass der Methode Grenzen gesetzt sind. Zum einen erhöht sich der Rechenaufwand enorm mit der Größe und damit der Atomanzahl der Teilchen, so dass sich für Dimensionen, die deutlich über ca. 6 nm liegen, die Frage nach dem Kosten-Nutzen-Verhältnis stellt. Hier muss dann individuell entschieden werden, ob beispielsweise Stapelfehler in den Nanopartikeln einer Probe einen so großen Einfluss haben, dass sie berücksichtigt werden müssen oder ob auch ein Rietveld-Fit in der Lage ist, die wesentlichen Informationen zu liefern.

Besteht die wesentliche Limitierung in der fehlenden Sensitivität der Röntgenbeugung selbst, helfen weder die Ensemble-Modellierung noch eine der anderen Analyse-Techniken weiter. Dies konnte z.B. für die Probe ZnO-DACH beobachtet werden, deren geringe Konzentration an Mangan-Ionen mit der Röntgenbeugung schlicht nicht sichtbar ist. Bestenfalls könnten indirekt – über eine durch das Mangan hervorgerufene Veränderung der Struktur – Rückschlüsse auf dessen Vorhandensein gezogen werden.

Insgesamt demonstriert das Kapitel, dass eine auf einem atomaren Modell basierende Methode der herkömmlichen XRD-Analyse weit überlegen ist, solange man sich im Bereich sehr kleiner Nanopartikel bewegt (für ZnO ca. 2 nm bis 6 nm). Genau dort erwartet man Effekte wie eine vermehrte Defektdichte oder Einflüsse der Oberfläche, die aufgrund der großen Anzahl an Oberflächenatomen nicht vernachlässigt werden können.

CdS-Nanoteilchen – Grenze zur Clusterphysik

5

Dieses Kapitel stellt ein zweites Nanopartikel-System vor, welches aus dem Halbleitermaterial Cadmiumsulfid (CdS) besteht. CdS lässt die Herstellung noch deutlich kleinerer Nanoteilchen zu, als es für das System ZnO mit den oben beschriebenen Synthesen möglich ist. Daher soll die im Folgenden gezeigte CdS-Probe den Bogen zu den kleinsten ZnO-Partikeln spannen und – wie sich zeigen wird – die untere Grenze für den Einsatz der Röntgenbeugung bzw. der Ensemble-Modellierung für die Untersuchung von Nanoteilchen abstecken.

Auch hier wird zunächst eine kurze Übersicht über das Material CdS und dessen Anwendungen gegeben, ehe auf die zugehörigen Nanopartikel eingegangen wird. Schließlich wird eine Probe mit CdS-Teilchen präsentiert, die mit 60 – 100 Atomen pro Partikel bereits den Übergang zur Clusterphysik darstellen.

5.1 CdS – Anwendungen und Eigenschaften

CdS ist ein in der Forschung und der Industrie sehr verbreiteter II-VI-Halbleiter. Bereits 1925 wurden an dem Material erste Untersuchungen zur Valenzelektronen-Verteilung vorgenommen. In den späten 40er Jahren wurden erste Einkristalle und später Photozellen hergestellt. Letztere erwiesen sich als äußerst empfindlich über das gesamte sichtbare Spektrum und darüber hinaus [Hul08]. Einkristalle und dünne Schichten aus CdS zogen seit dieser Zeit große Aufmerksamkeit auf sich. So bestand beispielsweise eine der ersten effizienten Solarzellen aus dem Material CdS/Cu₂S [Rey54] und deren Nachfolger aus CdS/CdTe. Der heutzutage vielversprechendste Typ der Dünnschicht-Solarzellen, Cu(In,Ga)(S,Se)₂, benötigt eine Pufferschicht aus CdS [Ram05, Pal04], für die es bisher keine adäquate Alternative gibt. Desweiteren wird CdS als Photowiderstand verwendet, da sich dessen Leitfähigkeit unter Beleuchtung erhöht [Kit96]. Auch Anwendungen als Festkörper-Laser oder – in Form dünner Schichten – für Transistoren existieren für CdS-Kristalle [Hul08, Met03]. CdS ist darüber hinaus als Farbstoff „Cadmiumgelb“ bekannt.

Viele dieser Anwendungen sind inzwischen gleichermaßen mit CdS in nanokristalliner Form realisiert. Nachdem CdS bereits als Volumen-Material in Solarzellen verwendet wurde, kommen dafür nun auch CdS-Nanopartikel zum Einsatz [Dhe06, MA06]. Das Gleiche gilt für die Verwendung in Lasern oder Sensoren. Hinzu kommen etliche neue Anwendungsgebiete wie z.B. für den bio-medizinischen Bereich oder als Licht-emittierende

Dioden (LEDs) [Hul08]. So wurde von Nag et al. eine LED vorgestellt, die unter Verwendung von Mangan-dotierten CdS-Nanoteilchen weißes Licht abstrahlt [Nag07b].

Fast alle dieser Anwendungen machen sich die optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials zunutze. Wie ZnO besitzt auch CdS eine direkte Bandlücke. Der Wert von 2.4 eV entspricht einer Wellenlänge von 512 nm und lässt das Material gelb erscheinen. Gemäß Wang et al. [Wan91] treten Quantengrößen-Effekte für CdS auf, sobald der Kristall-Durchmesser in der Größenordnung des Exzitonen-Durchmessers von 5 – 6 nm oder darunter liegt. Allerdings existieren in der Literatur verschiedenste Angaben für den Wert des exzitonen Bohr-Radius (von 1 – 6 nm). Die Exzitonen-Bindungsenergie fällt mit 29 meV [Kit96] nur etwa halb so groß aus, wie für ZnO.

Die Struktur, in der CdS üblicherweise wächst, ist Wurtzit; die zugehörigen Gitterkonstanten $a = b$ und c weisen Werte von 4.1400 Å und 6.7190 Å [Chi01] auf (mehr Information zu Wurtzit siehe auch Abschnitt 4.2). Neben diesem als „Greenockite“ bezeichneten Mineral existiert eine kubische Form (Zinkblende-Struktur), „Hawleyite“, deren Gitterkonstante $a = b = c = 5.8180$ Å beträgt [Chi01]. Auch eine Hochdruck-Phase mit Natriumchlorid-Struktur existiert. CdS tendiert außerdem dazu, selbst-organisierte Schichten oder Arrays zu bilden. Auch Nanostäbe (*Nanorods*), Nanodrähte (*Nanowires*) oder Nanostrukturen mit mehreren Armen (*Tetrapods*) sind inzwischen aufgrund der Selbst-Organisation des Materials herstellbar [Pen00, Man00, Mil04, Shi05].

Für die vorliegende CdS-Probe wird im folgenden Abschnitt zunächst die Synthese kurz vorgestellt und eine grobe Größenabschätzung anhand der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie gegeben. Im Anschluss daran wird das aufgenommene Röntgen-Beugungsbild der Partikel gezeigt sowie deren Auswertung mit Hilfe von Einzellinien-, Rietveld- und Ensemble-Anpassung. Zu guter Letzt stellt das Kapitel die einzelnen Ergebnisse einander gegenüber und diskutiert diese. Hierbei zeichnet sich eine untere Grenze für die Verwendung der Ensemble-Modellierung ab.

5.2 Glutathion-stabilisierte CdS-Nanoteilchen der Größe 13 Å – Probe CdS-GL

Die in diesem Kapitel vorgestellten CdS-Nanoteilchen wurden ebenfalls nass-chemisch synthetisiert. Als Stabilisator diente Glutathion (GL), welches in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Für die Herstellung werden der Ligand GL sowie CdCl_2 in entionisiertem Wasser gelöst und vermischt. Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Ethanol werden hinzugefügt, um die Lösung anschließend zu entgasen. Die schnelle Zugabe von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilathian (HMDST) bewirkt die Bildung von GL-ummantelten CdS-Nanopartikeln. Mit Tetrahydrofuran (THF) werden diese schließlich gefällt und nach weiteren Reinigungsvorgängen getrocknet. Die genaue Synthesevorschrift findet sich in [BC03].

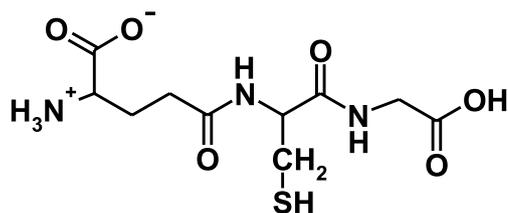


Abbildung 5.1: Der für die Synthese der CdS-Nanopartikel verwendete Ligand Glutathion.

Das gelöste CdS-Nanoteilchenpulver wurde mit einem Hitachi U-3000 Spektralphotometer per UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht und liefert ein Absorptionsmaximum von 365 nm (siehe Abbildung 5.2). Das entspricht einer Energie von 3.4 eV. Aus diesen Werten ergeben sich mit [Lip89] Teilchen-Durchmesser von 18 Å bzw. 30 Å für die TB- bzw. für die EMA-Rechnung. Der Wendepunkt bei 402 nm liefert dagegen die jeweiligen Werte von 24 Å (TB) bzw. 36 Å (EMA).

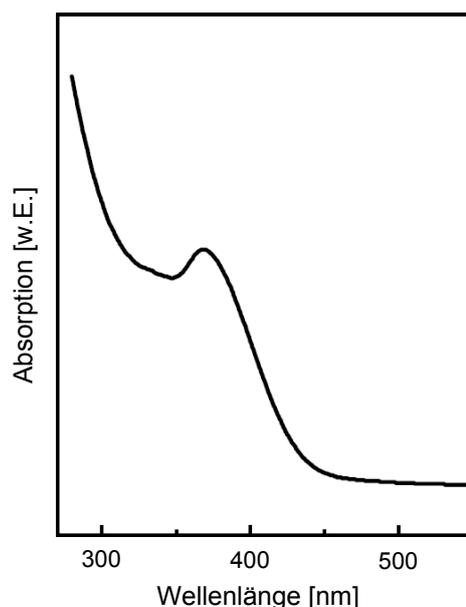


Abbildung 5.2: Absorptionsspektrum der Probe CdS-GL. Das Absorptions-Maximum liegt bei $\lambda = 365$ nm, der Wendepunkt bei 402 nm. (Entnommen aus [BC03].)

5.2.1 XRD: Messung und Auswertung der Daten

Für die Pulver-Röntgenbeugung wurden 14 Einzelscans mit einer Photonenenergie von 10.0 keV aufgenommen, was einer Wellenlänge von 1.24 Å entspricht. Nach Addition der Messungen wurde ein Untergrund (Summe aus einem Polynom und einem Peak zentriert

bei $q = 0 \text{ \AA}^{-1}$, um die Flanke des Primärstrahls zu beschreiben) abgezogen und die so erhaltenen Daten mit den entsprechenden Analyse-Methoden ausgewertet.

Abbildung 5.3 zeigt das Ergebnis der bereits summierten und Untergrund-bereinigten Daten zusammen mit den Reflexen der beiden am häufigsten vorkommenden Strukturen von CdS, Wurtzit und Zinkblende. Man erkennt deutlich die weiter gewachsenen Breiten der Reflexe in den experimentellen Daten im Vergleich zu den weiter oben diskutierten Messungen an ZnO. Daraus resultiert ein Überlapp der Linien im Beugungsbild, der keine Identifikation einzelner Peaks mehr zulässt. Dies erschwert eine ganz exakte Analyse, wie im weiteren Verlauf noch ersichtlich werden wird. Dennoch können mit Hilfe der Ensemble-Modellierung auch über diese sehr kleinen Partikel wichtige Erkenntnisse gewonnen werden.

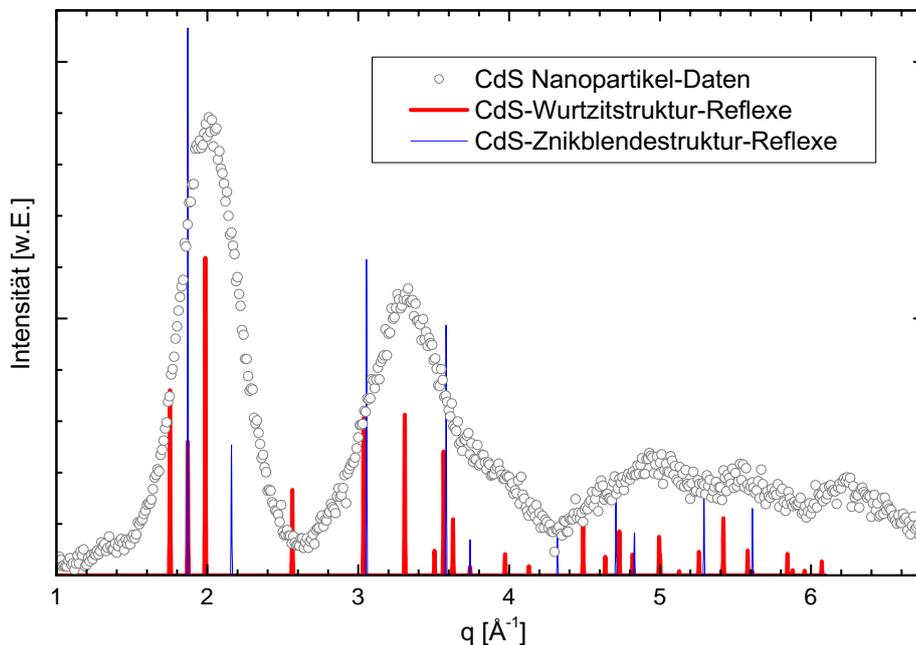


Abbildung 5.3: Beugungsdiagramm von CdS-Nanopartikeln mit einer ungefähren Größe von 1.5 nm. Zusätzlich sind die Wurtzit- und Zinkblende-Reflexe von Volumen-CdS eingezeichnet. Anhand der Höhen der Linien erkennt man das Intensitätsverhältnis der Reflexe im Volumenkristall.

Betrachtet man die Positionen der Volumen-Reflexe von CdS-Wurtzit und -Zinkblende genauer, fällt auf, dass weder die eine noch die andere Struktur gut zum Kurvenverlauf der experimentellen Daten passt. So erscheinen die Wurtzit-Reflexe (in der Abbildung rot dargestellt) gegenüber des ersten breiten Peaks zu kleineren q -Werten verschoben. Zudem spiegelt die Messung den Reflex bei $q \approx 2.6 \text{ \AA}^{-1}$ nicht wider. Dies suggeriert eine Zinkblende-Struktur, allerdings sprechen die Positionen der beiden (blauen) Zinkblende-Reflexe im Bereich des zweiten Peaks der gemessenen Kurve dagegen. Beide liegen zu weit links und rechts des Peakmaximums, um dieses adäquat zu beschreiben. Zusammen genommen bedeutet dies, dass zwar eine der beiden Strukturen zugrunde liegen kann,

jedoch mit einer stark veränderten Gitterkonstante, so dass die beiden dominierenden Peaks der Datenkurve verschoben sind. Eine weitere Option ist, dass eine Struktur, wie man sie aus einem ausgedehnten Einkristall kennt, in den kleinen Nanopartikeln so gar nicht mehr existiert und demnach auch nicht mehr für die Datenauswertung anwendbar ist.

Aufgrund dieser Unsicherheit wurden für die Auswertungen per Einzellinien-Fit und Rietveld-Verfeinerung jeweils beide Strukturen getestet. Bei der Ensemble-Modellierung kann statt dessen auf den Einbau von Stapelfehlern zurück gegriffen werden, da durch diesen Parameter sowohl ein reiner Wurtzit- (SF-Wahrscheinlichkeit = 0) als auch ein reiner Zinkblende-Kristall (SF-Wahrscheinlichkeit = 1) gebildet werden können sowie Mischformen beider Strukturen. Für die Rietveld- und Ensemble-Anpassungen wurden die Daten von $q = 1.0 \dots 6.75 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet, für die Einzellinien-Anpassung die auf $q = 1.0 \dots 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ beschränkte Kurve.

Einzellinien-Fit

Zunächst wurden zwei Einzellinien-Fits an die experimentellen Daten vorgenommen. Dabei entsprachen die angepassten, voneinander unabhängigen Peaks jeweils den Reflexen der Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur von CdS. Beide Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 zu sehen. Hierbei stellen die scharfen farbigen Peaks die aus Literaturwerten berechneten hkl-Reflexe und die schwarzen stark verbreiterten Einzel-Peaks unterhalb der Datenkurve die angepassten Reflexe dar. Unter den Anpassungen sind zusätzlich die Differenzkurven gezeigt. Beide Struktur-Varianten liefern sehr gute Übereinstimmungen mit der experimentellen Kurve. Es fällt jedoch auf, dass vielfach die verfeinerten Peak-Positionen nicht mit denen der berechneten hkl-Peak-Positionen übereinstimmen. Dies trifft, wie eingangs dieses Abschnitts beschrieben, besonders auf die Wurtzit-Reflexe unterhalb des ersten intensiven Peaks und die Zinkblende-Positionen des zweiten prominenten Peaks zu. Dabei macht es keinen Unterschied, ob man die Breiten aller Peaks auf den gleichen Wert verfeinern lässt oder nicht. (In den gezeigten Fällen wurden die Breiten unabhängig voneinander angepasst.)

Letztlich beinhalten die Daten schlicht zu wenig Struktur, um ein eindeutiges Fit-Ergebnis zu erhalten – zumal eine so große Anzahl an Parametern unabhängig voneinander angepasst wird (82 für Wurtzit, 42 für Zinkblende). Das Festsetzen von bestimmten Parametern, wie dem Intensitätsverhältnis oder der Position von Peaks, ist jedoch auch ungeeignet, da so Größen wie der Teilchendurchmesser oder die Gitterkonstanten bereits vorgegeben würden. Genau diese Eigenschaften sind aber bei den kleinen Partikeln nicht bekannt und können stark von den Volumen-Charakteristika abweichen. Somit erscheint die Einzellinien-Anpassung im vorliegenden Fall nicht mehr zweckmäßig – obgleich die aus den Halbwertsbreiten berechneten Größen (Mittelwert für Wurtzit: 18 Å, Zinkblende: 15 Å) in etwa mit den Ergebnissen aus der Absorptionsspektroskopie übereinstimmen (TB und Absorptionsmaximum, 18 Å, siehe Tabellen 5.1 und 5.2). Bei den unterschiedlichen Ergebnissen aus den Einzellinien-Anpassungen von Wurtzit- und Zinkblende-Reflexen kann der kleinere Wert für Zinkblende mit der Tatsache erklärt werden, dass hier weniger Peaks zur Verfügung stehen, um die Daten anzupassen. Damit müssen diese breiter

sein als eine größere Anzahl an Peaks, welche die gleiche Kurve beschreiben. D.h., der Ergebniswert für die Größe der Nanoteilchen hängt auch von der Anzahl der angepassten Reflexe ab.

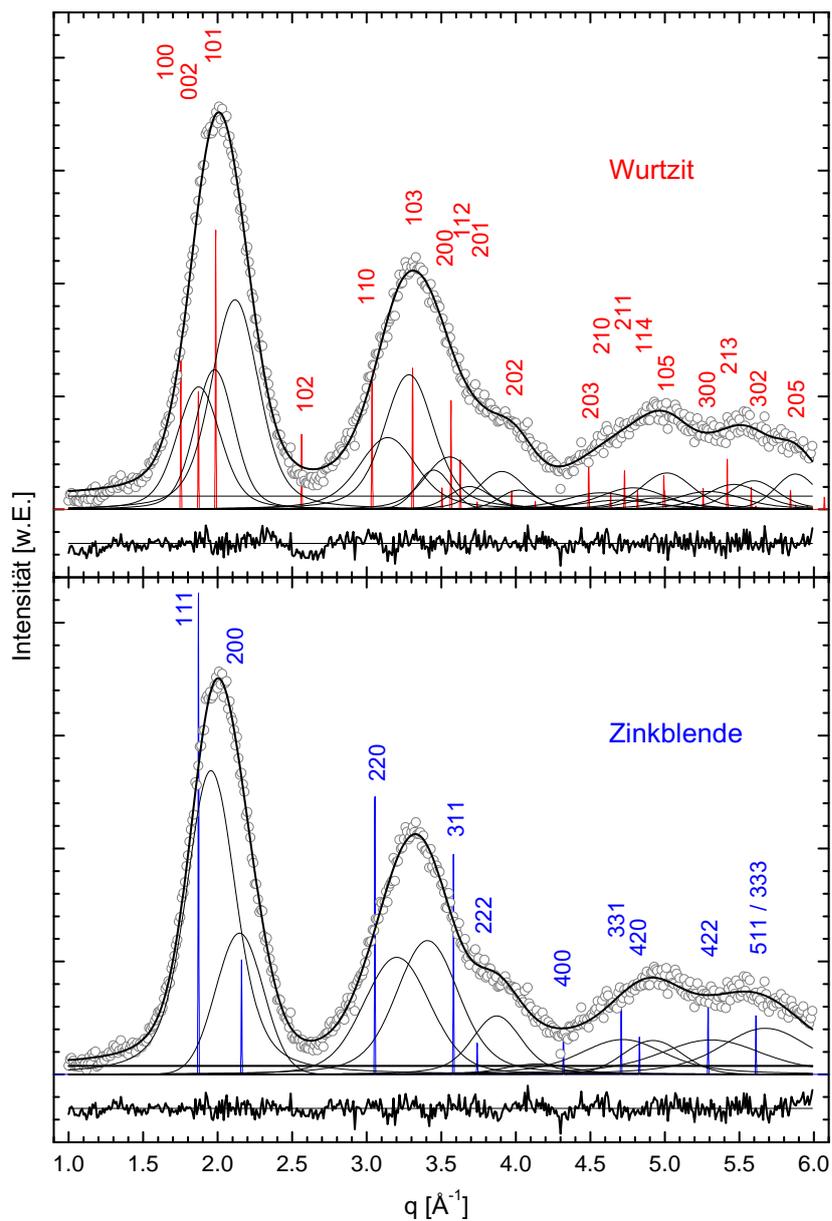


Abbildung 5.4: Vergleich der beiden Einzellinien-Fits and die CdS-Daten – oben mit zugrunde gelegter Wurtzit-Struktur, unten mit Zinkblende-Struktur.

Tabelle 5.1: Aus den Halbwertsbreiten des Einzellinien-Fits berechnete Durchmesser \varnothing für die verschiedenen Kristallrichtungen der Wurtzit-Struktur. Peaks, die nicht eindeutig zuzuweisen oder unzuverlässig erscheinen, sind grau dargestellt. Als Mittelwert der anderen Reflexe ergibt sich ein Wert von 18 Å für den Teilchendurchmesser.

Reflex Nr.	hkl	q [1/Å]	FWHM 1/Å]	\varnothing [Å]
1	100	1.872	0.345	17
2	002	1.979	0.310	19
3	101	2.116	0.376	16
4	102	?	?	?
5	110	3.141	0.460	14
= 4 ?	= 102 ?	3.199	6.348	1
7	103	3.283	0.396	16
8	200	3.450	0.269	23
9		3.556	0.395	16
10		3.691	0.330	19
11		3.907	0.367	18
12		4.021	0.302	21
13		4.574	0.574	12
14		4.693	0.628	11
15		4.786	0.531	13
16		4.942	0.458	15
17		5.015	0.415	17
18		5.292	0.548	13
19		5.465	0.451	16
20		5.596	0.386	19
21		5.878	0.324	23

Tabelle 5.2: Aus den Halbwertsbreiten des Einzellinien-Fits berechnete Durchmesser \varnothing für die verschiedenen Kristallrichtungen der Zinkblende-Struktur. Peaks, die nicht eindeutig zuzuweisen oder unzuverlässig erscheinen, sind grau dargestellt. Als Mittelwert der anderen Reflexe ergibt sich ein Wert von 15 Å für den Teilchendurchmesser.

Reflex Nr.	hkl	q [1/Å]	FWHM 1/Å]	\varnothing [Å]
1	111	1.955	0.392	15
2	200	2.147	0.374	16
3	220	3.202	0.527	12
4	311	3.408	0.497	13
5	222	3.873	0.392	16
6	400	4.147	0.533	12
7	331	4.717	0.686	10
8	420	4.919	0.467	15
9	422	5.311	0.836	8
10	511 / 333	5.674	0.713	10

Rietveld-Verfeinerung

Eine etwas komplexere Methode, die XRD-Daten anzupassen, bietet die Rietveld-Verfeinerung. Auch sie legt eine bestimmte kristalline Struktur zugrunde, allerdings mit diversen Struktur-bedingten Abhängigkeiten. Als Konsequenz ergibt sich damit im Vergleich zum Einzellinien-Fit ein Bruchteil an anzupassenden Parametern.

Die Rietveld-Verfeinerung wurde ebenfalls mit zweierlei Strukturen getestet, deren Ergebnisse in Abbildung 5.5 zu sehen sind. Ein für die Fit-Rechnung angenommener hypothetischer CdS-Wurtzit-Kristall vermag die experimentellen Daten etwas besser wiederzugeben und liefert mit 6.8% einen kleineren R-Wert als die Anpassung der Zinkblende-Struktur mit 8.4%. Dies ist – zumindest teilweise – auf die unterschiedliche Anzahl der Fit-Parameter zurückzuführen. Für Wurtzit liegt sie mit $12 + 5$ um drei höher als für Zinkblende ($9 + 5$), da die Wurtzit-Kristallstruktur mehr Freiheitsgrade wie z.B. eine zusätzliche vertikale Verschiebung des Schwefelatoms in der Einheitszelle erlaubt. Prinzipiell können beide Anpassungen die Daten in etwa wieder geben, aber eine eindeutige Aussage, welche der Strukturen die Nanopartikel in der Probe tatsächlich aufweisen, fällt schwer. Diese Tatsache wird im Abschnitt zur Ensemble-Modellierung auch von den teilweise sehr hohen und variierenden Werten der Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit bestätigt.

Beide mit der Rietveld-Methode verfeinerten Strukturen liefern unter Zuhilfenahme der Scherrer-Gleichung sehr kleine Partikeldurchmesser von 12 \AA für Wurtzit und 8 \AA für Zinkblende. Besonders bei der Anpassung der Zinkblende-Struktur ist eine große Verbreiterung der Reflexe nötig, um den zweiten Peak der Datenkurve mit nur zwei Reflexen wiedergeben zu können – zumal beide Volumenreflexe zu weit auseinander liegen (vergleiche hierzu auch Abbildung 5.4, unten: Volumenreflexe vs. Einzellinien-Fit). Eine Verschiebung dieser Reflexe zueinander ist aber mit nur einem veränderbaren Gitterparameter nicht möglich und auch andere Parameter lassen eine solch extreme Verschiebung nicht zu.

Was die sich ergebenden Gitterkonstanten angeht, erhält man im Fall der Zinkblende-Struktur eine 4-prozentige Verkleinerung von $a = b = c$ auf 5.576 \AA . Die Wurtzit-Struktur zeigt hier eine 6-prozentige Verringerung für a , im Gegenzug wird jedoch c um 6% erhöht. Auffällig ist ein stark geschrumpfter Wert für die Position des Schwefelatoms in der Einheitszelle z um 14% von 0.375 auf 0.321. Tabelle B.1 mit allen verfeinerten Parametern beider Rietveld-Anpassungen findet sich in Anhang B.

Mit der Rietveld-Verfeinerung zeigen sich also enorme Abweichungen von den Strukturen der jeweiligen Volumenkristalle, was ebenso wie die geringe Anzahl der Atome pro Partikel die Frage aufwirft, ob man hier noch von einer Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur im herkömmlichen Sinne sprechen kann. Damit ist auch die Verlässlichkeit der Rietveld-Methode fraglich, welche auf definierte (Volumen-) Strukturen zurückgreift. Sie lässt darüber hinaus bereits bei deutlich größeren Teilchen wichtige Eigenschaften außer Acht, sodass man die Ergebnisse für Nanopartikel, die in ihrer Größe schon fast der Cluster-Physik zugeordnet werden können, kritisch betrachten muss.

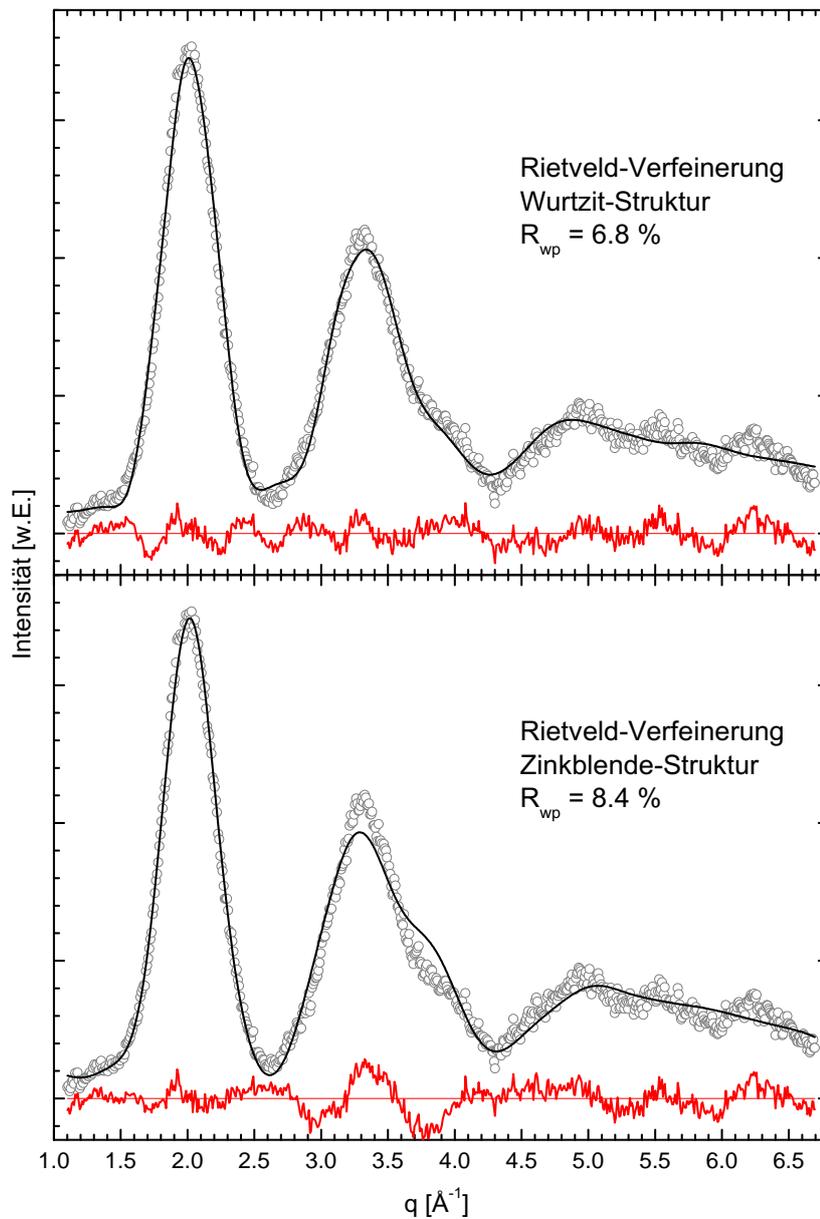


Abbildung 5.5: Vergleich der beiden Rietveld-Verfeinerungen für die CdS-Daten – oben mit zugrunde gelegter Wurtzit-Struktur, unten mit Zinkblende-Struktur.

Ensemble-Modellierung

Die Ensemble-Modellierung bietet hier einen großen Vorteil, da sie nicht auf Volumen-artige Strukturen angewiesen ist. Dies kann einerseits durch den Einbau von Stapelfehlern realisiert werden, wodurch gemischte Wurtzit-Zinkblende-Strukturen entstehen. Andererseits ist es auch möglich, von gängigen Kristallstrukturen losgelöste Anordnungen zu generieren.

Die hier betrachteten Partikel waren dabei bereits mehrfach Gegenstand von Anpassungen mit der immer weiter verbesserten Modellierungsmethode. So wurde in dem eingangs erwähnten Artikel zur Synthese [BC03] eine erste Rietveld-ähnliche Anpassung vorgenommen, welche kurz darauf von den ersten Versuchen mit der Ensemble-Modellierung¹ abgelöst wurde (siehe [Kum05, Kum06]). Hier konnte ein zylindrisches Teilchen der Größe $13 \text{ \AA} \times 21 \text{ \AA}$ (Durchmesser \times Höhe), welches halb aus Wurtzit- und halb aus Zinkblende-Struktur besteht, die bis zu diesem Zeitpunkt beste berechnete Übereinstimmung erzielen. Ausgehend von den Gitterkonstanten einer Wurtzit-Volumenstruktur waren der Gitterparameter a um -10% und der Gitterparameter c um $+2\%$ verzerrt.

Durch den Einsatz der (heutigen) Ensemble-Modellierung sollte nun die Anpassung an die Daten weiter verbessert werden. In einem ersten Versuch wurde eine Mischstruktur aus Wurtzit und Zinkblende getestet. Neben einem Polyeder A_{110} wurde ein ellipsoidförmiges Nanoteilchen entworfen, wobei bei beiden die Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit frei variiert wurde. Da das Ellipsoid mit 8.2% den besseren R-Wert liefert (Polyeder A_{110} : 9.1%), wird dieses im Folgenden vorgestellt. Das zugehörige Beugungsbild ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Man erkennt, dass die Übereinstimmung mit den Daten etwas schlechter ausfällt, als bei der Rietveld-Verfeinerung mit Wurtzit-Struktur. Dies mag durch die größere Anzahl an verfeinerten Parametern begründet sein, die zudem größtenteils keinen direkten Bezug zu physikalischen Größen haben. Während die Ensemble-Modellierung nur 7 (+7, Struktur und Untergrund) Parameter für die eigentliche Struktur verwendet, benötigt die Rietveld-Verfeinerung hier 12 (+5). Ebenfalls auffällig ist der schlecht getroffene hintere Bereich der Kurve für $q > 4.3 \text{ \AA}^{-1}$. Hier liegen teilweise Intensitätsmaxima der Fit-Rechnung dort, wo eigentlich ein Minimum in der Datenkurve existiert. Im Gegensatz zu der Rietveld-Verfeinerung liefert die Ensemble-Modellierung in diesem Teilabschnitt aber noch deutliche Beugungsstrukturen. Das Erzielen einer guten Übereinstimmung von letzteren könnte somit für eine weitere Verbesserung des Modells hilfreich sein.

Genauso wie die Rietveld-Anpassung liefert die Ensemble-Methode große Abweichungen von den Volumen-Gitterparametern. Mit etwa 9% Verkleinerung von a und einer Vergrößerung von c um 6% bestätigt sich der Trend der ersten Modellierungsversuche in [Kum05, Kum06]. Die Gitterverzerrung fällt damit sogar noch etwas größer aus als sie die Rietveld-Verfeinerungen liefert. Dagegen erhält man mit der Ensemble-Modellierung etwas größere Partikel: $16 \text{ \AA} \times 11 \text{ \AA}$ für Durchmesser und Höhe statt 12 \AA Durchmesser mit der Rietveld-Methode. Die Annahme einer in c -Richtung länglichen zylindrischen Form aus [Kum05, Kum06] kann somit von der (heutigen) Ensemble-Modellierung nicht erhärtet werden; die generelle Größe fällt zudem noch etwas kleiner aus. Die geringen Dimensionen des erhaltenen Ellipsoids entsprechen vertikal lediglich noch 1.5 Einheitszellen (3 Schichten), in lateraler Richtung etwa 4 Einheitszellen. Auch die Ensemble-Modellierung bestätigt also die Schwierigkeit, hier noch von Volumen-artigen Kristallstrukturen zu

¹ Zu diesem Zeitpunkt wurde tatsächlich noch kein Ensemble, beispielsweise um eine Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit einzubauen, verfeinert. Statt dessen generierte man „per Hand“ ein Modell mit bestimmten festgelegten Eigenschaften (z.B. ein Modell, welches halb aus Wurtzit- und halb aus Zinkblende-Struktur bestand), berechnete das dazugehörige Beugungsbild und verglich es mit den experimentellen Daten.

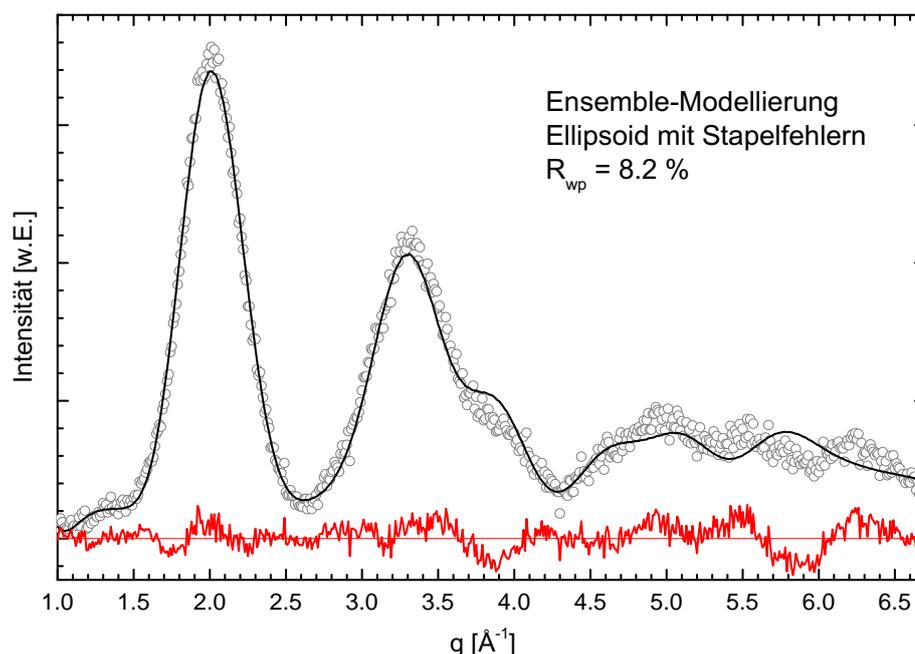


Abbildung 5.6: Ensemble-Modellierung für die Daten der CdS-Nanopartikel.

sprechen – und somit auch von Stapelfehlern im herkömmlichen Sinn. Das wiederum erklärt die großen Unterschiede in den Stapelfehler-Wahrscheinlichkeiten von Ellipsoid und Polyeder mit 31 % und 60 %.

Es ist auch zu beachten, dass sämtliche hier benutzte Formenbegriffe wie *Ellipsoid* oder *Polyeder* bei nur noch knapp 100 Atomen mit Bedacht zu verwenden sind. Dies zeigt der Vergleich zweier Ellipsoid-Modelle mit rund 2000 und 57 Atomen in Abbildung 5.7. Bei dem Partikel auf der rechten Seite ist bestenfalls noch eine Ellipsoidform zu erahnen.

Der nächste Schritt mit der Ensemble-Modellierung steht für diese Probe noch aus: Wie zu Beginn des Abschnitts bereits angedeutet, sind statt Wurtzit oder Zinkblende prinzipiell auch vollkommen andere Strukturen denkbar – in Anlehnung an ein C_{60} -Molekül wäre eine Option ein Hohlkugel-förmiges Modell. Eine Anordnung dieser Art wurde z.B. in [Ham05, Mat06, Pal07] für verschiedene II-VI-Halbleiter-Nanopartikel vorgeschlagen, konnte im Rahmen dieser Arbeit für die vorliegenden Teilchen jedoch nicht mehr getestet werden.

Fazit – Bedeutungsverlust von typischen Volumenkristall-Eigenschaften

Zusammenfassend lässt sich für diese Probe sagen, dass die enthaltenen CdS-Nanoteilchen extrem klein sind. Ihr Durchmesser bewegt sich zw. 1.2 und 1.8 nm (lässt man den unrealistischen Wert von 8 Å der Zinkblende-Rietveld-Verfeinerung außer Acht). Hierbei spiegeln die Bestimmungen per Absorptionsspektroskopie plus TB-Rechnung sowie der Einzellinien-Fit (Wurtzit) den größten Wert wider, die Rietveld-Verfeinerung (Wurtzit)

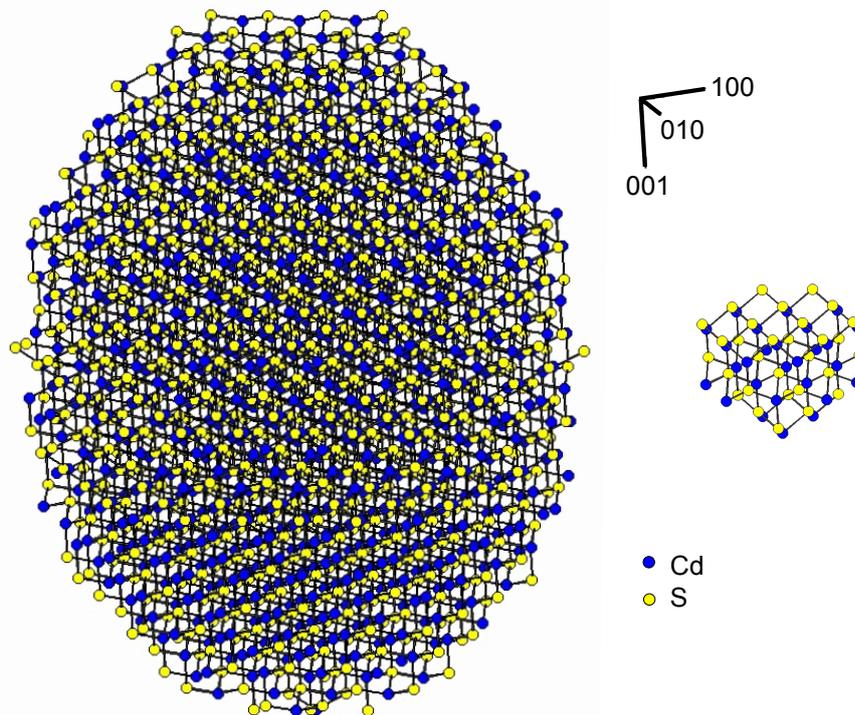


Abbildung 5.7: Vergleich zweier Modelle in Form eines Ellipsoids – links mit 1938 Atomen, rechts mit 57. Bei so wenigen Atomen wird der Formbegriff eines Ellipsoids fragwürdig. (Bei dem linken Modell ist im unteren Drittel gut ein Stapelfehler zu erkennen, bei dem die Struktur von oben Wurtzit nach unten Zinkblende wechselt.)

den kleinsten. Die Werte der Ensemble-Modellierung liegen mit $16 \times 11 \text{ \AA}$ ebenfalls in diesem Bereich.

Die wesentliche Frage, die dieses Kapitel aufwirft, ist jedoch, ob man bei so wenigen Atomen pro Partikel noch von den üblichen Volumen-artigen Strukturen wie Wurtzit oder Zinkblende sprechen kann, auf denen letztlich alle hier berechneten Größen beruhen. Zwar sind beispielsweise extrem veränderte Gitterparameter im Vergleich zu den Volumen-Werten für solch kleine Partikel durchaus zu erwarten, allerdings könnten diese auch für eine gänzlich andere Atomanordnung sprechen.

Weder die Einzellinien-Fits, noch die Rietveld-Verfeinerungen lassen einen eindeutigen Aufschluss über die tatsächliche Struktur der Teilchen in der Probe zu. Auch die Ensemble-Modellierung brachte hier mit einer gemischten Struktur noch nicht den gewünschten Erfolg, da bei nur einigen wenigen gestapelten Schichten auch der Begriff der Stapelfehler seine Bedeutung verliert. Das Gleiche gilt für die unterschiedlichen Grundformen, welche für größere Nanopartikel einen entscheidenden Parameter darstellen (vgl. Kapitel 4.4.6). Statt dessen rückt die Art der Struktur in den Fokus, zumal hier die Möglichkeit besteht, dass die Teilchen gar keine Volumen-ähnlichen Strukturen mehr ausbilden, sondern z.B. Hohlkugel-artige Gebilde, ähnlich den C_{60} -Molekülen.

Diese möglicherweise von üblichen Volumen-Formen abweichenden Strukturen sind ebenso mit der Ensemble-Methode modellierbar. Ein weiterer Ansatzpunkt ist demnach, solche Anordnungen zu generieren und sie für diese und andere Proben zu testen. Wie weiter oben bereits erwähnt, könnte hierbei der Bereich der Daten ab $q = 4.3 \text{ \AA}^{-1}$ eine hilfreiche Rolle spielen. Fraglich ist jedoch die Sensitivität der Beugungsmethode. Da diese auf der konstruktiven Interferenz kohärent streuender Atome beruht, wird eine Struktur ab einem gewissen Grad zu klein, um noch eindeutig identifizierbare Beugungsbilder im Sinne eines Proben-Fingerabdrucks zu erhalten. Bei extrem breiten und damit stark überlappenden Peaks wäre zunächst zu prüfen, ob z.B. die in [Ham05, Mat06] vorgeschlagenen alternativen Strukturen für Nanopartikel deutlich andere Beugungsbilder liefern als die bisher getesteten Wurtzit- oder Zinkblende-Strukturen. In jedem Fall sind hier Zusatzinformationen beinahe unumgänglich, will man eine eindeutige Aussage über Struktur und Größe der Teilchen machen.

CdSe/ZnS-Core-Shell- Nanoteilchen – komplexer, aber stabiler und effizienter

6

In den beiden vorhergehenden Kapiteln wurde mit der Vorstellung zweier Nanopartikel-Systeme der Bogen von sehr großen, fast Volumen-artigen, bis hin zu sehr kleinen, Cluster-ähnlichen Kristalliten geschlagen. Diese Systeme beinhalteten verhältnismäßig einfache und in der Vergangenheit bereits vielfach untersuchte Nanoteilchen, die aus nur einem (anorganischen) Material bestehen.

Das nun folgende Kapitel geht auf deutlich komplexere Typen, sogenannte *Core-Shell-Partikel* (Kern-Schale-Partikel) ein, welche aus mindestens zwei Halbleiter-Materialien aufgebaut sind. Dabei wird versucht, die verschiedenen Materialien in einer Zwiebel-artigen Struktur anzuordnen – mit einem Kern-Material und einem idealerweise epitaktisch gleichmäßig aufgewachsenen Schale-Material, welches den Kern umschließt. Die Vorteile dieser Teilchen, die Voraussetzungen für ihre Herstellung sowie Anwendungen und Weiterentwicklungen in diesem Feld werden in den folgenden Absätzen kurz erläutert.

Warum Core-Shell-Teilchen?

Da ein Großteil aller Anwendungen für Nanoteilchen (wie z.B. Biomarker oder Licht-emittierende Bauteile) auf einem guten Leuchtvermögen beruht, liegt ein Hauptaugenmerk bei der Herstellung von Proben auf einer hohen *Fluoreszenz-Quantenausbeute*. Diese gibt die Effizienz der Umsetzung von absorbierten Photonen in emittierte Photonen an. „Normale“ Nanoteilchen ohne zusätzliche anorganische Hülle erreichen typischerweise Quantenausbeuten von ca. 10 – 15 % [Rod97]. Diese Limitierung ist durch Fallenzustände an der Oberfläche der Partikel bedingt, die strahlungsfreie Rekombinationen der Exzitonen begünstigen. Neben freien Bindungen zählen auch kristalline Defekte an der Oberfläche zu solchen Fallenzuständen. Abhilfe schafft die *Passivierung* von letzteren, was z.B. durch die Absättigung freier Bindungen erreicht wird. Die organischen Liganden, welche nass-chemisch hergestellte Nanopartikel umgeben, können dies aber nur bis zu einem gewissen Grad leisten.

Die Erfolgsgeschichte der Core-Shell-Partikel begann daher, als klar wurde, dass bestimmte anorganische Schichten, welche außen auf den Nanoteilchen-Kern aufwachsen, eine bessere Passivierung der Oberfläche bieten als die üblicherweise verwendeten organischen Stabilisatoren. Im Falle einer epitaktisch gewachsenen Schale erhält man zudem eine Barriere zwischen dem optisch aktiven Kern und dem ihn umgebenden Medium,

was eine größere Toleranz des Kerns gegenüber Photo-Oxidation oder äußeren Einflüssen ermöglicht. Das Ergebnis ist eine deutlich erhöhte Quantenausbeute von 40–50 % [Rod97].

Als erstes Beispiel für ein solches Core-Shell-System gilt die 1987 von Spanhel et al. veröffentlichte Struktur eines CdS-Kerns mit einer Cadmiumhydroxid ($\text{Cd}(\text{OH})_2$)-Hülle, kurz CdS/ $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [Spa87], welche immerhin zu einer Quantenausbeute von 20 % bei Raumtemperatur führte. Der nächste große Durchbruch in diesem Zusammenhang wurde von Hines et al. Mitte der Neuziger Jahre eingeläutet, die mit Zinksulfid (ZnS)-ummantelten Cadmiumselenid (CdSe)-Partikeln eine Quantenausbeute von 50 % erreichten [Hin96]. Dies kann auch als der erste Prototyp der heute als Core-Shell-Teilchen bezeichneten Systeme angesehen werden und ist nach wie vor die meist untersuchte Core-Shell-Struktur. Heutige Core-Shell-Proben, beispielsweise CdSe/ZnS-Partikel, erreichen inzwischen sogar Quantenausbeuten von nahezu 100 % [McB06].

Voraussetzungen für Core-Shell-Teilchen

Um eine solch optimierte Quanteneffizienz zu erzielen, sind bestimmte Voraussetzungen bei der Auswahl der Kern- und Schale-Materialien zu erfüllen. Bei den hier betrachteten Typ-I-Core-Shell-Teilchen¹ muss die Bandlücke des Schalenmaterials größer sein als die des Kernmaterials. Damit wird erreicht, dass gerade im Kern erzeugte Photonen in der Schale nicht wieder absorbiert werden, sondern diese passieren können. Desweiteren ist eine geeignete Bandanpassung nötig, d.h. die kleinere Bandlücke muss komplett innerhalb der größeren liegen (siehe Abbildung 6.1), um die Ladungsträger im entstandenen Potentialtopf in den Kernen der Nanopartikel „gefangen zu halten“. Zudem sollten Kern und Schale in der gleichen Struktur kristallisieren und dies mit einer möglichst kleinen Gitterfehlpassung. Falls letzteres nicht gewährleistet ist, kommt es zu Verspannungen und/oder zur Ausbildung von Defekten an der Kern-Schale-Grenzschicht oder innerhalb der Schale, was wiederum die strahlungslose Rekombination der Ladungsträger fördert.

Durch eine passende Auswahl der Kern- und Schale-Materialien können auch optische Eigenschaften wie die Emissionswellenlänge eingestellt werden – und dies über einen größeren spektralen Bereich als mit den beiden Materialien alleine möglich wäre. Weitere Vorteile von Core-Shell-Systemen liegen in ihrer größeren Stabilität, beispielsweise was die Weiterverarbeitung der Partikel angeht, sowie der Tatsache, dass z.B. bei CdSe-Kernen das giftige Kern-Material ummantelt wird (bei vollständig geschlossener Schale). Beides eröffnet ein noch größeres Anwendungsfeld für diese Systeme. Um nur zwei Anwendungen unter vielen zu nennen, für die eine höhere Quanteneffizienz von entscheidender Bedeutung ist, lassen sich hier z.B. blaue LEDs [Kud07, Riz07] oder Bio-Marker [Sun08, Lim08, Sou08] anführen. Zudem erweisen sich Licht-Emitter aus Core-Shell-Teilchen als robuster als einfache Partikel ohne zusätzliche anorganische Hülle [Dab97].

¹ Für weitere Core-Shell-Typen (Reversed Type-I, Type-II) wird auf den Übersichts-Artikel von Reiss et al. verwiesen [Rei09].

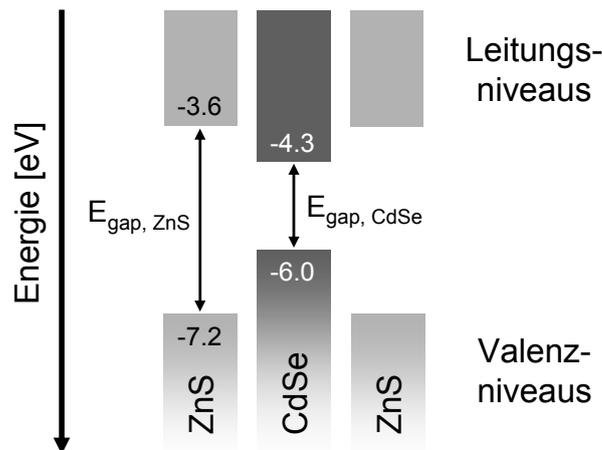


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Energieniveaus von CdSe und ZnS als Beispiel für den Core-Shell-Typ I (Werte aus [Che05]).

Die Schale und ihre Charakterisierung

Allen aufgezählten Vorzügen der Core-Shell-Nanopartikel ist eines gemein: Die Kontrolle des Schalenwachstums ist essenziell für die gewünschten Eigenschaften. Besonders der Dicke der Hülle kommt hier eine entscheidende Bedeutung zu. Ist sie zu dünn, ist die Passivierung des Kerns unvollständig und führt damit zu einer reduzierten Quanteneffizienz. Ist sie zu dick, verschlechtern sich die optischen Eigenschaften gleichermaßen, in diesem Fall aufgrund der durch die Gitterfehlpassung induzierten Verspannungen in der Schale.

In diesem Zusammenhang ist nicht nur die Beherrschung des Schalenwachstums eine Herausforderung, sondern auch deren Charakterisierung. Optische Eigenschaften von Nanopartikeln sind zwar extrem sensitiv auf Oberflächenveränderungen, sie können aber nur einen indirekten Hinweis auf eine erfolgreich synthetisierte Schale geben, beispielsweise durch eine Wellenlängenverschiebung der Emission oder eine Erhöhung der Quantenausbeute. Eine andere Standardmethode für die Untersuchung von Nanokristalliten ist (HR)TEM. Mit ihr kann durch die Vergrößerung des Teilchendurchmessers am unmittelbarsten eine Hülle um den Partikelkern nachgewiesen werden. Allerdings sind der exakten Bestimmung des Größenunterschiedes ohne und mit Schale Grenzen gesetzt. Neben den Limitierungen, die für die Ermittlung des Kerndurchmessers alleine gelten, ergeben sich folgende zusätzliche Herausforderungen: Die Messgenauigkeit hängt stark von der Dicke der Schale und der Ursprungsgröße des Kerns ab, aber auch von der Größenverteilung der Teilchen sowie den Materialien von Kern und Schale, um nur die wesentlichsten Faktoren zu nennen. Die Technik Z-STEM (Atomic number contrast Scanning Transmission Electron Microscopy) verspricht zwar eine weitere Verbesserung dieser abbildenden Methode, was die Auflösung – auch Element-spezifisch – angeht (siehe z.B. [Ars05, McB06]). Wie Yu et al. beschreiben, ist allerdings eine zusätzliche Validierung der Ergebnisse, z.B. mit EELS (Electron energy loss spectroscopy) sinnvoll [Yu05].

Zu den weiteren Methoden, die bereits angewandt wurden, um Informationen über die Schale von Core-Shell-Teilchen zu erhalten, gehört u.a. XPS (X-ray Photoelectron

Spectroscopy) [Dab97, Bor03, Gil05] oder XRD mit einer Analyse der PDF- (Pair Distribution Function) und SAXS oder WAXS-Daten (Small / Wide Angle X-ray Scattering) [Ned07, Dab97, Man02, Tal04, Xie05, Nie07, Nie09]. XPS ermöglicht hierbei eine gleichzeitige Analyse der Kern-Schale-Grenzfläche, der Schalendicke (sofern sie homogen ist) und der Bindungen von Liganden an die Oberfläche. Eine Analyse der geometrischen Struktur ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich und eine Größenbestimmung nur sehr indirekt, wie von Gillet et al. [Gil05] beschrieben wurde. Dies kann dagegen die Methode der Röntgenbeugung leisten. Für eine quantitative Analyse der Schale ist aber in der Regel eine ausführliche Simulation des gesamten Nanoteilchens inkl. Schale erforderlich (siehe z.B. [Dab97, Nie10]), was beispielsweise mit der in dieser Arbeit vorgestellten Ensemble-Modellierung möglich ist. Ohne solch eine Modellierung können die XRD-Daten nur qualitative Aspekte liefern. Eine Analyse per Rietveld-Verfeinerung für die WAXS-Daten scheidet hier gänzlich aus, da eine Berücksichtigung von verschiedenen aufeinander aufwachsenden Materialien mit dieser Technik nicht möglich ist (vgl. auch Abschnitt 6.1.1).

Drei verschiedene CdSe/ZnS-Core-Shell-Proben

Dieses Kapitel präsentiert die Untersuchung von Core-Shell-Nanoteilchen mit Pulver-Röntgenbeugung. Für die Analyse der Daten wurde die bereits in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschriebene Ensemble-Methode ausgeweitet und auf Kern-Schale-Teilchen angewandt. Dabei ging es um zwei wesentliche Aspekte: Es sollte gezeigt werden, dass die Ensemble-Modellierung die Auswertung solcher Daten leisten kann – im Gegensatz zu anderen Standardmethoden – und gleichzeitig die Sensitivität der Methode anhand der Untersuchung von anorganischen aufgewachsenen Schalen verifiziert werden. Primäres Ziel der Untersuchung der Kern-Schale-Partikel war also neben der Bestimmung der Kern-Struktur, den Aufbau der Schale zu ermitteln. Insbesondere die Fragen, ob die Schale epitaktisch auf dem kristallinen Kern aufwächst und ob sie um den Kern geschlossen ist, sind hierbei von großem Interesse.

Für diese Zielsetzung wird in den anschließenden drei Abschnitten jeweils eine Probe mit Nanopartikeln vorgestellt, die aus einem CdSe-Kern und einer ZnS-Schale besteht. Beides sind Halbleiter mit direkter Bandlücke. CdSe weist dabei eine deutlich kleinere Bandlücke auf als das Schalenmaterial ZnS (CdSe: 1.7 eV, ZnS: 3.6 eV, siehe auch Abbildung 6.1), womit das Kriterium für den Core-Shell-Typ I erfüllt ist. Außerdem kommen beide in der Wurtzit-Struktur vor – wenn auch mit einer relativ hohen Gitterfehlanpassung von ca. 12%.

ZnS wird schon seit langem vielfach eingesetzt, v.a. als fluoreszierendes/phosphoreszierendes Material. Anwendungsgebiete reichen hierbei von Elektronenstrahlröhren über Röntgenstrahl-Sensoren bis zu Elektrolumineszenz-Panels. Ebenso kann es als infrarot-optisches Material verwendet werden, welches das sichtbare Spektrum transmittiert. Damit eignet es sich für die Nutzung in Fenstern oder Linsen [Gre84].

CdSe wird heutzutage bereits überwiegend in nanokristalliner Form verwendet. So existieren beispielsweise Laser auf Basis von CdSe-Nanopartikeln [Art01, Kli00], ebenso wie Solarzellen [Huy02] und LEDs [Sch97, Lee00, Bow05, Sap07]. Auch in biomedizini-

schen Anwendungen sind diese Teilchen schon seit langem sehr gefragt [Bru98, Cha98, Han01, Wu03]. Besonders hier wird aber zunehmend auf die stabileren und leuchtstärkeren ummantelten Kerne gesetzt, die weitere Möglichkeiten eröffnen.

Von den insgesamt drei in diesem Kapitel vorgestellten Systemen beinhalten die ersten beiden die gleichen Kerne (aus derselben Synthese), aber unterschiedliche Schalen (für die Synthese wurden aus den verschiedenen gewünschten Schalendicken unterschiedliche Eduktmengen berechnet). Die dritte Probe enthält dagegen andere CdSe-Kerne, welche zwar mit der gleichen Synthese-Vorschrift hergestellt wurden, jedoch deutlich kleiner ausfallen (erreicht durch eine andere Reaktionszeit). Die dazugehörige Schale war in der Synthese dagegen mit einer ähnlichen Dicke angesetzt, wie die der zweiten hier vorgestellten Probe. Somit sollten diese drei Systeme dazu dienen, sowohl Unterschiede bedingt durch unterschiedliche Schalen, aber auch durch verschiedene Kerne zu ermitteln.

Für die Analyse wurden UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenz (PL)-Spektren heran gezogen sowie XRD-Untersuchungen, die mit verschiedenen Methoden ausgewertet wurden. Zusätzlich standen für diese Proben (HR)TEM-Bilder zur Verfügung. Diese wurden mit Hilfe eines HRTEMs Philips CM 200 FEG (Beschleunigungsspannung: 200 kV) sowie eines Jeol 400FX HRTEMs (Beschleunigungsspannung: 400 kV) aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte durch Eintauchen eines mit einem dünnen Kohlenstofffilm beschichteten Kupfernetzes in die Nanopartikel-Dispersion.

Eine ausführliche Darstellung der Spektroskopie-Messungen wie auch die genaue Auswertung der HRTEM-Bilder findet sich in der Dissertation von Sofia Dembski [Dem07]. Die Ergebnisse der Messungen werden kurz in den jeweiligen Abschnitten dieses Kapitels präsentiert. Daran schließt jeweils die Röntgenpulvermessung und deren Auswertung an.

Die Nomenklatur der Kern-Schale-Proben orientiert sich diesmal nicht an den (immer gleichen) Liganden, sondern an den unterschiedlichen Kern- bzw. Schalendimensionen, was zu der Benennung „Cxx.Sy“ der Proben führt. Hierbei stehen C und S für Core bzw. Shell, xx für den Durchmesser des Kerns in Å (berechnet aus den UV/Vis-Absorptionsspektren) und y für die Dicke der Schale in Å (berechnet nach Dabbousi et al. [Dab97], 5 Å entsprechen 1.6 ML ZnS).

Herstellung der CdSe/ZnS-Nanopartikel

Alle drei Proben wurden gemäß der Synthese von Qu et al. [Qu02] – teilweise mit leichten Modifikationen – hergestellt. Um die CdSe-Kerne zu synthetisieren werden 0.081 g (0.6 mmol) Cadmiumoxid (CdO) und 0.714 g (2.5 mmol) Stearinsäure in einem Kolben auf 150°C erhitzt, bis sich das CdO komplett gelöst hat. Nachdem das Gemisch wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden 10.00 g (25.9 mmol) Trioctylphosphinoxid (TOPO) und 10.00 g (41.4 mmol) Hexadecylamin (HDA) hinzugegeben. Unter Rühren wird alles auf 320°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird dem Gemisch schnell eine Lösung aus 0.500 g (6.3 mmol) elementarem Selen (Se) und 8.0 ml Trioctylphosphin (TOP) injiziert. Je nach gewünschter Partikelgröße wird das Reaktionsgemisch bei 290°C 100 – 300 s gerührt. Durch das Beenden der Hitzezufuhr wird die Reaktion beendet. Die Ausfällung der Nanoteilchen

erfolgt durch Zugabe von etwa 5 ml trockenem Methanol (MeOH). Anschließend werden sie zentrifugiert und in 5 ml Chloroform redispersiert.

Die Herstellung der ZnS-Schale erfolgt durch die Zugabe von 5.00 g TOPO und 2.50 g HDA zu der Chloroform-Lösung mit den Kernen. Anschließend wird das Lösungsmittel mit Hilfe einer Vakuumpumpe abgezogen. Je nach gewünschter Schalendicke werden die benötigten Mengen nach Dabbousi et al. [Dab97] der Edukte berechnet (0.5 nm Schalendicke entsprechen 1.6 Monolagen ZnS). Die zwei Lösungen mit den Ausgangsmaterialien – Hexamethyldisilathian ($S(TMS)_2$) in TOP (Konzentration 1.25 mmol/ml) und Dimethylzink ($ZnMe_2$) in TOP (Konzentration 0.2 mmol/ml) – werden gemischt und bei 160°C in die Partikeldispersion getropft. Nach Abkühlen auf 90 – 100°C wird das Gemisch bei dieser Temperatur zwei Stunden lang gerührt. Die Reaktion wird auch hier durch Entzug der Hitzezufuhr beendet. Anschließend wird die Mischung auf 50 – 80°C abgekühlt und die CdSe/ZnS-Core-Shell-Nanoteilchen mit 5 ml MeOH ausgefällt. Mehrmaliges Waschen und Zentrifugieren mit 5 ml MeOH entfernt noch vorhandenes überschüssiges TOPO. Eine noch detailliertere Beschreibung der Synthese kann in [Qu02] und [Dem07] gefunden werden.

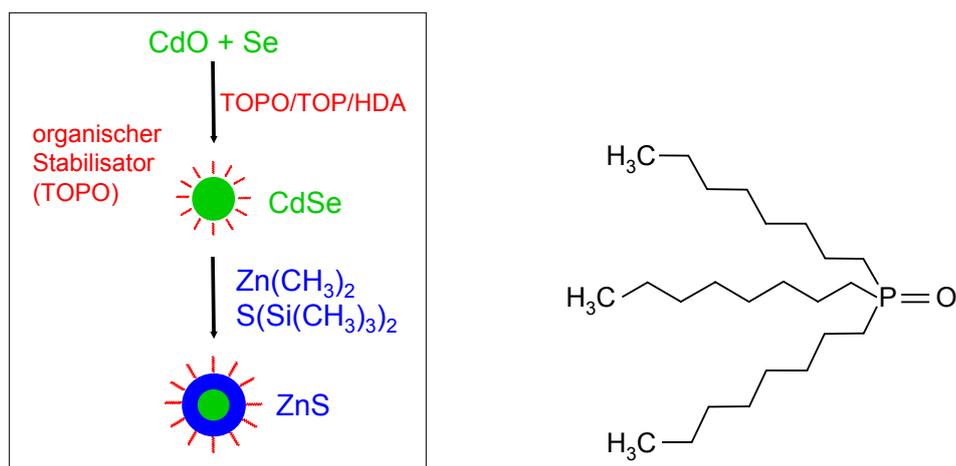


Abbildung 6.2: (a) Schematische Darstellung der Synthese für die hier betrachteten Core-Shell-Partikel (TOPO = Trioctylphosphinoxid, TOP = Trioctylphosphin, HDA = Hexadecylamin). (b) Der Stabilisator TOPO des für die Synthese von CdSe/ZnS-Nanopartikeln verwendeten Ligandengemischs TOPO/TOP. Das zweite Molekül TOP ist bis auf den fehlenden Sauerstoff (auf der rechten Seite in der Zeichnung) identisch.

Dabei binden die Moleküle TOPO und TOP (siehe Abbildung 6.2) an die äußeren Cd- und Se-Atome der Nanoteilchen bzw. an die Zn- und S-Atome der Hülle und fungieren somit als die Stabilisatoren der Synthese. Da manche Messungen erst eine gewisse Zeit nach der Herstellung der Partikel erfolgten, wurden letztere als nasser Niederschlag unter Stickstoff-Atmosphäre aufbewahrt. Die einzelnen Reaktionszeiten bzw. die Mengen der berechneten Schalen-Edukte, welche die Unterschiede der einzelnen Proben ausmachen, sind in den jeweiligen Abschnitten angegeben.

6.1 Probe C38.S2

Für die erste der vorgestellten Core-Shell-Proben wurde der Reaktion zur Bildung des Kerns eine Zeit von 100 s gegeben, was zu CdSe-Teilchen von ca. 38 Å Durchmesser führte (gemäß UV/Vis-spektroskopie; der Durchmesser, welcher sich aus der Position des ersten Fluoreszenzmaximums der Photolumineszenzspektroskopie berechnet, ergibt sich zu 44 Å, siehe [Dem07]). Die Schale aus ZnS wurde für die Synthese mit einer Dicke von 2 Å angesetzt, was gemäß [Dab97] etwa 0.6 Monolagen (ML) entspricht. Damit dürfte die Schale um den Partikelkern nicht geschlossen sein, selbst wenn sämtliches Ausgangsmaterial verbraucht würde. Die Reaktionszeit für die Bildung der Schale betrug 120 s.

Die HRTEM-Messungen lieferten für die Höhe, also die vertikale Ausdehnung in [001]-Richtung, einen mittleren Wert von 55 Å, für den Durchmesser 38 Å. Dabei konnten aufgrund der Lage der Nanokristallite auf den Aufnahmen 32 Teilchen für die Mittelung der Höhe verwendet werden und 98 für die laterale Ausdehnung. Ein exemplarisches HRTEM-Bild der vorliegenden Probe ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Da Elektronenmikroskopie-Aufnahmen dazu tendieren, die Größen der Nanoteilchen zu überschätzen (da die kleineren Kristallite u.U. schlecht oder gar nicht mehr abgebildet werden), könnten die tatsächlichen Durchschnittswerte allerdings deutlich darunter liegen. Auch diese Frage sollte mit einer Untersuchung per XRD näher untersucht werden.

Für die Pulverbeugung an den Nanopartikeln wurden sechs Einzelscans bei einer Photonenenergie von 9640 eV aufgenommen und summiert (siehe Abbildung 6.4). Der steile Abfall zwischen $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ und 1.0 \AA^{-1} ist die gerade noch sichtbare Flanke des Primärstrahls. Die Tatsache, dass die Kurven im oberen Graph bei dem ersten dominanten Peak und im hinteren Teil des Beugungsbildes nicht ganz aufeinander liegen, ist in diesem Fall zwei (gegenläufigen) Effekten zuzuschreiben: Einerseits verursacht der intensive Röntgenstrahl Strahlenschäden in der organischen Ligandenhülle der Nanoteilchen (nicht im eigentlichen kristallinen Partikel), was bewirkt, dass nach und nach weniger Intensität von den Liganden absorbiert wird. Andererseits wurde während des zweiten Einzelscans der Synchrotronring neu mit Positronen befüllt, was zur Folge hat, dass sich die Lage des Röntgenstrahls und damit der Fokus auf der Probe leicht ändern. Dieser Aspekt bewirkt eine Abschwächung der Intensität und führt im Zusammenspiel mit dem ersten Effekt zu den nicht ganz einheitlichen Einzelscans. Für die Auswertung der Daten per Einzellinien-Fit wurde die Kurve auf den Bereich $q = 0.95 \dots 4.05 \text{ \AA}^{-1}$ begrenzt, für die Anwendung der Rietveld- und Ensemble-Verfeinerungen auf $q = 0.95 \dots 5.95 \text{ \AA}^{-1}$.

6.1.1 Einzellinien-Fit und Rietveld-Verfeinerung der XRD-Daten

Für die Auswertung der XRD-Daten werden hier zunächst die Ergebnisse des Einzellinien-Fits und der Rietveld-Verfeinerung vorgestellt. Beides sind Methoden, die im Falle der Core-Shell-Teilchen an sich nicht für die Analyse geeignet sind. Dennoch wurden beide Methoden

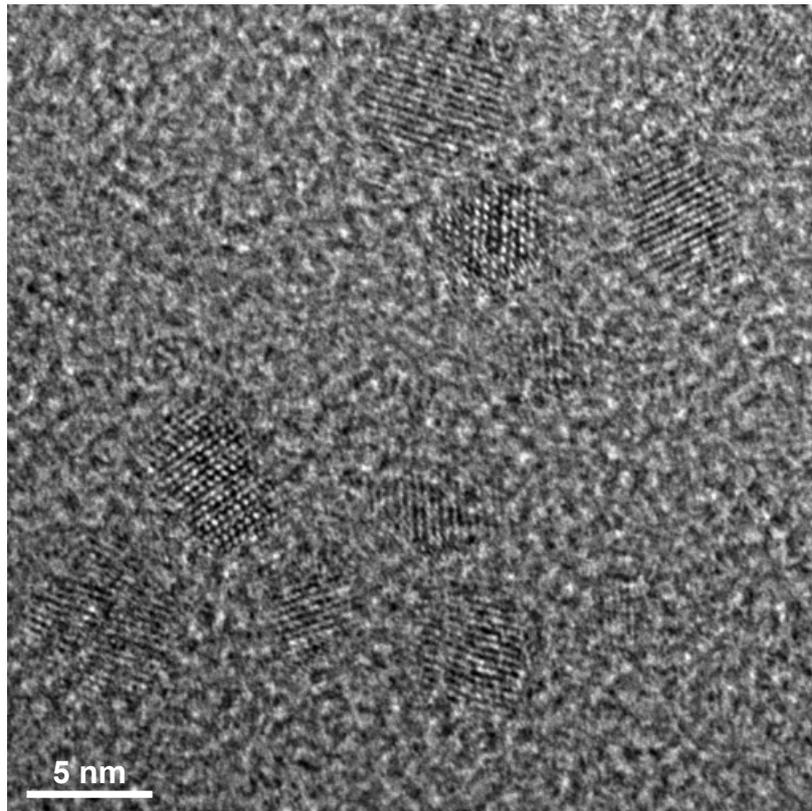


Abbildung 6.3: HRTEM-Bild der Probe C38.S2.

auch auf das Beugungsbild dieser Probe angewandt, um entsprechende Vergleichswerte zu erhalten.

Um Kern und Schale bei einem Einzellinien-Fit zu berücksichtigen müsste man nicht nur die CdSe-Reflexe, sondern auch die ZnS-Peaks der Hülle anpassen. Dies würde aber nur einzeln liegende CdSe- und ZnS-Partikel beschreiben. Epitaktisch aufgewachsene ZnS-Schichten wären hier nicht berücksichtigt, da getrennt behandelte CdSe- und ZnS-Reflexe nicht die kohärente Streuung an den beiden „Partikel-Teilen“ wiedergeben. Auch ist die Parameterzahl bei nur einer angepassten Struktur bereits extrem hoch und würde sich mit dem Einführen einer zweiten in etwa verdoppeln. Dies führte dazu, dass man gar keine verwertbaren Informationen mehr aus der Fit-Rechnung erhielt.

Aus diesem Grund wurde der Einzellinien-Fit für diese Probe nur mit den Reflexen der CdSe-Wurtzit-Struktur durchgeführt (siehe Abbildung 6.5). Rot eingezeichnet sind die aus den Volumen-Werten berechneten Positionen, die schwarzen breiten Peaks entsprechen den angepassten Reflexen. Hiervon zählt der erste bei $q \approx 1.35 \text{ \AA}^{-1}$ nicht zur CdSe-Kristallstruktur, sondern stammt von Verunreinigungen in der Probe. Alle Breiten, Positionen und Intensitäten wurden frei gegeben, was in der Summe 46 verfeinerte Parameter ergibt. Die Fit-Rechnung mit der Kern-Struktur alleine führt zu einem sehr guten Ergebnis, allerdings mit sehr unterschiedlichen Peakbreiten (siehe Tabelle 6.1) – z.B. mit einem unrealistisch breiten 102-Reflex im Gegensatz zu den Reflexen 100, 002,

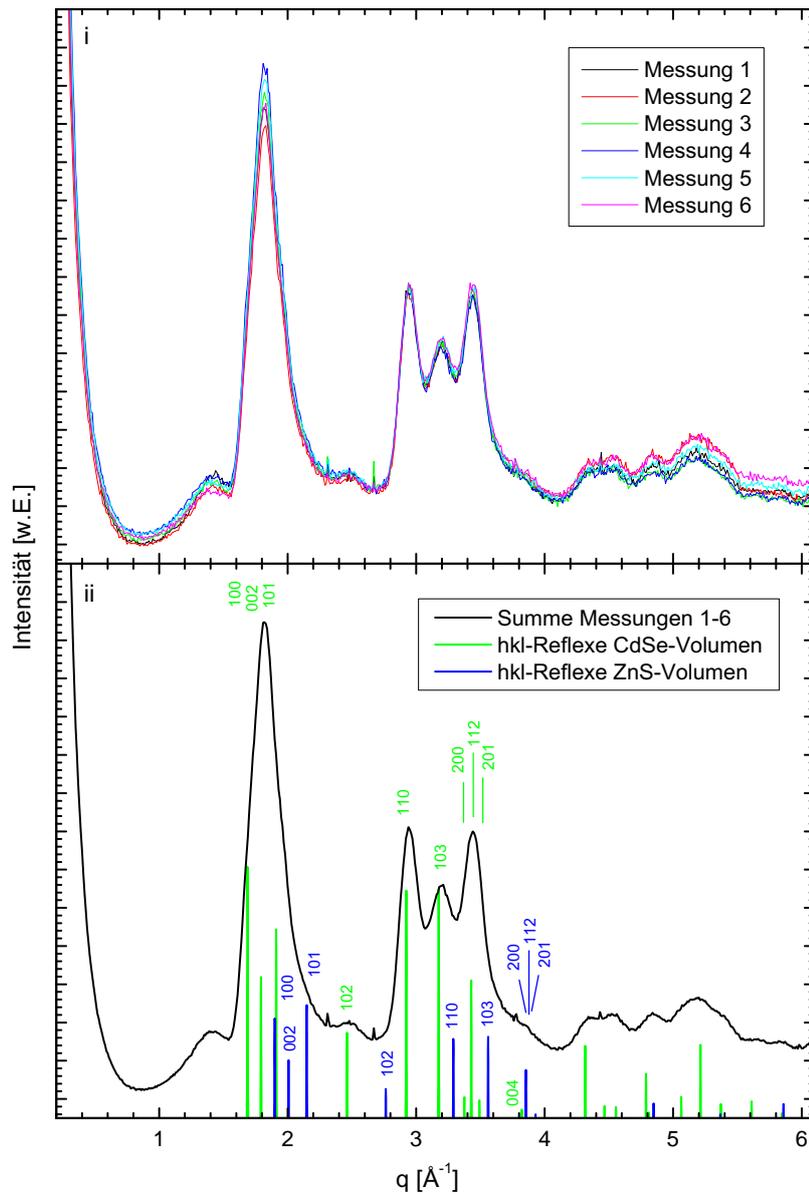


Abbildung 6.4: Rohdaten der Probe C38.S2: (i) Sechs hintereinander aufgenommene Beugungsdiagramme und (ii) die Summe der aufsummierten Messungen. Zusätzlich sind im unteren Graph die Reflexe eines CdSe- (rot) sowie eines ZnS-Volumenkristalls (blau) gezeigt.

110 oder 103. Hinzu kommen stark verschobene angepasste Peaks im Vergleich zu den Positionen der Volumen-Reflexe im vorderen Bereich der Kurve.

Versucht man dessen ungeachtet die Ergebnisse der reinen CdSe-Struktur zu interpretieren, so kann man sich am besten an den 110- und 103-Reflexen orientieren, da diese durch den geringen Überlapp mit anderen Peaks am verlässlichsten sind. Der Durchmesser, welcher sich mit 36 \AA aus dem 110-Reflex ergibt, stimmt in etwa mit dem Durchmesser

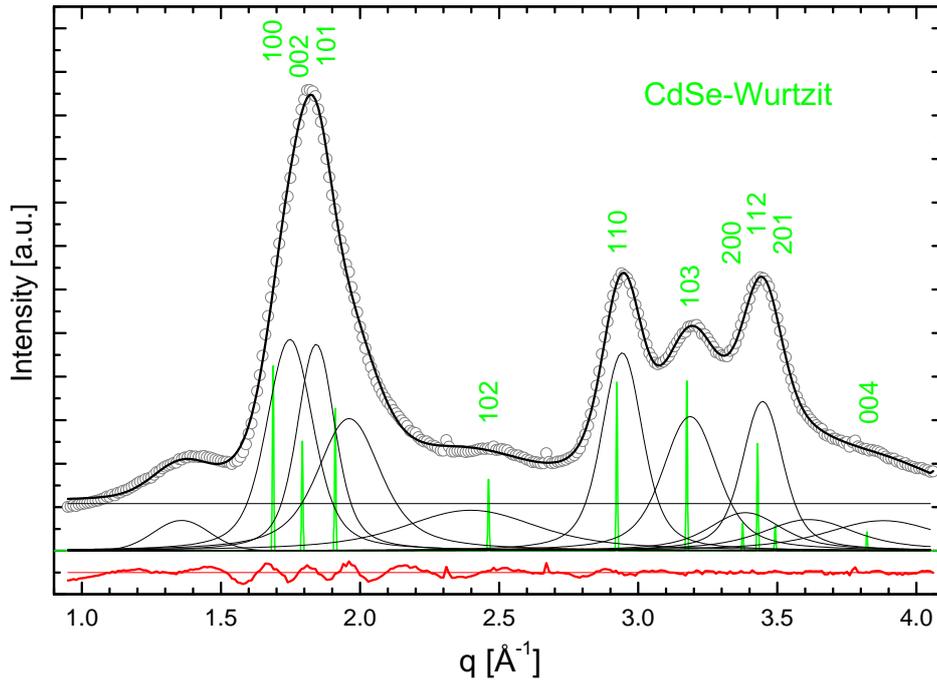


Abbildung 6.5: Einzellinien-Fit der stärksten Reflexe des Beugungsbildes für Probe C38.S2.

aus der PL-Spektroskopie überein. Die 27 \AA des 103-Reflexes sind dagegen schwerer zu deuten, zumal dieser Reflex erfahrungsgemäß stark von eventuell vorhandenen Stapelfehlern beeinflusst wird. Die Ableitung einer konkreten – vermutlich anisotropen – Form ist anhand dieser Anpassung ebenfalls unmöglich.

Für eine Anpassung von Core-Shell-Daten mit der Rietveld-Methode gilt letztlich das gleiche wie für einen entsprechenden Einzellinien-Fit: Da eine explizite Schale, die epitaktisch auf dem Kern aufwächst, nicht beschrieben werden kann, wird solch eine Verfeinerung nur sehr grobe Anhaltspunkte bezüglich der Partikel-Struktur geben.

Auch bei der Rietveld-Anpassung wurde zunächst alleine das Kern-Material CdSe in Wurtzit-Struktur zugrunde gelegt. Das Ergebnis der Fit-Rechnung ist in Abbildung 6.6, unten zu sehen. Obgleich die Rietveld-Methode in diesem Partikelgrößenbereich noch relativ gute Ergebnisse liefern kann (vgl. z.B. Abschnitt 4.4.4 oder 4.6.2), erweist sich die Anpassung an die experimentellen Daten hier als vergleichsweise schlecht. Neben dem zu schwachen und in der Form schlecht passenden ersten Peak fällt vor allem der viel zu intensive 102-Reflex ins Auge. Dieses Merkmal ist hier jedoch nicht auf das Fehlen einer ZnS-Hülle zurückzuführen. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, weisen die Nanokristallite dieser Probe eine signifikante Anzahl an Stapelfehlern auf, welche typischerweise die Reflexe 102 und 103 deutlich dämpfen. Diese strukturellen Fehler kann die Rietveld-Methode nicht integrieren, ebensowenig wie eine Schale für Core-Shell-Teilchen. Somit lässt sich hier wie erwartet keine gute Anpassung erzielen (R-Wert: 9.9%). Auch die mit Hilfe der Scherrer-Gleichung berechnete Größe fällt mit 24 \AA extrem klein

Tabelle 6.1: Aus den Halbwertsbreiten des Einzellinien-Fits berechnete Durchmesser \varnothing für die verschiedenen Kristallrichtungen. Diverse Reflexe sind hierbei grau dargestellt, da für sie keine eindeutige Anpassung gefunden werden konnte. Die dazugehörigen Werte werden damit von vornherein für eine Interpretation ausgeschlossen.

Reflex Nr.	hkl	q [\AA^{-1}]	FWHM [\AA^{-1}]	\varnothing [\AA]
1	–	1.359	0.237	25
2	100	1.748	0.197	30
3	002	1.842	0.161	37
4	101	1.961	0.269	22
5	102	2.398	0.574	11
6	110	2.942	0.173	36
7	103	3.187	0.233	27
8	200	3.385	0.311	20
9	112	3.447	0.173	36
10	201	3.613	0.397	16
11	004	3.880	0.497	13

aus – viel zu klein, wie sich im Vergleich mit den Ensemble-Modellen zeigen wird. Die Rietveld-Verfeinerung liefert außerdem Werte für die Gitterparameter, die fast denen eines CdSe-Volumenkristalls entsprechen. Auch dies wird von der Ensemble-Modellierung im nächsten Abschnitt nicht bestätigt (für alle Werte siehe auch Tabelle 6.2 sowie Tabelle C.1 im Anhang C.1).

Auch wenn die Rietveld-Methode keine explizite Simulation einer Schale ermöglicht, so können mit ihr zumindest zwei verschiedene kristalline Phasen gleichzeitig angepasst werden. In einem weiteren Schritt wurde daher versucht, neben einer CdSe-Phase zusätzlich eine ZnS-Phase zu verfeinern. Das Ergebnis zeigt der obere Teil von Abbildung 6.6. Deutliche Verbesserungen sind im Wesentlichen für den ersten Peak zu erkennen, was sich in einem R-Wert von 7.1 % äußert sowie in einem größeren Partikel-Durchmesser von 34 \AA . Ansonsten fällt die Übereinstimmung kaum besser aus, als die der Fit-Rechnung mit nur einer kristallinen Phase. Auch hier kommen die bereits erwähnten Probleme, dass weder Defekte noch eine echte Schale beschrieben werden können, zum Tragen und verhindern eine sehr gute Anpassung. (Für detaillierte Werte siehe Tabellen 6.2 und C.2)

6.1.2 Ensemble-Modellierung der Core-Shell-Teilchen C38.S2

Geht man zur Modellierung von Nanopartikeln oder Teilchen-Ensembles über, so eröffnen sich deutlich mehr Möglichkeiten in der Auswertung. Sowohl verschiedene anisotrope Formen wie auch kristalline Defekte und verschiedene Arten von Schalen können berücksichtigt werden. Dabei wurden alle im Folgenden vorgestellten Modelle mit einer für die Konvergenz aller Parameter ausreichenden Generationen-Anzahl zwischen ca. 1000 und 2000 verfeinert.

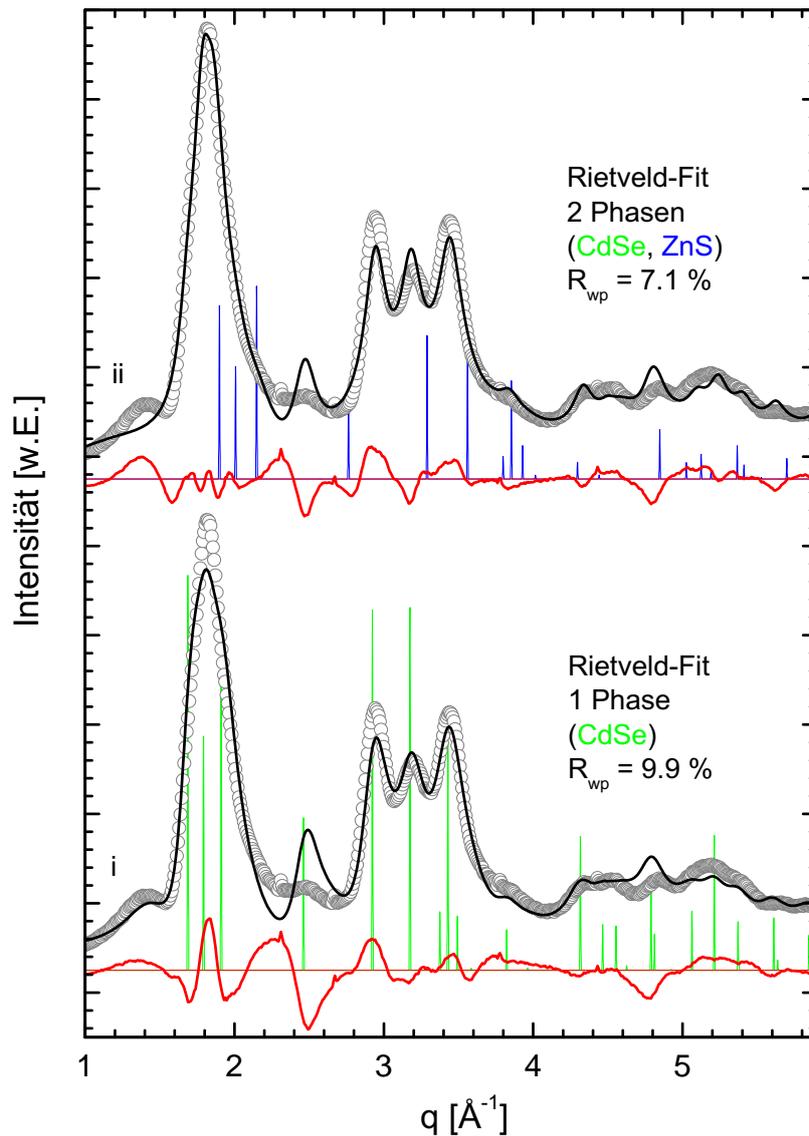


Abbildung 6.6: Rietveld-Verfeinerungen für die Daten der ersten vorgestellten Core-Shell-Probe C38.S2. Im unteren Graph sind zusätzlich die hkl -Reflexe einer CdSe-Wurtzit-Struktur dargestellt, im oberen Graph die einer ZnS-Wurtzit-Struktur.

Der nackte CdSe-Kern – nicht ausreichend für eine Beschreibung der Probe

Begonnen wurde die Analyse mit der Modellierung des nackten CdSe-Kerns mit unterschiedlichen Formen ohne weitere komplexe Eigenschaften, darunter eine Kugel, ein Ellipsoid und die Polyeder A und B. Obwohl sie nicht den besten R-Wert liefert, wird bei allen Core-Shell-Proben für weitere Schritte das Ellipsoid verwendet. Der Grund liegt in der einfacheren Implementierung der später in diesem Abschnitt eingeführten Schalen im Falle eines Ellipsoids. Das Ergebnis eines ellipsoidförmigen CdSe-Kerns ist in Abbildung

6.7, ii zu sehen. Diese Anpassung leidet unter großen Unzulänglichkeiten in allen Bereichen, was einen R-Wert von 14.7% zur Folge hat. Weder die Anpassung des ersten Peaks noch die der drei im mittleren Bereich des Beugungsbildes geben die Messkurve adäquat wieder. Zudem zeigt sich hier, wie bei der Rietveld-Verfeinerung zuvor auch schon, ein viel zu intensiver 102-Reflex, da dieses Modell noch keine Stapelfehler beinhaltet, die diesen Peak dämpfen. Der Vergleich mit dem Ergebnis der Rietveld-Anpassung in der gleichen Abbildung (Kurve i) zeigt, dass diese hier sogar überlegen ist – trotz der Tatsache, dass sie keine anisotrope Form berücksichtigen kann. Das bessere Ergebnis wird abermals auf die größere Anzahl an verfeinerten Parametern (10 + 7 entgegen 6 + 7) zurück geführt. Ein weiterer Unterschied besteht zwischen diesen beiden Verfeinerungen v.a. bei den resultierenden Gitterkonstanten. Während die Rietveld-Methode nahezu Werte eines CdSe-Volumenkristalls liefert, liegen die Gitterparameter bei der Ensemble-Modellierung des Ellipsoids 2.2% (*a*) und 2.5% (*c*) darunter.

Tabelle 6.2: Werte von verschiedenen Ensemble-Modellen im Vergleich mit den Resultaten der Rietveld-Verfeinerungen. Die Werte für die Schale in Spalte „Rietveld, 2Phasen, CdSe, ZnS“ entsprechen hier der zweiten Phase ZnS der Rietveld-Verfeinerung, haben aber nichts mit einer Schale im eigentlichen Sinn zu tun. Das Verhältnis der Skalenfaktoren der beiden Phasen und damit von CdSe zu ZnS ergab sich zu 21:1.

	Rietveld 1 Phase CdSe	Rietveld 2 Phasen CdSe, ZnS	Ellipsoid	Ellipsoid +SF	Ellipsoid +SF +epitakt. ZnS-Schale	jew. Volumen- Werte
Anz. Par.	10+7	12+8	6+7	7+7	14+7	
R-Wert [%]	9.9	7.1	14.7	9.3	4.3	
\varnothing_{core} [Å]	24	34	25	37	41	
Höhe_{core} [Å]			30	58	48	
<i>a_{core}</i>	4.302	4.270	4.205	4.244	4.254	4.299
<i>c_{core}</i>	7.016	7.006	6.382	6.858	6.925	7.010
<i>z_{core}</i>	0.403	0.393	0.389	0.352	0.378	0.375
SF_{core} [%]				37	34	
Schalendicke lateral [Å]		∅ = 14			0.2	
Schalendicke vertikal [Å]					21.4	
<i>a_{shell}</i>		3.978			3.914	3.822
<i>c_{shell}</i>		6.535			6.468	6.260
<i>z_{shell}</i>		(0.375)			0.331	0.375
SF_{shell} [%]					44	

Hohe Defektdichte der Nanoteilchen – Stapelfehler

Der in den experimentellen Daten wenig intensive 102-Reflex liefert ein starkes Indiz für die Notwendigkeit von kristallinen Defekten in den Nanopartikeln dieser Probe. Dies bestätigt die Fit-Rechnung für einen ellipsoidförmigen CdSe-Kern mit frei gegebener Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit (siehe Kurve iii in Abbildung 6.7), welche einen deutlich

kleineren R-Wert von 9.3% liefert. Hier kann ein enormer Fortschritt bezüglich der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten festgestellt werden. Wie erwartet, wird der 102-Reflex stark gedämpft, was eine höhere Intensität bei anderen Merkmalen im Beugungsbild wie dem 100/002/101-Peak zulässt. Das gleiche gilt für den 103-Reflex in der Mitte der Dreierformation bei $q = 2.8 \dots 3.6 \text{ \AA}^{-1}$, dessen benachbarte Peaks nun etwas intensiver ausfallen. Getragen werden diese deutlichen Veränderungen von der hohen Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit von 37%, was bedeutet, dass im Schnitt etwa jede dritte der aufeinander gestapelten Schichten nicht der eigentlichen Struktur folgt. Dieser Wert für den CdSe-Kern wird (im Rahmen des Fehlerbalkens) von allen weiteren verfeinerten Modellen bestätigt – unabhängig davon, ob die Nanoteilchen eine zusätzliche ZnS-Schale aufweisen oder nicht. Ganz anders als die in Kapitel 4 betrachteten ZnO-Partikel, welche quasi defektfrei waren, weisen die vorliegenden Core-Shell-Teilchen also eine beträchtliche Anzahl an Stapelfehlern entlang der Hauptwachstumsrichtung [001] auf.

Die Relevanz der Stapelfehler zeigt sich auch in der Fit-Rechnung eines Ellipsoids, welche zwar eine epitaktische ZnS-Schale besitzt, deren Kern jedoch keine Stapelfehler beinhaltet (siehe Abbildung C.2 in Anhang C.1): Trotz der wichtigen vorhandenen Schalenstruktur wird mit diesem Modell keine gute Übereinstimmung mit der Datenkurve erzielt. Das Vorhandensein von Stapelfehlern wird ebenfalls von den HRTEM-Messungen bestätigt. Auf dem eingangs dieses Kapitels gezeigten Bild 6.3 sind solche Defekte beispielsweise bei dem langgestreckten Teilchen im linken unteren Quadranten zu erkennen. Die tatsächliche Anzahl und Häufigkeit über das gesamte Ensemble kann mit dieser Methode aber nicht festgestellt, sondern bestenfalls extrapoliert werden.

Angesichts dieser Resultate kann für alle folgenden Rechnungen demnach nicht auf kristalline Defekte verzichtet werden. Bedingt durch die hohe Defekt-Wahrscheinlichkeit ist das Ellipsoid mit Stapelfehlern in der Richtung der gestapelten Ebenen deutlich länger, aber auch breiter als ihr Pendant ohne Stapelfehler ($37 \times 58 \text{ \AA}$ für Durchmesser und Höhe im Gegensatz zu $25 \times 30 \text{ \AA}$, siehe auch Tabelle 6.2). Zusätzlich fällt das Ellipsoid immer größer aus als der jeweilige Polyeder A, da durch die Beschneidung der Kanten eine große Anzahl an Atomen fehlt. Wie sich später zeigen wird, spielt die genaue Form des Kerns aber nur eine untergeordnete Rolle bei der Anpassung an die Daten. Als sehr viel wichtiger erweist sich hier die Richtung, in welcher die ZnS-Schale vornehmlich aufwächst.

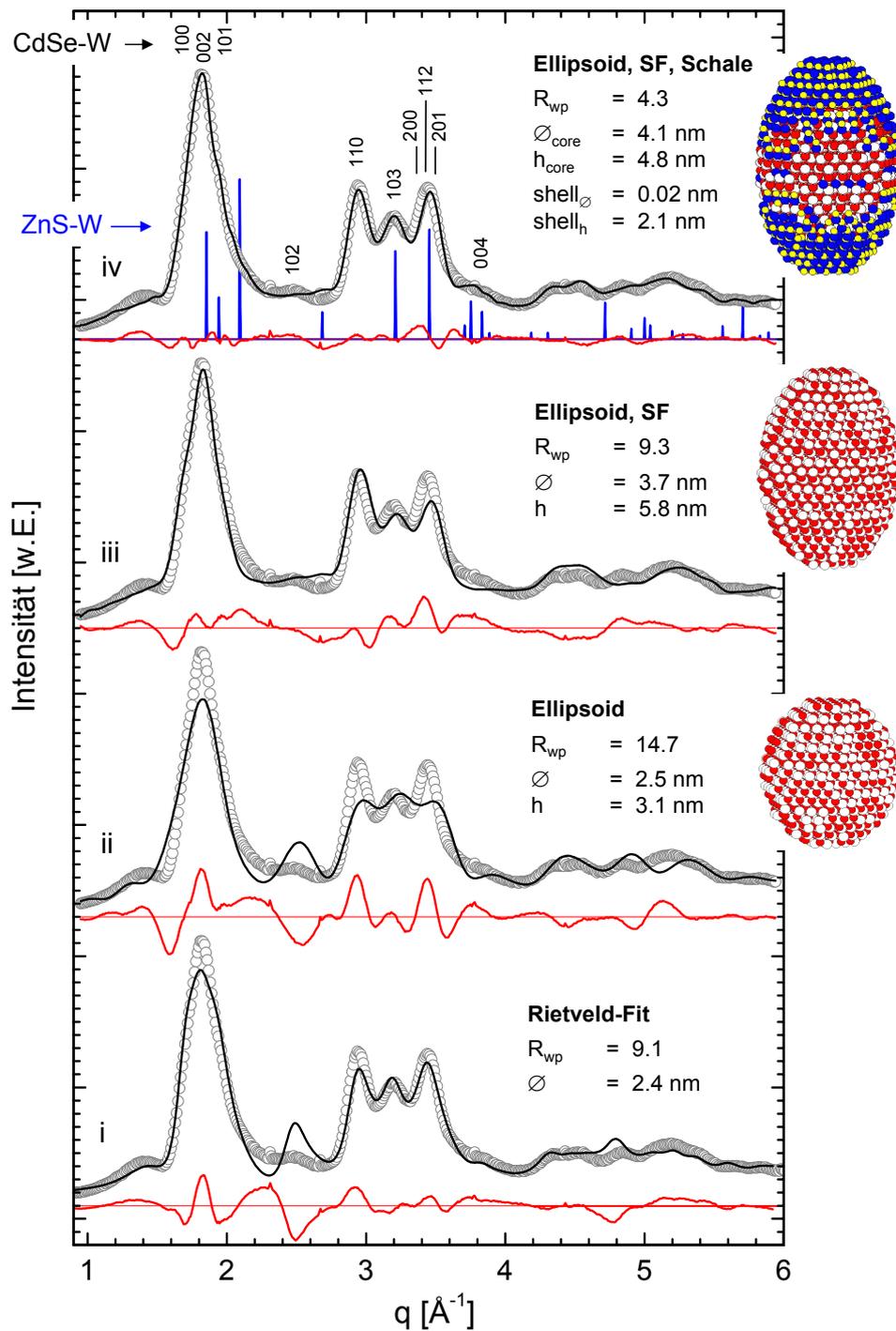


Abbildung 6.7: Vergleich von Verfeinerungen verschiedener Ensemble-Modelle und der Rietveld-Anpassung: Die über der obersten Kurve in schwarz eingezeichneten hkl -Reflexbezeichnungen deklarieren wie in allen vorherigen Abbildungen die CdSe-Kernreflexe (Wurtzit). In blau sind dagegen die Reflexe der ZnS-Schale (Wurtzit) dargestellt. (Die ZnS-Positionen wurden aus den verfeinerten Parametern des zugehörigen Kern-Schale-Modells berechnet, sind also gegenüber den eigentlichen ZnS-Volumenreflexen leicht verschoben.) Neben den Kurven sind außerdem schematisch die Nanopartikel-Modelle zu sehen.

Modellierung verschiedener ZnS-Schalen – essentiell für eine gute Anpassung

Trotz des großen Fortschritts durch die Implementierung von Stapelfehlern in die Modelle, zeigt die zugehörige Anpassung noch einige Defizite. Dies betrifft neben der rechten Flanke des ersten Peaks v.a. die Positionen und Intensitäten sowie ebenfalls die rechte Flanke der drei Peaks (fünf Reflexe) im Bereich $q = 2.8...3.6 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe Kurve iii in Abbildung 6.7). Neben dem Versuch, eine Größenverteilung einzuführen, welche keine Verbesserung brachte¹, war der nächste Schritt die Modellierung verschiedenartiger ZnS-Schalen für die Nanopartikel. Dies brachte nach der Einführung der Stapelfehler eine weitere enorme Verbesserung der Anpassung mit der Ensemble-Modellierung.

Epitaktische gewachsene ZnS-Schale In Anlehnung an die Literatur und die Synthesevorschrift, welche von Teilchen mit einer epitaktisch gewachsenen Schale ausgehen, wurde diese Form einer Hülle als erstes umgesetzt. Dabei wird die Modellierung eines Core-Shell-Teilchens realisiert, indem zunächst der CdSe-Kern mit dem Radius r_{core} generiert wird sowie ein ZnS-Teilchen der gleichen Struktur (Wurtzit) mit größerem Radius r_{shell} . Die Differenz dieser beiden Radien entspricht gerade der gewünschten Dicke der ZnS-Schale: $D_{shell} = r_{shell} - r_{core}$. Anschließend wird das CdSe-Kernteilchen in das größere ZnS-Teilchen eingesetzt, wobei im Bereich des implantierten Kerns alle Zn- oder S-Atome entfernt werden. Dabei enthalten beide Strukturen zunächst die Gitterparameter der jeweiligen Volumenstruktur. Für die Verfeinerung sind diese jedoch – v.a. für ZnS – über einen relativ großen Bereich frei gegeben, so dass sie sich einander in bestimmten Grenzen annähern können, was für ein epitaktisches Wachstum Voraussetzung ist.

Die Verfeinerung dieser Core-Shell-Struktur liefert ein etwas weniger längliches Kern-Ellipsoid ($41 \times 48 \text{ \AA}$) als das CdSe-Teilchen ohne Schale, außerdem eine 34-prozentige Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit und eine beinahe ausschließlich in Richtung der Stapelebenen vorhandene ZnS-Schale (Dicke: 21 \AA , für eine schematische Darstellung siehe oberstes Bild in Abbildung 6.7). Diese v.a. in Längsrichtung wachsende Schale wurde von diversen weiteren Modell-Verfeinerungen bestätigt und so die Möglichkeit eines zufälligen Ergebnisses für das Ellipsoid ausgeschlossen (siehe hierzu auch Abbildung C.1 im Anhang C.1). Dabei nähern sich die verfeinerten Gitterkonstanten wie erwartet einander an: Während die CdSe-Gitterparameter bereits bei einem Modell ohne Schale zu kleineren Werten als die der Volumenstruktur tendieren, sind insbesondere die Gitterparameter der ZnS-Schale vergrößert ($\Delta a/a = 2.4 \%$, $\Delta c/c = 3.3 \%$, für alle weiteren Werte siehe auch Tabelle 6.2). Diese „Annäherung“ der Gitterparameter ist für ein epitaktisches Schalenwachstum zu erwarten und bestätigt hier somit das angenommene Modell.

Die zugehörige Fit-Rechnung ist in Abbildung 6.7, iv zu sehen. Im Vergleich zu einem Ellipsoid ohne ZnS-Hülle kann eine weitere deutliche Verbesserung festgestellt werden (R-Wert von 4.3% statt vorher 9.3%), zumal hier genau deren oben genannte Defizite wie die rechte Flanke des ersten Peaks und alle Merkmale des Dreier-Peaks gut mit der Daten-

¹ Aufgrund der Art der Unzulänglichkeiten in den bisherigen Fit-Rechnungen erschien es unwahrscheinlich, durch die Einführung einer Größenverteilung signifikante Verbesserungen zu erzielen. Ein erster Versuch einer diskreten Größenverteilung (drei Größen variiert in lateraler und vertikaler Richtung, vgl. hierzu auch Kapitel 4.4.6) bestätigte diese Annahme mit annähernd gleich großen Partikeln ($36 \times 54 \text{ \AA}$).

kurve übereinstimmen. Der Fortschritt wird sofort verständlich, wenn man die ebenfalls in der Abbildung (blau) eingezeichneten Reflexe einer ZnS-Wurtzit-Struktur betrachtet. Diese wurden mit den von der Anpassung gelieferten Gitterparametern berechnet (sind also gegenüber den Reflexpositionen eines ZnS-Volumenkristalls leicht verschoben). Da sie an den Positionen im Beugungsbild liegen, an denen die Kurve eines Ellipsoids ohne Schale zu geringe Intensität aufweist, werden genau diese zu schwachen Bereiche ausgeglichen.

Die Verbesserung des angepassten Beugungsbildes ist damit klar auf die zusätzlichen ZnS-Reflexe zurückzuführen. Die eben betrachtete Verfeinerung liefert aber noch keinen eindeutigen Hinweis auf die Art der Schale. Die zusätzliche Intensität könnte auch durch andere in der Probe vorliegende ZnS-Strukturen realisiert werden. Daher wurden zusätzlich zu einer epitaktisch gewachsenen Schale weitere Modelle getestet. Hierbei ging es v.a. um die Fragestellung, ob der Unterschied zwischen einer epitaktischen, lokal-epitaktischen und einer vom Kern vollkommen unabhängigen ZnS-Struktur unterschieden werden kann. Die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze sind neben der gerade vorgestellten Schalenvariante in Abbildung 6.8, Kurven ii bis iv zu sehen, zusammen mit einer schematischen Zeichnung des jeweiligen Modells.

CdSe-Ellipsoid plus isolierte ZnS-Kugeln Kurve ii zeigt die Anpassung für das Modell eines CdSe-Ellipsoids mit zusätzlichen, einzeln vorliegenden ZnS-Partikeln, wobei verschiedene Größen durch eine logarithmische Normalverteilung realisiert wurden [Buh76]. Auch dieses Modell kann die experimentellen Daten hervorragend wiedergeben, was der R-Wert von 3.6% belegt. Dabei fallen die CdSe-Gitterparameter ähnlich aus wie bei dem Ellipsoid mit epitaktischer Schale. Das gleiche gilt für den Durchmesser der Kerne (beide ca. 42 Å). Die Höhe entspricht mit 58 Å dagegen dem Wert des Ellipsoids ohne jegliche Schale (nur CdSe-Kern +SF). Damit fällt sie deutlich größer aus als die Höhe des eben betrachteten Ellipsoidkerns mit epitaktischer Schale, welche aber eine sehr dicke Schale in der vertikalen Richtung aufweist. Die Anzahl der zusätzlichen ZnS-Kugeln ergibt sich aus der Verfeinerung zu 14. Ihr Durchmesser beträgt 22 Å (Breite der logarithmischen Normalverteilung = 0), was etwa der Hälfte des CdSe-Kern-Durchmessers entspricht und der Dicke der epitaktischen Schale des zuvor betrachteten Modells gleicht. Neben einer gemischten Wurtzit-Zinkblende-Struktur der ZnS-Partikel (Wahrscheinlichkeit für Stapelfehler: 50%) fallen die deutlich vergrößerten ZnS-Gitterparameter auf (a : +2%, c : +6%). Dieses Ergebnis wäre überraschend für den Fall, dass tatsächlich nur einzelne isolierte ZnS-Partikel in der Probe vorliegen, zumal sie dann nicht von einer CdSe-Struktur beeinflusst würden und vollkommen autark wachsen könnten (alle Werte sind detailliert in Tabelle 6.3 aufgeführt).

Lokal-epitaktisches Wachstum von ZnS-Strukturen auf dem CdSe-Kern Neben den Varianten einer rein epitaktischen Schale sowie rein isoliert vorliegender ZnS-Partikel in der Probe besteht aufgrund der nass-chemischen Synthese und der großen Gitterfehlpassung zwischen den Kern- und Schale-Materialien auch eine hohe Wahrscheinlichkeit für ein lokal-epitaktisches Wachstum von ZnS auf dem CdSe-Kern. In diesem Fall müssten

nur einige wenige Atome der „Schale“, die in direkter Verbindung mit dem CdSe-Kern stehen, mit verzerrter Gitterkonstante aufwachsen. Alle weiteren könnten sich in einer relaxierten Struktur anlagern. Diese „Schalenvariante“ wurde auch in der Literatur bereits angenommen (siehe z.B. [Zie07]). Wie so ein Nanopartikel aussehen könnte, zeigt das Bild neben Kurve iii in Abbildung 6.8. Hier wurden verschieden große Halbkugeln aus ZnS zufällig auf der Oberfläche des CdSe-Kerns verteilt, wobei für die „Ankopplung“ immer ein Cd-Atom des Kerns durch ein Zn-Atom der ZnS-Teilchen ersetzt wurde². Die Anzahl der auf der Kern-Oberfläche verteilten ZnS-Halbkugeln ergibt sich durch die Verfeinerung zu 7, was einer ungefähren Bedeckung der Kernoberfläche von 27 % entspricht. Die Durchmesser der ZnS-Partikel verteilen sich um den Wert 16 Å (logarithmische Normalverteilung, mit einem Sigma von 1.350 Å), d.h., die dickste Stelle der löchrigen „Schale“ beträgt 8 Å. Auch diese unabhängig von der CdSe-Struktur gewachsenen ZnS-Partikel zeigen bezüglich ihrer Gitterparameter mit $\Delta a/a = 1.9\%$ und $\Delta c/c = 7.9\%$ deutliche Abweichungen von der ZnS-Volumenstruktur. Die Abweichungen scheinen demnach auch bei dem vorher betrachteten Modell kein Zufallsergebnis gewesen zu sein. Zudem weisen die Teilchen eine extrem hohe Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit von 87 % auf und sind somit überwiegend zinkblendischer Natur.

Betrachtet man den zugehörigen CdSe-Kern, so fällt besonders die andere Form des Ellipsoids im Vergleich mit den bisherigen Modellen auf. Der Durchmesser entspricht mit 42 Å zwar den vorherigen Werten, allerdings ergibt sich die Höhe zu einem sehr viel kleineren Wert von 33 Å und liefert damit ein leicht abgeplattetes Teilchen, anstatt der bisher erhaltenen länglichen. Dies ließe sich unter Umständen durch eine geringere Wahrscheinlichkeit an Stapelfehlern erklären, diese liegt mit 40 % jedoch im Bereich der anderen Modelle. Ähnlich verhalten sich alle mit (epitaktischer) Schale getesteten CdSe-Polyeder, die ebenfalls einen Wert von unter 1 für das Verhältnis Höhe/Durchmesser aufweisen (bei Stapelfehler-Wahrscheinlichkeiten von 34 % bis 41 %). Ob die Form des hier betrachteten Ellipsoids mit lokal-epitaktischer Schale möglicherweise ein lokales Minimum beschreibt und bei wiederholten Rechnungen andere Ergebnisse liefern würde, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr getestet werden. Es lässt sich aber feststellen, dass das andere Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis nicht im berechneten Beugungsbild erkennbar ist (beispielsweise durch schwächer ausfallende Reflexe mit einem hohen l -Wert). Dieses steht mit einem R-Wert von 3.9 % und einer ebenfalls exzellenten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten den zuvor betrachteten Core-Shell-Varianten in nichts nach. Die minimal schlechtere Anpassung liegt vermutlich v.a. an dem leicht zu schwachen Dreier-Peak 200/112/201 und dem etwas zu markant dargestellten 004-Reflex. Auch

² Technisch wird eine Anzahl N_{Kugeln} an unterschiedlich großen ZnS-Kugeln generiert und jeweils auf einem der mittleren Zn-Atome zentriert. Die verschiedenen Größen werden dabei anhand einer logarithmischen Normalverteilung erzeugt, wobei die wahrscheinlichste Größe sowie die Breite der Verteilung als Parameter verfeinert werden. Gleichzeitig wird eine Liste von ebenfalls N_{Kugeln} zufällig ausgewählten Cd-Atomen an der Oberfläche des Kerns erstellt. An die Stelle dieser Cd-Atome werden schließlich die ZnS-Kugeln platziert, wobei alle Zn- und S-Atome, welche mit dem Kern überlappen, entfernt werden. Somit erhält man auch keine exakten Halbkugeln mit einer glatt abgeschnittenen Fläche, sondern eine an die Kernoberfläche angepasste konkave Form, bei der weitere Schalenatome an den Kern binden.

hinsichtlich der CdSe-Gitterparameter lässt sich kein signifikanter Unterschied zu dem vorher betrachteten Modell finden. Einzig der Wert der vertikalen Position des Se-Atoms in der Einheitszelle z liegt mit 0.407 deutlich über dem Wert für Volumen-CdSe (siehe auch Tabelle 6.3), ruft aber ebenfalls kein erkennbares Merkmal im Beugungsbild hervor. Eine Verbindung zwischen diesem hohen Wert für z und der deutlich kleineren Höhe lässt sich aber nicht eindeutig finden, zumal die Polyedermodelle mit ebenfalls geringerer Höhe keine oder nur leicht erhöhte z -Werte aufweisen.

Kombination aus epitaktischer Schale und isolierten ZnS-Kugeln Nachdem die bisherigen Fit-Rechnungen nur geringfügige Unterschiede in ihrer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefern, kann soweit keine Aussage über das Zutreffen einer Beschreibung mit einer komplett epitaktischen Schale, einer lokal-epitaktischen Schale oder völlig isoliert liegender ZnS-Teilchen getroffen werden. Die sehr kleinen Differenzen finden sich in den jeweiligen Anpassungen des 103-Reflexes, des Dreier-Peaks 200/112/201 sowie der sehr schwachen Reflexe 102 und 004, wobei hier jeder „Schalentyp“ kleine Vorteile an jeweils anderen Stellen im Beugungsbild aufweist. Eine eventuelle weitere Verbesserung müsste also mehrere dieser einzelnen besseren Merkmale zusammenführen.

Somit liegt es nahe, eine Kombination der unterschiedlichen bisher vorgestellten ZnS-Strukturen in einem Modell zu testen. In Frage kämen hierfür z.B. eine Mischung von CdSe-Kernen mit lokal-epitaktischer oder rein epitaktischer Schale plus zusätzlichen einzelnen ZnS-Partikeln. Aus zweierlei Gründen wurde die zweite Variante gewählt: Einerseits sollten die lokal-epitaktisch aufgewachsenen ZnS-Halbkugeln im Beugungsbild ähnliche Merkmale verursachen wie isolierte ZnS-Kugeln, zumal die ZnS-Strukturen in beiden Fällen untereinander keine Kohärenz zeigen. Dies ist hingegen anders bei einer epitaktisch gewachsenen Schale, bei der die Hüllanatome in einer strukturellen Beziehung zueinander stehen. Und andererseits weisen diverse Artikel in der Literatur auf ein in vertikaler Richtung längliches Schalenwachstum hin, wie es für das erste hier betrachtete Schalenmodell erhalten wurde [Rei09, Yu05, Tal04].

Das Modell eines CdSe-Ellipsoids mit epitaktisch gewachsener ZnS-Schale und zusätzlich isoliert in der Probe vorkommenden ZnS-Teilchen ist schematisch neben der zugehörigen Ergebniskurve iv in Abbildung 6.8 gezeigt. Die Anpassung zeigt im Bereich des 004-Reflexes eine etwas bessere Übereinstimmung. Demgegenüber stehen aber eine leichte Überhöhung des ersten Peaks (Reflexe 100/002/101) sowie ganz leicht zu schwach wiedergegebene $h0l$ -Reflexe. In der Summe resultiert der gleiche R-Wert wie ihn das bloße CdSe-Ellipsoid mit einzelnen ZnS-Kugeln liefert (3.6%). Die auf $22 + 7$ (Modell + Untergrund) angewachsene Zahl an Parametern bedingt hier also nicht automatisch auch eine bessere Verfeinerung.

Im vorliegenden Fall fällt die Schale deutlich dünner aus als bei dem Einzelmodell. Während sich das ZnS zuvor in einer 21 \AA dicken epitaktischen Hülle alleine in Richtung der Stapelbenen verteilte, erhält man hier eine 5 \AA dicke Schicht in vertikaler und 2 \AA in lateraler Richtung. Hinzu kommen 29 ZnS-Partikel mit Durchmessern um 17 \AA .³

³ Auch die Größen dieser ZnS-Partikel wurden anhand einer logarithmischen Normalverteilung generiert. Die angegebenen 17 \AA sind demnach die wahrscheinlichste Größe, während die Verfeinerung ein zugehöriges Sigma für die Verteilung mit einem Wert von 0.011 \AA ergab.

Tabelle 6.3: Alle Werte der in diesem Kapitel vorgestellten Core-Shell-Modelle im Vergleich.

	CdSe-Ellipsoid + epitakt. ZnS-Schale	CdSe-Ellipsoid + isolierte ZnS-Kugeln	CdSe-Ellipsoid + lokal-epitakt. ZnS-Schale	CdSe-Ellipsoid + epitakt. Schale + isolierte ZnS-Kugeln	jew. Volumen- Werte
Anz. Par.	14+7	15+7	15+7	22+7	
R-Wert [%]	4.3	3.6	3.9	3.6	
\varnothing_{core} [Å]	41	43	42	41	
Höhe_{core} [Å]	48	58	33	59	
d_{core}	4.254	4.269	4.267	4.265	4.299
c_{core}	6.925	6.900	6.905	6.909	7.010
z_{core}	0.378	0.379	0.407	0.374	0.375
SF_{core} [%]	34	41	40	39	
Schalendicke lateral [Å]	0.2		8.0	1.8	
Schalendicke vertikal [Å]	21.4		8.0	4.7	
d_{shell}	3.914			3.538	3.892
c_{shell}	6.468			6.434	6.260
z_{shell}	0.331			0.326	0.375
SF_{shell} [%]	44			5	
$\varnothing_{ZnS-Kugeln}$ [Å]		22	16	17	
Sigma (Log-Normalvert.) [Å]		0.000	1.350	0.011	
Anz. ZnS-Kugeln		14	7	29	
$d_{ZnS-Kugeln}$		3.905	3.894	3.847	3.892
$c_{ZnS-Kugeln}$		6.628	6.757	6.768	6.260
$z_{ZnS-Kugeln}$		0.371	0.337	0.362	0.375
SF_{ZnS-Kugeln} [%]		50	87	59	

Diese weisen wie schon die einzelnen Teilchen in Kombination mit dem CdSe-Ellipsoid ohne Schale (SF: 50 %) eine hohe Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit von 59 % auf und bestehen demnach jeweils etwa zur Hälfte aus Wurtzit- und Zinkblende-Struktur. Auch die Gitterparameter ergeben Werte ähnlich denen des Modells für isoliert liegende ZnS-Partikel (mit 8 % deutlich erhöhtes c , 1 % höheres a als die Werte eines Volumenkristalls). Das gleiche gilt für die Gitterparameter des CdSe-Kerns, welche im gleichen Bereich liegen, wie die aller vorherigen Modelle (jew. etwas kleiner als die Volumenwerte, für alle detaillierten Werte siehe Tabelle 6.3). Die Kern-Dimensionen entsprechen mit $41 \text{ \AA} \times 59 \text{ \AA}$ (Durchmesser \times Höhe) ebenfalls denen des Einzelkerns mit zusätzlichen ZnS-Partikeln. Damit stimmt die per HRTEM erhaltene Größe der Partikel in etwa mit den Kerndimensionen der beiden besten Core-Shell-Modelle (Ellipsoid mit epitaktischer Schale plus ZnS-Kugeln, reines CdSe-Ellipsoid plus ZnS-Kugeln) sowie dem alleinigen CdSe-Kern ohne jegliche ZnS-Struktur überein. Das bestätigt, dass man auf den Elektronenmikroskopie-Bildern im wesentlichen die Kernstruktur erkennen kann, Rückschlüsse auf eine Schale oder eventuell vorhandene, deutlich kleinere ZnS-Partikel jedoch schwierig sind.

Was die epitaktische ZnS-Schale des hier betrachteten Modells angeht, so nähert sich auch hier der Wert des c -Gitterparameters dem der CdSe-Schale an. a wird von der Ensemble-Modellierung hingegen als ungewöhnlich stark verkleinert wiedergegeben. Fraglich ist allerdings, ob man bei solch dünnen (nicht einmal geschlossenen) Schichten von maximal einer Monolage überhaupt von Gitterparametern im üblichen Sinne reden kann und diese in Form einer vergrößerten oder verkleinerten Einheitszelle zum Tragen kommen. Die sehr kleine 5-prozentige Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit verliert hier möglicherweise ebenfalls ihre Bedeutung. Eine Übersicht aller Parameterwerte der hier vorgestellten Schalenmodelle findet sich in Tabelle 6.3.

Zusammenfassung für Probe C38.S2 – Anisotrope Form, Stapelfehler und ZnS in der Probe

Aufgrund der komplexen Schalenstruktur ist es nahe liegend, dass weder die Rietveld-Methode noch eine Einzellinien-Anpassung hier passende Daten liefern können. Das gleiche gilt für die ohnehin ungenaue Methode der Absorptionsspektroskopie, welche eine Kerngröße von 38 \AA ergab. Letztere liefert allerdings die wertvolle Information, ob sich durch das Hinzufügen von ZnS-Strukturen zu der Probe die Quantenausbeute ändert. Wird diese größer, kann indirekt auf eine – zumindest teilweise – auf den Kern aufgewachsene ZnS-Struktur geschlossen werden. Auch die Methode der hochauflösenden Elektronenmikroskopie kann die sehr kleinen ZnS-Strukturen nicht mehr abbilden. Die Röntgenbeugung zusammen mit der Ensemble-Modellierung gestattet hier sehr viel weitreichendere Erkenntnisse.

Durch die ausführliche Analyse der experimentellen Daten mit der Ensemble-Modellierung kristallisieren sich drei wesentliche Merkmale der Partikel-Modelle heraus, die für eine gute Anpassung unerlässlich sind. Wie schon bei den früher in dieser Arbeit vorgestellten, einfacheren Systemen aus ZnO oder CdS weisen auch diese Partikel eine anisotrope Form auf. Dies gilt sowohl für die reinen Kerne aus CdSe wie auch für die kompletten Core-Shell-Teilchen.

Wie sich in Abschnitt 6.1.2 zeigte, weisen die CdSe-Kerne eine hohe Defektdichte in Form von Stapelfehlern auf, was im Einklang mit den HRTEM-Messungen steht. Mit annähernd 40% werden durch sie die sonst prominenteren $h0l$ -Reflexe stark gedämpft und ermöglichen so eine deutlich bessere Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den experimentellen Daten.

Die dritte Eigenschaft der Nanopartikel-Modelle betrifft die zusätzliche ZnS-Struktur, die erforderlich ist, um eine exzellente Anpassung zu erhalten. Anhand der Lage der ZnS-Reflexe lässt sich diese Tatsache unmittelbar verstehen (siehe Abbildung 6.7), da sie an genau den Stellen des berechneten Beugungsbildes zusätzliche Intensität liefern, die ohne ZnS-Struktur zu schwach ausfallen.

Dabei ist zu diesem Zeitpunkt allerdings nicht mit Sicherheit festzustellen, welche der getesteten Strukturen aus ZnS in der Probe tatsächlich vorliegen, da die Unterschiede zwischen den berechneten Core-Shell-Modellen marginal sind. Die sehr schwer differenzierbaren Varianten, bei denen ZnS kohärent mit dem Material des Kerns wechselwirkt oder aber isoliert in der Probe vorkommt, wurden beispielsweise auch von Dabbousi et al. [Dab97] erläutert. Üblicherweise lässt sich in diesem Fall mit einer durch das vorhandene ZnS erhöhten Quantenausbeute argumentieren: Steigt sie, wurden Stellen strahlungsfreier Übergänge durch ein Schalenwachstum passiviert. Bei der vorliegenden Probe sinkt die Quanteneffizienz aber durch das Wachstum einer ZnS-Struktur von 18% des reinen Kerns auf nur noch 14%. Eine mögliche Erklärung hierfür ist das Ausbilden von nicht epitaktisch gewachsenen, defekthaltigen ZnS-Strukturen. Da solche Defekte in der Kristallstruktur energetisch in der Bandlücke der Nanoteilchen liegen, fungieren sie als zusätzliche Punkte, an denen Ladungsträger strahlungsfrei rekombinieren können und senken damit die Quantenausbeute [Che03]. Aufgrund dieser Überlegungen erscheinen einzeln vorliegende oder lokal-epitaktische ZnS-Kugeln als am wahrscheinlichsten für diese Probe. Allerdings können auch in den epitaktisch gewachsenen ZnS-Schalen aufgrund der großen Gitterfehlpassung zusätzlich gebildete Defekte nicht ausgeschlossen werden.

Summa summarum stößt man hier an die Grenze der Sensitivität der Pulverbeugung. An diesem Punkt werden v.a. über die Schale weitere Informationen benötigt, um gesicherte Aussagen treffen zu können. Solche zusätzlichen Daten könnte beispielsweise die Photoemissionsspektroskopie (PES) liefern. Dabbousi et al. [Dab97] nutzten die Oxidation des Selen, um zu testen, ob der Luft ausgesetzte Teilchen ein SeO_2 -Signal liefern. Taten sie dies, so konnte man darauf schließen, dass keine geschlossene Hülle um den CdSe-Kern vorliegt. Anhand von Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) war es gemäß der Veröffentlichung zudem möglich, festzustellen, ob das ZnS tatsächlich auf den CdSe-Kern aufwächst und keine einzelnen isolierten (bzw. nicht nur einzelne isolierte) ZnS-Kugeln in der Probe bildet. Ebenso sollte im Falle eines ZnS-Wachstums auf dem Kern EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, Röntgenabsorptionsspektroskopie) in der Lage sein, Informationen über vorhandene Cd-S- und Zn-Se-Bindungen zu liefern.

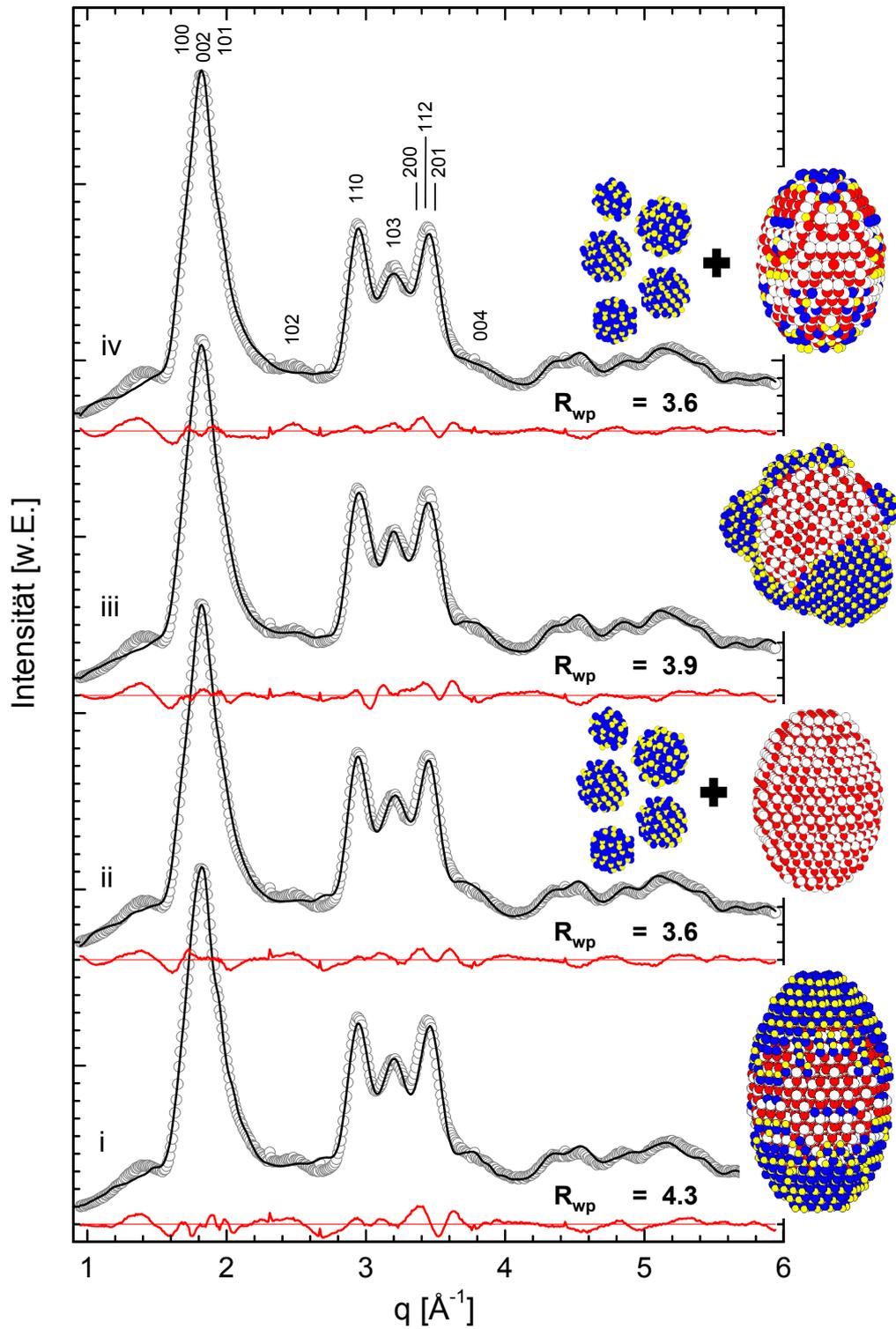


Abbildung 6.8: Vergleich der Verfeinerungen unterschiedlicher CdSe/ZnS-Core-Shell-Modelle für Probe C38.S2. Neben den Fit-Rechnungen sind die jeweiligen Nanopartikel-Modelle zu sehen.

6.2 Probe C38.S6

Die zweite hier vorgestellte Core-Shell-Probe C38.S6 beinhaltet die gleichen Kerne wie Probe C38.S2, weshalb hier nicht mehr auf die Herstellung und die optische Spektroskopie dieser eingegangen wird (für Details hierzu siehe Kapitel 6.1). Für das Wachstum der ZnS-Schalen wurde eine Reaktionszeit von 180 s statt 120 s bei Probe C38.S2 angesetzt. Außerdem wurden die Eduktmengen so berechnet, dass bei deren kompletter Umsetzung eine 6 Å dicke Schale entsteht, was 1.9 ML ZnS entspricht. Hier wäre bei gleichmäßiger Bedeckung also eine um den Kern geschlossene Hülle möglich. Die Messung der Quantenausbeute vor und nach dem Wachsen des Schalenmaterials ergab eine Erhöhung um 2 % (von 18 % auf 20 %), was jedoch im Rahmen des Fehlerbalkens dieser Untersuchung liegt. Somit kann aufgrund dieser Tatsache nicht auf eine (epitaktisch) auf dem Kern aufgewachsene Schale geschlossen werden. Im Gegenteil steigt die Quanteneffizienz bei „guten“ Schalen üblicherweise um mehr als das doppelte an (siehe z.B. [Dab97, Qu02, Bar03]), was vermuten lässt, dass bei dieser Probe kein optimales Schalenwachstum erzielt wurde.

Die Untersuchung per HRTEM liefert für diese Probe Dimensionen von 44 Å x 52 Å für Durchmesser x Höhe, wobei die Werte von jeweils 87 bzw. 37 Nanopartikeln gemittelt wurden. Die Größe fällt bei dieser zweiten Probe also etwas anders aus als für die erste Probe, welche den gleichen Kern besitzt (38 Å x 55 Å). Dies macht nochmals deutlich, dass die mit HRTEM ermittelten Dimensionen stark von den beobachteten Teilchen abhängig sind und einen gewissen Fehlerbalken aufweisen. Auch hier gilt, dass man vermutlich v.a. den Kern der Teilchen erkennen kann – selbst wenn die ZnS-Hülle hier theoretisch dicker ausfallen sollte – und dass die Größen eher den oberen Teil einer möglichen Größenverteilung repräsentieren. Ein beispielhaftes Elektronenmikroskopie-Bild dieser Probe zeigt Abbildung 6.3.

Auch für diese Probe sollten somit mehr Informationen durch den Einsatz der Pulver-Röntgenbeugung gewonnen werden. Die sechs Einzelmessungen der Probe C38.S6 wurden mit einer Photonenenergie von 9645 eV durchgeführt und anschließend summiert. Zwar liegen auch hier die Messungen nicht ganz exakt aufeinander. Dies kann aber dem sich mit der Zeit leicht ändernden Untergrund zugeschrieben werden, da nach und nach Teile der organischen Ligandenhülle zerstört werden. Die kristallinen Teile der Probe sind hiervon nicht betroffen (letzteres wäre z.B. als eine sich als Funktion der Zeit ändernde Peakbreite sichtbar). Die summierte Kurve wurde für die Auswertung per Ensemble-Modellierung anschließend auf den Bereich $q = 1.20 \dots 7.10 \text{ \AA}^{-1}$ begrenzt. Mehrere kleine und sehr scharfe Peaks (teilweise nur ein Datenpunkt) im Beugungsbild resultieren von Verunreinigungen in der Probe und stören die Verfeinerungen nicht.

Für die Analyse des Beugungsbildes wurde auf eine Einzellinien- und Rietveld-Anpassung verzichtet. Wie sich bereits für die erste untersuchte Probe herausstellte, sind beide Methoden nicht für Core-Shell-Nanopartikel geeignet.

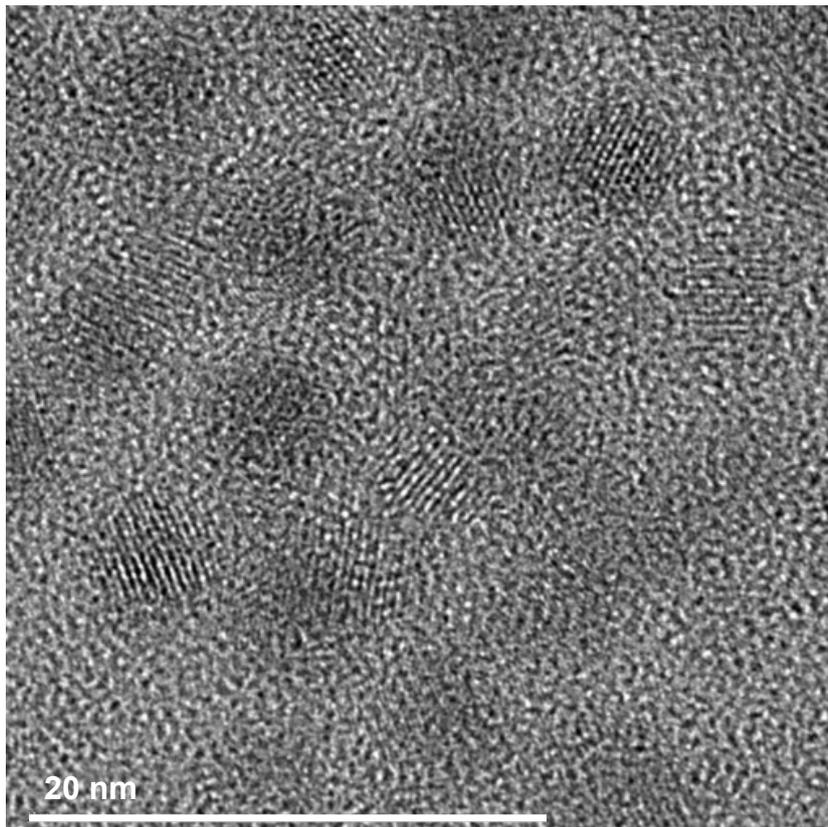


Abbildung 6.9: HRTEM-Bild der Probe C38.S6.

Auswertung per Ensemble-Modellierung

Anhand der Ensemble-Modellierung sollte dagegen gezeigt werden, dass auch in dieser zweiten Probe ZnS-Strukturen vorliegen und welcher Art diese sind. Ein reiner CdSe-Kern erwies sich dabei abermals als unzureichendes Modell für die Beschreibung der experimentellen Daten (siehe Abbildung 6.10, Kurve i). Daher wurden wie für Probe C38.S2 ebenfalls unterschiedliche Modelle mit zusätzlicher ZnS-Struktur getestet.

Die Ergebnisse dieser Verfeinerungen fallen dabei alle hervorragend, aber sehr ähnlich aus – mehr noch als bei der zuvor untersuchten Probe, bei der bereits eine eindeutige Aussage über die Art der Schale nicht mehr möglich war. Aus diesem Grund ist hier nur eine der Modellvarianten mit zusätzlicher ZnS-Struktur gezeigt (Abbildung 6.10, Kurve ii): ein CdSe-Partikel mit einzelnen zusätzlichen ZnS-Teilchen, ohne jegliche aufgewachsene Schale. Dieses Modell wies einen leicht besseren R-Wert von 3.2% auf als die anderen Varianten mit 3.4% oder 3.8%. (Den genauen Vergleich der Verfeinerungen aller für diese Probe getesteten Core-Shell-Modelle findet man in Abbildung C.3 in Anhang C.2.)

Die Gegenüberstellung der Modelle ohne und mit zusätzlichen ZnS-Strukturen in Abbildung 6.10 zeigt den enormen Fortschritt eines Kerns mit „Schale“. Dies lässt sich klar auf die zusätzlichen ZnS-Reflexe zurückführen, deren Positionen genau den Stellen im Beugungsbild entsprechen, an denen bei einem Modell ohne ZnS-Struktur zusätzliche

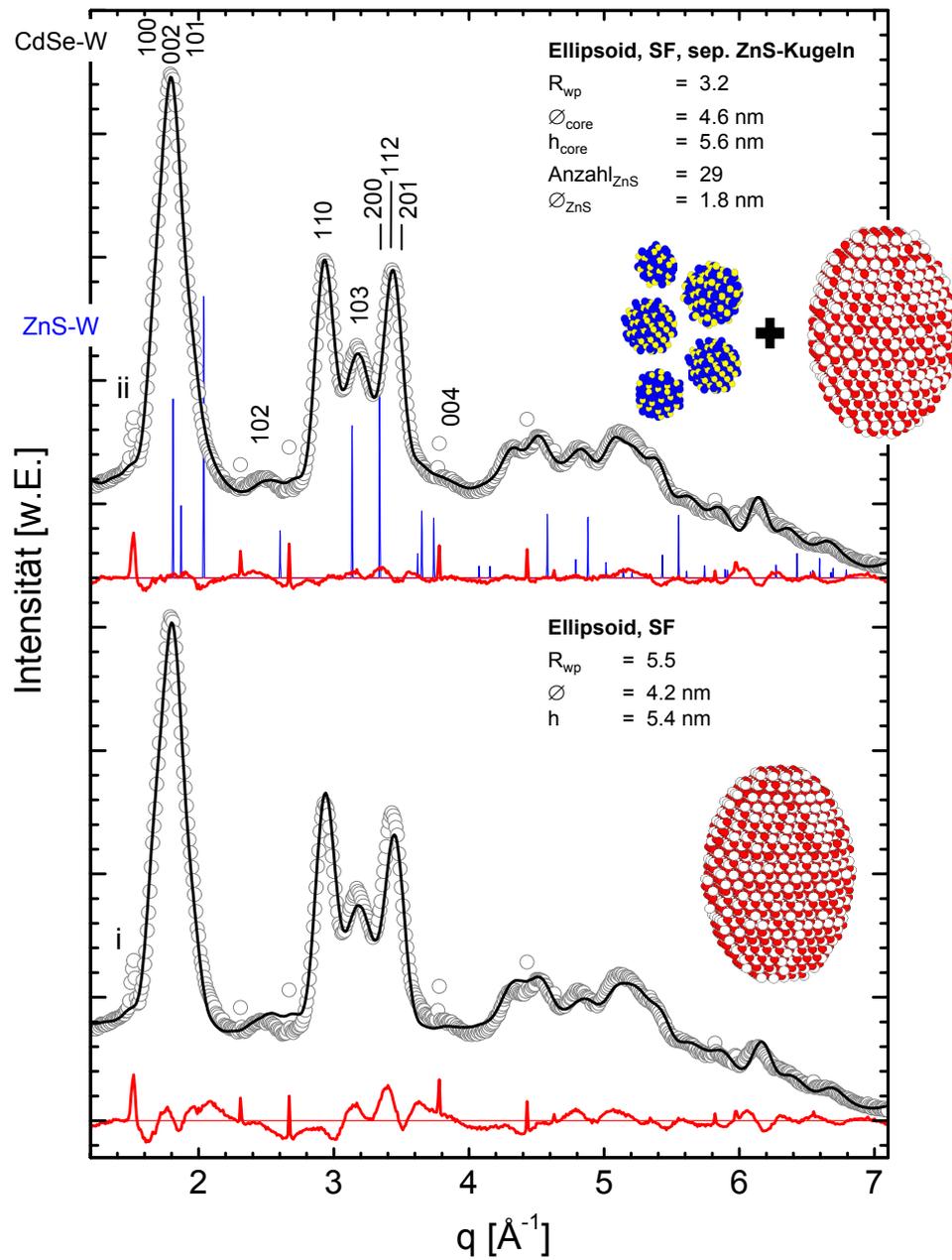


Abbildung 6.10: Vergleich der Verfeinerung eines ellipsoidförmigen CdSe-Kerns mit Stapelfehlern mit dem Ergebnis der besten Ensemble-Anpassung eines Modells mit ZnS-Struktur (ellipsoidförmiger CdSe-Kern mit Stapelfehlern und einzelnen ZnS-Kugeln in der Probe.): Die über der obersten Kurve in schwarz eingezeichneten hkl -Reflexbezeichnungen deklarieren die CdSe-Kernreflexe (Wurtzit). In blau sind die Reflexe der ZnS-Schale (Wurtzit) dargestellt. (Die ZnS-Positionen wurden aus den verfeinerten Parametern des zugehörigen Modells berechnet (siehe auch Tabelle 6.4), sind also gegenüber den eigentlichen ZnS-Volumenreflexen leicht verschoben.) Neben den Kurven sind schematisch die Nanopartikel-Modelle zu sehen.

Tabelle 6.4: Vergleich der Ergebnisse zweier Ensemble-Modelle: (i) CdSe-Ellipsoid mit Stapelfehlern ohne ZnS-Strukturen, (ii) CdSe-Ellipsoid mit Stapelfehlern plus 29 einzelnen ZnS-Kugeln der Größe 18 Å.

	Ellipsoid +SF	Ellipsoid +SF +iso- lierte ZnS-Kugeln	jew. Volumen- Werte
Anz. Par.	7+7	15+7	
R-Wert [%]	5.5	3.2	
\varnothing_{core} [Å]	42.09	45.65	
Höhe_{core} [Å]	53.76	55.62	
a_{core}	4.2737	4.2860	4.2990
c_{core}	6.9305	6.9643	7.0100
z_{core}	0.3711	0.3817	0.3750
SF_{core} [%]	34	37	
$\varnothing_{ZnS-Kugeln}$ [Å]		18	
Sigma (Log-Normalvert.) [Å]		0.009	
Anz. ZnS-Kugeln		29	
Anz. Atome in ZnS-Kugeln		10	
$a_{ZnS-Kugeln}$		4.0079	3.8220
$c_{ZnS-Kugeln}$		6.7190	6.2600
$z_{ZnS-Kugeln}$		0.3745	0.3750
SF_{ZnS-Kugeln} [%]		24	

Intensität nötig ist (siehe blau eingezeichnete ZnS-Reflexe im oberen Teil von Abbildung 6.10). Betroffen sind hier v.a. die rechten Flanken des ersten Peaks und des Dreifach-Peaks sowie das Intensitätsverhältnis des Dreifach-Peaks. Geringfügige Defizite können bei dieser sehr guten Anpassung (Kurve ii) bestenfalls noch um den 102-Reflex oder im Bereich $q > 5.0 \text{ \AA}^{-1}$ gefunden werden. Aufgrund dieses Ergebnisses kann man mit Sicherheit von kristallinen ZnS-Strukturen in der vorliegenden Probe ausgehen.

Dabei ergibt die hier gezeigte CdSe/ZnS-Modell-Verfeinerung einen Kern der Größe $46 \text{ \AA} \times 58 \text{ \AA}$ (Durchmesser \times Höhe) mit 37 % Stapelfehlern. Dies entspricht innerhalb des Fehlerbalkens wie erwartet den Werten des reinen CdSe-Kerns wie auch denen der zuvor betrachteten Probe. Die Gitterparameter für die Kerne stimmen dagegen nicht völlig überein. Alle ergeben sich aber zu Werten, welche zwischen 0.3 % und 1.5 % kleiner ausfallen als die Gitterparameter eines CdSe-Volumenkristalls. Zu dem beschriebenen Kern kommen bei dem vorliegenden Modell 29 ZnS-Kugeln geringfügig unterschiedlicher Größe um 18 Å (Sigma der Log-Normalverteilung: 0.009 Å), was gerade noch etwa 10 Atomen pro Partikel entspricht. Die Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit von 24 % ist hier somit nur von geringer Bedeutung. Die wenigen Atome und die daher rührende Schwierigkeit, von einer Wurtzit-Struktur zu sprechen, könnten auch der Grund für die relativ hohen Gitterparameter a und c sein, welche um 7 – 8 % größer ausfallen als für einen ZnS-Volumenkristall (für detaillierte Werte siehe Tabelle 6.2).

Insgesamt sind auch bei der zweiten hier betrachteten Core-Shell-Probe sowohl eine anisotrope Form und Stapelfehler für den Kern von großer Bedeutung. Ebenso kann

anhand der deutlichen Verbesserung der Verfeinerung durch die Hinzunahme von ZnS-Strukturen eindeutig auf deren Vorhandensein in der Probe geschlossen werden. Die ähnlich guten Ergebnisse der verschiedenen Core-Shell-Modelle lassen aber auch in diesem Fall ein sicheres Urteil bezüglich der „Schalenart“ nicht zu.

Vergleich der beiden Proben C38.S2 und C38.S6

Neben der Charakterisierung von Probe C38.S6 sollte in diesem Abschnitt auch untersucht werden, ob sich ihre nominell dickere ZnS-Schale tatsächlich von der Schale der vorher betrachteten Core-Shell-Probe unterscheidet, und ob solch ein Unterschied durch die Methode der Pulverbeugung zusammen mit der Ensemble-Modellierung abbildbar ist. Letzteres muss klar verneint werden. Ein Vergleich der jeweils gleichen Core-Shell-Modelle für Probe C38.S2 und C38.S6 zeigt, dass nur bei dem Modell mit einer lokal-epitaktisch gewachsenen ZnS-Schale der Trend hinsichtlich der Schalendicke in die richtige Richtung geht. Hier werden für die gerade beschriebene Probe 10 ZnS-Partikel eines Durchmessers von 20 Å geliefert, was aufgrund des Modells aufgewachsener Halbkugeln einer nicht geschlossenen Schale der Dicke 10 Å entspricht. Im Gegensatz dazu ergibt die Verfeinerung der ersten Probe 7 ZnS-Teilchen mit einem Durchmesser von 16 Å (Schalendicke: 8 Å) und somit deutlich weniger des Materials ZnS. Im Gegensatz zu allen anderen Modellen unterscheiden sich im Fall des lokal-epitaktischen Schalenwachstums allerdings die Kerndimensionen voneinander: Während bei Probe C38.S2 eine Höhe von 33 Å ein leicht abgeplattetes Ellipsoid liefert, fällt der Kern der zweiten Probe C38.S6 mit einer Höhe von 42 Å quasi kugelförmig aus. Beide Formen stimmen damit nicht mit den Kernformen aus allen anderen Verfeinerungen von Core-Shell-Modellen überein. Das Gesamtmodell mit ZnS-Struktur liefert aber dennoch eine ebenso gute Anpassung an die experimentellen Daten, wie die Fit-Rechnungen der Modelle mit (in Stapelrichtung) länglichem Kern (für einen direkten Vergleich der Daten siehe Tabelle 6.5).

Die anderen Varianten an Core-Shell-Modellen geben dagegen die Tendenz der Schalendicke bzw. der Menge des Schalenmaterials falsch wieder. Zwar liefern beispielsweise beide Verfeinerungen von CdSe-Teilchen mit epitaktisch gewachsener ZnS-Hülle als ausschließliche Wachstumsrichtung für die Schale die Richtung der Stapelachsen [001]. Allerdings zeigt sich bei Probe C38.S6 eine nur 12 Å dicke Schale im Gegensatz zu den 21 Å für die Probe mit der nominell dünneren Schale. Ähnlich verhält es sich auch bei den beiden weiteren getesteten Modellen für die hier untersuchten Core-Shell-Partikel: Das Modell mit den isoliert vorliegenden ZnS-Teilchen enthält laut der Verfeinerung für die zweite Probe doppelt so viele Partikel wie das der ersten Probe, aber mit einem halb so großen Durchmesser, was in der Summe zu etwa gleich viel Schalenmaterial für beide Proben führt. Und auch bei der Kombination einer epitaktischen Schale und einzeln vorkommenden ZnS-Partikeln liefern die Ensemble-Anpassungen deutlich mehr ZnS für die Probe mit der eigentlich dünneren Schale. Alle Daten für den direkten Vergleich sind auch in Tabelle 6.5 aufgeführt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Methode der Ensemble-Modellierung sehr sensitiv auf die Parameter des Teilchenkerns ist. Ebenso kann mit ihr zweifelsohne das Vorhandensein von zusätzlichen ZnS-Strukturen in der Probe festgestellt werden. Sie

Tabelle 6.5: Direkter Vergleich der Werte verschiedener Core-Shell-Modelle für die Proben C38.S2 und C38.S6. Die Werte in Klammern entsprechen dem Radius der einzelnen ZnS-Kugeln. Die Klammer weisen darauf hin, dass hier von keiner echten Schalendicke gesprochen werden kann, da diese „Schale“ nur modular auf dem Partikel wächst.

Modell	Ellipsoid + isolierte Kugeln		Ellipsoid + epitaktische Schale + isolierte ZnS-Kugeln		Ellipsoid + lokal-epitakt. Schale		Ellipsoid + epitaktische Schale		jew. Vol.-Werte
	C38.S2	C38.S6	C38.S2	C38.S6	C38.S2	C38.S6	C38.S2	C38.S6	
Anz. Par.	15+7	15+7	22+7	22+7	15+7	15+7	14+7	14+7	
R-Wert [%]	3.6	3.2	3.6	3.4	3.9	3.4	4.3	3.8	
\varnothing_{core} [Å]	43	46	41	43	42	44	41	42	
Höhe_{core} [Å]	58	56	59	55	33	42	48	50	
a_{core}	4.2690	4.2860	4.2645	4.2831	4.2665	4.2879	4.2536	4.2781	4.2990
c_{core}	6.9002	6.9643	6.9091	6.9765	6.9050	6.9697	6.9252	6.9672	7.0100
z_{core}	0.3789	0.3817	0.3738	0.3844	0.4067	0.3867	0.3775	0.3773	0.3750
SF_{core} [%]	41	37	39	35	40	36	34	36	
Schalendicke lateral [Å]			1.8	1.0	(8.0)	(10.0)	0.2	0.1	
Schalendicke vertikal [Å]			4.7	0.8	(8.0)	(10.0)	21.4	12.3	
$\varnothing_{core+shell}$ [Å]			44	45	(58)	(64)	41	42	
Höhe_{core+shell} [Å]			68	57	(49)	(62)	91	75	
a_{shell}			3.5376	4.0252			3.9140	3.9327	3.8220
c_{shell}			6.4344	5.9450			6.4678	6.0765	6.2600
z_{shell}			0.3259	0.4439			0.3311	0.3405	0.3750
SF_{shell} [%]			5	0			44	47	
$\varnothing_{ZnS-Kugeln}$ [Å]	22	18	17	24	16	20			
Sigma (Log-Normalvert.) [Å]	0.000	0.009	0.011	0.031	1.350	0.360			
Anz. ZnS-Kugeln	14	29	29	5	7	10			
Anz. Atome in ZnS-Kugeln	22	10	10	25	8	15			
$a_{ZnS-Kugeln}$	3.9052	4.0079	3.8473	3.9494	3.8936	3.8151			3.8220
$c_{ZnS-Kugeln}$	6.6280	6.7190	6.7677	6.5950	6.7571	6.8626			6.2600
$z_{ZnS-Kugeln}$	0.3706	0.3745	0.3620	0.3746	0.3371	0.3859			0.3750
SF_{ZnS-Kugeln} [%]	50	24	59	27	87	88			

scheitert allerdings an der genauen Bestimmung der „Schalenart“. Offensichtlich ist bei der Verfeinerung der Modelle v.a. wichtig, dass überhaupt ZnS-Reflexe im berechneten Beugungsbild vorkommen. Ob diese von einer epitaktisch auf dem Kern gewachsenen Struktur stammen oder von lokal-epitaktischen oder völlig isolierten ZnS-Strukturen lässt sich aufgrund der zu geringen Sensitivität für diese relativ kleinen Intensitäten im Beugungsbild (verglichen mit der Intensität der CdSe-Reflexe) nicht feststellen.

Aufgrund der Tatsache, dass für beide Core-Shell-Proben durch das Hinzufügen von ZnS keine signifikante Erhöhung der Quantenausbeute erzielt wird, erscheint eine epitaktische Schale in beiden Fällen unwahrscheinlich. Vermutlich wurde das ZnS in der Probe auf Strukturen verteilt, welche zu einem gewissen Teil als kleine eigenständige Partikel in der Probe vorliegen (zu klein, um für HRTEM sichtbar zu sein), während lokal-epitaktische ZnS-Strukturen den anderen Teil ausmachen. Prinzipiell scheinen sich die Kerne dieser beiden Proben und/oder das Schalenmaterial nicht für ein „gutes“ Schalenwachstum zu eignen. Ein weiterer Grund für die geringe Quanteneffizienz kann aber auch eine unzureichende Passivierung der Kern-Schale-Teilchen mit organischen Liganden sein oder zu viele Defekte in der Kern- bzw. Schalenstruktur [Dem07].

6.3 Probe C29.S5

Die dritte Core-Shell-Probe, die in dieser Arbeit betrachtet wird, enthält schließlich andere CdSe-Kerne, als die beiden ersten vorgestellten Proben. Sie fallen mit einem durch UV/Vis-Absorptionsspektroskopie bestimmten Durchmesser von 29 Å (PL-Spektroskopie: 30 Å) um knapp 10 Å kleiner aus. Bezüglich der Synthese bestand der Unterschied zu den beiden vorher betrachteten Proben darin, dass hier ein Ansatz für eine größere Probenmenge gewählt wurde. Durch Zugeben der kalten Selen-haltigen Lösung erhält man einen Temperaturabfall in der Gesamtlösung, welcher mit dem gleichen Equipment nur deutlich langsamer als bei den Ansätzen für kleinere Probenmengen abgefangen werden kann. Da die Reaktion bei kälteren Temperaturen langsamer verläuft, wurde somit auch eine längere Reaktionszeit von 240 s angesetzt. Für diese reinen CdSe-Partikel wurde eine Quantenausbeute von 12 % gemessen, welche damit geringer ausfällt als die der anderen Kerne.

Für das Wachstum der ZnS-Schale wurden die Eduktmengen so berechnet, dass eine nominell 5 Å dicke Schale erhalten wird. Außerdem wurde wie für Probe C38.S2 eine Reaktionszeit von 120 s angesetzt. Die Quanteneffizienz konnte durch das Schalenwachstum auf etwa das dreifache ihres ursprünglichen Wertes, auf 29 %, gesteigert werden. Zwar entspricht dies nicht den in der Literatur berichteten 80 % für die gleiche Synthese, aber es weist zumindest auf eine deutlich bessere Passivierung der Kernoberfläche durch die Zn- und S-Atome hin.

Eine Untersuchung per HRTEM ergab einen mittleren Durchmesser von 36 Å (91 Teilchen gemittelt) und eine Höhe von 51 Å (3 Teilchen gemittelt). Betrachtet man die Kerne alleine, liegen beide Werte damit deutlich über den durch optische Spektroskopiemethoden erhaltenen Größen. Die erhaltenen Dimensionen würden lediglich übereinstimmen, würde man eine 5 Å dicke (epitaktische) Schale hinzu addieren. Wie bei den vorherigen Proben

gilt allerdings auch hier, dass die Elektronenmikroskopie dazu neigt, die größeren Partikel in der Probe abzubilden und kleinere zu „unterschlagen“. Ein Beispielbild der Probe zeigt Abbildung 6.11. Hier ist gut zu erkennen, dass der Kontrast zwischen Partikeln und Untergrund im Vergleich zu den beiden vorher betrachteten Proben nochmals deutlich schlechter ausfällt, was eine genaue Größenbestimmung erschwert.

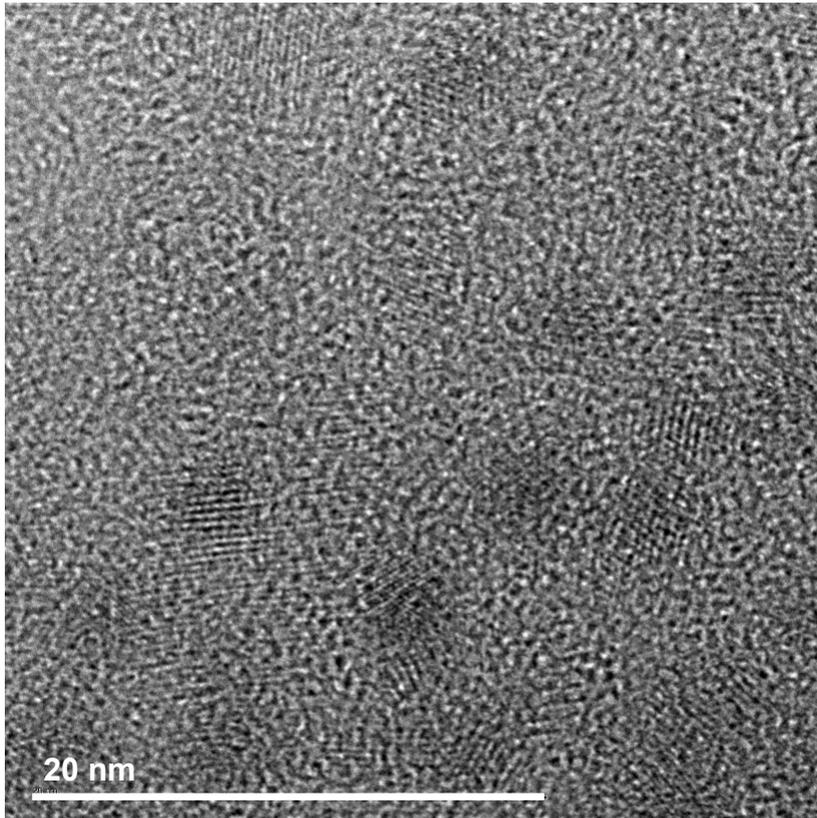


Abbildung 6.11: HRTEM-Bild der Probe C29.S5.

Auch hier sollte daher die Pulverröntgenbeugung mehr Aufschluss über die Dimensionen und weitere strukturelle Eigenschaften der Nanopartikel in der Probe liefern. Aufgrund der deutlich gestiegenen Quantenausbeute nach der Synthese der ZnS-Strukturen wurde für diese Core-Shell-Teilchen weiterhin erwartet, eine (zumindest teilweise) epitaktische Schale vorzufinden. Daraus ergab sich die Fragestellung, ob sich diese u.U. im Beugungsbild bzw. durch die Modellierung verschiedener Core-Shell-Partikel als solche erkennen lässt.

Im Fall der vorliegenden Probe wurde neben der Analyse der Beugungsdaten per Ensemble-Modellierung und Debye-Formel auch eine Untersuchung per Paarverteilungsfunktion (Pair Distribution Function, PDF) durchgeführt. Diese kann als Bindungslängenverteilung zwischen allen Atompaares i und j verstanden werden, deren Wert zusätzlich von den jeweiligen Streuvermögen der beiden Atome abhängt. Sie ist damit ein Maß für die Wahrscheinlichkeit $G(R)$, ein bestimmtes Atom im Abstand R von einem gewählten Bezugsatom vorzufinden. Damit kann sie helfen, zu klären, ob und in welchem Umfang

z.B. Bindungen zwischen dem Kern- und Schalemateriale vorliegen. So würde man bei einer Probe mit CdSe-Kernen, auf die eine ZnS-Struktur epitaktisch aufgewachsen ist, beispielsweise charakteristische Maxima bei $R = 0.245 \text{ \AA}$ und $R = 0.252 \text{ \AA}$ erwarten, welche den typischen Abständen Zn-Se bzw. Cd-S entsprechen.

Die experimentelle PDF wird durch eine Fouriertransformation (FT) von Pulverröntgen- daten gewonnen und ergibt eine Kurve, welche die Wahrscheinlichkeit $G(R)$ für einen Abstand R zweier Atome als Funktion von R zeigt. Auch hier besteht die Möglichkeit, die Kurve durch die Verfeinerung eines atomaren Partikelmodells zu simulieren. So können neben den reinen Atomabständen weitere Informationen über die betrachteten Nanoteilchen gewonnen werden. Neben der mehrfach vorgestellten Berechnung der Beugungsbilder ermöglicht das DISCUS-Programm ebenfalls die Berechnung der PDF eines generierten Nanopartikel-Modells und damit die Verfeinerung einer kristallinen Struktur. Für alle hier erwähnten PDF-Verfeinerungen wurde daher gleichermaßen das Softwarepaket DIFFEV/DISCUS verwendet.⁴

Da für die Berechnung der experimentellen PDF ebenfalls ein Pulver-Beugungsbild aufgenommen werden muss, konnte hier eine Messung für beide Auswertungen verwendet werden. Diese wurde am Strahlrohr BW5 des HASYLABs bei einer Proben temperatur von 15 K durchgeführt, wobei die Probe in einer Kapillare (Durchmesser 2.5 mm) präpariert wurde. Je nach Signal-zu-Rausch-Verhältnis des gemessenen Bereichs in q wurden 1 – 8 Einzelscans durchgeführt und aufsummiert. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 6.12 zu sehen (großer Graph). Da für die PDF eine Messung nötig ist, die einen sehr viel größeren q -Bereich abdeckt, wurde die Kurve von $2\Theta = 0.7...32.0$ gemessen, was q von $0.74...33.43 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht. Um einen solch großen Bereich abdecken zu können, wurde die Kurve mit einer sehr viel höheren Photonenenergie von 120 keV aufgenommen als die bisherigen Messungen. Diese bedingt zwar eine schlechtere Winkelauflösung, wegen der immer noch deutlich breiteren Beugungsreflexe der Partikel stellt dies jedoch kein Problem dar.

Der kleinere Graph in Abbildung 6.12 zeigt den Bereich der Daten, der für die Auswertung per Ensemble-Modellierung und Debye-Formel genutzt wurde ($q = 1.0...9.75 \text{ \AA}^{-1}$). Hier wurde die Kurve etwa bei dem q -Wert abgeschnitten, ab dem keine wesentlichen Strukturmerkmale mehr sichtbar sind. Zusätzlich sind in Rot die hkl -Reflexe der CdSe-Wurtzit-Struktur und teilweise deren Bezeichnungen gezeigt. Da die Schulter in der linken Flanke des ersten großen Peaks keinen Nanopartikel-Strukturreflex enthält, sondern von Verunreinigungen in der Probe stammt⁵, wurde dieser Bereich mit mehreren Voigt-Profilen gefittet und die der Schulter zugehörigen Peaks von den Daten abgezogen. Das Ergebnis

⁴Obwohl also bei der PDF und der Analyse mittels der Debye-Formel letztlich die gleichen Daten ausgewertet werden, liefern sie dennoch insofern einen unterschiedlichen Informationsgehalt, als die Analyse per Debye-Formel ein stärkeres Gewicht auf die langreichweitige Ordnung und hohe 2Θ -Werte innerhalb der Kristallite legt, während man dagegen aus der PDF beispielsweise direkt die ersten und zweiten Nachbar-Abstände ablesen kann.

⁵Eine Schulter an gleicher Stelle wurde auch bei Pulver-Röntgenbeugungsdaten von ZnSe und ZnO festgestellt. Zudem zeigten die ZnO-Proben einen umso schwächeren Reflex an dieser Stelle, je trockener die Probe war. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der beobachtete Peak mit den nach und nach verdampfenden Lösungsmitteln zusammen hängt.

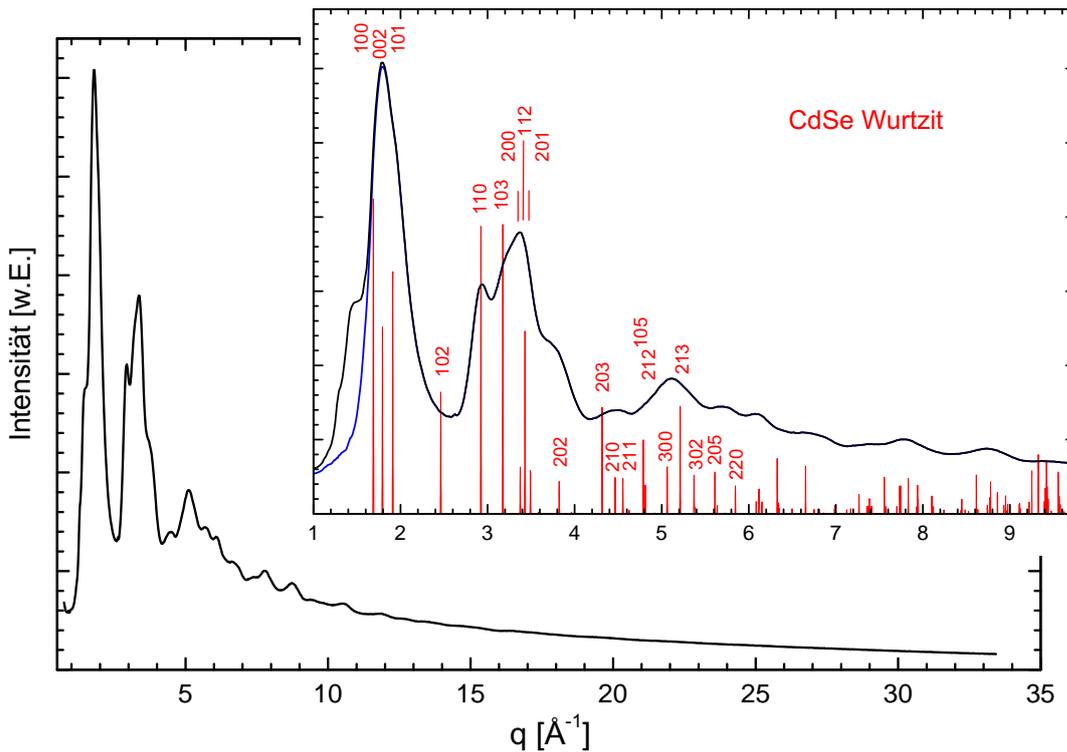


Abbildung 6.12: Summierte XRD-Einzelmessungen. In blau ist die Kurve nach der Subtraktion des nicht zur Wurtzit-Struktur gehörenden Peaks in der linken Flanke des ersten großen Peaks der Datenkurve gezeigt (siehe Text).

ist die blau dargestellte Kurve, welche anschließend mittels der Ensemble-Modellierung verfeinert wurde. Auch hier wurde wegen ihrer Unzuverlässigkeiten auf die Analysen per Einzellinien-Fit und Rietveld-Methode verzichtet.

Ensemble-Modellierung der Daten

Wie bei der vorher betrachteten Probe soll hier zunächst der CdSe-Kern ohne ZnS-Struktur, aber bereits mit Stapelfehlern betrachtet werden. Das verfeinerte Modell ist nebst dem zugehörigen Resultat in Abbildung 6.13, unten zu sehen. Das Kernteilchen fällt mit einem Durchmesser von 12 \AA extrem „schmal“ aus (siehe auch Tabelle 6.6). Die Höhe von 22 \AA lässt sich dagegen auch bei Modellen mit ZnS-Struktur wieder finden (48 % Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit). Der kleine Durchmesser kann als nicht „echt“ betitelt werden. Er ergibt sich aus dem Versuch, mit der Anpassung die Merkmale des Beugungsbildes im Bereich $q = 2.6 \dots 4.2 \text{ \AA}^{-1}$ wiederzugeben. Dessen Wiedergabe weicht am auffälligsten von den experimentellen Daten ab, aber auch der erste große Peak wird nicht gut getroffen, geschweige denn der hintere Bereich der Kurve. Dennoch scheint hier ein sehr breites Linienprofil insgesamt weniger Abweichung zu liefern, als besser ausgeformte Peaks, welche dann Intensitäten an falschen Stellen zeigen. Auch ein verhältnismäßig kleiner Gitterparameter a ($\Delta a/a = -7\%$), der sich ergibt, um Reflexe an passendere Positionen

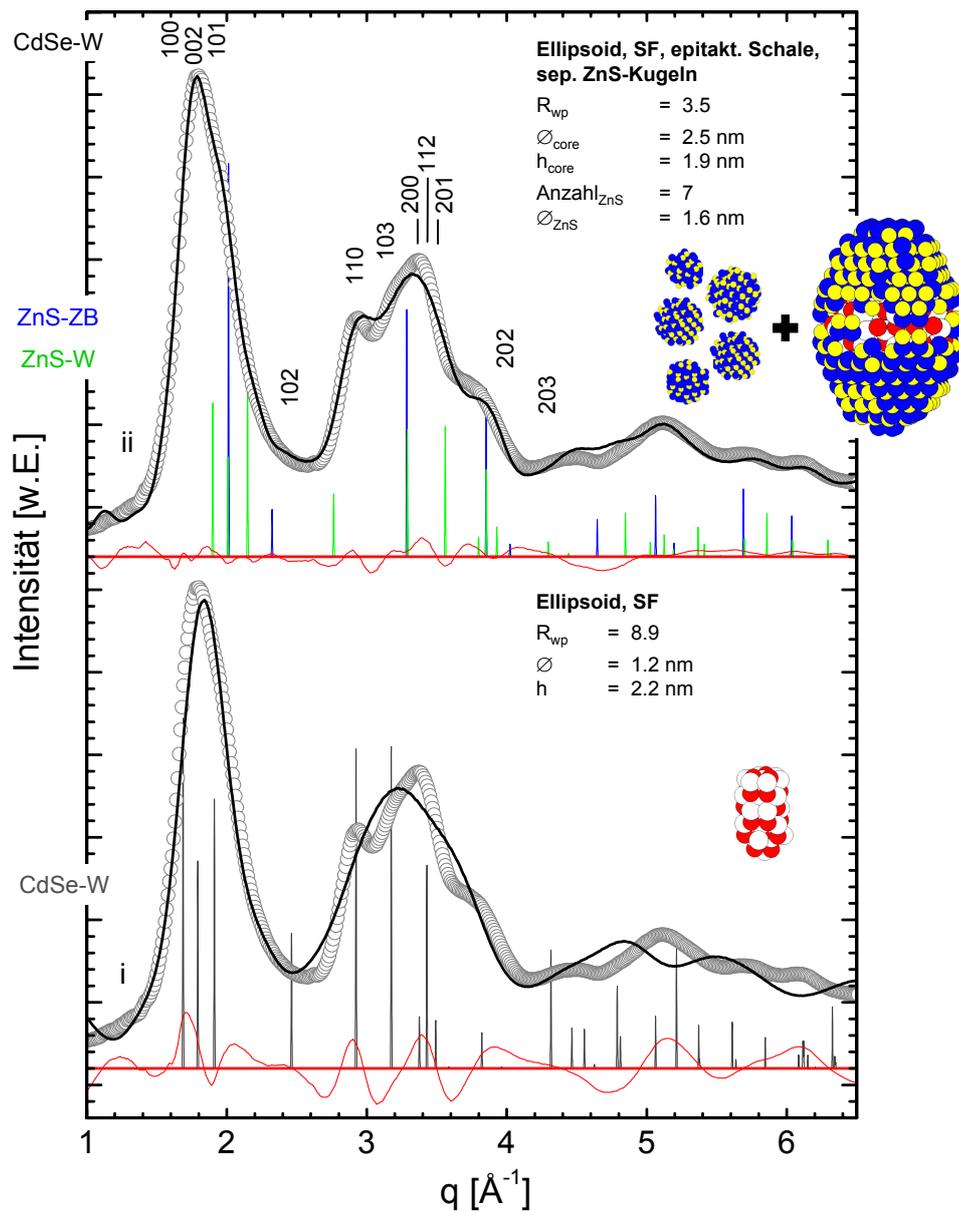


Abbildung 6.13: Vergleich der Ergebnisse zweier Ensemble-Modelle: (i) CdSe-Ellipsoid mit Stapelfehlern ohne ZnS-Strukturen, (ii) CdSe-Ellipsoid mit Stapelfehlern plus epitaktische ZnS-Schale einer lateralen Dicke von 9 Å und einer vertikalen Dicke von 1 Å sowie 7 einzelnen ZnS-Kugeln der Größe 16 Å. Im unteren Graph sind zusätzlich die CdSe-Volumenreflexe in grau eingezeichnet, im oberen Graph die Reflexe der beiden für ZnS in Frage kommenden Strukturen Zinkblende (blau) und Wurtzit (grün).

zu verschieben, ermöglicht keine bessere Übereinstimmung mit den Daten. Letztlich sind diese Kompensationen auf das Fehlen von zusätzlichen ZnS-Reflexen zurückzuführen, wie sich im Vergleich zu einem Modell mit ZnS-Strukturen zeigt.

Im oberen Teil von Abbildung 6.13 ist das Ergebnis eines CdSe-Kern zu sehen, auf den

eine in c -Richtung 9 \AA dicke Schale aufgewachsen ist, während die Schale lateral mit 1 \AA vernachlässigbar dünn bleibt. Auch diese Partikel bestätigen damit den Trend zu einem bevorzugten epitaktischen Schalenwachstum in Richtung der Stapelbenen. Zusätzlich zu der epitaktischen Schale weist das Modell 7 isolierte ZnS-Kugeln auf, welche einen Durchmesser von 16 \AA haben (Sigma der Log-Normalverteilung: 0.0043 \AA). Während die Gitterparameter der epitaktischen Schale um maximal 1.8% von den Werten eines ZnS-Wurtzit-Kristalls abweichen, zeigt der Gitterparameter c der Einzelkugeln einen um gut 9% größeren Wert (6.8098 \AA). Dies erscheint insofern erstaunlich, als man einen solchen Wert eher für die epitaktische Schale, welche vom Kern beeinflusst ist, erwartet hätte, als für die isolierten Kugeln. Dieses Resultat spräche somit eher für eine Verbindung der ZnS-Kugeln zu dem CdSe-Kern, welcher ja einen deutlich größeren Gitterparameter aufweist (mit 7.0606 \AA leicht über dem Volumenwert, 7.0100 \AA). Allerdings stellt sich bei den nur 16 \AA großen Partikeln wiederholt die Frage, wie relevant hier die Gitterparameter noch sind, bzw. ob diese bei Teilchen mit gerade noch etwa 30 Atomen schon keine reale Bedeutung mehr haben. Dies gilt demnach auch für die 61% Stapelfehlerwahrscheinlichkeit, welche eigentlich einen sehr hohen Anteil an Zinkblende-Struktur in den ZnS-Einzelpartikeln suggerieren.

Für die simulierten Modelle mit zusätzlichen ZnS-Strukturen erscheint auch die Kerngröße deutlich realistischer: Mit $25 \text{ \AA} \times 19 \text{ \AA}$ für Durchmesser bzw. Höhe fällt der Kern dieser Probe also deutlich kleiner aus, als die Kerne der zuvor betrachteten Core-Shell-Teilchen. Die hohe Wahrscheinlichkeit für Stapelfehler wird von dem Modell mit 37% dagegen auch für diese Probe bestätigt, ebenso die maximal um 0.75% von den Volumenwerten abweichenden Gitterparameter der Kernstruktur.

Betrachtet man das Resultat des gerade beschriebenen Core-Shell-Modells, so fällt auf, dass dieses zwar ungleich besser mit den Daten übereinstimmt, als Modelle ohne ZnS-Struktur, jedoch keine so exzellente Anpassung liefert, wie sie für die beiden vorherigen Proben erzielt wurde. Dies betrifft im Wesentlichen den Bereich von 2.6 bis 5.0 \AA^{-1} in q . Ebenso lässt die deutlich andere Form des Dreifach-Peaks in der Mitte des Beugungsbildes (verglichen mit den bisher gesehenen) darauf schließen, dass die vorliegenden Core-Shell-Teilchen nicht nur eine kleinere Variante der Partikel aus den Proben C38.S2 und C38.S6 sind, sondern weitere besondere Merkmale aufweisen. Beispielsweise kann in diesem Fall nicht eindeutig festgestellt werden, ob die zusätzlichen Reflexe einer ZnS-Wurtzit-Struktur oder einer ZnS-Zinkblende-Struktur nötig sind, um das Ergebnis der Fit-Rechnung zu verbessern (siehe Abbildung 6.13, Kurve ii). Beide Varianten sollten aufgrund der Positionen zu deutlichen Verbesserungen führen, der intensive mittlere Peak des Dreifach-Peaks favorisiert eher eine notwendige Zinkblende-Struktur.

Neben dem bereits erläuterten Core-Shell-Modell mit epitaktischer Schale und ZnS-Einzelpartikeln wurden weitere Modelle mit ZnS-Strukturen getestet. Der Vergleich der zugehörigen Ergebnisse ist in Abbildung 6.14 zusammen mit den jeweiligen schematischen Bildern der Modelle zu sehen, wobei Kurve iv nochmals die eben vorgestellte Core-Shell-Variante zeigt. Wie an den R-Werten und den Kurven selbst zu sehen ist, können die drei weiteren verfeinerten Modelle die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten nicht verbessern. Dabei kommt ein reiner CdSe-Kern mit zusätzlich vorliegenden, einzelnen

Table 6.6: Vergleich der Werte aller hier vorgestellter Ensemble-Modelle für Probe C29.S5. Die Klammern um manche Werte weisen darauf hin, dass hier von keiner echten Schalendicke gesprochen werden kann, da diese „Schale“ nur modular auf dem Partikel wächst (für das Modell mit lokal-epitaktisch aufgewachsenen Partikeln) oder gar keine Schale vorhanden ist (für das Modell mit isolierten ZnS-Partikeln). Sie sind der besseren Übersicht halber aber ebenfalls aufgeführt.

	Ellipsoid + SF	Ellipsoid + SF + epitakt. Schale + ZnS-Kugeln	Ellipsoid + SF + ZnS-Kugeln	Ellipsoid + SF + epitakt. Schale	Ellipsoid + SF + lokal-epit. Schale	jew. Volumen-Werte
Anz. Par.	7+7	22+7	15+7	14+7	15+7	
R-Wert [%]	8.9	3.5	3.7	4.2	4.8	
\varnothing_{core} [Å]	12	25	27	24	29	
$Höhe_{core}$ [Å]	22	19	31	18	33	
a_{core}	4.0016	4.2841	4.3054	4.2621	4.2765	4.2990
c_{core}	6.8797	7.0606	6.9616	6.9732	6.9324	7.0100
z_{core}	0.4000	0.3843	0.3893	0.3974	0.3842	0.3750
SF_{core} [%]	48	37	23	39	19	
Schalendicke lateral [Å]		1		2	(16)	
Schalendicke vertikal [Å]		9		10	(16)	
$\varnothing_{core+shell}$ [Å]		27	(27)	28	(60)	
$Höhe_{core+shell}$ [Å]		38	(31)	38	(64)	
a_{shell}		3.7553		3.8627		3.8220
c_{shell}		6.3587		6.2429		6.2600
z_{shell}		0.3960		0.3547		0.3750
SF_{shell} [%]		44		70		
$\varnothing_{ZnS-Kugeln}$ [Å]		16		14		31
Sigma (Log-Normalvert.) [Å]		0.004		0.002		4.050
Anz. Zns-Kugeln		7		23		5
$a_{ZnS-Kugeln}$		3.8790		3.8750		3.8036
$c_{ZnS-Kugeln}$		6.8098		6.3725		5.9799
$z_{ZnS-Kugeln}$		0.4017		0.4167		0.3550
SF_{ZnS-Kugeln} [%]		61		26		7

ZnS-Partikeln (Kurve iii) der oben vorgestellten besten Fit-Rechnung (Kurve iv) noch am nächsten. Während der erste große Peak von allen Modellen relativ gut wiedergegeben wird, liegen die größten Schwierigkeiten offensichtlich in einer adäquaten Anpassung des etwas ungewöhnlich geformten Dreifach-Peaks und den Strukturen zwischen $q = 4.2$ und 5.6 \AA^{-1} .

Auffällig bei den Resultaten ist, dass die Kerne, welche keine epitaktische Hülle besitzen, leicht andere Eigenschaften aufweisen, als ihre Pendants mit epitaktischer Schale. So fällt die Höhe von ersteren deutlich größer aus (ca. 32 \AA im Vergleich zu ca. 19 \AA ; für die genauen Werte siehe Tabelle 6.6), während sie aber weniger Stapelfehler zeigen (ca. 21 % gegenüber 38 %). Die Höhe der CdSe-Kerne mit epitaktischer Schale wachsen erst durch das Hinzufügen dieser Schale auf deutlich größere Werte an (jew. 38 \AA). Das deutet darauf hin, dass nicht die Kerngröße selbst entscheidend ist, sondern eher die Gesamtgröße des Nanopartikels. (Die lokal-epitaktische Schale kann hier nicht als Schale mit normaler Schalendicke gezählt werden, zumal die ZnS-Partikel nur vereinzelt und unregelmäßig auf der Kernoberfläche wachsen.) Keine der erhaltenen Größen kann allerdings die Ergebnisse der HRTEM-Untersuchungen belegen. Letztere suggeriert für die Nanopartikel dieser Probe erheblich zu große Dimensionen.

Im Gegensatz dazu werden die mit der Ensemble-Modellierung und Debye-Formel erhaltenen Ergebnisse von der verfeinerten PDF bestätigt: Zum einen deutet die Abwesenheit der typischen Atomabstände einer Kern-Schale-Verbindung Cd-S und Zn-Se darauf hin, dass das ZnS nicht auf dem Kern aufwächst oder nur über sehr wenige Bindungen koordiniert ist. Zum anderen wurden mit der Ensemble-Modellierung einige Modelle entwickelt und deren PDF an die experimentellen Daten angepasst, wobei die beiden besten Ergebnisse wiederum für Modelle mit nicht-epitaktischem Wachstum erzielt wurden: einerseits mit einem Modell mit gänzlich getrennt voneinander vorliegenden Strukturen und andererseits mit dem gleichen Modell mit lokal-epitaktischem Wachstum, das auch mit der Debye-Formel verfeinert wurde, also ein Kern mit zufällig verteilten, lokal-epitaktisch gewachsenen ZnS-Strukturen. Für die erste dieser beiden Varianten (getrennte Strukturen) wurde ein 27 \AA großer, kugelförmiger CdSe-Kern verwendet sowie 15 \AA große ZnS-Kugeln mit einer Zinkblende-Struktur. Das lokal-epitaktische Modell lieferte mit $37 \text{ \AA} \times 39 \text{ \AA}$ (für Durchmesser \times Höhe) ebenfalls einen fast kugelförmigen Kern, der jedoch deutlich größer ausfällt, sowie 24 \AA große ZnS-Kugeln mit einer 50 %-igen Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit. (Somit bestätigt auch die PDF, dass Kerne mit lokal-epitaktisch aufgewachsenen ZnS-Halbkugeln immer etwas größer ausfallen als ihre Pendants mit einem anderen Schalentyp.)

Ob die ZnS-Kugeln tatsächlich isoliert vorliegen oder (teilweise) lokal-epitaktisch an den Kern gebunden sind, kann anhand der PDF ebenfalls nicht festgestellt werden. Ein weiteres Modell, welches eine rein epitaktisch gewachsene und zudem geschlossene ZnS-Hülle beschreibt, konnte die Daten dagegen nicht adäquat wiedergeben und kann somit – auch aufgrund der fehlenden Cd-S- und Zn-Se-Bindungen ausgeschlossen werden.

Ergebnis – Lokal-epitaktisches Wachstum der ZnS-Struktur

Die Auswertung der XRD-Messung per Debye-Formel belegt klar das Vorhandensein von ZnS-Strukturen in der untersuchten Probe. Dabei spricht viel für einen CdSe-Kern und strukturell unabhängige ZnS-Partikel – das Vorhandensein einer zusätzlichen epitaktischen Schale lässt sich dabei wegen der ähnlich guten Ergebnisse der beiden zugehörigen Modelle nicht eindeutig belegen (solch ein Unterschied ist aufgrund der in beiden Fällen nicht vorhandenen Kohärenz der Strukturen mit der Methode kaum zu erkennen). Dies gilt auch für die Frage, ob die ZnS-Kugeln isoliert vorliegen oder über einige wenige Atome an den Kern koordiniert sind. Die fehlenden Kern-Schale-Bindungen (Cd-S und Zn-Se) in der PDF deuten eher auf gänzlich unabhängige Teilchen hin, allerdings sprechen andere Argumente gegen diese Annahme.

Diese sind einerseits auf die Synthese zurückzuführen: Aufgrund des selektiven Ausfällens sollten keine kleinen Partikel mehr in der Probenlösung verbleiben. Zudem ist es thermodynamisch günstiger, eine anorganische Schicht auf eine bereits existierende Struktur aufzuwachsen, als die Nukleation komplett neuer Partikel. Letztere sollte außerdem durch das Arbeiten unter verdünnten Bedingungen verhindert werden (für Details hierzu siehe [Dem07]). Einen noch stärkeren Anhaltspunkt für eine Verbindung von Kern- und ZnS-Struktur liefert aber die durch das „Schalenwachstum“ erzielte Verdreifachung der Quantenausbeute sowie die damit ebenfalls verbundene Rot-Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima. Diese setzen eine gewisse Passivierung der Kernoberfläche voraus, welche in diesem Fall nur durch das hinzugefügte Schalenmaterial geleistet werden kann.

Aufgrund dieser Beobachtungen besteht die wahrscheinlichste Variante für die Core-Shell-Teilchen der Probe C29.S5 in lokal-epitaktisch auf den CdSe-Kern aufgewachsenen ZnS-Partikeln, welche ansonsten jedoch strukturell unabhängig von diesem sind. Die ZnS-Teilchen würden in diesem Fall über einige wenige Atome an den Kern koordinieren und so die zusätzliche Passivierung der Oberfläche ermöglichen. Zusätzlich isoliert in der Probe vorliegende ZnS-Strukturen können hierbei aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Die eingangs dieses Probenkapitels erläuterte Erwartung, aufgrund der gestiegenen Quanteneffizienz hier eine (teilweise) epitaktische Hülle für die Nanopartikel zu identifizieren, kann somit nicht bestätigt werden. Auch eine gesicherte Aussage über die „Schalenart“ ist alleine anhand der Röntgenbeugungsdaten nicht möglich.

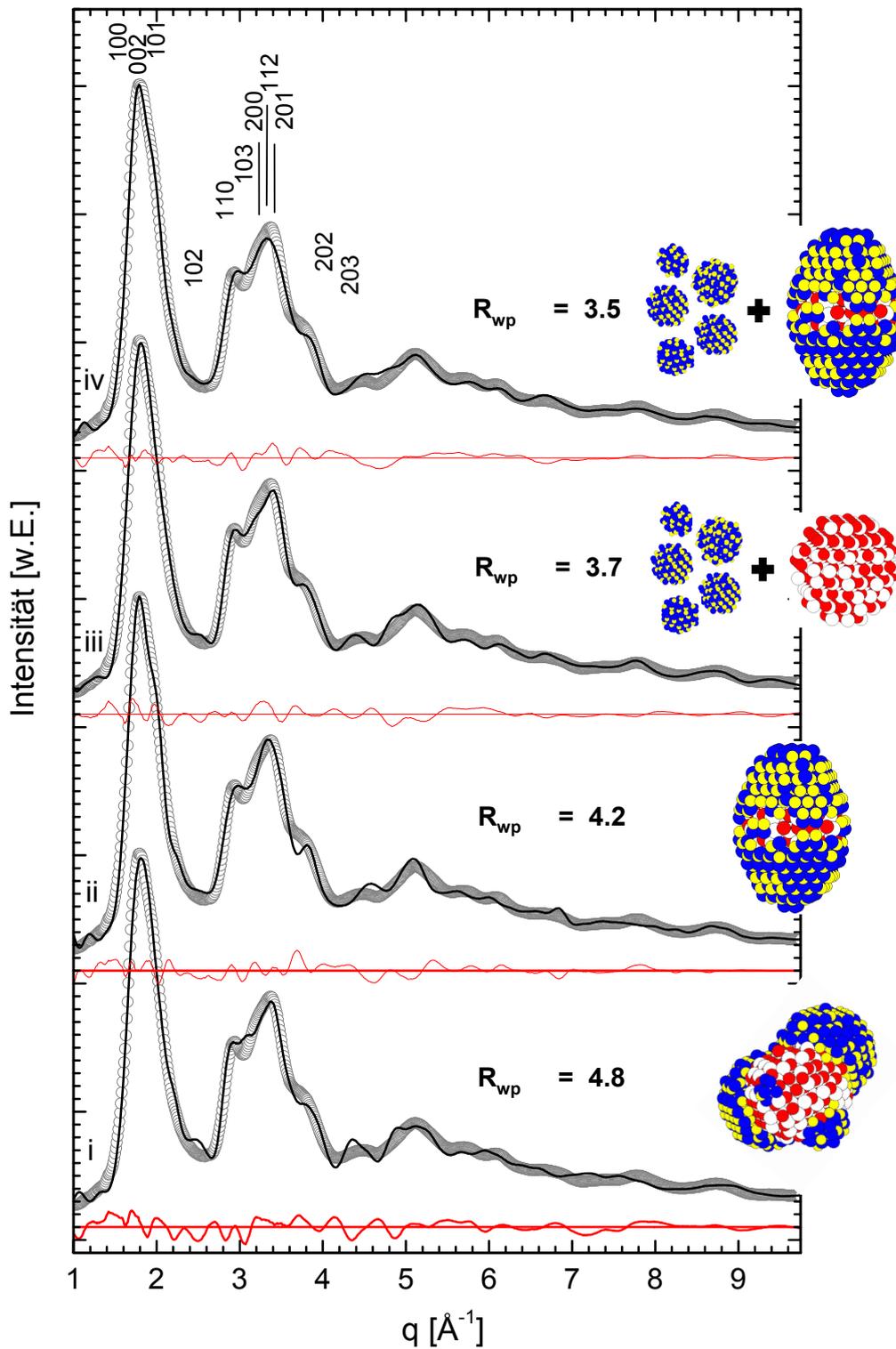


Abbildung 6.14: Vergleich der Verfeinerungen unterschiedlicher CdSe/ZnS-Core-Shell-Modelle für Probe C29.S5. Neben den Fit-Rechnungen sind die jeweiligen Nanopartikel-Modelle zu sehen.

6.4 Fazit: Defektreiche Kerne, zusätzliche ZnS-Strukturen – erfolgreiche Auswertung von Core-Shell-Proben

Zu Beginn dieses Kapitels über Core-Shell-Nanopartikel wurde ausgeführt, dass die Schaleigenschaften dieser Teilchen von besonderem Interesse sind, ihre genaue Charakterisierung jedoch äußerst anspruchsvoll ist. Ziel war es daher, die Methode der Pulverröntgenbeugung zusammen mit der Ensemble-Modellierung für eine möglichst präzise Analyse dreier Core-Shell-Proben einzusetzen. Die ersten beiden unterschieden sich dabei nur in ihrer Schale (andere nominelle Dicken), die dritte Probe wies zudem andere Kerne auf. So sollte einerseits gezeigt werden, dass XRD-Core-Shell-Daten mit der Ensemble-Modellierung ausgewertet werden können und andererseits getestet werden, ob mit dieser Methode eine quantitative Charakterisierung der Schale möglich ist.

Diese beiden Zielsetzungen konnten innerhalb des Kapitels mindestens zum Teil erfüllt werden. Mit allen drei Proben wurde gezeigt, dass die experimentellen Beugungsbilder mit Hilfe der Simulation von entsprechenden Teilchen-Modellen sehr gut reproduzierbar sind. Für die hervorragenden Ergebnisse waren v.a. eine große Defektwahrscheinlichkeit von ca. 40 % für alle CdSe-Kerne nötig, sowie zusätzlich in die Modelle integrierte ZnS-Strukturen. Das Fehlen des jeweils einen oder anderen Merkmals bewirkte eine deutlich schlechtere Anpassung an die experimentellen Daten. Somit wurde klar gezeigt, dass die Ensemble-Modellierung die Auswertung von Pulver-XRD-Daten von Core-Shell-Partikeln leisten kann – im Gegensatz zu Standardmethoden, die neben den in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Defiziten hier auch an den zwei vorliegenden (und sich teilweise beeinflussenden) Strukturen scheitern.

Das zweite Ziel, die Schale genauer zu charakterisieren, konnte hingegen nicht erfüllt werden. Zwar kann eindeutig das Vorhandensein von ZnS-Strukturen in der Probe festgestellt werden, jedoch nicht, welcher Art diese sind. Diese Resultate belegen ebenfalls alle drei Proben: In allen Fällen erweisen sich die Verfeinerungen der diversen Schalenmodelle (epitaktische Schale, lokal-epitaktische Schale, isolierte ZnS-Partikel oder eine Kombination aus diesen Möglichkeiten) als zu ähnlich, um gesicherte Aussagen bezüglich des Schalentyps machen zu können. Möglicherweise sind für die Beschreibung der zunehmend komplexen Modelle auch bereits zu viele Parameter in der Fit-Rechnung enthalten (hier maximal $22 + 7$ für Teilchenmodell plus Untergrund), um eindeutige Anpassungen liefern zu können. In einigen Fällen ist selbst eine genaue Aussage über die Struktur des Zinksulfids nicht mehr möglich, dies zeigte sich z.B. bei Probe C29.S5.

Somit konnten für die drei Proben keine Unterschiede in der Art der Schale oder deren genaue Eigenschaften bestimmt werden. Allerdings spiegeln sich bei allen untersuchten Proben bestimmte Trends wider: So ergaben die Verfeinerungen sämtlicher Modelle mit epitaktisch gewachsener ZnS-Schale ein klar bevorzugtes Schalenwachstum in [001]-Richtung, wie es beispielsweise auch Talapin et al. [Tal04] beschreibt. Dennoch wird für keine der Core-Shell-Proben die beste Fit-Rechnung mit einer rein epitaktischen Schale erzielt. In allen Fällen deuten die Ergebnisse der eingesetzten Untersuchungsmethoden darauf hin, dass entweder nackte CdSe-Kerne und einzelne ZnS-Partikel in den Proben vorliegen oder aber die ZnS-Partikel an der Kernoberflächen lediglich adsorbieren und so

eine „poröse“ Schale bilden. Eine solche Hülle wurde auch von Ziegler et al. [Zie07] für CdSe/ZnS-Partikel angenommen. Offenbar reicht diese teilweise Oberflächen-Passivierung bereits aus, um die Quantenausbeute der Nanoteilchen zu erhöhen.

Da die Kerne als Ausgangsstruktur das Schalenwachstum ganz essentiell beeinflussen, sind eventuell diese der Grund, weshalb bei den vorliegenden Proben kein „optimales“ Schalenwachstum und damit eine bessere Passivierung der Oberfläche erzielt wurde. Dies würde zu der Tatsache passen, dass sich der ursprüngliche Fluoreszenzwert für beide Proben mit den gleichen Kernen C38 durch das Wachsen einer Schale kaum ändert, die Core-Shell-Teilchen mit einem anderen Kern aber zumindest eine gewisse Steigerung der Quanteneffizienz zeigen. Warum die Quantenausbeuten dieser Proben nicht an die 50 – 80 % der in der Literatur beschriebenen Partikel heranreichen (welche nach der gleichen Synthesevorschrift hergestellt wurden), kann hier nicht geklärt werden. Eine möglicher Grund wäre die sehr große Anzahl an Stapelfehlern in den CdSe-Kernen.

Im Hinblick auf die Analyse anorganischer Schalen, wäre auch interessant, ob eine weitere, bisher nicht in Erwägung gezogene Schalenspezies von den hier betrachteten Schalentypen unterschieden werden kann. Geht man von einem epitaktischen Wachstum von ZnS auf dem Kern aus, so bestünde die Möglichkeit, dass sich ein sogenanntes Core-Shell-Shell-Teilchen ausbildet: Das Material CdS weist Gitterparameter mit Werten zwischen denen von CdSe und ZnS auf, weshalb eine sich bildende Zwischenschicht aus CdS und somit ein Teilchen der Form CdSe/CdS/ZnS denkbar wäre. Diese Teilchen mit mehreren anorganischen Schalen erfreuen sich in jüngerer Vergangenheit großer Beliebtheit und werden inzwischen gezielt hergestellt, da sie es ermöglichen, gleichzeitig die beiden Forderungen nach passenden elektronischen wie auch kristallinen Eigenschaften zu erfüllen [Tal04, Xie05]. So könnten diese Strukturen deutlich dickere epitaktische Schalen ohne Defekte ermöglichen, welche bisher v.a. durch eine zu große Gitterfehlpassung verhindert werden. Bereits heute wird mit solchen „verlaufenden“ Schalen („gradient shells“) eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von 84 % erzielt [McB06].

Unabhängig von der Frage, ob die untersuchten Proben aus Core-Shell- oder Core-Shell-Shell-Partikeln bestehen, sollte in allen Fällen die Anwendung weiterer experimenteller und/oder theoretischer Methoden zusätzliche Hinweise auf die Schaleneigenschaften geben. So konnten beispielsweise bei der letzten Probe anhand der Informationen der PDF oder der gestiegenen Quantenausbeute weitergehende Aussage getroffen werden. Ferner wären die in der Einleitung dieses Kapitels erwähnten Analyse-Techniken (z.B. XPS, Z-STEM, EELS, EXAFS) in der Lage, zusätzliche Anhaltspunkte zu liefern, um letztlich ein kompletteres Bild über die Kern-Schale-Teilchen zu erstellen.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die geometrische Struktur von Nanopartikeln mittels Pulver-Röntgenbeugung und der Ensemble-Modellierung, einem neuartigen Verfahren zur Auswertung der Daten, zu ermitteln. Die genaue Aufklärung der kristallinen Struktur ist ein Schlüssel für die Entwicklung exakter theoretischer Modelle und damit für ein besseres Verständnis der Nanoteilchen und deren Eigenschaften. Dabei fußt die verwendete Methode auf einem atomaren Modell und berechnet daraus das Beugungsbild der Teilchen. Neben der Auswertung verschiedener Proben sollte ebenso das Potential der Analysemethode überprüft werden – auch im direkten Vergleich zu Standardmethoden wie der Rietveld-Verfeinerung oder einer simplen Einzellinien-Anpassung. Im Gegensatz zur Ensemble-Modellierung beinhalten diese Methoden kein explizites Modell der Nanoteilchen.

Insgesamt kamen drei unterschiedliche Nanopartikel-Systeme zum Einsatz, welche alle als typische Vertreter ihrer Art gelten: Zunächst wurden fünf ZnO-Proben untersucht, welche aufgrund ihrer verschiedenen Liganden u.a. deutlich unterschiedliche Partikelgrößen zeigten. Die präsentierten CdS-Nanoteilchen bildeten dagegen mit unter 100 Atomen bereits den Übergang zur Clusterphysik. Das letzte Kapitel stellte schließlich drei Proben mit deutlich komplexeren Core-Shell-Partikeln vor, welche aus einem CdSe-Kern und einer ZnS-Schale bestehen. Dabei konnten mit Hilfe der Ensemble-Modellierung für alle Systeme umfassende Aussagen bezüglich ihrer Form, Größe und weiterer struktureller Merkmale getroffen werden, wie sie von keiner der anderen Methoden geliefert wird.

Anhand der ersten vorgestellten ZnO-Probe (ZnO-TG-1) wurde im Detail gezeigt, wie man sich bei der Auswertung mit der Ensemble-Modellierung schrittweise dem besten Modell nähert, indem man, startend mit der Partikelform, anschließend weitere komplexe Merkmale implementiert. Für alle weiteren Proben wurde dagegen auf die detaillierte Schritt-für-Schritt-Beschreibung verzichtet und es wurden nur noch die Modelle und Beugungsbilder gezeigt, welche wichtige oder neue Aspekte lieferten.

In dem ZnO-Kapitel wurde ersichtlich, dass die Liganden eine große Rolle spielen – nicht nur für die Größe der Nanopartikel, sondern auch für deren Qualität. Die stärkste Bindung und damit die kleinsten Teilchen ergeben sich für 5-gliedrige Chelatringe, wie sie die Stabilisatoren TG (Partikelgröße: 2 – 3 nm) und DACH (Partikelgröße: ca. 4 nm) mit der ZnO-Partikeloberfläche bilden. Erst danach folgen der starrere Cyclohexanring

(DMPDA, Partikelgröße: ca. 4.5 nm) sowie der mit OAc ausgebildete 4-Ring, wobei letzterer Teilchen mit Größen bis fast 15 nm liefert. Weiterhin wurde festgestellt, dass der Ligand TG beinahe defektfreie Nanoteilchen liefert, während die Stabilisatoren DACH und DMPDA den Einbau von Stapelfehlern, also den für diese Teilchen häufigsten Defekten, begünstigen.

In den jeweiligen Vergleichen mit der Rietveld- und Einzellinien-Anpassung fiel auf, dass diese Methoden für kleine Nanoteilchen (alle ZnO-Proben außer ZnO-OAc) Resultate liefern, die als deutlich weniger vertrauenswürdig einzustufen sind als jene, die mit der Ensemble-Modellierung erhalten wurden. Begründet wurde dies mit den für kleine Teilchen nicht mehr vernachlässigbaren Faktoren wie einer (anisotropen) Form, Oberflächeneffekten, Parameter-Verteilungen etc., welche nur mit der Ensemble-Modellierung berücksichtigt werden können. Einzig für die Probe ZnO-OAc konnte die Rietveld-Verfeinerung ein adäquates Ergebnis liefern, während sich die Ensemble-Modellierung hier die Kritik gefallen lassen muss, dass sie für Teilchen mit deutlich über 10 000 Atomen kein gutes Kosten-Nutzen-Verhältnis mehr aufweist. Noch ungenauer fällt für die Nanopartikel-Proben die Analyse per Absorptionsspektroskopie plus theoretischen Methoden aus. Die Ergebnisse können zwar als grobe Anhaltspunkte verwendet werden, sollten jedoch nicht mit der tatsächlichen Größe der Teilchen in Verbindung gebracht werden.

Die einzige CdS-Probe wies mit im Mittel 1.3 nm Durchmesser besonders kleine Nanoteilchen auf. Das zugehörige Beugungsbild zeigte demzufolge nur noch sehr wenige Strukturen, was bereits die Bestimmung der Kristallstruktur schwer machte. Bei nur noch einigen gestapelten Schichten verloren hier auch die Stapelfehler ihre ursprüngliche Bedeutung. Die maßgebliche Frage bestand somit darin, ob man bei Kristalliten mit unter 100 Atomen noch von einer „normalen“ Kristallstruktur sprechen kann, oder ob hier möglicherweise bereits andere Strukturformen vorliegen, beispielsweise ähnlich den C₆₀-Molekülen. Da die Ensemble-Modellierung solch Hohlkugel-förmige Strukturen ebenfalls simulieren kann, wäre der nächste Schritt, diese für sehr kleine Partikel im Vergleich zu den üblichen Kristallstrukturen zu testen.

Bei den drei betrachteten Core-Shell-Proben zeigte die Ensemble-Modellierung abermals ihre große Stärke, indem sie es ermöglichte, die deutlich komplexeren Teilchen realistisch zu simulieren. So war es möglich, die experimentellen Röntgenbeugungs-Daten hervorragend wiederzugeben, was mit keiner der Standardmethoden gelang. Hierfür war es nötig, neben dem CdSe-Kern eine zusätzliche ZnS-Schalenstruktur einzuführen. Zwar konnte bei den Proben mit der Ensemble-Modellierung alleine nicht eindeutig festgestellt werden, welcher ZnS-Schalentypus vorliegt, viel spricht jedoch für ein lokal-epitaktisches Wachstum auf dem CdSe-Kern. Erstens wiesen diese Modelle zusammen mit den Modellen einzelner CdSe- und ZnS-Teilchen die besten Fit-Rechnungen auf, und zweitens muss aufgrund der gestiegenen Quantenausbeute eine Passivierung der CdSe-Oberfläche stattgefunden haben, also ZnS auf der CdSe-Oberfläche aufgewachsen sein. Für die dennoch relativ geringe Steigerung der Quanteneffizienz, die bei keiner der Proben an die in der Literatur angegebenen Werte von bis zu 80 % heranreicht, wurde als Ursache die sehr hohe Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit in den CdSe-Kernen angenommen, die bei allen

Modellen um 35 % lag. Hier besteht vermutlich noch großes Verbesserungspotential im Bereich der chemischen Synthese.

Für die Methode der Ensemble-Modellierung selbst lässt sich in der Retrospektive folgendes fest halten: Sie ist den Standard-Techniken wie der Rietveld-Verfeinerung für sehr kleine Nanopartikel deutlich überlegen. Der Grund dafür sind die vielfältig modellierbaren Strukturen, welche Defekte, Oberflächeneffekte, Parameterverteilungen etc. beinhalten können. Ein weiterer großer Pluspunkt der Ensemble-Modellierung gegenüber anderen Methoden besteht in der Möglichkeit, die immer populärer werdenden Core-Shell-Partikel mit vielfältigen Schalenarten zu simulieren, wobei hier auch noch weitere komplexere Optionen für Schalen, z.B. zweierlei Schalen (Core-Shell-Shell-Teilchen), vorstellbar sind. Die Tatsache, dass all diese Merkmale zudem intrinsisch in dem berechneten Beugungsbild enthalten sind, ist von besonderem Gewicht, da dies bedeutet, keine künstlichen Parameter einführen und diese interpretieren zu müssen. An ihre Grenzen gelangt die Ensemble-Modellierung lediglich, sobald die Atomanzahl in den Partikeln einen gewissen Wert überschreitet. In diesem Fall liefern aus der Festkörperphysik adaptierte Methoden häufig noch das bessere Kosten-Nutzen-Verhältnis. In allen Fällen kleinerer und v.a. defektbehafteter Nanoteilchen stellt die in der Arbeit vorgestellte Methode allerdings die erste Wahl dar.

Summary

The goal of this thesis was to determine the geometric structure of very small nanoparticles by means of powder x-ray diffraction and a novel analysis method called *Ensemble Modelling* (EM). The knowledge of the crystalline structure is a key feature to develop new theoretical models and thus to better understand the particles' properties. The analysis method itself is based on an atomic model of the particles, which is used to calculate the diffraction pattern via the Debye formula. Apart from the investigation of several nanoparticle samples, the capability of the new technique was tested – especially in comparison to commonly used standard methods like the Rietveld refinement or single-line fits. In contrast to the EM, these methods do not contain a real model of the particles.

Altogether, three characteristic nanoparticle systems were used: First of all, five ZnO samples with different particle sizes were investigated. The sizes of about 2 – 15 nm are the result of different stabilizing molecules used in the corresponding syntheses. In contrast, the CdS particles presented here had a diameter of only 1.3 nm, which is already at the transition to cluster physics. The last chapter introduced three samples of the more complex core-shell-nanoparticles, which, in this case, consisted of a CdSe core and a ZnS shell. By applying the EM as analysis method, all particle systems could be investigated in detail: The shape of the crystallites, their size, surface effects as well as further structural properties were determined – parameters, which cannot be gained with any of the other methods mentioned before.

The first ZnO sample served as an example to explain the stepwise procedure of the EM. After the particle shape was determined, more and more complex features were implemented in order to eventually arrive at the atomic model best reproducing the real particle ensemble. All following samples are described in less detail – here, only new or important aspects are explicitly shown in the text.

In case of the ZnO samples it was shown that the ligands play a significant role – not only for the size of the particles but also for their structural quality. The smallest particles, which result due to the stronger chemical bonding of the ligands, were found for 5-rings formed by the molecules TG (nanoparticle size: 2 – 3 nm) and DACH (nanoparticle size: ca. 4 nm) with the ZnO surface. Somewhat less strong are the cyclohexane 6-ring of DMPDA (nanoparticle size: ca. 4.5 nm) and the 4-ring of OAc. The latter even allows for particles as large as 15 nm. A further finding due to the analysis with the EM is the

high amount of stacking faults for particles stabilized with the ligands DACH or DMPDA, while TG favors a defect-free growth of ZnO nanoparticles.

In comparison to the Rietveld method or to a single-line fit, the results for small nanoparticles (all ZnO samples except for ZnO-OAc) given by the EM are much more reliable. The reason is that here, features like the (anisotropic) particle shape, surface effects or parameter distributions cannot be neglected any more. The EM, however, can account for these structural attributes. Only the sample ZnO-OAc containing particles with much more than 10 000 Atoms was quite well reproduced by the Rietveld refinement. In this case, the EM method does not yield a good cost-benefit ratio any more. The particles' size analysis via UV/Vis absorption spectroscopy together with theoretical models gives even less precise values than the Rietveld refinement. It holds for coarse approximations but the results should not be used as the real particle dimensions.

The only CdS sample in this work contained extremely small particles of about 1.3 nm in diameter. The according diffraction pattern thus shows very broad reflections and little usable structure, thereby hindering a straight-forward analysis. Since the CdS particles consisted of only a few stacked layers, even the concept of stacking faults loses its meaning. The question arises, whether the term "crystal structure" is still appropriate for a particle with less than 100 Atoms. For instance, it would be possible that the particles form hollow structures similar to the C₆₀ molecules. Since these structures can be simulated with the EM as well, this could be one next step to further analyse the XRD data of the CdS sample.

The last chapter of this thesis introduced three samples of core-shell-nanoparticles, each with a CdSe core and a ZnS shell. Here again, the power of the EM method was demonstrated by forming a realistic model of these much complexer particles. The calculated diffraction patterns reproduced the experimental data very well – in contrast to all other analysis methods. The success of the EM was due to the implementation of an additional ZnS structure in the simulated model. Even if the shell type of this additional structure could not clearly be identified by XRD and our analysis, there is some evidence for a local epitaxy of the ZnS on the CdSe core: First of all, these models and the ones containing isolated CdSe and ZnS particles showed the best agreement of calculated and experimental data, and secondly, the increased quantum yield indicates a certain passivation of the CdSe core, which means that there must be some ZnS attached to the core surface. The fact that the quantum yield does not reach the values of about 80% found in the literature despite the passivation, can be explained by the very high stacking fault probability (about 35%) of the CdSe core.

In conclusion, it was demonstrated that the EM method is far superior to any of the standard techniques for the diffraction pattern analysis of small nanoparticles. The particular strengths of the EM are the manifold structures, which can be simulated, together with defects, surface effects, parameter distributions etc. A further advantage over the other analysis methods is the possibility to form realistic core-shell-particles with a diversity of shell types. Even more complex shells are conceivable, e.g. a mixed shell or the double shell of the core-shell-shell-particles. All these features are intrinsically included

in the models and thus in the diffraction patterns, i.e., no artificial parameters must be introduced and later be interpreted. This is the biggest advantage of the analysis using an atomic model. Only if a certain amount of atoms per particle is exceeded, the ensemble method reaches its limits. In that case, analysis techniques adapted from solid state physics often yield the better cost-benefit ratio. For all smaller particles and, especially for those containing many defects, the EM introduced here should be preferred.

Anhang zu Kapitel 4

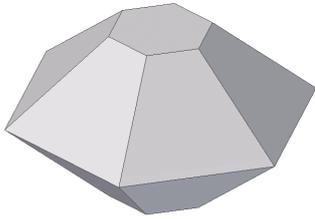


In diesem Anhang finden sich Abbildungen und Tabellen, die in Kapitel 4 erwähnt werden. Die Details hierzu sind in den entsprechenden Unterkapiteln sowie in den Bild- und Tabellen-Beschriftungen enthalten. Für alle Rietveld-Anpassungen wurden die Durchmesser mit der Scherrer-Gleichung berechnet und zum Vergleich sind die Gitterparameter für Volumen-ZnO mit aufgeführt. Werte in Klammern wurden nicht verfeinert.

A.1 Anhang zu Kapitel 4.4

Tabelle A.1: Werte der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-TG-1 (Kapitel 4.4.4).

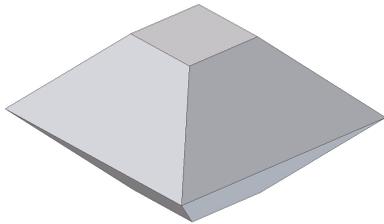
Parameter [Einheit]	Wert	Volumen-ZnO
R-Wert [%]	5.740	
Durchmesser [Å]	30	
Gitterkonstante a [Å]	3.284	3.250
Gitterkonstante c [Å]	5.288	5.207
z-Pos. von O in der Einh.zelle	0.392	0.3817
Temperaturfaktor B	0.54	
Reflexbreitenparameter U	-20.0583	
Reflexbreitenparameter V	23.46046	
Reflexbreitenparameter W	0.60248	
Mischungsparameter η_0	1.38777	
Mischungsparameter η_1	-0.03205	
Mischungsparameter η_2	0.000408	
Asymmetriefaktor A0	1.72362	
Asymmetriefaktor B0	0.18094	
Asymmetriefaktor A1	-4.33198	
Asymmetriefaktor B1	-0.49199	
Skalenfaktor	0.4691	
Offset	880.5	
Untergrundparameter 1	-607.24	
Untergrundparameter 2	562.44	
Untergrundparameter 3	728.58	
Untergrundparameter 4	-561.19	
Untergrundparameter 5	-550.22	



Polyeder E

Begrenzende Flächen:

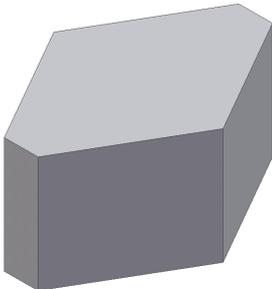
$(0\ 0\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$, $(-1\ 2\ 1)$, $(-2\ 1\ 1)$, $(-1-1\ 1)$, $(1-2\ 1)$, $(2-1\ 1)$,
 $(0\ 0-1)$, $(1\ 1-1)$, $(-1\ 2-1)$, $(-2\ 1-1)$, $(-1-1-1)$, $(1-2-1)$, $(2-1-1)$



Polyeder F

Begrenzende Flächen:

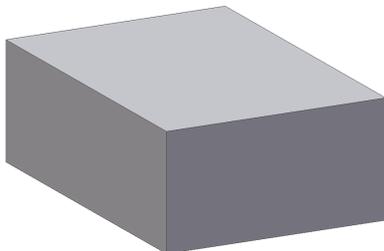
$(0\ 0\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$, $(-1\ 1\ 1)$, $(1-1\ 1)$, $(-1-1\ 1)$,
 $(0\ 0-1)$, $(1\ 1-1)$, $(-1\ 1-1)$, $(1-1-1)$, $(-1-1-1)$



Polyeder B₁₀₀

Begrenzende Flächen:

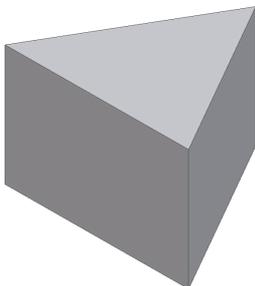
$(0\ 0\ 1)$, $(0\ 0-1)$,
 $(1\ 0\ 0)$, $(-1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, $(0-1\ 0)$, $(1-1\ 0)$, $(-1\ 1\ 0)$



Polyeder D

Begrenzende Flächen:

$(0\ 0\ 1)$, $(0\ 0-1)$,
 $(1\ 0\ 0)$, $(-1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, $(0-1\ 0)$



Polyeder G

Begrenzende Flächen:

$(0\ 0\ 1)$, $(0\ 0-1)$,
 $(-1-1\ 0)$, $(2-1\ 0)$, $-1\ 2\ 0)$

Abbildung A.1: Weitere getestete Partikel-Formen für Probe ZnO-TG-1.

A.2 Anhang zu Kapitel 4.5

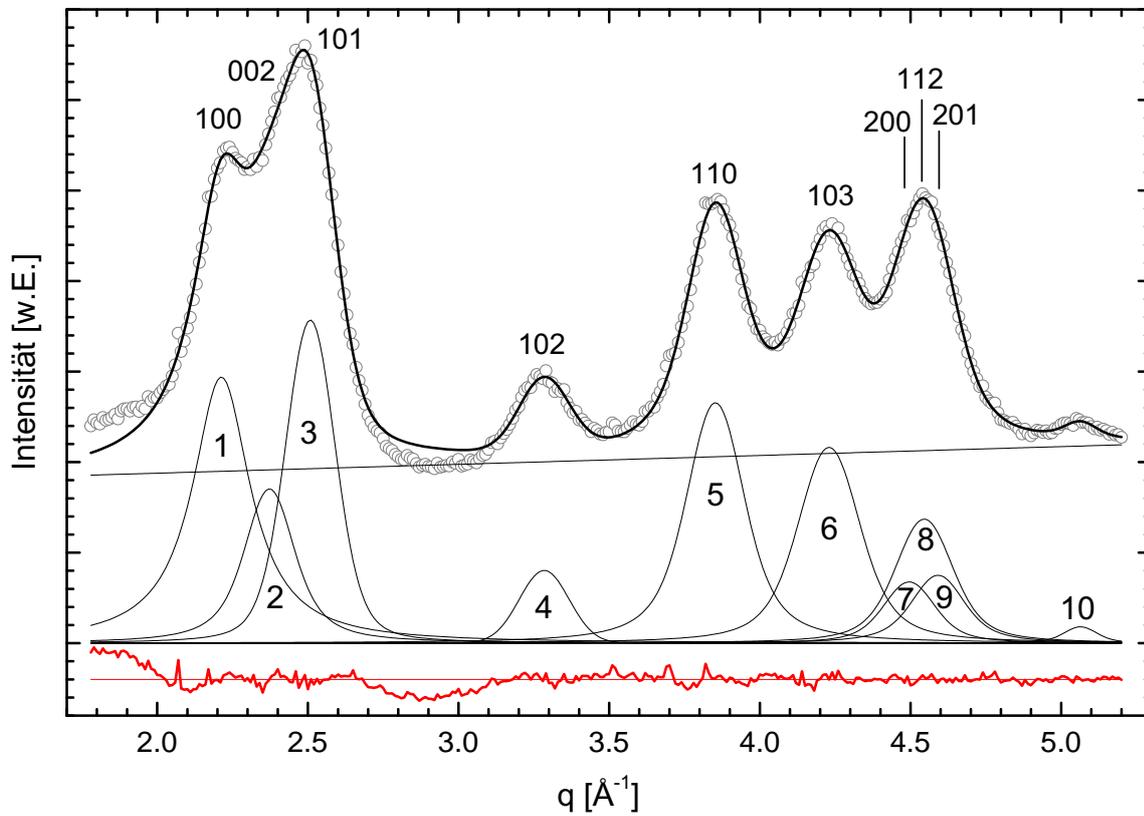


Abbildung A.2: Einzellinien-Fit an die experimentellen Daten von Probe ZnO-TG-2. Durch den komplexen Untergrund fällt die Anpassung nicht so gut aus, wie bei allen anderen ZnO-Proben. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde auch hier nur ein linearer Untergrund mit angepasst.

Tabelle A.2: Werte der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-TG-2 (Kapitel 4.5).

Parameter [Einheit]	Wert			Literaturwert ZnO
	0.8 - 8.8	1.6 - 7.3	1.5 - 5.5	
q-Bereich [\AA^{-1}]	0.8 - 8.8	1.6 - 7.3	1.5 - 5.5	
R-Wert [%]	5.79	4.53	3.93	
Durchmesser [\AA]	24	25	30	
Gitterkonstante a [\AA]	3.266	3.265	3.259	3.25
Gitterkonstante c [\AA]	5.257	5.272	5.250	5.207
z-Pos. von O in der Einh.zelle	0.368	0.353	0.397	0.3817
Temperaturfaktor B	-0.500	-1.690	0.901	
Reflexbreitenparameter U	1.000	72.639	99.702	
Reflexbreitenparameter V	1.000	-56.719	-97.217	
Reflexbreitenparameter W	9.229	19.416	28.298	
Mischungsparameter eta0	3.197	2.214	1.080	
Mischungsparameter eta1	-0.095	-0.056	–	
Mischungsparameter eta2	0.001	0.001	–	
Asymmetriefaktor A0	-0.288	-0.309	-0.142	
Asymmetriefaktor B0	-0.042	-0.045	-0.013	
Asymmetriefaktor A1	(0.000)	(0.000)	(0.000)	
Asymmetriefaktor B1	(0.000)	(0.000)	(0.000)	
Skalenfaktor	1.702	1.656	2.246	
Offset	12161.040	9304.720	10283.140	
Untergrundparameter 1	4462.570	-2414.230	14140.030	
Untergrundparameter 2	-5089.310	-1715.230	-10316.460	
Untergrundparameter 3	10216.590	24113.040	-33699.960	
Untergrundparameter 4	11095.260	4924.320	12614.890	
Untergrundparameter 5	-16016.920	-20839.400	19994.080	

Tabelle A.3: Ergebnisse von weiteren mit der Ensemble-Modellierung getesteten Partikel-Formen im Rahmen der Datenanalyse von Probe ZnO-TG-2.

FORM	q-Bereich [\AA^{-1}]	R-Wert [%]	\varnothing [\AA]	H [\AA]	a [\AA]	c [\AA]	z [c]
Polyeder A ₁₁₀	0.8 - 8.8	6.47	25	18	3.276	5.274	0.380
Polyeder E	0.8 - 8.8	6.66	28	20	3.275	5.275	0.386
Polyeder F	0.8 - 8.8	6.70	25	22	3.275	5.301	0.382
Kugel	0.8 - 8.8	6.94	29		3.275	5.301	0.380
Volumen-ZnO					3.250	5.207	0.382

A.3 Anhang zu Kapitel 4.6.2

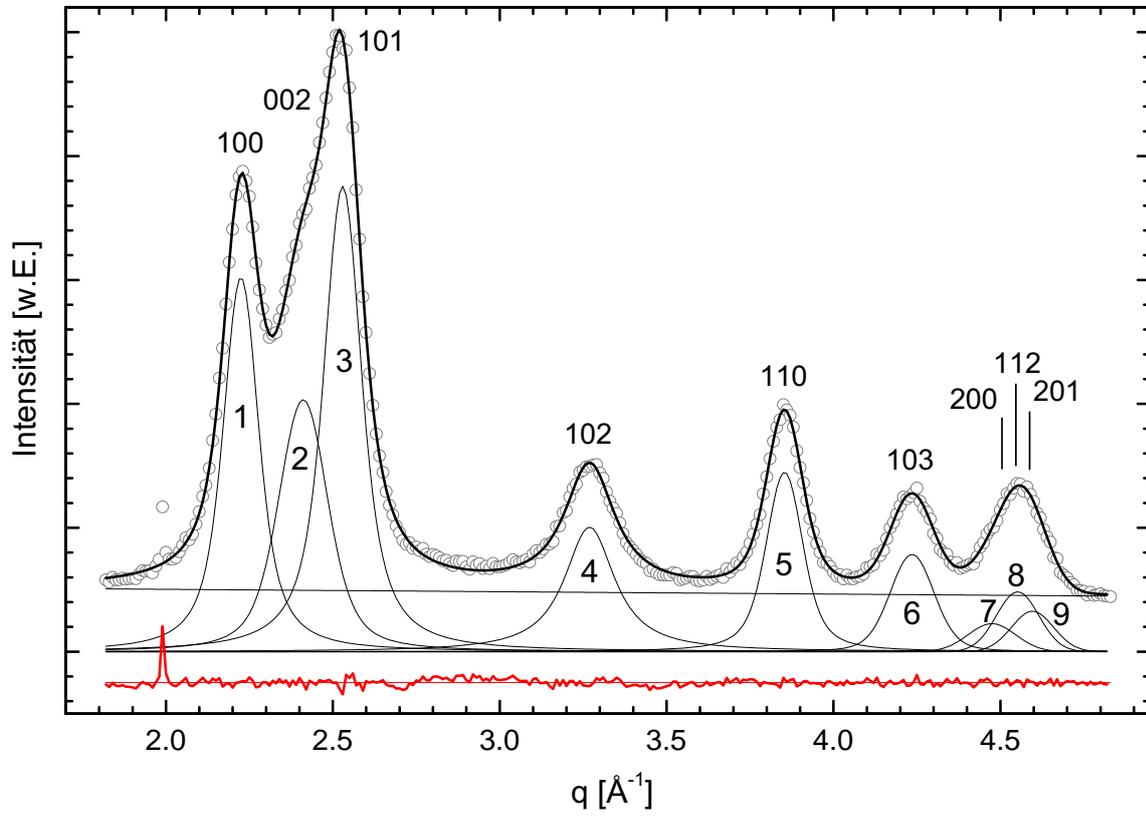


Abbildung A.3: Einzellinien-Fit an die experimentellen Daten von Probe ZnO-DACH.

Tabelle A.4: Werte der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-DACH (Kapitel 4.6.2).

Parameter [Einheit]	Wert	Literaturwert ZnO
R-Wert [%]	6.600	
Durchmesser [Å]	38	
Gitterkonstante a [Å]	3.252	3.250
Gitterkonstante c [Å]	5.251	5.207
z-Pos. von O in der Einh.zelle	0.404	0.382
Temperaturfaktor B	3.061	
Reflexbreitenparameter U	-32.213	
Reflexbreitenparameter V	32.924	
Reflexbreitenparameter W	-3.539	
Mischungsparameter eta0	0.881	
Mischungsparameter eta1	-0.011	
Mischungsparameter eta2	(0.000)	
Asymmetriefaktor A0	-0.212	
Asymmetriefaktor B0	-0.030	
Asymmetriefaktor A1	(0.000)	
Asymmetriefaktor B1	(0.000)	
Skalenfaktor	0.243	
Offset	458.860	
Untergrundparameter 1	-546.960	
Untergrundparameter 2	311.890	
Untergrundparameter 3	1394.720	
Untergrundparameter 4	-178.490	
Untergrundparameter 5	-802.340	

A.4 Anhang zu Kapitel 4.6.3

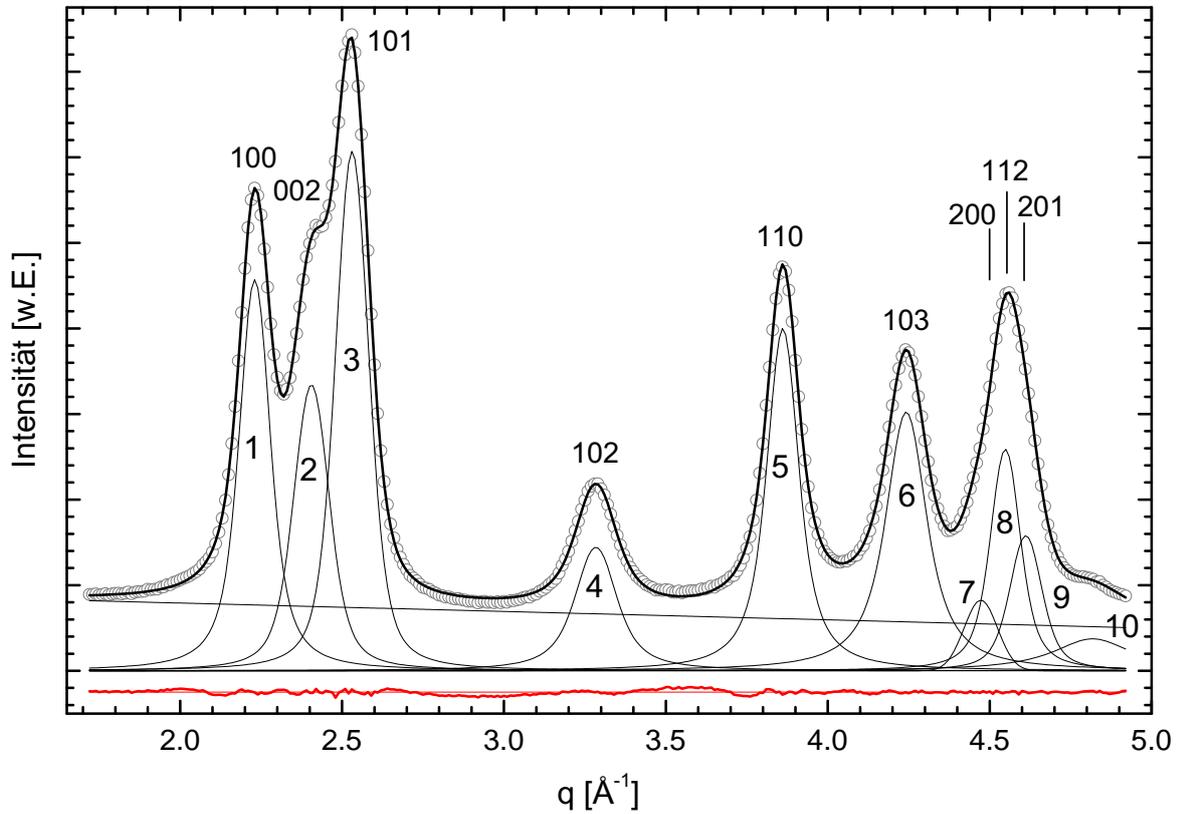


Abbildung A.4: Einzellinien-Fit an die experimentellen Daten von Probe ZnO-DMPDA. Peak Nummer 10 entspricht keinem ZnO-Strukturreflex, sondern ist nötig, um die kleine Erhebung bei $q \approx 4.8 \text{\AA}^{-1}$ zu beschreiben. Daher wurde er ebenso wenig in der Auswertung der Halbwertsbreiten berücksichtigt wie die drei stark überlappenden und damit unzuverlässigen Reflexe 200, 112 und 201.

Tabelle A.5: Werte der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-DMPDA (Kapitel 4.6.3).

Parameter [Einheit]	Wert	Literaturwert ZnO
R-Wert [%]	8.430	
Durchmesser [Å]	46	
Gitterkonstante a [Å]	3.254	3.250
Gitterkonstante c [Å]	5.232	5.207
z-Pos. von O in der Einh.zelle	0.394	0.382
Temperaturfaktor B	-0.900	
Reflexbreitenparameter U	5.573	
Reflexbreitenparameter V	-3.030	
Reflexbreitenparameter W	2.904	
Mischungsparameter eta0	1.680	
Mischungsparameter eta1	-0.034	
Mischungsparameter eta2	(0.000)	
Asymmetriefaktor A0	-0.217	
Asymmetriefaktor B0	-0.036	
Asymmetriefaktor A1	(0.000)	
Asymmetriefaktor B1	(0.000)	
Skalenfaktor	0.599	
Offset	1543.980	
Untergrundparameter 1	-739.320	
Untergrundparameter 2	-2052.900	
Untergrundparameter 3	3856.990	
Untergrundparameter 4	2512.490	
Untergrundparameter 5	-3096.430	

Tabelle A.6: Ergebnisse weiterer mit der Ensemble-Modellierung getesteter Formen für Probe ZnO-TG-2.

FORM	R_{wp} [%]	# Par.	\varnothing [Å]	Höhe [Å]	a [Å]	c [Å]	z [c]
Zylinder	10.15		57.970	40.095	3.261	5.239	0.382
Polyeder A ₁₁₀ (2)	10.66		57.608	31.187	3.261	5.241	0.385
Polyeder E	10.72		53.671	39.749	3.260	5.242	0.379
Polyeder F	11.05		52.352	39.336	3.260	5.240	0.371
Polyeder D	11.61		68.132	39.367	3.261	5.241	0.363
Kugel	12.40		40.675		3.260	5.240	0.373
Volumen-ZnO					3.250	5.207	0.382

A.5 Anhang zu Kapitel 4.6.4

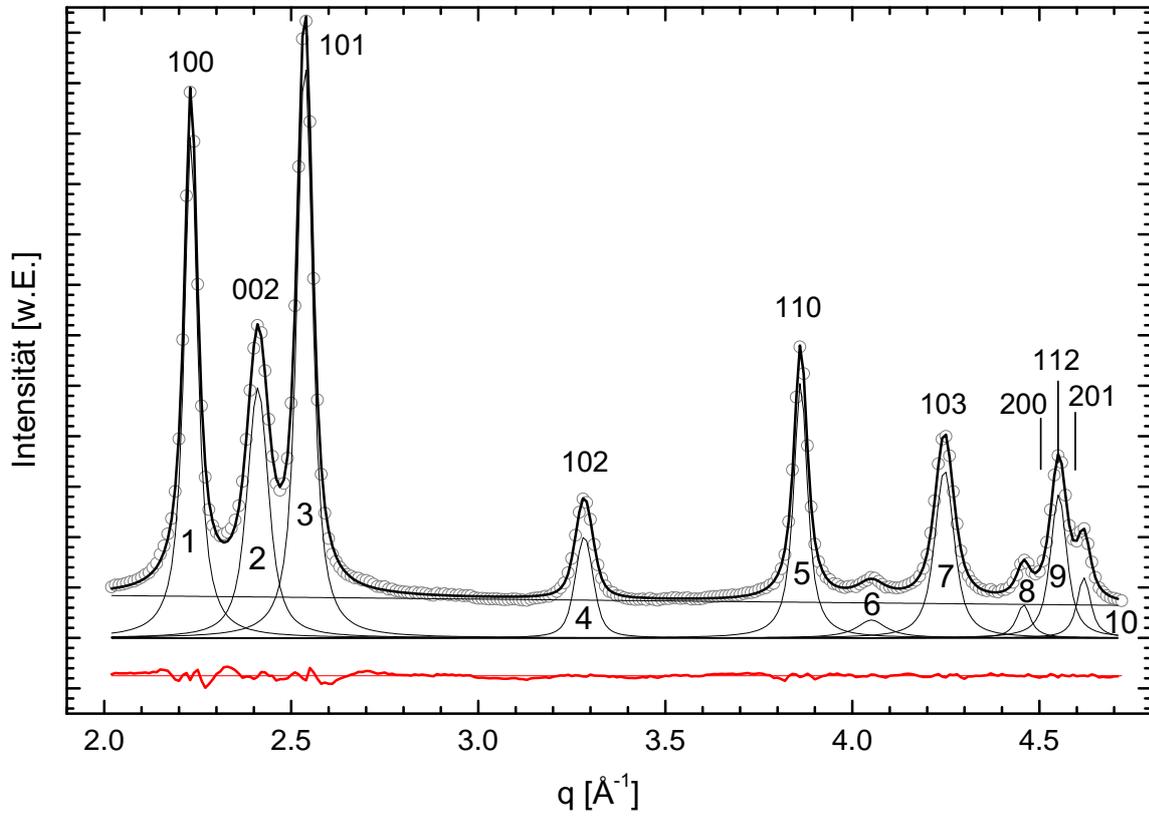


Abbildung A.5: Einzellinien-Fit an die experimentellen Daten von Probe ZnO-OAc.

Tabelle A.7: Werte der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-OAc (Kapitel 4.6.4).

Parameter [Einheit]	Wert	Literaturwert ZnO
R-Wert [%]	13.710	
Durchmesser [Å]	104	
Gitterkonstante a [Å]	3.273	3.250
Gitterkonstante c [Å]	5.247	5.207
z-Pos. von O in der Einh.zelle	0.405	0.382
Temperaturfaktor B	1.000	
Reflexbreitenparameter U	-4.499	
Reflexbreitenparameter V	4.806	
Reflexbreitenparameter W	-0.576	
Mischungsparameter eta0	1.076	
Mischungsparameter eta1	-0.015	
Mischungsparameter eta2	0.000	
Asymmetriefaktor A0	-0.028	
Asymmetriefaktor B0	-0.035	
Asymmetriefaktor A1	(0.000)	
Asymmetriefaktor B1	(0.000)	
Skalenfaktor	0.466	
Offset	1416.570	
Untergrundparameter 1	206.740	
Untergrundparameter 2	-515.890	
Untergrundparameter 3	-4730.550	
Untergrundparameter 4	133.950	
Untergrundparameter 5	3992.040	

A.6 Anhang zu Kapitel 4.7

Tabelle A.8: Vergleich der jeweils besten Verfeinerung der Ensemble-Modellierung aller in diesem Kapitel vorgestellten ZnO-Proben, wobei sie nach der Größe der enthaltenen Nanoteilchen geordnet sind.

PROBE	R [%]	Par. anz.	Gen.	Atom anz.	\emptyset [Å]	%	H [Å]	a [Å]	c [Å]	z [c]	SF [%]	Oberfl. verz.
ZnO-TG-2	4.05	5+7	298	978	23		20	3.268	5.269	0.389	–	nein
ZnO-TG-1 (1)	2.93	13+7	3952	1621	30	84.3	24	3.258	5.215	0.380	–	ja
					43	3.8						
					55	11.9						
ZnO-DACH	6.78	5+6	538	4782	46		32	3.261	5.242	0.406	–	nein
ZnO-DMPPDA	7.85	7+7	656	7657	50		42	3.255	5.228	0.397	6.0	nein
ZnO-OAc	18.9	9+7	99	56611	112		63	3.261	5.238	0.368	7.1	nein
Volumen-ZnO								3.250	5.207	0.382		

B

Anhang zu Kapitel 5

Dieser Anhang beinhaltet eine zusätzliche Tabelle mit den exakten Rietveld-Verfeinerungswerten. Die Details zu der Fit-Rechnung sind im Kapitel 5 über CdS-Nanopartikel zu finden.

Tabelle B.1: Werte der Rietveld-Verfeinerungen für Probe CdS-GL mit den Strukturen Wurtzit und Zinkblende (Kapitel 5.2.1). Der Durchmesser wurde mit der Scherrer-Gleichung berechnet. Zum Vergleich sind ebenfalls die Gitterparameter für Volumen-CdS beider Strukturen aufgeführt. Werte in Klammern wurden nicht verfeinert.

Parameter [Einheit]	Wert		Literaturwert CdS W/ZB
	Wurtzit	Zinkblende	
Struktur	Wurtzit	Zinkblende	
R-Wert [%]	6.84	8.43	
Durchmesser [Å]	12	8	
Gitterkonstante a [Å]	3.911	5.576	4.1400 / 5.8180
Gitterkonstante c [Å]	7.133		9.7190 / –
z-Pos. von O in der Einh.zelle	0.321	(0.250)	0.3817 / 0.2500
Temperaturfaktor B	(1.200)	(1.200)	
Reflexbreitenparameter U	229.800	(0.000)	
Reflexbreitenparameter V	30.458	278.741	
Reflexbreitenparameter W	5.893	-7.254	
Mischungsparameter eta0	0.472	1.194	
Mischungsparameter eta1	-0.031	-0.088	
Mischungsparameter eta2	-0.001	0.000	
Asymmetriefaktor A0	0.445	0.115	
Asymmetriefaktor B0	0.064	-0.013	
Asymmetriefaktor A1	(0.000)	(0.000)	
Asymmetriefaktor B1	(0.000)	(0.000)	
Skalenfaktor	0.020	0.005	
Offset	150.230	46.400	
Untergrundparameter 1	-31.640	109.980	
Untergrundparameter 2	1.230	136.760	
Untergrundparameter 3	53.800	-128.090	
Untergrundparameter 4	0.000	0.000	
Untergrundparameter 5	0.000	0.000	



Anhang zu Kapitel 6

In diesem Anhang finden sich Abbildungen und Tabellen, die in Kapitel 6 erwähnt werden. Die Details hierzu sind in den entsprechenden Unterkapiteln sowie in den Bild- und Tabellen-Beschriftungen enthalten. Für alle Rietveld-Anpassungen wurden die Durchmesser mit der Scherrer-Gleichung berechnet und zum Vergleich sind die Gitterparameter für die jew. Volumen-Strukturen mit aufgeführt. Werte in Klammern wurden nicht verfeinert.

C.1 Anhang zu Kapitel 6.1

Tabelle C.1: Werte der Rietveld-Verfeinerung für Probe C38.S2 (CdSe-Wurtzit).

Parameter [Einheit]	Wert	Literaturwert CdSe
R-Wert [%]	9.91	
Durchmesser [Å]	24	
Gitterkonstante a [Å]	4.302	4.2990
Gitterkonstante c [Å]	7.016	7.0100
z-Pos. von O in der Einh.zelle	0.403	0.3750
Temperaturfaktor B	(1.500)	
Reflexbreitenparameter U	(0.000)	
Reflexbreitenparameter V	6.070	
Reflexbreitenparameter W	7.482	
Mischungsparameter eta0	1.709	
Mischungsparameter eta1	-0.025	
Mischungsparameter eta2	0.000	
Asymmetriefaktor A0	0.088	
Asymmetriefaktor B0	-0.011	
Asymmetriefaktor A1	(0.000)	
Asymmetriefaktor B1	(0.000)	
Skalenfaktor	0.118	
Offset	216.620	
Untergrundparameter 1	2191.020	
Untergrundparameter 2	755.510	
Untergrundparameter 3	-4050.260	
Untergrundparameter 4	189.560	
Untergrundparameter 5	2346.320	

Tabelle C.2: Werte der Rietveld-Verfeinerung mit 2 Phasen für Probe C38.S2. Als erste Phase wurde CdSe-Wurtzit für den Kern zugrunde gelegt, als zweite Phase ZnS-Wurtzit für die ZnS-Struktur.

Parameter [Einheit]	Wert		Literaturwert CdSe-W / ZnS-W
	CdSe	ZnS	
Phase			
R-Wert	7.10		
Durchmesser [Å]	34	14	
Gitterkonstante a [Å]	4.270	3.978	4.299 / 3.822
Gitterkonstante c [Å]	7.006	6.535	7.010 / 6.260
z-Pos. von O in der Einh.zelle	0.393	(0.375)	0.382 / 0.375
Temperaturfaktor B	(1.500)	(1.200)	
Reflexbreitenparameter U	(0.000)	(0.000)	
Reflexbreitenparameter V	-1.034	454.283	
Reflexbreitenparameter W	5.004	-83.902	
Mischungsparameter eta0	1.014	-75.914	
Mischungsparameter eta1	(0.000)	(0.000)	
Mischungsparameter eta2	(0.000)	(0.000)	
Asymmetriefaktor A0	(0.000)	(0.000)	
Asymmetriefaktor B0	(0.000)	(0.000)	
Asymmetriefaktor A1	(0.000)	(0.000)	
Asymmetriefaktor B1	(0.000)	(0.000)	
Skalenfaktor	0.063	0.003	
Offset	1392.400	46.400	
Untergrundparameter 1	366.380	–	
Untergrundparameter 2	1104.290	–	
Untergrundparameter 3	-1365.310	–	
Untergrundparameter 4	-1146.860	–	
Untergrundparameter 5	1286.080	–	

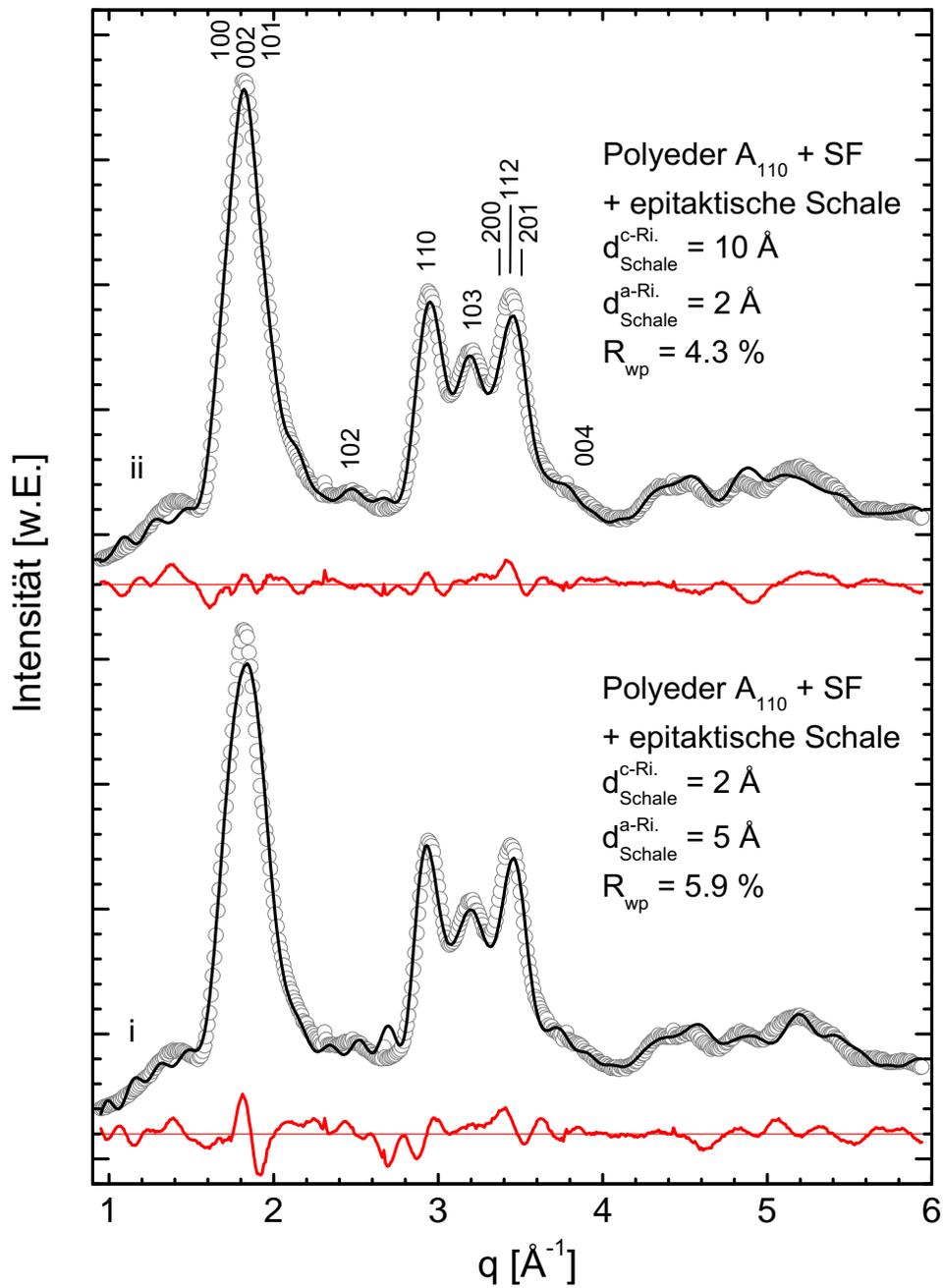


Abbildung C.1: Vergleich von zwei verfeinerten identischen Modellen eines CdSe-Polyeders A_{110} mit Stapelfehlern und einer epitaktisch gewachsenen ZnS-Schale. Der einzige wesentliche Unterschied in den resultierenden Parametern besteht in den verschiedenen Schalendicken in a - und c -Richtung, siehe angegebene Werte im Graph. Hier liefert eine dicke Schale in Richtung der Stapelebenen eine deutlich bessere Anpassung an die Daten (vgl. Kapitel 6.1.2).

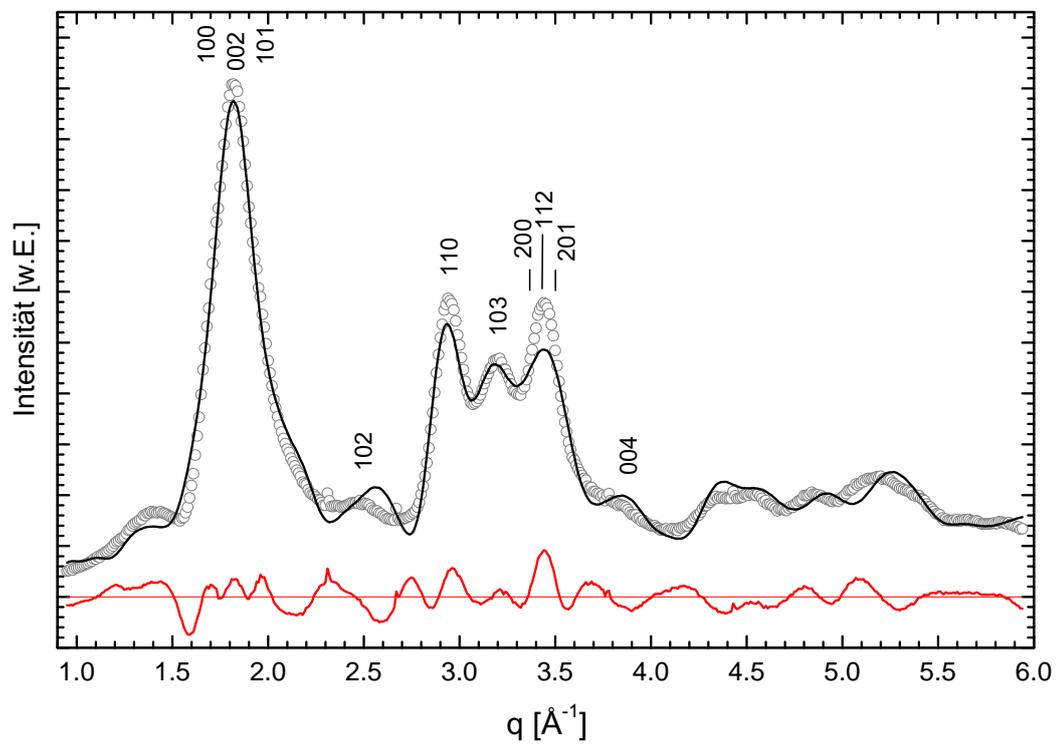


Abbildung C.2: Ergebnis des verfeinerten Modells eines CdSe-Ellipsoids OHNE Stapelfehler aber mit epitaktischer ZnS-Schale. Die verhältnismäßig schlechte Anpassung trotz modellierter Schale zeigt nochmals die Wichtigkeit der Kristalldefekte.

C.2 Anhang zu Kapitel 6.2

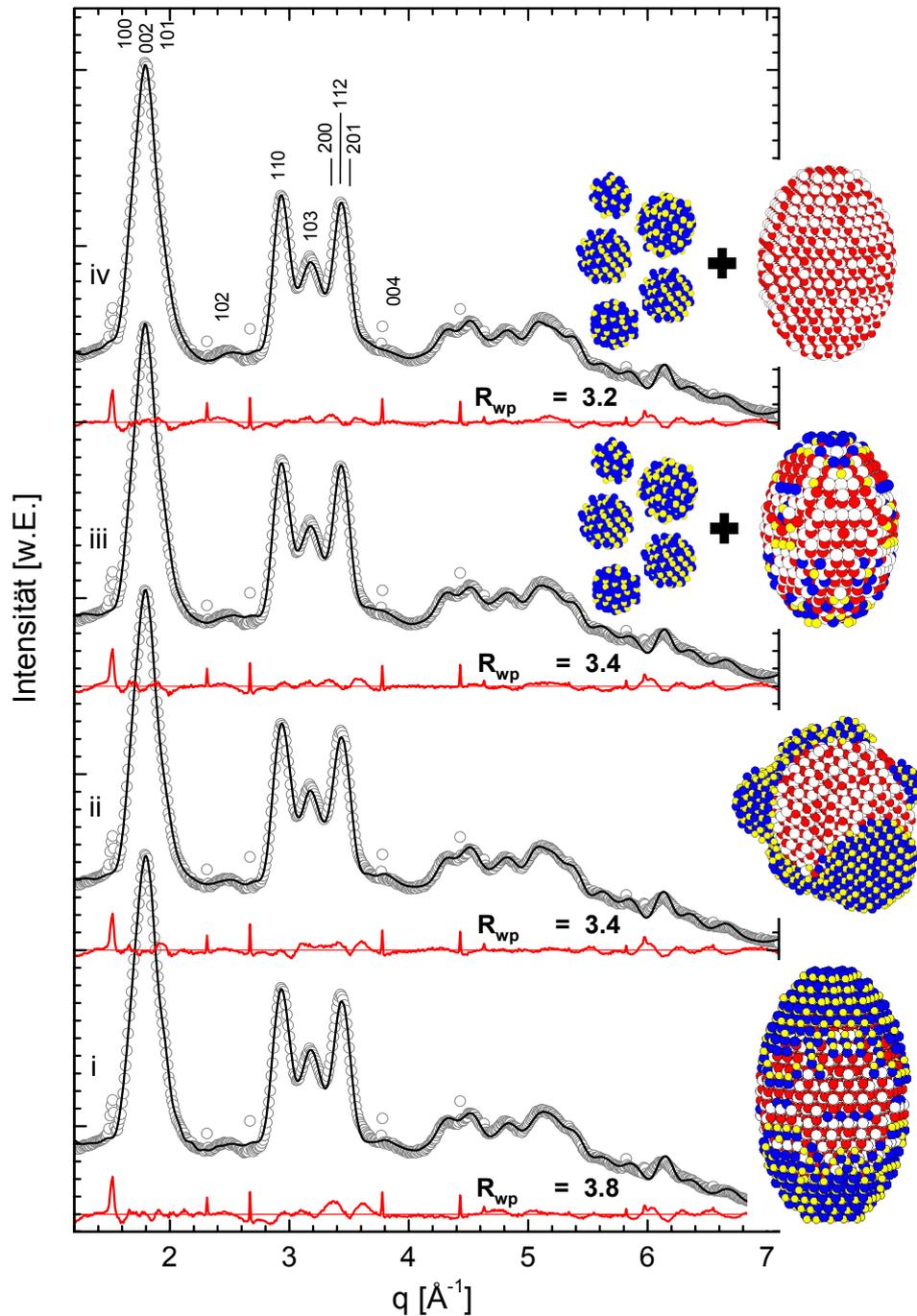


Abbildung C.3: Vergleich der Verfeinerungen unterschiedlicher CdSe/ZnS-Core-Shell-Modelle. Neben den Fit-Rechnungen sind schematisch die jeweiligen Nanopartikel-Modelle zu sehen.

D

Probenbezeichnungen

in dieser Arbeit — intern

ZnO

ZnO-TG-1	—	I298
ZnO-TG-2	—	I301
ZnO-DMPDA	—	A39
ZnO-DACH	—	A30
ZnO-OAc	—	A19

CdS

CdS-GL	—	CdS aus CK-talks
--------	---	------------------

CdSe/ZnS

C38.S2	—	29.1
C38.S6	—	29.2
C29.S5	—	36.1

Abbildungsverzeichnis

2.1	Nass-chemische Synthese	6
2.2	Größenabh. opt. Eigenschaften	8
2.3	Energieniveaus im FK und im QD	10
2.4	Energiebänder im QD	11
2.5	Scheitern der EMA	12
2.6	Resultate TB vs. EMA	14
2.7	UV/Vis schematisch	15
2.8	Ewald-Kugel	17
2.9	Wurtzit- und Zinkblende-Struktur	21
2.10	Reflexverschiebung durch Stapelfehler	22
2.11	6-Kreis-Diffraktometer an BW2	23
2.12	Messgeometrie	25
3.1	Peakverbreiterung	28
3.2	Aufbau eines Nanopartikel-Modells	36
3.3	DIFFEV schematisch	38
3.4	Evolutionärer Algorithmus	40
3.5	Konvergenz der Ensemble-Modellierung	41
3.6	Reproduzierbarkeit	42
3.7	Reproduzierbarkeit, Werte	43
4.1	Strukturformeln der ZnO-Liganden mit und ohne Bindung an Zn	50
4.2	Vergleich der ZnO-Proben.	51
4.3	Absorptionsspektrum der Probe ZnO-TG-1	53
4.4	Rohdaten der Probe ZnO-TG-1	54
4.5	Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-TG-1	55
4.6	Einzellinien-Fit, Probe ZnO-TG-1	57
4.7	Beugungsbilder Partikel-Formen, Probe ZnO-TG-1	63
4.8	Beugungsbilder Stapelfehlerwahrscheinlichkeit, Probe ZnO-TG-1	65
4.9	Beugungsbilder Größenverteilungen, Probe ZnO-TG-1	69
4.10	Schematische Darstellung der Oberflächenverzerrung	72
4.11	Beugungsbilder Oberflächenverzerrung, Probe ZnO-TG-1	73
4.12	Beugungsbilder Vergleich Rietveld-Verfeinerung – Ensemble-Modellierung, Probe ZnO-TG-1	78
4.13	Rohdaten der Probe ZnO-TG-2	80

4.14	Ensemble-Modellierungen und Rietveld-Verfeinerungen für Probe ZnO-TG-2	85
4.15	Vergleich von Ensemble- und Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-DACH	89
4.16	Vergleich von Rietveld- und Ensemble-Verfeinerung für Probe ZnO-DMPDA	96
4.17	Vergleich von Rietveld- und Ensemble-Verfeinerung für Probe ZnO-OAc	99
5.1	Ligand Glutathion	109
5.2	Absorptionsspektrum der Probe CdS-GL	109
5.3	Beugungsdiagramm von CdS-Nanopartikeln	110
5.4	Einzellinien-Fit für die Daten der CdS-Nanopartikel	112
5.5	Rietveld-Verfeinerungen für die Daten der CdS-Nanopartikel	115
5.6	Ensemble-Modellierung für die Daten der CdS-Nanopartikel	117
5.7	Vergleich zweier Ellipsoid-Modelle	118
6.1	Skizze Core-Shell-Typ I	123
6.2	Synthese Core-Shell	126
6.3	HRTEM-Bild der Probe C38.S2	128
6.4	Rohdaten der Probe C38.S2	129
6.5	Einzellinien-Fit, Probe C38.S2	130
6.6	Rietveld-Verfeinerungen, Probe C38.S2	132
6.7	Verfeinerungen verschiedener Ensemble-Modelle plus Rietveld	135
6.8	Vergleich verschiedener Core-Shell-Modelle	143
6.9	HRTEM-Bild der Probe C38.S6	145
6.10	Modell mit und ohne Schale	146
6.11	HRTEM-Bild der Probe C29.S5	151
6.12	XRD-Rohdaten der Probe C29.S5	153
6.13	Vergleich CdSe-Kern mit und ohne ZnS	154
6.14	Vergleich verschiedener Core-Shell-Modelle	159
A.1	Weitere Partikel-Formen	172
A.2	Einzellinien-Fit an die experimentellen Daten von Probe ZnO-TG-2	173
A.3	Einzellinien-Fit an die experimentellen Daten von Probe ZnO-DACH	175
A.4	Einzellinien-Fit an die experimentellen Daten von Probe ZnO-DMPDA	177
A.5	Einzellinien-Fit an die experimentellen Daten von Probe ZnO-OAc	179
C.1	Beleg für Schale in c -Richtung	187
C.2	Verfeinerung eines Ellipsoids ohne SF, mit epitaktischer Schale	188
C.3	bla bla	189

Tabellenverzeichnis

3.1	Parameter der Rietveld-Verfeinerung	33
4.1	Aus den Halbwertsbreiten des Einzellinien-Fits berechnete Teilchendurchmesser für Probe ZnO-TG-1	58
4.2	Verfeinerte Parameter der verschiedenen Modell-Formen, Probe ZnO-TG-1	60
4.3	Werte des Polyeders A_{100} mit und ohne SF	64
4.4	Parameterwerte des finalen Ensemble-Modells	77
4.5	Werte des Einzellinien-Fits für Probe ZnO-TG-2	82
4.6	Parameterwerte der Fit-Rechnungen zu Probe ZnO-TG-2.	83
4.7	Werte des Einzellinien-Fits für Probe ZnO-DACH	88
4.8	Ergebnisse der Ensemble-Modellierung sowie der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-DACH im Vergleich.	90
4.9	Werte des Einzellinien-Fits für Probe ZnO-DMPDA	92
4.10	Ergebnisse der Ensemble-Modellierung sowie der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-DMPDA im Vergleich.	93
4.11	Werte des Einzellinien-Fits für Probe ZnO-OAc	98
4.12	Ergebnisse des bisher besten <i>Members</i> der Ensemble-Modellierung sowie die Resultate der Rietveld-Verfeinerung für Probe ZnO-OAc im Vergleich.	100
4.13	Größenvergleich aller hier betrachteten ZnO-Proben	104
5.1	Ergebnis des Einzellinien-Fits für Probe CdS-GL, Wurtzit-Struktur . . .	113
5.2	Ergebnis des Einzellinien-Fits für Probe CdS-GL, Zinkblende-Struktur .	113
6.1	Aus den Halbwertsbreiten des Einzellinien-Fits berechnete Teilchendurchmesser für Probe C38.S2	131
6.2	Werte von verschiedenen Ensemble-Modellen und Rietveld-Verfeinerungen	133
6.3	Werte der Core-Shell-Modelle	140
6.4	Vergleich CdSe-Kern mit und ohne ZnS	147
6.5	Vergleich C38.S2 – C38.S6	149
6.6	Vergleich der EM-Werte	156
A.1	Werte der Rietveld-Verfeinerung, Probe ZnO-TG-1	171
A.2	Werte der Rietveld-Verfeinerung, Probe ZnO-TG-2	174
A.3	Weitere EM-Partikelformen	174
A.4	Werte der Rietveld-Verfeinerung, Probe ZnO-DACH	176
A.5	Werte der Rietveld-Verfeinerung, Probe ZnO-DMPDA	178

A.6	Weitere EM-Ergebnisse für Probe ZnO-TG-2	178
A.7	Werte der Rietveld-Verfeinerung, Probe ZnO-OAc	180
A.8	Vergleich der besten EM-Fit-Rechnungen aller ZnO-Proben	181
B.1	Werte der Rietveld-Verfeinerungen, Probe CdS-GL	183
C.1	Werte der Rietveld-Verfeinerung, Probe C38.S2	185
C.2	Werte der Rietveld-Verfeinerung mit 2 Phasen, Probe C38.S2	186

Literaturverzeichnis

- [Ama] U. Amann, H. Ritter, J. Ihringer, J. Maichle, W. Prandl. *SIMREF* 3.3, 3.3, 3.1
- [AN01] J. Als-Nielsen, D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester (2001) 4.6.4
- [Ars05] I. Arslan, T. J. V. Yates, N. D. Browning, P. A. Midgley. *Embedded nanostructures revealed in three dimensions*. *Science* **309**(5744), 2195 (2005) 6
- [Art01] M. V. Artemyev, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein. *Light trapped in a photonic dot: Microspheres act as a cavity for quantum dot emission*. *Nano Letters* **1**(6), 309 (2001) 6
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, Orlando (1976) 2.2.1, 2.8
- [Ash05] S. S. Ashtaputre, A. Deshpande, S. Marathe, M. E. Wankhede, J. Chimanpure, R. Pasricha, J. Urban, S. K. Haram, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni. *Synthesis and analysis of ZnO and CdSe nanoparticles*. *Pramana-Journal of Physics* **65**(4), 615 (2005) 4.4.1
- [Bar03] A. V. Baranov, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, T. S. Perova, R. A. Moore, D. V. Talapin, A. L. Rogach, Y. Masumoto, I. Nabiev. *Effect of ZnS shell thickness on the phonon spectra in CdSe quantum dots*. *Physical Review B* **68**(16) (2003) 6.2
- [Baw89] M. G. Bawendi, A. R. Kortan, M. L. Steigerwald, L. E. Brus. *X-Ray Structural Characterization of Larger Cdse Semiconductor Clusters*. *Journal of Chemical Physics* **91**(11), 7282 (1989) 3.4, 4.4.6
- [BC03] C. Barglik-Chory, D. Buchold, M. Schmitt, W. Kiefer, C. Heske, C. Kumpf, O. Fuchs, L. Weinhardt, A. Stahl, E. Umbach, M. Lentze, J. Geurts, G. Muller. *Synthesis, structure and spectroscopic characterization of water-soluble CdS nanoparticles*. *Chemical Physics Letters* **379**(5-6), 443 (2003) 5.2, 5.2, 5.2.1
- [Ber02] D. Bertram, H. Weller. *Zwischen Molekül und Festkörper*. *Physik Journal* **2**, 47 (2002) 2.2
- [BO02] W. Borchardt-Ott. *Kristallographie*. Springer, Berlin (2002) 4.4.6

- [Bor03] H. Borchert, D. V. Talapin, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, A. R. B. de Castro, T. Moller, H. Weller. *High resolution photoemission study of CdSe and CdSe/ZnS core-shell nanocrystals*. Journal of Chemical Physics **119**(3), 1800 (2003) 6
- [Bow05] M. J. Bowers, J. R. McBride, S. J. Rosenthal. *White-light emission from magic-sized cadmium selenide nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society **127**(44), 15378 (2005) 6
- [Bru98] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos. *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels*. Science **281**(5385), 2013 (1998) 6
- [Buh76] R. A. Buhrman, C. G. Granqvist. *Log-Normal Size Distributions from Magnetization Measurements on Small Superconducting Al Particles*. Journal of Applied Physics **47**(5), 2220 (1976) 6.1.2
- [Cha98] W. C. W. Chan, S. M. Nie. *Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection*. Science **281**(5385), 2016 (1998) 6
- [Che03] X. B. Chen, Y. B. Lou, A. C. Samia, C. Burda. *Coherency strain effects on the optical response of core/shell heteronanostructures*. Nano Letters **3**(6), 799 (2003) 6.1.2
- [Che05] C. T. Cheng, C. Y. Chen, C. W. Lai, W. H. Liu, S. C. Pu, P. T. Chou, Y. H. Chou, H. T. Chiu. *Syntheses and photophysical properties of type-II CdSe/ZnTe/ZnS (core/shell/shell) quantum dots*. Journal of Materials Chemistry **15**(33), 3409 (2005) 6.1
- [Chi01] A. V. Chichagov, D. A. Varlamov, R. A. Dilanyan, T. N. Dokina, N. A. Drozhzhina, O. L. Samokhvalova, T. V. Ushakovskaya. *MINCRYST: a crystallographic database for minerals, local and network (WWW) versions*. Crystallography Reports **46**(5), 876 (2001) 4.2, 4.4.4, 5.1
- [Cho07] C. Chory, R. B. Neder, V. I. Korsunskiy, F. Niederdraenk, C. Kumpf, E. Umbach, M. Schumm, M. Lentze, J. Geurts, G. Astakhov, W. Ossau, G. Müller. *Influence of liquid-phase synthesis parameters on particle sizes and structural properties of nanocrystalline ZnO powders*. physica status solidi (c) **4**(9), 3260 (2007) 2.2.1, 4.3, 4.6.1, 4.6.3, 4.6.4, 4.7
- [Dab97] B. O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi. *(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites*. Journal of Physical Chemistry B **101**(46), 9463 (1997) 6, 6.1, 6.1.2, 6.2
- [Deb15] P. Debye. *Zerstreuung von Röntgenstrahlen*. Annalen der Physik **351**(6), 809 (1915) 2.3.1

- [Del93] R. Delhez, T. H. de Keijser, J. I. Langford, D. Louer, E. J. Mittemeijer, E. J. Sonneveld. *Crystal imperfection broadening and peak shape in the Rietveld method in The Rietveld Method*. Oxford University Press, Oxford (1993) 3
- [Dem00] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2000) 1
- [Dem07] S. Dembski. *Synthese und Charakterisierung von II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2007) 6, 6.1, 6.2, 6.3
- [Dhe06] N. G. Dhere. *Present status and future prospects of CIGSS thin film solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**(15), 2181 (2006) 5.1
- [Dru95] W. Drube, H. Schulteschrepping, H. G. Schmidt, R. Treusch, G. Materlik. *Design and Performance of the High-Flux High-Brightness X-Ray Wiggler Beamline Bw2 at Hasylab*. *Review of Scientific Instruments* **66**(2), 1668 (1995) 2.3.3
- [Efr96] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, M. Bawendi. *Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states*. *Physical Review B* **54**(7), 4843 (1996) 2.2.1
- [Efr00] A. L. Efros, M. Rosen. *The electronic structure of semiconductor nanocrystals*. *Annual Review of Materials Science* **30**, 475 (2000) 2.2.1
- [Fei89] R. Feidenhansl. *Surface-Structure Determination by X-Ray-Diffraction*. *Surface Science Reports* **10**(3), 105 (1989) 2.3.3
- [Fu97] H. X. Fu, A. Zunger. *InP quantum dots: Electronic structure, surface effects, and the redshifted emission*. *Physical Review B* **56**(3), 1496 (1997) 2.2.1
- [Gil05] J. N. Gillet, M. Meunier. *General equation for size nanocharacterization of the core-shell nanoparticles by X-ray photoelectron spectroscopy*. *Journal of Physical Chemistry B* **109**(18), 8733 (2005) 6
- [Gre84] N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Pergamon, Oxford (1984) 6
- [Gui94] A. Guinier. *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. Dover Publications, Inc., Dover (1994) 2.3.1, 4.4.6
- [Hal91] B. D. Hall, M. Flueli, R. Monot, J. P. Borel. *Multiply Twinned Structures in Unsupported Ultrafine Silver Particles Observed by Electron-Diffraction*. *Physical Review B* **43**(5), 3906 (1991) 2.3.1, 3.4, 3.4.1
- [Ham05] S. Hamad, C. R. A. Catlow, E. Spano, J. M. Matxain, J. M. Ugalde. *Structure and properties of ZnS nanoclusters*. *Journal of Physical Chemistry B* **109**(7), 2703 (2005) 5.2.1

- [Han01] M. Y. Han, X. H. Gao, J. Z. Su, S. Nie. *Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules*. Nature Biotechnology **19**(7), 631 (2001) 6
- [Hen93] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis. *X-Ray Interactions - Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E=50-30,000 Ev, Z=1-92*. Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**(2), 181 (1993) 4.6.4
- [Hin96] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest. *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry **100**(2), 468 (1996) 6
- [Hor92] T. N. Horsky, G. R. Brandes, K. F. Canter, C. B. Duke, A. Paton, D. L. Lessor, A. Kahn, S. F. Horng, K. Stevens, K. Stiles, A. P. Mills. *Analysis of the Atomic Geometries of the (1010) and (1120) Surfaces of Cdse by Low-Energy-Electron Diffraction and Low-Energy-Positron Diffraction*. Physical Review B **46**(11), 7011 (1992) 4.4.6
- [Hul08] N. V. Hullavarad, S. S. Hullavarad, P. C. Karulkar. *Cadmium Sulphide (CdS) Nanotechnology: Synthesis and Applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology **8**(7), 3272 (2008) 5.1
- [Huy02] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos. *Hybrid nanorod-polymer solar cells*. Science **295**(5564), 2425 (2002) 6
- [IT07] E. Ivers-Tiffée, W. von Münch. *Werkstoffe der Elektrotechnik*. B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden (2007) 4.2
- [Jos03] J. O. Joswig, G. Seifert, T. A. Niehaus, M. Springborg. *Optical properties of cadmium sulfide clusters*. Journal of Physical Chemistry B **107**(13), 2897 (2003) 2.2.1
- [Kit96] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien (1996) 2.2.1, 5.1
- [Kli99] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, M. G. Bawendi. *Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots*. Physical Review B **60**(19), 13740 (1999) 2.2.1
- [Kli00] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, M. G. Bawendi. *Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots*. Science **290**(5490), 314 (2000) 6
- [Kli06] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, A. Waag. *Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter*. Physik Journal **1**, 33 (2006) 4.1, 4.2

- [Kud07] S. Kudera, M. Zanella, C. Giannini, A. Rizzo, Y. Q. Li, G. Gigli, R. Cingolani, G. Ciccarella, W. Spahl, W. J. Parak, L. Manna. *Sequential growth of magic-size CdSe nanocrystals*. *Advanced Materials* **19**(4), 548 (2007) 6
- [Kum05] C. Kumpf, R. B. Neder, F. Niederdraenk, P. Luczak, A. Stahl, M. Scheuermann, S. Joshi, S. K. Kulkarni, C. Barglik-Chory, C. Heske, E. Umbach. *Structure determination of CdS and ZnS nanoparticles: Direct modeling of synchrotron-radiation diffraction data*. *Journal of Chemical Physics* **123**(22), (2005) 2.3.1, 5.2.1, 5.2.1
- [Kum06] C. Kumpf. *Structure determination of very small (1-5 nm) nano-particles*. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **85**(4), 337 (2006) 2.3.2, 5.2.1, 5.2.1
- [Lee00] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen. *Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites*. *Advanced Materials* **12**(15), 1102 (2000) 6
- [Lim08] I. I. S. Lim, P. N. Njoki, H. Y. Park, X. Wang, L. Y. Wang, D. Mott, C. J. Zhong. *Gold and magnetic oxide/gold core/shell nanoparticles as bio-functional nanoprobos*. *Nanotechnology* **19**(30) (2008) 6
- [Lip89] P. E. Lippens, M. Lannoo. *Calculation of the Band-Gap for Small Cds and Zns Crystallites*. *Physical Review B* **39**(15), 10935 (1989) 2.2.1, 2.6, 5.2
- [MA06] A. Morales-Acevedo. *Solar Renewable Energy News International Conference (SREN-2005)*. *Solar Energy* **80**(6), 627 (2006) 5.1
- [Man00] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos. *Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals*. *Journal of the American Chemical Society* **122**(51), 12700 (2000) 5.1
- [Man02] L. Manna, E. C. Scher, L. S. Li, A. P. Alivisatos. *Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods*. *Journal of the American Chemical Society* **124**(24), 7136 (2002) 6
- [Mat06] J. M. Matxain, L. A. Eriksson, J. M. Mercero, J. M. Ugalde, E. Spano, S. Hammad, C. R. A. Catlow. *Electronic excitation energies of ZnSi nanoparticles*. *Nanotechnology* **17**(16), 4100 (2006) 5.2.1
- [McB06] J. McBride, J. Treadway, L. C. Feldman, S. J. Pennycook, S. J. Rosenthal. *Structural basis for near unity quantum yield core/shell nanostructures*. *Nano Letters* **6**(7), 1496 (2006) 6, 6, 6.4
- [Met03] J. S. Meth, S. G. Zane, K. G. Sharp, S. Agrawal. *Patterned thin film transistors incorporating chemical bath deposited cadmium sulfide as the active layer*. *Thin Solid Films* **444**(1-2), 227 (2003) 5.1

- [Meu98] E. A. Meulenkaamp. *Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles*. J. Phys. Chem. B **102**(29), 5566 (1998) 2.2.1, 4.1
- [Mil04] D. J. Milliron, S. M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. B. Li, L. W. Wang, A. P. Alivisatos. *Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology*. Nature **430**(6996), 190 (2004) 5.1
- [Mor96] C. E. Mortimer. *Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1996) 1
- [Mur93] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi. *Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde ($E = S, Se, Te$) Semiconductor Nanocrystallites*. Journal of the American Chemical Society **115**(19), 8706 (1993) 2.7, 2.3.1, 2.3.2, 3.4, 4.4.6, 4.4.6, 4.6.3
- [Nag07a] A. Nag, S. Sapra, C. Nagamani, A. Sharma, N. Pradhan, S. V. Bhat, D. D. Sarma. *A study of Mn²⁺ doping in CdS nanocrystals*. Chemistry of Materials **19**(13), 3252 (2007) 2.2.1
- [Nag07b] A. Nag, D. D. Sarma. *White light from Mn²⁺-doped Cds nanocrystals: A new approach*. Journal of Physical Chemistry C **111**(37), 13641 (2007) 5.1
- [Ned07] R. B. Neder, V. I. Korsunskiy, C. Chory, G. Müller, A. Hofmann, S. Dembski, C. Graf, E. Rühl. *Structural characterization of II-VI semiconductor nanoparticles*. physica status solidi (c) **4** (2007) 6
- [Ned08] R. B. Neder, T. Proffen. *Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations - A Cook Book Using the Program DISCUS*. Oxford University Press, Oxford (2008) 2.3.1, 2.3.2, 2.10, 3.4.1
- [Nie07] F. Niederdraenk, K. Seufert, P. Luczak, S. K. Kulkarni, C. Chory, R. B. Neder, C. Kumpf. *Structure of small II-VI semiconductor nanoparticles: A new approach based on powder diffraction*. physica status solidi (c) **4**(9), 3234 (2007) 6
- [Nie09] F. Niederdraenk, K. Seufert, A. Stahl, S. Marathe, S. Kulkarni, R. B. Neder, C. Kumpf. *Ensemble modeling of very small ZnO nanoparticles in preparation* (2009) 6
- [Nie10] F. Niederdraenk, S. Dembski, E. Rühl, R. B. Neder, C. Kumpf. *Structure of core-shell nanoparticles: new insights using powder x-ray diffraction and a new modeling method in preparation* (2010) 6
- [Ozg05] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics **98**(4) (2005) 4.1

- [Pal04] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Toelle, S. Visbeck, H. Calwer, T. Niesen, H. Vogt, O. Hernandez, M. Wendl, F. H. Karg. *CIGSSe thin film PV modules: from fundamental investigations to advanced performance and stability*. Thin Solid Films **451**, 544 (2004) 5.1
- [Pal07] S. Pal, B. Goswami, P. Sarkar. *Controlling the shape of nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry C **111**(44), 16071 (2007) 5.2.1
- [Par04] W. J. Parak, L. Manna, F. C. Simmel, D. Gerion, P. Alivisatos. *Quantum Dots in Nanoparticles: From Theory to Application*. Wiley-Vch Verlag, Weinheim (2004) 2.3, 2.2.1
- [Pat39] A. L. Patterson. *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination* **56**(10) (1939) 3.1
- [Pen00] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos. *Shape control of CdSe nanocrystals*. Nature **404**(6773), 59 (2000) 5.1
- [Pro97] T. Proffen, R. B. Neder. *DISCUS: A program for diffuse scattering and defect-structure simulation*. Journal of Applied Crystallography **30**, 171 (1997) 3.4.1, 3.4.1
- [Pro99] T. Proffen, R. B. Neder. *DISCUS, A program for diffuse scattering and defect-structure simulations - update*. Journal of Applied Crystallography **32**, 838 (1999) 3.4.1, 3.4.1
- [Qu02] L. H. Qu, X. G. Peng. *Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth*. Journal of the American Chemical Society **124**(9), 2049 (2002) 6, 6.2
- [Ram05] K. Ramanathan, G. Teeter, J. C. Keane, R. Noufi. *Properties of high-efficiency CuInGaSe₂ thin film solar cells*. Thin Solid Films **480**, 499 (2005) 5.1
- [RC93] J. Rodriguez-Carvajal. *Recent Advances in Magnetic-Structure Determination by Neutron Powder Diffraction*. Physica B **192**(1-2), 55 (1993) 4.6.3, 4.6.4
- [Rei09] P. Reiss, M. Protiere, L. Li. *Core/Shell Semiconductor Nanocrystals*. Small **5**(2), 154 (2009) 1, 6.1.2
- [Rey54] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, R. E. Marburger. *Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide*. Physical Review **96**(2), 533 (1954) 5.1
- [RG03] G. Rodriguez-Gattorno, P. Santiago-Jacinto, L. Rendon-Vazquez, J. Nemeth, I. Dekany, D. Diaz. *Novel Synthesis Pathway of ZnO Nanoparticles from the Spontaneous Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts*. J. Phys. Chem. B **107**(46), 12597 (2003) 4.1

- [Riz07] A. Rizzo, Y. Q. Li, S. Kudera, F. Della Sala, M. Zanella, W. J. Parak, R. Cingolani, L. Manna, G. Gigli. *Blue light emitting diodes based on fluorescent CdSe/ZnS nanocrystals*. Applied Physics Letters **90**(5) (2007) 6
- [Roc97] J. Rockenberger, L. Troger, A. Kornowski, T. Vossmeier, A. Eychmüller, J. Feldhaus, H. Weller. *EXAFS studies on the size dependence of structural and dynamic properties of CdS nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B **101**(14), 2691 (1997) 3.1, 3.3
- [Rod97] J. RodriguezViejo, K. F. Jensen, H. Mattoussi, J. Michel, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi. *Cathodoluminescence and photoluminescence of highly luminescent CdSe/ZnS quantum dot composites*. Applied Physics Letters **70**(16), 2132 (1997) 6
- [Sap07] S. Sapra, S. Mayilo, T. A. Klar, A. L. Rogach, J. Feldmann. *Bright white-light emission from semiconductor nanocrystals: by chance and by design*. Advanced Materials **19**(4), 569 (2007) 6
- [Sch18] P. Scherrer. *Göttinger Nachrichten Gesell.* **2**, 98 (1918) 3.1
- [Sch97] M. C. Schlamp, X. G. Peng, A. P. Alivisatos. *Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer*. Journal of Applied Physics **82**(11), 5837 (1997) 6
- [Sch06] G. D. Scholes, G. Rumbles. *Excitons in nanoscale systems (vol 5, pg 683, 2006)*. Nature Materials **5**(9), (2006) 2.2.1
- [Seu07] K. Seufert. *Strukturuntersuchungen an ZnO-Nanopartikeln*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2007) 4.4.6, 4.4.6
- [She02a] V. Y. Shevchenko, A. E. Madison. *Structure of nanoparticles: II. Magic numbers of zirconia nanoparticles*. Glass Physics and Chemistry **28**(1), 44 (2002) 4.6.3
- [She02b] V. Y. Shevchenko, A. E. Madison, Y. I. Smolin. *Specific Features of Diffraction by Nanoparticles*. Glass Physics and Chemistry **28**(5), 326 (2002) 3
- [Shi95] J. J. Shiang, A. V. Kadavanich, R. K. Grubbs, A. P. Alivisatos. *Symmetry of Annealed Wurtzite CdSe Nanocrystals - Assignment to the C_{3v} Point Group*. Journal of Physical Chemistry **99**(48), 17417 (1995) 4.4.6
- [Shi05] F. Shieh, A. E. Saunders, B. A. Korgel. *General shape control of colloidal CdS, CdSe, CdTe quantum rods and quantum rod heterostructures*. Journal of Physical Chemistry B **109**(18), 8538 (2005) 5.1
- [Shr06] D. Shreiber, W. A. Jesser. *Size dependence of lattice parameter for Si_xGe_{1-x} nanoparticles*. Surface Science **600**(19), 4584 (2006) 4.4.4, 4.4.6

- [Sou08] N. Sounderya, Y. Zhang. *Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications*. Recent Patents on Biomedical Engineering **1**, 34 (2008) 6
- [Spa87] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein. *Photochemistry of Colloidal Semiconductors .20. Surface Modification and Stability of Strong Luminescing Cds Particles*. Journal of the American Chemical Society **109**(19), 5649 (1987) 6
- [Sto97] R. Storn, K. Price. *Differential evolution - A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces*. Journal of Global Optimization **11**(4), 341 (1997) 3.4.3, 6
- [Sun08] J. Sun, J. Q. Zhuang, S. W. Guan, W. S. Yang. *Synthesis of robust water-soluble ZnS : Mn/SiO₂ core/shell nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research **10**(4), 653 (2008) 6
- [Tal04] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Gotzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller. *CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core-shell-shell nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry B **108**(49), 18826 (2004) 6, 6.1.2, 6.4
- [Tri01] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett. *Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and perspectives*. Chemistry of Materials **13**(11), 3843 (2001) 2.2.1
- [Tsu99] S. Tsunekawa, R. Sivamohan, S. Ito, A. Kasuya, T. Fukuda. *Structural study on monosize CeO_{2-x} nano-particles*. Nanostructured Materials **11**(1), 141 (1999) 4.4.6
- [Tsu00] S. Tsunekawa, S. Ito, T. Mori, K. Ishikawa, Z. Q. Li, Y. Kawazoe. *Critical size and anomalous lattice expansion in nanocrystalline BaTiO₃ particles*. Physical Review B **62**(5), 3065 (2000) 4.4.6
- [Tsu04] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Makino, C. H. Chia, Y. Segawa, H. Koinuma. *Emission from the higher-order excitons in ZnO films grown by laser molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters **84**(19), 3858 (2004) 4.1
- [Vis04] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma. *Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals*. Journal of Materials Chemistry **14**(4), 661 (2004) 2.2.1, 2.6, 4.1, 4.4.2, 4.5, 4.6.3
- [Vis06] R. Viswanatha, D. D. Sarma. *Study of the growth of capped ZnO nanocrystals: A route to rational synthesis*. Chemistry-a European Journal **12**(1), 180 (2006) 4.6.3
- [Vli97] E. Vlieg. *Integrated intensities using a six-circle surface X-ray diffractometer*. Journal of Applied Crystallography **30**(1), 532 (1997) 2.3.3

- [Wan91] Y. Wang, N. Herron. *Nanometer-Sized Semiconductor Clusters - Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties*. Journal of Physical Chemistry **95**(2), 525 (1991) 2.2.1, 2.2.1, 5.1
- [Wan04] Z. L. Wang. *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. Journal of Physics-Condensed Matter **16**(25), R829 (2004) 4.1
- [War90] B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Dover (1990) 3.1
- [web09] <http://webmineral.com/data/Zincite.shtml> (2009) 4.4.6
- [Woo03] A. Wood, M. Giersig, M. Hilgendorff, A. Vilas-Campos, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney. *Size effects in ZnO: The cluster to quantum dot transition*. Australian Journal of Chemistry **56**(10), 1051 (2003) 4.2, 4.7
- [Wu03] X. Y. Wu, H. J. Liu, J. Q. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. F. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez. *Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots*. Nature Biotechnology **21**(1), 41 (2003) 6
- [Xie05] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basche, A. Mews. *Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe-Core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS Multishell Nanocrystals*. J. Am. Chem. Soc. **127**(20), 7480 (2005) 6, 6.4
- [You93] R. A. Young. *Introduction to the Rietveld Method in The Rietveld Method*. Oxford University Press, Oxford (1993) 3.3
- [Yu05] Z. Yu, L. Quo, H. Du, T. Krauss, J. Silcox. *Shell distribution on colloidal CdSe/ZnS quantum dots*. Nano Letters **5**(4), 565 (2005) 6, 6.1.2
- [Zie07] J. Ziegler, A. Merkulov, M. Grabolle, U. Resch-Genger, T. Nann. *High-quality ZnS shells for CdSe nanoparticles: Rapid microwave synthesis*. Langmuir **23**(14), 7751 (2007) 6.1.2, 6.4

Und zu guter Letzt ...

... möchte ich denjenigen danken, die großen oder auch nur einen kleineren Anteil am Vollenden dieser Doktorarbeit hatten. Als da wären:

Christian Kumpf als mein Betreuer, Mentor und späterer Doktorvater – herzlichen Dank für einige spannende Jahre, die mir unheimlich Spaß gemacht haben; die große und immer bereitwillige Hilfe bei 1001 Frage zu Nanos, Beugung, Beamlines, Verirrungen im reziproken Raum etc., für das Anhalten zum selber Grübeln, die nötige Motivation wenn sie gebraucht wurde, eine Reihe interessanter und lustiger Messzeiten sowie nette Kaffeerunden gegenüber. Direkt im Zimmer nebenan sitzend musste er außerdem die ein oder andere Lachsalve ertragen. (Ich hoffe, Du vermisst sie wenigstens ab und zu!)

Wenn ich späterer Doktorvater sage, so gab es einen solchen natürlich auch zuvor: Damit vielen Dank an Eberhard Umbach, der mir das Thema der Arbeit überließ und in den (leider seltenen) Diskussionen immer wertvolle Ideen und Denkanstöße lieferte. Es war beeindruckend und lehrreich, mit welcher Fairness, Diplomatie und Raffinesse er es vermochte, die Geschicke des Lehrstuhls und auch der Fakultät zu lenken.

Besonders herzlicher Dank gilt Reinhard Neder, meinem Zweitgutachter und - viel wichtiger - ständigem Ansprechpartner bei „diffusen“ Problemen aller Art. Hierzu zählten nicht nur kristallographische Hilferufe sondern auch zahlreiche programmspezifische. Vielen Dank für die sehr schöne und freundschaftliche Zusammenarbeit! Und das mit dem versprochenen Kaffee in Erlangen klappt auch noch ...

Für das Promotionskolloquium musste zudem ein dritter Prüfer gefunden werden. Vielen Dank, Reinhold (Fink), für das Übernehmen dieser Aufgabe. Er und v.a. Anatoly Patrakov (vom Lehrstuhl von Bernd Engels) führten außerdem diverse theoretische Rechnungen zu den Nanoteilchen durch, die weitere wichtige Informationen lieferten. Und Anatoly, inzwischen hast Du's ja auch geschafft!

Ganz besonderer Dank gilt auch Sofia Dembski (zusammen mit Christina Graf und Andreas Hofmann), die alle der in dieser Arbeit gezeigten Core-Shell-Teilchen für mich und andere „gekocht“ hat. Vielen Dank für die Herstellung der Pulver-„Massen“, um die wir Röntgenleute immer gebeten haben. Darüber hinaus stand Sofia jederzeit für sämtliche Fragen offen und hat mir mit deren Beantwortung sehr geholfen, die chemischen Verwirrungen zu entschlüsseln! Es hat wirklich Spaß gemacht, mit Dir zu arbeiten!

Im gleichen Atemzug möchte ich Christine Chory nennen, die viele der von mir gemessenen ZnO-Proben hergestellt hat. Auch sie hat mir v.a. gegen Ende der Arbeit einiges über Liganden und die Welt der Bindungen verraten.

Besonders kleine ZnO-Nanopartikel (und viele andere mehr) kamen aus Indien - ermöglicht durch die Zusammenarbeit mit Sulabha Kulkarni von der dortigen Universität in

Pune und ihren Mitarbeiterinnen Sonali Marathe und Ronali Bhalerao-Panajkar. Das waren viele gute und sehr wichtige Proben für mich - vielen Dank für das Bereitstellen und die Kooperation!

All die genannten Proben wollten natürlich auch gemessen werden - und das passierte während zwölf Messzeiten am DESY in Hamburg und an der SLS in der Schweiz. Allen Mitstreitern, die diese Messzeiten umso spannender, erfolgreicher und lustiger gemacht haben, ein herzliches Dankeschön! Ich werde es doch ein wenig vermissen...

Ebenfalls ein großes Dankeschön an meine beiden Diplomanden, Pawel und Knud, die einerseits klasse Zimmerkollegen und andererseits große Hilfen dabei waren, den Nanos und ihren Geheimnissen auf die Schliche zu kommen.

Und wo ich schon einmal bei Zimmerkollegen bin... Da gab es noch zwei weitere - Felix und Stefan - die mir den Büroalltag doch sehr versüßt haben. Das war eine super-lustige Zeit mit Euch - das werde ich ganz sicher vermissen!! Und nicht nur mit Euch - ich habe in der Zeit am Lehrstuhl wirklich viele sehr gute Freunde gefunden, mit denen ich viel Spaß hatte. Und ein paar werden daher auch namentlich genannt:

... Lothar (der mir in den letzten Monaten eine unglaublich große Hilfe war bei allen möglichen Fragen und Problemen, der außerdem so lieb war, sich durch meine Dissertations-Erstfassung zu kämpfen und mit guten Ratschlägen zur Seite stand, und mit dem ich außerdem viel Spaß bei allerlei sportlichen Aktivitäten hatte und habe)

... Moni (einerseits mein personifiziertes schlechtes Gewissen und andererseits wirklich immer da, wenn ich sie gebraucht habe - auch wenn es nur mal für eine ablenkende Tratschrunde war. Einfach danke!)

... Pavo (der unsere Truppe immer wieder zu gemeinsamen Unternehmungen zusammen getrommelt und gemeinsam mit Felix den beiden Alten aus der Muppetshow ernsthafte Konkurrenz gemacht hat.)

... FloH (Merci für die Gesellschaft, Unterstützung und Hilfe während des gemeinsamen nächtlichen Endspurts - ich fürchte, ich werde nie mehr um Mitternacht zu Mittag essen.)

... Achim (Danke für eine sehr lustige und schöne Zeit und die regelmäßigen Kletterausflüge, die ich wirklich vermisse!)

... außerdem FloP, Tina, Ingo ...

Darüber hinaus herzlichen Dank der ganzen Arbeitsgruppe EP II (inzwischen EP VII), die für mich ein wirklicher Glücksgriff war. Hierzu gehört natürlich auch deren „Oberhirte“, welcher für diverse Diskussionsrunden, Spaß bei mittäglichen Kaffeekränzchen, und den ein oder anderen Ausflug an die („viel zu niedrigen“) fränkischen Felsen zu haben war. Danke, Friedel, auch für die Unterstützung in Sachen Frauenbeauftragte.

Und auf keinen Fall fehlen dürfen in dieser Liste natürlich Familie und Freunde – letztere haben mir Unterstützung gegeben und haben oft einfach nur für die wichtige Ablenkung gesorgt. Danke an Euch alle. Ein ganz besonderes Dankeschön geht hierbei an Nina - ohne sie wäre ich vielleicht gar nicht dahin gekommen - danke für den bedingungslosen Rückhalt und die Begeleitung auf einem großen Teil des Weges!

Und zum guten Schluss möchte ich hier einmal ganz herzlich meinen Eltern Danke sagen, die mich immer (nicht nur in Bezug auf diese Arbeit) unterstützt haben und hinter mir standen. Und hierzu zähle ich durchaus auch den ein oder anderen (notwendigen) Tritt in den Allerwertesten. Ein ganz großes, ganz liebes und ganz besonderes Dankeschön!!!

