

**Morphologiekontrolle von dotierten und undotierten
Halbleiter-Metalloxid-Nanopartikeln mit Hilfe von
„Bottom-Up“-Synthesemethoden**

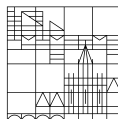
**Dissertation zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.)**

vorgelegt von

Melanie Gerigk

an der

Universität
Konstanz



Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Sektion

Fachbereich Chemie

Konstanz, 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 09. März 2018

1. Referent: Prof. Dr. Sebastian Polarz

2. Referent: Prof. Dr. Helmut Cölfen

Veröffentlichungen

Publikationen

Hermann, S.; Wessig, M.; Kollofrath, D.; **Gerigk, M.**; Hagedorn, K.; Odendal, J. A.; Hagner, M.; Drechsler, M.; Erler, P.; Fonin, M.; Maret, G.; Polarz, S.: *Magneto-Adaptive Surfactants Showing Anti-Curie Behavior and Tunable Surface Tension as Porogens for Mesoporous Particles with 12-Fold Symmetry*; Angewandte Chemie International Edition; 56 (2017), 20, 475-5479, DOI: 10.1002/anie.201612416.

Gerigk, M.; Bahner, J.; Kollek, T.; Helfrich, S.; Rosenberg, R.; Cölfen, H.; Polarz, S.: *Order and Defects in Ceramic Semiconductor Nanoparticle Superstructures as a Function of Polydispersity and Aspect Ratio*, Particle & Particle Systems Characterization; 34 (2017), 2, 1600215, DOI: 10.1002/ppsc.201600215. (Cover Picture)

Feng, Y.; Kim, K.-D.; Nemitz, C. A.; Kim, P.; Pfadler, T.; **Gerigk, M.**; Polarz, S.; Dorman, J. A.; Weickert, J.; Schmidt-Mende, L.: *Uniform Large-Area Free-Standing Silver Nanowire Arrays on Transparent Conducting Substrates*; Journal of The Electrochemical Society; 163 (2016), 8, D447-D452, DOI: 10.1149/2.1141608jes.

Gerigk, M.; Ehrenreich, P.; Wagner, M. R.; Wimmer, I.; Reparaz, J. S.; Sotomayor Torres, C. M.; Schmidt-Mende, L.; Polarz, S.: *Nanoparticle shape anisotropy and photoluminescence properties : Europium containing ZnO as a Model Case*, Nanoscale; 7 (2015), 40, 16969-16982, DOI: 10.1039/C5NR02550H.

Lizandara-Pueyo, C.; Dilger, S.; Wagner, M. R.; **Gerigk, M.**; Hoffmann, A.; Polarz, S.: *Li-doped ZnO nanorods with single-crystal quality - non-classical crystallization and self-assembly into mesoporous materials*, CrystEngComm; 16 (2014), 8, 1525-1531, DOI: 10.1039/C3CE41670D.

Posterbeiträge

Gerigk, M.; Bahner, J.; Polarz, S.: *Self-assembly of 1-dimensional zinc oxide nanoparticles: Role of aspect ratio and polydispersity*, (2016), Faraday Discussion, Glasgow, Schottland.

Gerigk, M.; Lizandara-Pueyo, C; Polarz, S: *Li-doped ZnO nanorods with single-crystal quality*, (2014), Zsigmondy Kolloquium, Konstanz.



Danksagung

Prof. Sebastian Polarz gilt mein Dank für die Bereitstellung dieses spannenden Themas und die hervorragende Betreuung. Ich möchte mich für die lehrreiche Zeit, die Ratschläge und Diskussionen, die mich motiviert und in meiner Entwicklung vorangebracht haben bei dir bedanken.

Prof. Helmut Cölfen danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, ebenso wie für die Unterstützung und Anregungen bezüglich der Partikelauftrennung.

Der gesamten *Arbeitsgruppe Polarz* möchte ich danken, denn die gute Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft und gegenseitige Unterstützung, haben zu einer tollen Zeit beigetragen. Einigen Personen danke ich besonders, *Yvonne Binder* für ihre Freundschaft und Hilfsbereitschaft, *Mengdi Chen* für die guten Gespräche im kleinen Büro, *Alexander Klaiber* für seine Hilfe bei PC-Problemen, sowie meinen Laborpartnern *Daniela Lehr* und *Markus Voggenreiter* für eine schöne Laborzeit. Auch gilt mein Dank den Ehemaligen *Carlos Lizandara*, *Stefan Dilger* und *Daniela Lehr* für ihre Hilfe zu Beginn der Arbeit.

Den Studenten *Ilona Wimmer* und *Jochen Bahner* danke ich für die gute Zusammenarbeit während der Bachelorarbeiten, sowie *Daniel Wurmbrand* und *Nicole Fillafer* für ihre tatkräftige Unterstützung im Labor.

Auch den vielen Personen aus den anderen Gruppen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, danke ich herzlich. *Philipp Ehrenreich* für seine wertvolle Unterstützung bei Photolumineszenz-Messungen und seinem begeisterten Mitwirken bei meiner ersten Publikation, *Martin Stärk* für die vielen SQUID-Messungen, *Markus R. Wagner* der während einer Kooperation externe Micro-RAMAN- und Photolumineszenz-Messungen ausführte. *Malin Bein*, die unzählige Zelluntersuchungen durchführte und mir so einen kleinen Einblick in die Zellbiologie ermöglichte. *Stefan Helfrich*, der mit seinem Wissen jede Idee zur Partikelauswertung in *ImageJ* umgesetzt hat. *Rose Rosenberg* für ihre Unterstützung bei der Partikelauftrennung mit der Zentrifuge. Die Untersuchungen am TEM und SEM im Nanolab wären ohne die Unterstützung von *Matthias Hagner* und *Marina Krumova* nicht möglich gewesen.

Ein Dankeschön ist auch an *Jochen*, *Michi V.*, *Yvonne*, *Kay*, *Danja*, *Ka* und *Silke* zu entrichten, da sie diese Arbeit in Teilen Korrektur gelesen haben und *Elana* und *Marie-Thérèse*, die Komma- und Rechtschreibfehlern auf die Spur gegangen sind.

Meinen Freunden, aus Konstanz, den Mädels aus Ulm und den Marburg Leuten danke ich herzlichst, denn sie haben einen großen Beitrag durch ihre Freundschaft in Form von schönen Stunden, tollen Erinnerungen und Aufmunterungen zu jeder notwendigen Zeit geleistet. Ich danke euch und hoffe, dass wir weiterhin gemeinsam in den nächsten Jahren eine tolle Zeit erleben dürfen.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung, da sie mich immer wieder aufgemuntert hat und an mein Gelingen geglaubt hat.

Michi, danke für dein Verständnis, wenn ich mal wieder am Rotieren war, deine Geduld und deine Unterstützung, aber auch dafür, dass du immer für mich da gewesen bist und ein Lächeln auf mein Gesicht zaubern kannst.

Ein herzlicher Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben!

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	I
Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	V
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Kenntnisstand	3
2.1.1. Zinkoxid-Materialien, ihre Anwendungen und Eigenschaften	3
2.1.2. „Bottom-Up“-Synthesemethoden für strukturierte ZnO-Materialien	4
2.1.2.1. Herstellung von eindimensionalen ZnO-Materialien	5
2.1.3. Dotierung von Zinkoxid-Nanopartikeln unter Form- und Größenkontrolle.....	7
2.1.3.1. Verdünnte magnetische Halbleiter am Beispiel von Mn:ZnO-Nanopartikeln ...	9
2.1.4. Strukturelle Besonderheiten von ZnO-Nanopartikeln	11
2.1.5. Eigenschaften von anisotropen ZnO-Nanopartikeln	14
2.1.6. Self-Assembly von Nanopartikeln	15
2.1.6.1. Self-Assembly-Methoden	16
2.1.6.2. Intermolekulare Kräfte beim Self-Assembly	17
2.1.6.3. Self-Assembly von harten Partikeln: entropische Effekte.....	19
2.1.6.4. Flüssigkristalline Phasen im Self-Assembly.....	21
2.1.6.5. Das Auftreten von Defekten in Nanopartikel-Überstrukturen	23
2.1.6.6. Die Charakterisierung von selbstangeordneten Strukturen.....	24
2.2. Relevante analytische Methoden	25
2.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	25
2.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie	28
2.2.3. Rasterelektronenmikroskopie	32
2.2.4. Photolumineszenz-Spektroskopie.....	34

2.2.5. UV/VIS-Spektroskopie	37
2.2.6. Dynamische Lichtstreuung.....	38
2.2.7. Analytische Ultrazentrifugation.....	42
2.3. Vorarbeiten	46
3. Aufgabenstellung	49
4. Ergebnisse und Diskussion.....	53
4.1. Morphologiekontrolle von dotierten und undotierten ZnO-Nanopartikeln	53
4.1.1. Synthese von anisotropen hochkristallinen ZnO-Materialien.....	55
4.1.2. Systematische Analyse von zugesetzten Fremdionen bei dotierten ZnO-Nanopartikeln und deren Morphologie	59
4.1.3. Synthesen von Seltenerdmetall dotierten ZnO-Nanopartikeln.....	65
4.1.3.1. Synthese von Eu ³⁺ - dotierten ZnO-Nanopartikeln.....	65
4.1.3.2. Konzentrationsreihe mit Eu ³⁺ -Ionen bei Eu@ZnO-Nanopartikeln.....	66
4.1.3.3. Das Anpassen des Aspektverhältnisses bei Eu@ZnO-Nanopartikeln	69
4.1.3.4. Die Formkontrolle bei Eu@ZnO- und ZnO-Nanopartikeln.....	72
4.1.3.5. Nachweise des Einbaus von Europium in Eu@ZnO-Nanopartikel.....	78
4.1.3.6. Die Photolumineszenz-Eigenschaften von Eu@ZnO- und ZnO-Materialien ..	86
4.1.3.7. Form- und größenabhängige Photolumineszenz-Untersuchungen	91
4.1.3.8. Die Bestimmung der Quantenausbeute von Eu@ZnO-Nanorods.....	95
4.1.3.9. Die Anwendung von Eu@ZnO-Nanopartikeln in biologischen Systemen....	100
4.1.4. Die Dotierung von ZnO-Nanopartikeln mit weiteren Lanthaniden am Beispiel von Gadolinium- und Terbiumionen.....	107
4.1.5. Synthese von Mn ²⁺ -dotierten ZnO-Nanopartikeln.....	113
4.2. Das Self-Assembly von anisotropen ZnO-Materialien.....	122
4.2.1. Die Herstellung geeigneter ZnO-Nanopartikel.....	122
4.2.1.1. Die Aufklärung des Bildungsmechanismus der ZnO-Nanorods während der W/O-Emulsionssynthese	122
4.2.1.2. Nanopartikel mit verschiedenen Polydispersitäten.....	129
4.2.2. Die Auftrennung von anisotropen ZnO-Nanopartikeln mittels Zentrifugation	132
4.2.2.1. "Klassische" Zentrifugation	132

4.2.2.2. Dichtegradientenzentrifugation	134
4.2.3. Self-Assembly mittels Verdampfungsmethoden	143
4.2.3.1. Etablieren der Self-Assembly-Parameter	145
4.2.3.2. Allgemeine Untersuchung der Filmbildung	151
4.2.4. Das Self-Assembly-Verhalten in Abhängigkeit der Nanopartikellänge	156
4.2.5. Eine semiquantitative Beschreibung von Überstrukturen	159
4.2.6. Der Einfluss von Defekten auf das Self-Assembly	160
4.2.7. Die Bedeutung der Dispersität für das Self-Assembly	166
4.2.8. Automatisierte Auswertung von geordneten Strukturen	171
4.2.9. Die Herstellung von flexiblen geordneten Filmen	173
4.2.10. Das Self-Assembly-Verhalten von binären Nanopartikelmischungen	177
4.2.11. Die Herstellung von porösen, hoch geordneten Nanopartikelfilmen	181
5. Zusammenfassung	187
6. Literaturverzeichnis	193
7. Anhang	205
7.1. Abkürzungsverzeichnis	205
7.2. Verwendete Chemikalien	208
7.3. Analytische Methoden	209
7.4. Experimentelle Details und zusätzliche Spektren	212
7.4.1. Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln	215
7.4.2. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.1	217
7.4.3. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.2	220
7.4.4. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.3	224
7.4.5. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.4	238
7.4.6. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.5	240
7.4.7. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.2	247

1. Einleitung

Der technologische Fortschritt wird seit den Ursprüngen der Menschheit durch neue Materialien vorangetrieben. So wurden während der Steinzeit die ersten Geräte aus Stein erzeugt und gaben dieser Epoche ihren Namen. Im 21. Jahrhundert werden weiterhin neue Materialien hergestellt; es wird als das Jahrhundert der Nanotechnologie bezeichnet. Den Grundstein der Nanotechnologie legte der Physiker und Nobelpreisträger RICHARD FEYNMAN bereits 1959 durch seinen Vortrag „*There's Plenty of Room at the Bottom*“.^[1] FEYNMAN schlug in seinem Vortrag vor, dass einzelne Atome so manipuliert oder assembliert werden können, dass Materie mit neuen Eigenschaften erhalten werden kann. Diese Idee wird heutzutage durch „Bottom-Up“-Synthesewege umgesetzt, indem neue Materialien wie Nanoteilchen, ausgehend von Atomen oder Molekülen, aufgebaut werden. Diese Nanoteilchen haben im Vergleich zum Bulkmaterial veränderte Eigenschaften, die stark von ihrer Größe und Form abhängen. Dies ist auf Veränderungen des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen und Quanteneffekte zurückzuführen.^[2] Nanotechnologie und Nanoteilchen besitzen ein breites Anwendungsspektrum: Sie finden Anwendung bei der Umwandlung von Energie, beim Umweltschutz, bei der Herstellung von innovativen Kunststoffprodukten oder in der Informationstechnologie.^[3]

Halbleiter-Nanoteilchen sind hierbei von besonderem Interesse, da sie Innovationen in der Elektronikbranche ermöglichen. Zinkoxid (ZnO) ist ein Metalloxid und gehört zu den Verbindungshalbleitern. Es findet Anwendung in elektronischen Bauteilen wie LEDs^[4], als Elektrodenmaterial in Solarzellen^[5], in Sensoren oder Dünnschichttransistoren^[6], sowie als anorganisches Farbpigment^[7] und im medizinischen Bereich.^[8] Die günstige Herstellung, gute Verfügbarkeit und toxische Unbedenklichkeit, sowie seine guten Halbleitereigenschaften machen ZnO attraktiv für die industrielle Anwendung und wissenschaftliche Forschung. Die Halbleitereigenschaften von ZnO zeichnen sich durch eine direkte Bandlücke von 3.3 eV, einer hohen Exzitonen-Bindungsenergie von 60 meV und intrinsischer n-Dotierung aus.^[9]

Die gezielte Dotierung von ZnO erweitert die funktionellen Eigenschaften des Materials. Anionen- oder Kationensubstitution ändert die Zusammensetzung im Kristallgitter, wodurch beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit verbessert wird.^[10] Weitere Variationen betreffen magnetische, optische und katalytische Eigenschaften.^{[11] [12] [13]}

Neben der Dotierung stellt der gezielte Aufbau von definierten Nanopartikelstrukturen (und -formen) eine Möglichkeit dar, die Eigenschaften präzise zu verändern und für das jeweilige Einsatzgebiet maßzuschneidern. Unterschiedliche Nanostrukturen unterscheiden

sich in der Häufigkeit der auftretenden Kristallflächen, was die Eigenschaften im Kristall und dessen Oberfläche bedingt. Verschiedenste eindimensionale ZnO-Nanostrukturen, wie Nanorods, Nanowires oder hierarchisch aufgebaute Strukturen sind über unterschiedliche Synthesewege wie nass-chemische Methoden, physikalische Verdampfungsmethoden oder Sputtering-Techniken verfügbar.^{[14] [15]}

Kontrollierte Strukturen mit niedriger Dispersität herzustellen gelingt für reine Materialien gut, jedoch ist die Kombination von Strukturierung und Dotierung eine Herausforderung. Dies soll anhand eines Zahlenbeispiels verdeutlicht werden. Die Anzahl von > 90.000 Publikationen über ZnO-Materialien in der Datenbank dokumentiert das ausgeprägte Interesse an diesen Materialien. Allerdings ist nur eine viel geringere Anzahl an Publikationen (≈ 2500) verfügbar, welche die Morphologie- oder Formkontrolle von ZnO-Materialien behandelt. In dem Gebiet der kontrollierten Dotierung unter Formkontrolle liegt die Anzahl der Publikationen bei nur noch 370, wie Recherchen im „Web of Science“ ergeben.^[16] An der niedrigen Anzahl der Publikationen zeigt sich, dass auf diesem Sachgebiet der Dotierung unter Morphologiekontrolle noch Fragen offen sind. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der chemischen Dotierung von ZnO-Nanostrukturen unter Formerhalt unter Zuhilfenahme einer Wasser-in-Öl-Emulsionssynthese.

Derart hergestellte funktionelle Nanopartikel definierter Form und Größe dienen als Bausteine für geordnete Nanoüberstrukturen, welche beispielsweise durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Self-Assembly ist ein Teilgebiet der Nanotechnologie und beschreibt einen Vorgang zur Ausbildung geordneter Strukturen. Dadurch können kollektive Eigenschaften hervorgerufen werden, welche sich aus den Eigenschaften der individuellen Partikel und der Art und Weise, wie sie sich zueinander anordnen, resultieren.^{[17] [18]} Obwohl zahlreiche Studien die Anordnungsprozesse und Abläufe während des Self-Assembly untersuchen, ist es in dessen Komplexität nicht vollständig verstanden. Eindimensionale Halbleiter-Nanopartikel ordnen sich aufgrund ihrer Formanisotropie wesentlich schwieriger an, sodass meist nur kurzreichende Ordnungen auftreten.^[19] Neben Form und Größe wird angenommen, dass die Dispersität der Nanopartikel eine entscheidende Rolle bei der Anordnung spielt, ob dies der Fall ist, soll in dieser Arbeit untersucht werden.

2. Grundlagen

2.1. Kenntnisstand

2.1.1. Zinkoxid-Materialien, ihre Anwendungen und Eigenschaften

Zinkoxid (ZnO) ist ein multifunktionales Material; aufgrund seiner vielfältigen Eigenschaften wird es sowohl in der Industrie als auch in der Wissenschaft verwendet. Bedeutende industrielle Anwendung findet ZnO als Katalysator bei der Vulkanisierung von Kautschuk während der Autoreifenherstellung^[20] oder bei der Methanol Synthese (Cu/ZnO).^{[21] [22]} Der Einsatz als großtechnisches Produkt in Sonnenschutzmitteln^{[23] [24]} ist wegen seiner UV-absorbierenden Eigenschaften und toxikologischen Unbedenklichkeit weit verbreitet. Die vielfältigen Anwendungsgebiete resultieren in einer jährlichen Produktion von 10^5 Tonnen.^[25] In der Vergangenheit wurde ZnO aufgrund seines hohen Brechungsindex von 1.95 - 2.10 als Farbpigment eingesetzt.^[26] In der Wissenschaft ist die aufkommende Anwendung von ZnO in LEDs^[27], Feldeffekttransistoren^[28], Spintroniks^{[29] [30]}, Solarzellen^[31], Sensoren^[32], sowie die potentielle Verwendung in Textilien^[33] zu nennen.

ZnO als II-VI Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.37 eV zählt zu den direkten Halbleitern, sodass es bei optoelektronischen Anwendungen eingesetzt werden kann.^[33] Die große Exzitonen-Bindungsenergie von 60 meV bedingt eine exzitonen-basierte Emission und UV-Lumineszenz bei Raumtemperatur.^[33] Des Weiteren sind eine hohe Elektronenmobilität, hohe thermische Leitfähigkeit und mechanische Stabilität anzuführen.

Zinkoxid kann in drei verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen, welche in Abbildung 2.1 dargestellt sind.

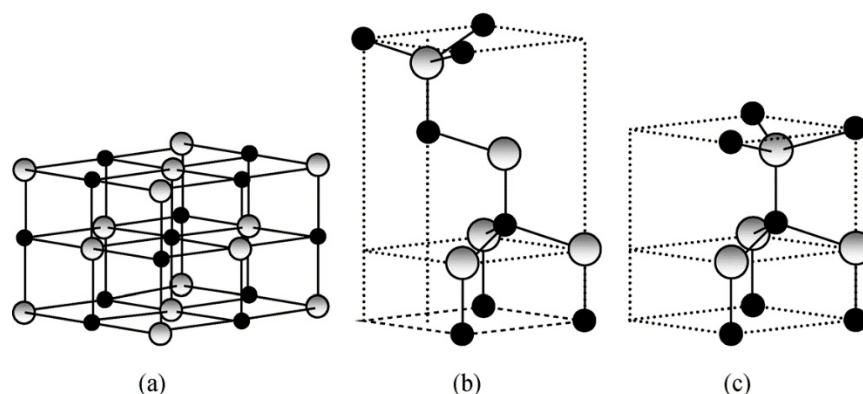


Abbildung 2.1: Kristallstrukturen von ZnO. a) kubische Natriumchlorid, b) kubische Zinkblende und c) hexagonale Wurtzit-Struktur. Zink und Sauerstoff Atome sind in grau bzw. schwarz dargestellt. (Abbildung aus ^[34]).

Unter Standardbedingungen liegt ZnO in der thermodynamisch stabilsten, hexagonalen Wurtzit-Struktur vor. Kennzeichnend für diese Struktur ist, dass jedes O^{2-} -Anion tetraedisch von vier Zn^{2+} -Kationen umgeben ist und umgekehrt. Durch eine externe hydrostatische Druckerhöhung von ungefähr 10 GPa kann diese Struktur in die metastabile Natriumchlorid-Struktur umgewandelt werden. Sobald eine Druckerniedrigung stattfindet, wandelt sich die Struktur in die Wurtzit-Struktur zurück.^[35] Eine weitere metastabile Struktur des ZnOs stellt die Zinkblende-Struktur dar. Sie wird durch Kristallisation auf kubischen Substraten durch heteroepitaxiales Wachstum erhalten.^{[36] [37]}

Die Wurtzit-Struktur besitzt kein Inversionszentrum, daher wird sie den polaren Kristallklassen mit der Raumgruppe $P6_3mc$ oder C_{6v}^4 zugeordnet. Aus dieser Asymmetrie resultieren piezoelektrische und pyroelektrische Eigenschaften.

Für die Gitterkonstanten der hexagonalen ZnO-Elementarzelle sind Werte in einem Bereich von 5.2042 - 5.2075 Å für c und von 3.2475 - 3.2501 Å für a bekannt.^[9] Die Gitterkonstanten weisen im Idealfall ein Verhältnis von $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ auf. Die Gitterparameter können durch verschiedene Faktoren wie Konzentration an freien Elektronen, Fremdatomen und Defekten, sowie Verformungen und Temperaturunterschiede leicht variieren.^[34]

2.1.2. „Bottom-Up“-Synthesemethoden für strukturierte ZnO-Materialien

Bedingt durch die vielfältigen Anwendungsbereiche werden verschiedenste Materialanforderungen an ZnO gestellt. Diese werden durch unterschiedliche Synthesemethoden erreicht und einige Methoden werden nachfolgend vorgestellt.

Während großtechnisch hergestelltes ZnO oft als Bulk-Material vorliegt, können die Eigenschaften von ZnO bei Laborsynthesen und Pilot-Scale-Up-Methoden gezielt eingestellt werden. Industrielle Synthesen produzieren ZnO mit geringen Kosten über die pyrometallische Synthese, dem sogenannten „französischen Prozess“.^[26] Dabei wird Zink unter hohen Temperaturen verdampft und mit Luftsauerstoff zu ZnO ohne kontrollierte Morphologie umgesetzt.

Um strukturierte Nanomaterialien zu erhalten, gibt es zwei grundlegende Herangehensweisen: den „Top-Down“- und den „Bottom-Up“-Ansatz. Im „Top-Down“-Ansatz wird das Bulk-Material durch mechanische Prozesse, wie Mahlen oder Abtragungen bis zur Nanostruktur zerkleinert. Dieser Ansatz weist einige Nachteile auf, so ist die Partikelgrößenverteilung eher gering, das Material kann durch lokale Kräfte, chemische oder

physikalische Veränderungen erfahren und Verunreinigungen durch den Mahlkörper im entstandenen Material vorhanden sein. „Bottom-Up“-Methoden eignen sich besser für den Aufbau von Nanostrukturen, denn für diese Methode ist kennzeichnend, dass der Aufbau des Materials ausgehend von der kleinsten Baueinheit in Form von Atomen oder Molekülen bis zur gewünschten Struktur stattfindet. Außerdem zeichnen sich die auf diese Weise hergestellten Materialien meist durch eine homogene chemische Zusammensetzung, weniger Defekte und hohe Uniformität aus.^[38]

2.1.2.1. Herstellung von eindimensionalen ZnO-Materialien

Um strukturierte ZnO-Nanomaterialien zu gewinnen, kann auf Synthesen in Lösung oder aus der Gasphase zurückgegriffen werden. Die Abscheidung von dünnen ZnO-Filmen oder Nanopartikeln erfolgt meist über Abscheidungsverfahren wie die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *chemical vapor deposition*)^[39] ^[40] oder thermische Verdampfungsmethoden, wie dem Dampfphasentransport (engl. *vapor phase transport*), der oft unter zu Hilfenahme eines Metallkatalysators (Au, Co, Cu) abläuft.^[41] ^[42] Die Größe der Partikel lässt sich über die jeweiligen Syntheseparameter einstellen, jedoch können Katalysatormetalle als Verunreinigung in den ZnO-Nanostrukturen verbleiben.

Wenn Partikel aus Lösungen erhalten werden sollen, so handelt es sich um Verfestigungen gelöster Vorstufen oder um Fällungsreaktionen.^[43] Charakteristische Schritte bei Fällungsreaktionen sind das Auftreten einer Übersättigung, Nukleation, Wachstum und anschließender Alterung der Partikel. Das LAMER-Modell beschreibt den Verlauf von Kristallisations- oder Fällungsvorgängen während der Keimbildung und des Wachstums von monodispersen Partikeln.^[44] Aus einer hohen Übersättigung von kurzer Dauer, folgt eine schnelle Nukleation und monodisperse Nanopartikel werden erhalten.

Hydrothermale Syntheseführungen resultieren durch die Variation der Syntheseparameter wie beispielsweise Temperatur, Zeit und Vorläufermoleküle in verschiedenen Morphologien. Yan *et al.* zeigte, dass ZnO in bleistift-artigen Formen, pyramidalen-Zwillingen oder Prismen erhalten werden kann durch Verwendung von Zinkacetat und Kaliumhydroxid bei 200 °C, sowie durch Veränderung des pH-Werts und Lösungsmittels.^[45] Weitere Beispiele zeigen, dass eine Kontrolle der Morphologie möglich ist; allerdings ist die Monodispersität der Partikel nur bedingt erfüllt.^[46] Die Variation des Aspektverhältnisses ist ebenfalls über die hydrothermalen Methoden möglich, wie Kim *et al.* zeigte.^[47] Dünne Rods weisen eine vier Mal so hohe Sensitivität auf wie dickere, denn durch die Kontrolle des Aspektverhältnisses konnte Wang *et al.* zeigen, dass eine größenabhängige Gassensitivität vorliegt.^[48] All diesen

Methoden liegt zugrunde, dass sie bei relativ hohen Temperaturen ($> 150\text{ °C}$) ablaufen, sodass nur thermodynamisch stabilste Formen erhalten werden können. 2002 gelang es Guo *et al.* eine nass-chemische Methode zu entwickeln, die bei moderaten Temperaturen abläuft und in Partikeln mit einheitlicher Verteilung und Aspektverhältnis resultiert.^[49] Dazu wurde eine so genannte Miniemulsionsmethode verwendet und inverse Mizellen mit Natriumdodecylbenzolsulfonat stabilisiert und Zinkacetat als Reagenz für ZnO benutzt.^[49]

Die Synthese in Lösung über Sol-Gel-Prozesse stellt eine weitere Option dar, um eindimensionale ZnO-Nanopartikel herzustellen. Die Sol-Gel-Synthese wurde 1991 von Spanhel und Anderson für nanoskaliges ZnO vorgeschlagen.^[50] Als ZnO-Precursoren dienen Zinksalze wie Zinkacetat oder Zinknitrat.^{[51] [52] [53]} Die Morphologie der Nanopartikel wird über die Hydrolyserate und Kondensation, sowie den pH- Wert gesteuert. Bei dieser Art der Reaktionsführung ist die Kontrolle über die Reaktionsrate, welche tendenziell zu schnell abläuft, die Hauptschwierigkeit, sodass Niederschläge mit einer hohen strukturellen Unordnung vorliegen. Bei den zuvor genannten Methoden ist von Nachteil, dass sie mit Salzen durchgeführt werden, die oftmals eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen, sodass man auf wässrige Medien oder polare Lösungsmittel angewiesen ist. Des Weiteren werden amorphe Partikel erhalten, die erst durch nachträgliches Tempern kristallisieren.

Abhilfe schafft der Einsatz von metallorganischen Zinkoxid Precursoren. Zinkoxid-Precursoren, die in einem organischen Medium eingesetzt werden können, sind Metallalkoxide (Zn(OR)_x)^[54], Dialkylzink-Verbindungen^[55] oder tetramere Alkylzinkalkoxide (Kubane) der Form $[\text{RZnOR}]_4$ ^[56]. Hierbei haben sich die Alkylalkoxide als sehr vielversprechend erwiesen, da sie über eine hohe Reaktivität, gute Löslichkeit und kontrollierte Zersetzung verfügen, welche über die Alkyl- und Alkoxy-Reste einstellbar ist.^[54] Durch die Hydrolyse des Heterokuban-Precursors können Nanopartikel erhalten werden, die jedoch keine einheitliche Morphologie aufweisen.^[56] Der Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen während der wasserfreien Sol-Gel-Routen können zu sehr gut kontrollierbaren Nanopartikelformen und Größen beitragen.^[57] Zusätzlich ist die Stabilität der Nanopartikel durch Additive gewährleistet. Negativ wirken sich jedoch die großen Mengen an organischen Verunreinigungen oder adsorbierten Substanzen an der Oberfläche der Nanopartikel aus und die große Komplexität der Reaktionsmischung.^[58]

Eine elegante Methode, welche die Vorzüge der metallorganischen Precursoren, der oberflächenaktiven Substanzen und niedrigen Temperaturen nutzt, ist eine Wasser-in-Öl Emulsionssyntheseroute von Lizandara *et al.*^{[59] [60]} Diese Methode ermöglicht es, ZnO-Nanopartikel mit Rod-, Plättchen- oder Prismenformen durch Zugabe eines gelösten Zink-

Sauerstoff Heterokubans zu einer Emulsion zu erhalten. Der ZnO-Precursor diffundiert an die Wasser-Öl Grenzfläche und geliert dort zu anisotropem ZnO. Die Stabilisation der Tröpfchen erfolgt mit einem nicht-ionischen Tensid wie z.B. Polyglyceryl-3-polycricinoleat (P3P). Weiterhin kann mit dieser Methode das Aspektverhältnis für Prismen eingestellt werden.^[59]

Die Vielzahl an Synthesemöglichkeiten verdeutlicht, dass es bislang noch keine perfekte Route gibt, denn jede einzelne Syntheseroute kann meist nur Form, Größe oder Dispersität hinreichend kontrollieren. Die Komplexität der Synthesen wird erhöht, sobald die Funktionalität des ZnOs durch Dotierung erweitert werden soll. Der Einbau von Fremdatomen stellt eine weitere Herausforderung dar, denn die Unterschiede in Ionengröße und Ladung im Vergleich zum Zn^{2+} im ZnO-Gitter erschweren deren Einbau deutlich. Hinzu kommen selbstreinigende Effekte während des Einbaus bei Synthesen mit hohen Temperaturen, da Aktivierungsbarrieren für Diffusionsprozesse im festen Zustand überwunden werden, was zu einer Entmischung der Phasen führt.^[61]

2.1.3. Dotierung von Zinkoxid-Nanopartikeln unter Form- und Größenkontrolle

Für Halbleiter-Bauelemente sind p/n-Übergänge erforderlich, da somit erst Grenzonen zwischen p- und n-dotierten Bereichen entstehen, welche essentiell für elektronische Bauteile, wie Leuchtdioden oder Transistoren sind. Die Bedeutung von Halbleitern wird erst durch die Dotierung entscheidend, denn durch den Einbau von Fremdatomen kann es zu p- oder n-Dotierung kommen. p-Dotierung führt zwischen Valenz- und Leitungsband des Halbleiters zu einem Akzeptorniveau nahe des Valenzbandes. Die Substitution eines Gitteratoms mit einem Fremdatom, welches weniger Valenzelektronen als das Atom besitzt, führt zu einem Elektronendefizit („Loch“), welches durch ein Elektron aus dem Leitungsband ausgeglichen wird und so die bewegte Ladung im Material erhöht. Wenn das Fremdatom mehr Elektronen als das substituierte Atom hat, so trägt die „überschüssige“ negative Ladung zum Ladungstransport bei. n-Dotierung führt zu einem Donorniveau unterhalb des Leitungsbandes.

Natürliches Zinkoxid ist aufgrund von verschiedenen intrinsischen Punktdefekten n-dotiert.^[62] Am häufigsten treten Sauerstoffleerstellen (V_O), Zinkleerstellen (V_{Zn}) oder Zink-Zwischengitteratome (Zn_i) als native Defekte auf.^[63] Aufgrund der verschiedenen Bildungsenergien und Mobilität dieser Defekte, tragen die Defekte neben den eingebauten Fremdatomen unterschiedlich stark zu der n-Dotierung bei. Die Defekte sind elektrisch aktiv und erzeugen Energieniveaus innerhalb der Bandlücke, sodass Übergänge zwischen den

Ladungszuständen stattfinden können.^[63] Wenn diese Defekte thermisch ionisiert werden können, dann spricht man von „shallow transition levels“. Sind diese Übergangsniveaus näher am Valenzband bzw. am Leitungsband angesiedelt, dann handelt es sich um Akzeptorniveaus bzw. Donorniveaus. Zinkleerstellen werden in diesem Zusammenhang als Ursache für die grüne Lumineszenz von ZnO diskutiert.^[62] Zink-Zwischengitterionen können entweder tetraedrisch oder oktaedrisch koordiniert sein, wobei die oktaedrische Koordination thermodynamisch stabiler ist.

Bei ZnO stellt die p-Dotierung eine Herausforderung dar und solange diese nicht hinreichend erreicht werden kann, ist ZnO keine Alternative zu herkömmlichen Silizium- oder Germanium-Halbleitermaterialien. Einige Beispiele für p-dotiertes ZnO mit Fremdatomen aus der 1. oder 5. Hauptgruppe sind in der Literatur hinterlegt^{[64] [65]}, jedoch sind die genauen Ursachen der p-Leitfähigkeit oft nicht verstanden. Zudem wird das Vorhandensein von geringsten Mengen Wasserstoff, als Störfaktor für die p-Dotierung diskutiert, da Wasserstoff als amphotere Verunreinigung mit H_i^+ oder H_i^- vorliegen kann und jeweils die angestrebte Dotierung vermindern bzw. verhindern kann.^{[63] [66]}

Nicht nur elektrische Eigenschaften können durch Dotierung verbessert werden, sondern auch die optischen, magnetischen oder katalytischen Eigenschaften können hierdurch beeinflusst werden. Dies wird durch den Einbau von bestimmten Anionen oder Kationen in das Gitter erreicht.

Ein Fokus dieser Arbeit liegt auf den Einbau von Seltenerdmetallen in ZnO (RE@ZnO), die im Allgemeinen zum Einsatz in optischen Kommunikationsanwendungen oder Feldemissionsdisplays eingesetzt werden. Der Einbau von Terbium oder Ytterbium in ZnO führt zu Materialien, die in Leuchtmitteln für LEDs verwendet werden.^{[67] [68]} Der Einbau von Europium dotiertem ZnO führt zu Materialien, die zudem als Tracer in biologischen Materialien (z.B. Zellen) eingesetzt werden können.^[69] Der Einbau von Seltenerdmetallen in ZnO führt zu einer scharfen und stabilen Lumineszenz. Dies ist auf ihre Elektronenkonfiguration zurückzuführen, da die 4f-Orbitale nach Lanthan schrittweise aufgefüllt werden. Auf die Photolumineszenz-Eigenschaften von Eu@ZnO wird im Abschnitt 2.2.4 näher eingegangen.

Zuvor aufgeführte Beispiele im Abschnitt 2.1.2.1 zeigen, dass die Formkontrolle für reine ZnO-Materialien sehr gut erreicht werden kann. Dotierungen haben jedoch einen starken Einfluss auf die Form der resultierenden Nanopartikel, daher stellt die Formkontrolle während der Dotierung eine Herausforderung dar. Die Sensitivität der Morphologie gegenüber Fremdatomen wurde von Yang *et al.* am Beispiel der Mg^{2+} Dotierung während des

homogenen Wachstums von ZnO untersucht.^[70] Die Form der Nanopartikel veränderte sich mit steigender Magnesium Konzentration von pyramidalen Partikeln, über Tetrapods zu Nanowires. Für größere Fremdionen ist der Morphologie Einfluss ebenfalls erwiesen. Der Einbau von Gd^{3+} in ZnO führt zu wesentlichen Veränderungen der Form, jedoch ist die Einheitlichkeit der Nanopartikeln nicht gewährleistet.^[71] Der Einfluss verschiedener Europium Dotierungskonzentrationen auf die Morphologie wurden von Panwar *et al.* in einer Eintopfsynthese untersucht,^[72] wobei sich die Form von sphärischen Partikeln bei 0% zu Nanoflowers bei 5% Eu-Konzentration veränderte. Die Nanoflowers werden durch einen hierarchischen Aufbau aus hexagonalen Rods mit 600 nm - 700 nm Länge ausgebildet, jedoch liegen bei jeder untersuchten Konzentration Mischformen und verschiedene Größen der Partikel vor.

Dennoch gibt es in der Literatur einige gute Arbeiten von kolloidalen Europium dotierten Halbleiternanopartikeln mit guter Formkontrolle. Eu@ZnO-Nanorods mit einer Länge von ≈ 500 nm wurden 2005 mittels einer Mikroemulsion von Ishizumi *et al.* hergestellt und auf ihre optischen Eigenschaften untersucht.^[73] Die Materialien weisen eine temperaturabhängige Photolumineszenz auf, wobei der Energietransfer von ZnO-Nanorods zu Eu^{3+} Ionen über Defektzustände stattfindet. Die Effizienz des Prozesses wird durch nicht-strahlende Vorgänge bestimmt. Kürzere ZnO-Nanorods und mit 0.2 mol% Europium dotierte Nanorods konnten über eine Mikrowellen-assistierte Methode von Korake *et al.* synthetisiert werden.^[74] Die dotierten Materialien zeigen einen Verlust in der Formkontrolle, da zusätzlich viele kleine undefinierte Kristallite vorhanden sind.

Die Synthese von Eu@ZnO, während dieser das Aspektverhältnis kontrolliert wurde, gelang 2016 Layek *et al.* über eine nasschemische Methode.^[75] Die Längen der Partikel variieren von 40 nm - 60 nm in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Es fällt auf, dass bei den vorgestellten Nanopartikeln meist nur Form oder Größe variiert werden kann, und dies größtenteils mit Einbußen hinsichtlich der Dispersität der Nanopartikeln einhergeht. Diese Beispiele machen deutlich, dass die Form während der Dotierung deutlich stärker beeinflusst wird als das Aspektverhältnis.

2.1.3.1. Verdünnte magnetische Halbleiter am Beispiel von Mn:ZnO-Nanopartikeln

Die Dotierung von II-VI Halbleitern führt zu substitutionalen ternären Verbindungen, welche als „Diluted Magnetic Semiconductors“ (DMS) oder als „Semimagnetic Semiconductors“ (SMSC) bezeichnet werden.^{[76] [77]} Bei DMS wird ein Teil der Kationen aus dem Kristallgitter durch ein Übergangsmetall mit magnetischen 3d oder 4f Ionen ersetzt. Häufig werden die

Kationen durch Mn^{2+} Ionen ersetzt, da diese ein großes magnetisches Moment aufgrund ungepaarter Elektronen besitzen. Die Ausbildung eines DMS wird auch als Legierung von einem gewöhnlichen Halbleiter AB mit einem magnetischen Halbleiter MB beschrieben. Über diese Definition können die Bandlücke, Gitterkonstanten und andere Eigenschaften über das Verhältnis der beiden Halbleiter AB und MB eingestellt werden.^[78] Die gezielte Modifikation der Bandlücke durch Variation der Halbleiterzusammensetzung wird als „Bandgap-Engineering“ bezeichnet. Dabei sollten die Ionenradien von ähnlicher Größe sein und die Halbleiter in der gleichen Kristallstruktur vorliegen, um Mischungslücken zu vermeiden. Dies sind Kriterien für ein erfolgreiches Einstellen der Eigenschaften. Ein klassisches Beispiel für einen DMS ist $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Die Faszination an DMS-Materialien liegt darin begründet, dass neben der elektrischen Ladung, wie in herkömmlichen Halbleitern auch das magnetische Moment des Elektrons kontrolliert werden soll. Dies führt zu einem großen Interesse an DMS Materialien, welche als Spintroniks (Spin + Elektronik) eingesetzt werden können.^{[79] [80]}

Allerdings liegen zwei limitierende Faktoren vor, damit DMS Materialien in Anwendungen eingesetzt werden können: Einerseits die CURIE-Temperatur T_C der Materialien. T_C ist die charakteristische Temperatur, ab welcher Materialien ihre ferromagnetischen Eigenschaften verlieren und paramagnetisch werden. Dies geschieht aufgrund zugeführter thermischer Energie, denn die Bewegung der Elektronenspins nimmt zu und ab T_C wird die Austauschwechselwirkung kompensiert und die parallele Ausrichtung der Spins geht verloren. Für ZnO-DMS-Materialien wurde eine CURIE-Temperatur oberhalb der Raumtemperatur theoretisch mit dem ZENER-Model vorhergesagt.^[81] Andererseits ist der Ursprung des Ferromagnetismus zu nennen. Ferromagnetismus kann entweder durch freie Ladungsträger (intrinsisch) oder durch lokalisierte sekundäre Phasen von Clustern oder Niederschlägen des magnetischen Dopanden (extrinsisch) entstehen. Falls die freien Ladungsträger extrinsisch sind, so kann keine Spin-Polarisation über die Ladungsträger stattfinden und somit sind Anwendungen für Spintronik nicht möglich.^[80] Wechselwirkungen zwischen den Dopanden können zu einem ferromagnetischen Zustand zwischen den Spins der Dopanden führen. Diese Wechselwirkungen umfassen Superaustausch und Doppelaustausch. Ersteres ist eine indirekte Spinkopplung, die in Oxiden zwischen zwei Dopanden und dem dazwischenliegenden Sauerstoff über die *sp-d* Orbitale stattfindet. Doppelaustausch findet zwischen Dopanden mit verschiedenen formalen Ladungen durch Austausch eines Elektrons statt.^[82] Bei beiden Wechselwirkungen liegt zugrunde, dass sie für den auftretenden Ferromagnetismus keine freien Ladungsträger benötigen, sondern der Austausch über Bindungen stattfindet. Am besten findet die Austauschwechselwirkung

trägervermittelt statt, wobei die Dopandenspins an freie Elektronen oder Löcher im Halbleiter gekoppelt sind.

Der Ursprung und Mechanismus des Ferromagnetismus in DMS Materialien ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Es wird angenommen, dass die Synthesebedingungen Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften haben. Xu *et al.* beobachtete Ferromagnetismus bei Mn:ZnO-Nanopartikeln, die unter Stickstoffatmosphäre hergestellt wurden, während die unter Sauerstoffatmosphäre hergestellten paramagnetisch sind.^[83] Yoshida *et al.* konnte zeigen, dass sich die magnetischen Zustände von Mangan dotiertem ZnO von einem Spin-Glas Zustand zu dem ferromagnetischen Zustand in Abhängigkeit der Lochkonzentration verändern.^[81]

Trotz aller Unklarheiten ist die Synthese von solchen Materialien immer noch von Interesse, da der Ferromagnetismus oberhalb der Raumtemperatur immer noch nicht zuverlässig eingestellt werden kann. Experimentelle Arbeiten von Sharma *et al.* untersuchen Ferromagnetismus bei einer 4% Dotierung von Mangan in ZnO.^[84] Das durchschnittliche magnetische Moment konnte mit $0.16 \mu\text{B}/\text{Mn-Ion}$ bestimmt werden. Die CURIE-Temperatur wurde für Mn:ZnO-Nanowires mit 1 at% Mangan mittels SQUID-Messungen auf 437 K bestimmt.^[85] Außerdem wurde von Thongjamroom *et al.* gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften von der Dotierungskonzentration abhängig sind.^[86] Hydrothermal gewachsene Mn:ZnO-Nanorods mit Mangankonzentrationen von 3 wt% und 5 wt% zeigen Paramagnetismus bzw. Ferromagnetismus bei Raumtemperatur. Das unterschiedliche Verhalten wird laut Vinod *et al.* auch in diesem Beispiel durch die Dotierungskonzentration und außerdem durch die Wechselwirkung der Mn^{2+} Ionen mit den substituierten Mn^{2+} Ionen auf Zn^{2+} Plätzen, sowie durch die Zunahme von Korngrenzen bedingt.^[87]

Bei der Synthese ergeben sich, wie zuvor am Europium dotierten ZnO vorgestellt, die gleichen Problematiken bezüglich Form und Größenkontrolle. Die Formkontrolle von Mn:ZnO-Nanopartikeln konnte Roy *et al.* durch das Verdampfen von Zink-Metall und anschließender Diffusionsdotierung von Manganionen an Tetrapods zeigen, die allerdings eine CURIE-Temperatur von ungefähr 50 K und ein Koerzitivfeld von 3500 Oe aufweisen.^[88]

2.1.4. Strukturelle Besonderheiten von ZnO-Nanopartikeln

Im Vergleich zu anderen Halbleitermaterialien stellen die polaren Oberflächen bei ZnO eine Besonderheit dar. Abbildung 2.2 zeigt die Kristallflächen in einer hexagonalen ZnO Elementarzelle und Wurtzit-Struktur.

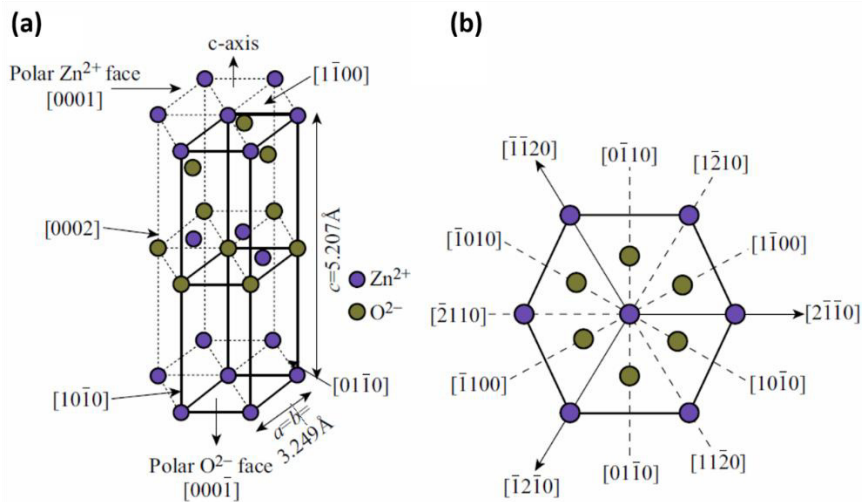


Abbildung 2.2: a) Elementarzelle von ZnO b) Kristallflächen der Wurtzit-Struktur. (Abbildung aus [32]).

Betrachtet man die Ebenen in $[001]$ -Richtung, so bestehen diese entweder nur aus Sauerstoff- oder Zink-Atomen und führen so zu einem polaren Aufbau mit einem Dipolmoment, sodass diese Ebenen mit unterschiedlichen Oberflächenenergien vorliegen. Normalerweise werden polare Oberflächen durch Rekonstruktion der Oberflächen oder über zahlreiche Facetten stabilisiert. Die ZnO $[0001]$ -Flächen bilden eine Ausnahme, da die Ebenen atomar flach, stabil und ohne Rekonstruktion vorliegen können.^[33] Gewöhnlich sind unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen die Flächen mit einer hohen Oberflächenenergie klein ausgebildet, und Flächen mit niedrigeren Energien groß. Dies führt dazu, dass Kristalle verschiedene Kinetik-Parameter für unterschiedliche Kristallflächen aufweisen, welche unter gegebenen Wachstumsbedingungen gezielt angesteuert werden können. Das Wachstum von ZnO erfolgt in Richtung der c -Achse am schnellsten, wobei die Flächen $[01\bar{1}0]$ und $[2\bar{1}\bar{1}0]$ den größten Flächenanteil aufweisen. Die Ausbildung zu Kristallen erfolgt im Allgemeinen zu räumlichen Objekten mit gering indizierten Kristallflächen. Strukturell erfolgt das Wachstum von ZnO meist an drei Seiten, sowie deren Symmetrie äquivalente Seiten: $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ($\pm 2\bar{1}\bar{1}0$, $\pm \bar{1}\bar{1}20$, $\pm \bar{1}2\bar{1}0$), $[01\bar{1}0]$ ($\pm 01\bar{1}0$, $\pm 1\bar{1}00$, $\pm 10\bar{1}0$) und $[\pm 0001]$.

Der Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Gleichgewichtsform und minimaler freien Energie der Oberfläche wurde 1901 von G. WULFF und GIBBS entdeckt.^[89] Jede Form, die ausgebildet wird, ist mit einer bestimmten spezifischen freien Energie ($G_{\text{surf.}}$) verbunden, die abhängig von dem Volumen, den Oberflächen, den Kanten und Ecken ist. Jedoch ist die Energie für die Kanten und Ecken vernachlässigbar, sodass nur ein Volumen- und Oberflächenanteil besteht. Bei gleichem Volumen der Kristallformen gibt es nur eine Form, die unabhängig vom Oberflächen zu Volumen-Verhältnis ist und die niedrigste freie Energie $G_{\text{surf.}}$ besitzt. $G_{\text{surf.}}$ wird erst bei sehr kleinen Nanopartikeln (< 15 nm) größenabhängig.

Die freie Oberflächenenergie ist auch entscheidend für die Ausbildung von Habitus- und Trachtvariationen der Kristalle.^[90] Tracht bezeichnet die Gesamtheit der an einem Kristall auftretenden Flächen. Unter Habitus versteht man die Anordnung und das Größenverhältnis der einzelnen Flächen. Beide zusammen ergeben die Kristallgestalt.^[91] Bei der Morphologiekontrolle ist die Variation der Tracht deutlich schwieriger zu erreichen, denn es müssen neue metastabile Oberflächen bei Nanopartikeln ausgebildet werden. Die Synthese in geschmolzenen Salzen führte bei ZnO dazu, dass Kristalle mit allen polaren Oberflächen synthetisiert wurden. Die Stabilisation der Oberflächen erfolgt durch starke elektrostatische Wechselwirkungen der Ionen aus der Salzschnmelze.^[92]

Die Variation des Habitus ist deutlich einfacher zu erreichen und zahlreiche Beispiele existieren. ZnO weist eine große Vielzahl an Strukturen auf, die durch Kontrolle der Wachstumsrate entlang der Hauptrichtungen bzw. der Wachstumskinetik erhalten werden können.^{[33] [26]} ZnO-Strukturen können schwammartig aus einem lockeren Netzwerk^[93] aufgebaut sein, oder selbstbeschreibende Strukturen haben wie Nanorods^{[94] [95] [96]}, Nanoplättchen^[97], Nanosheets^[98], Nanokäfige^[99], Nanotripods^{[100] [101]} oder -tetrapods^{[102] [103]}, Prismen^[59], Nanobelts^[104], Nanodonuts^[105], Nanowires^{[106] [107]}, Nanoringe^[108] und Nanoblumen.^[109] Eine Auswahl an ZnO-Strukturen ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

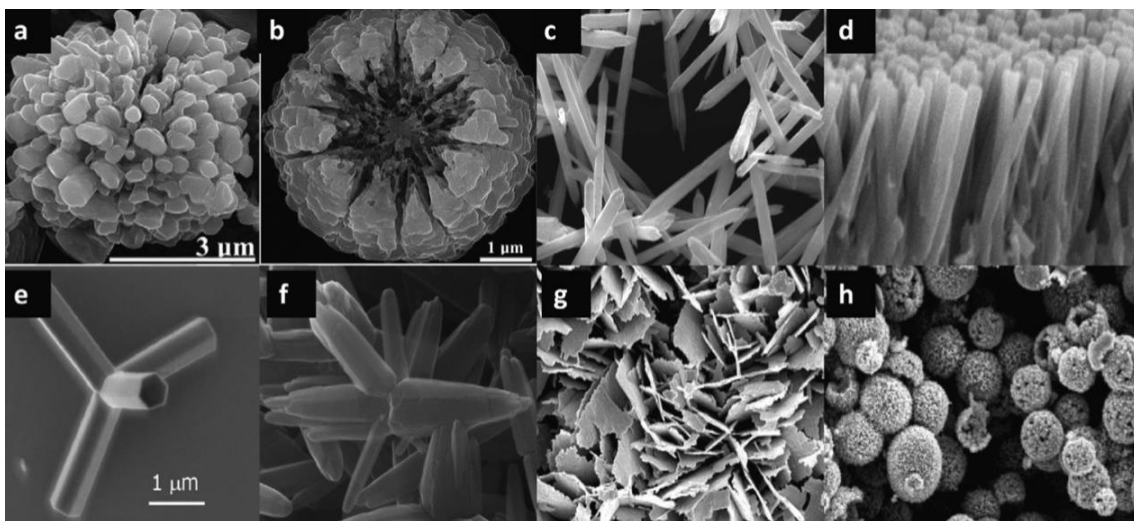


Abbildung 2.3: SEM-Aufnahmen von verschiedenen ZnO-Morphologien. a) b) Nanoflowers, c) Nanonadeln, d) Nanorods, e) Tetrapods, f) Multipods, g) Nanosheets und h) Nanohohlkugeln. (Abbildung aus ^[26]).

Bei der Untersuchung von Strukturen rufen besonders die 1-dimensionalen Materialien wie Nanowires, Nanofibers und Nanorods ein großes Interesse hervor. Die Reduktion der Größe führt zu Effekten im Bereich von elektronischen, mechanischen, chemischen und optischen Eigenschaften, sodass der Einsatz in neuartigen nanoskaligen Geräten eine Anwendungsmöglichkeit darstellt. Diese Änderungen entstehen aufgrund von

Oberflächeneffekten und möglichen Quantum-Confinement-Effekten.^[110] Anorganische 1D-Materialien bieten den Vorteil eines einfachen synthetischen Zugangs, hohe Kristallinität, gute Einheitlichkeit und Dispersität, sowie ein hohes Oberflächen zu Volumen Verhältnis.^[111] Die Herstellung kann über „Top-Down“ oder „Bottom-Up“-Methoden erfolgen.

2.1.5. Eigenschaften von anisotropen ZnO-Nanopartikeln

Anisotrope Nanopartikel zeichnen sich im Gegensatz zu isotropen Nanopartikel durch ein nicht gleichmäßiges Wachstum in alle Richtungen aus, also durch eine Richtungsabhängigkeit einer Eigenschaft oder eines Vorgangs. Anisotrope Nanorods können weiterhin durch ein Aspektverhältnis (Länge zu Breite der Nanopartikel) beschrieben werden. Die Länge der Nanorods ist in *c*-Wachstumsrichtung definiert und ihre Breite als *a,b*-Richtung. Für ZnO-Nanorods sind Aspektverhältnisse von 0.1-100 bei hydrothermalen Methoden bekannt.^[112] Aufgrund der polaren Oberflächen der 1D-Struktur von Wurtzit-Materialien, zeigt ZnO sehr oft eine hexagonale Morphologie mit einer starken Bevorzugung in die polare Wachstumsrichtung zu wachsen, wodurch die freie Oberflächenenergie minimiert wird. Dies resultiert in einer Polarisation entlang der *c*-Achse (Wachstumsrichtung).

ZnO-Nanorods unterscheiden sich von Nanoplättchen in ihrem Aspektverhältnis und damit in der Größe der auftretenden Flächen. Es konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Oberflächen maßgeblich an der katalytischen Aktivität beteiligt sind. Die Untersuchung der Zersetzungsrate von Methylenblau zeigt für Plättchen eine fünf Mal höhere Aktivität als für Rods, da die polaren [001]- und [00 $\bar{1}$]-Flächen einen höheren katalytischen Anteil aufweisen als die nicht-polaren Flächen. Die höhere Aktivität wird auf die intrinsisch höchste Oberflächenenergie der [001]-Fläche zurückgeführt, sowie der Zn²⁺ Terminierung, da dort Hydroxyionen besser adsorbieren können und diese zu einer schnelleren Radikalbildung beitragen.^[113] In einer Arbeit von Park *et al.* wurde des Weiteren nicht nur die unterschiedliche Aktivität, sondern auch verschiedene Transferreaktionen in Abhängigkeit der Morphologie identifiziert.^[114] Die Morphologie der Partikel hat bei der photokatalytischen Aktivität einen starken Einfluss, so zeigen Rods höhere Aktivitäten bei Ein-Elektronen-Transferreaktionen, wohingegen Plättchen aktiver bei Zwei-Elektronen-Transferreaktionen sind.^[114]

Der Einfluss von Größe und Form der Nanopartikel auf ihre Eigenschaften wurden 2014 von Hosni *et al.* an ZnO-Materialien mit verschiedenen Morphologien und Größen für farbstoffbasierte Solarzellen untersucht. So verändern sich die Elektronenstrukturen und die Ladungsträgertransportrate mit Größe und Form. Für diese Anwendung sind größere

hexagonale Rods mit klar definierten Flächen vorteilhaft, da so lange Diffusionswege, weniger Kollisionen mit Korngrenzen und eine hohe Ladungssammlungs-Effizienz auftreten.^[115]

Serp *et al.* stellte veränderte Photolumineszenz Eigenschaften bezüglich der Partikelform bei ZnO fest. ZnO-Tetrapods zeigen einen deutlich höheren Absorptionskoeffizienten als sphärische Partikel, sowie eine intensive Bandkanten UV-Lumineszenz anstatt nur der grünen Emission.^[116] Die optischen Eigenschaften werden bei den synthetisierten Sphären auf Oberflächendefekte zurückgeführt.

Für ZnO-Nanoprismen, welche in die [002]-Richtung elongiert sind, wurde eine Abhängigkeit zwischen Absorptionskante und Länge der Nanoprismen festgestellt.^[59] Jedoch entspricht die Verschiebung der Absorptionskante nicht den Erwartungen des Größenquantisierungseffekts, da mit abnehmender Größe der Prismen eine Rotverschiebung auftritt. Dies ist auf den Stark-Effekt zurückzuführen. Bei kürzeren Partikeln liegen die polaren Flächen näher beieinander, sodass ein Dipolmoment mit einem internen elektrischen Feld induziert wird, welches die Energiedifferenz zwischen dem Valenz- und Leitungsband verringert. Dies führt zu einer Kompensation der eigentlichen Blauverschiebung der Bandkante.

Die vorgestellten Beispiele von größen- und formabhängigen Eigenschaften verdeutlichen das Interesse an solchen Materialien. Denn durch die Ausbildung von Überstrukturen können funktionale Bausteine zu erweiterten Eigenschaften beim Self-Assembly beitragen.

2.1.6. Self-Assembly von Nanopartikeln

Der Übergang von Chaos zu Ordnung stellt für die Menschheit eine Faszination dar, da viele Phänomene in der Natur, wie Proteinfaltung oder das Wetter darauf beruhen.^[117] Viele dieser Vorgänge unterliegen Self-Assembly-Prozessen. Unter Self-Assembly ist die Anordnung in geordnete Strukturen, ausgehend von einzelnen Komponenten, ohne Einwirkung von außen zu verstehen.^[118] In der Natur geschehen diese Abläufe mit hoher Präzision, Flexibilität und integrierten Korrekturmechanismen, sodass sie Wissenschaftlern als Inspiration dienen und zur Nachahmung anregen. Die Nanowissenschaft und Technologie benutzt „Bottom-Up“-Ansätze, um Nanobausteine (z.B. Kolloide) herzustellen, die sich durch Self-Assembly in größere funktionelle Ensembles anordnen. Dies führt zu geordneten Strukturen die in der Materialwissenschaft bei elektronischen und photonischen Geräten, flüssigkristallinen Materialien, Biosensoren, Drug-Delivery und molekularer Elektronik eingesetzt werden.^[119]

Der Untersuchung des Self-Assembly liegen zwei fundamentale Motivationen zu Grunde: Die Erschaffung von sogenannten kollektiven Eigenschaften und die Anordnung der Nanomaterialien in eine gewünschte Position.^[17] Kollektive Eigenschaften resultieren, wenn sich mindestens zwei Nanopartikel zueinander anordnen, da es zur Kopplung der einzelnen Nanopartikel kommt. Ein Beispiel hierfür sind dicht-gepackte kolloidale Kristalle aus Polystyrol-Partikeln, denn sie weisen eine photonische Bandlücke auf, die zum einen aus den Eigenschaften der einzelnen Partikel und zum anderen aus der Summe der angeordneten Nanopartikel resultiert.^[120]

2.1.6.1. Self-Assembly-Methoden

Eindimensionale Nanopartikel haben aufgrund ihrer Ausdehnung großes Potential für Anwendungen im photokatalytischen Bereich aufgrund von verbessertem Ladungstransport, daher ist die Anordnung von Nanorods von besonderem Interesse. Die Anordnung dieser Partikel ist allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, da sowohl eine Positions- als auch eine Orientierungsordnung erreicht werden muss. An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick der verschiedenen Methoden, welche zur Anordnung kolloidaler 1D-Bausteine verwendet werden können, erfolgen. Weitere Informationen können den zahlreichen guten Übersichtsartikeln, welche das Self-Assembly diskutieren, entnommen werden.^{[121] [122] [123]}

Methoden, die durch das Verdampfen des Lösungsmittels zu geordneten 2D-Filmstrukturen führen, werden unter dem Begriff EISA (engl. *evaporation induced self assembly*) zusammengefasst. Die einfachste Vorgehensweise nutzt das Verdampfen eines kleinen Tropfenvolumens auf einem Substrat aus, um Nanopartikelanordnungen zu erzielen. Wird das Verdampfen in geschlossenen Gefäßen mit gekipptem Substrat durchgeführt, kann die Richtung des Meniskus kontrolliert und die Verdampfungsrate verlangsamt werden.

Weitere Assemblierungsansätze umfassen die Verwendung externer Felder (elektrische, magnetische oder Gravitationsfelder, sowie Scherfelder), die das Self-Assembly dirigieren. Positions- und Orientierungsordnung können durch externe Felder erreicht werden, da sich die Längsachsen der 1D-Nanopartikel in Richtung des Feldes und entlang der Feldlinien orientieren. Elektrische Felder kommen zum Einsatz, wenn die Kolloide eine Ladung oder ein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweisen. Bei Zinkoxid Nanopartikeln ist dies aufgrund ihrer Kristallstruktur gegeben. Die Orientierung der Nanopartikel wird in einem elektrischen Feld erreicht, wenn Orientierungsenergie die thermische Aktivierungsenergie überwinden kann.^[124] Zinkoxid Nanopartikel, die durch Dotierung magnetisch sind, können in einem magnetischen Feld ausgerichtet werden.

Eine weitere Option, geordnete Strukturen zu induzieren, ist das Templat basierte Self-Assembly.^[125] Dies wird durch oberflächenmodifizierte Strukturen (=Matrix), die durch geometrische Einschränkungen die Nanopartikel in der gewünschten Position fixieren, erreicht.

2.1.6.2. Intermolekulare Kräfte beim Self-Assembly

Für die Ausbildung geordneter Strukturen ist im ersten Schritt meist ein Dispergieren der Nanopartikel, welche als Bausteine für die Self-Assembly-Prozesse dienen, notwendig, damit diese sich während des Anordnungsprozesses bewegen können. Geordnete Strukturen werden im einfachsten Fall durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Destabilisation einer Nanopartikel-Dispersion erreicht.

Nanopartikel ordnen sich in einem Entnetzungsschritt („dewetting“) durch Verdampfen des Lösungsmittels an. Während des Verdampfens treten zwischen Nanopartikeln Kräfte auf, die sowohl attraktiver als auch repulsiver Natur sein können. Zu starke attraktive Wechselwirkungen resultieren in Aggregation, während starke repulsive Wechselwirkungen eine Anordnung verhindern. Die attraktiven Wechselwirkungen umfassen beispielsweise VAN-DER-WAALS- (VdW)-Kräfte. Bei der Anordnung herrscht ein Gleichgewicht von Repulsion und attraktiven VdW-Kräften.

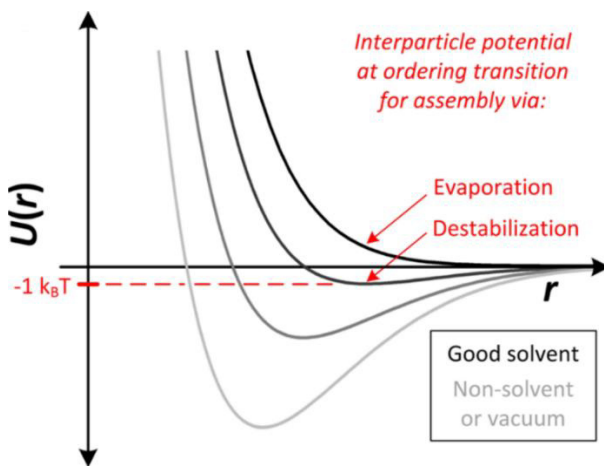


Abbildung 2.4: Potential-Abstandsbeziehung von zwei Partikeln, die sich aus dem dispergierten Zustand (dunkle Linie) dem geordneten Zustand (dicht-gepackt) annähern (helle Linie). r ist der Abstand zwischen zwei Partikeln. (Abbildung aus ^[121]).

Aus Potential-Abstandsbeziehungen (Abbildung 2.4) wird deutlich, wie sich das Potential mit dem Partikelabstand im verdünnten Zustand (schwarze Linie) zum dicht-gepackten Zustand (helle Linie) verändert. Benachbarte Nanopartikel befinden sich in einer dicht-gepackten Struktur in einem Potentialtief, das die charakteristische thermische Energie (kT) übersteigt. Es wird deutlich, dass dicht-gepackte Strukturen energetisch günstiger sind als Dispersionen.

Die VAN-DER-WAALS-Kraft wird durch elektromagnetische Fluktuationen von positiven und negativen Ladungen im Material hervorgerufen. Sie tritt immer zwischen zwei benachbarten Nanopartikeln auf. Die attraktiven Kräfte können zum Assemblieren von 2D- und 3D-Strukturen von eindimensionalen Partikeln genutzt werden. Eine einfache Ausdrucksweise für diese Kraft ist in Formel (1) gegeben.

$$U_{\text{vdw}} = - \frac{C \rho_1 \rho_2}{r^6} \quad (1)$$

Formel (1): VAN DER WAALS-Potential. U_{vdw} : Potential, ρ : Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen in zwei wechselwirkenden Körpern, C : Koeffizient für interpartikuläre Wechselwirkungen, r : Abstand der Partikel.

Die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen setzen sich aus LONDON-, KEESOM- und DEBYE-Kräften ($\delta U_{\text{NP}} \approx \delta U_{\text{VdW}} \approx \delta U_{\text{London}} + \delta U_{\text{Keesom}} + \delta U_{\text{Debye}}$) zusammen. Die KEESOM-Kraft tritt zwischen zwei permanenten Dipolen auf, die DEBYE-Kraft zwischen einem Dipol und einem induzierten Dipol und die LONDON-Kräfte zwischen zwei polarisierbaren Molekülen. Die kombinierte Stärke dieser drei Kräfte wird durch die HAMAKER-Konstante A näher beschrieben.^{[121] [126]} Die HAMAKER-Konstante stellt eine Größe für die Kraft zwischen den Partikeln dar, bei denen es zu VdW-Wechselwirkungen kommt. Sie ist abhängig vom Material der Partikel und dem Dispersionsmedium.

Die zwischen Partikeln herrschenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen können für das Self-Assembly verwendet werden. Dies ist besonders bei Materialien mit einem intrinsischen Dipolmoment, wie dies bei ZnO der Fall ist, von Interesse. Liegen anisotrope Nanopartikel vor, so können VdW-Kräfte eine direktionale Wechselwirkung ausüben.^[127] Im Fall von Nanorods führt dies zu zwei Anordnungsmöglichkeiten, nämlich Seite-an-Seite, sodass Bänder entstehen oder Ende-zu-Ende, was zur Ausbildung von Ketten führt. Die Seite-an-Seite Anordnung wird durch die stärkeren VdW-Kräfte aufgrund einer größeren Kontaktfläche zwischen den Nanopartikeln begünstigt. Die VdW-Potentiale der jeweiligen Anordnungen sind mit den Formeln (2)a und (2)b verdeutlicht und können über die integrale HAMAKER Annäherung für kurze Oberflächenseparationen ($L \ll a$ und $L \ll h$) hergeleitet werden.^[127]

$$U_{SS} = - \frac{A h a^{1/2}}{24 \cdot L^{3/2}} \quad \text{(2)a: Seite-an-Seite Anordnung}$$

$$U_{EE} = - \frac{A a^2}{12 \cdot L^2} \quad \text{(2)b: Ende-zu-Ende Anordnung}$$

Formel (2): VAN-DER-WAALS-Potential für verschiedene Anordnung von Rods. a) Seite-an-Seite, b) Ende-zu-Ende. U: Potential, A: HAMAKER-Konstante, h: Länge, a: Breite, L: Oberflächenseparierung.

Wenn das Verhältnis dieser zwei Interaktionen, $U_{SS}/U_{EE} \approx hL^{1/2}/2a^{3/2}$, > 1 beträgt, wird die Seite-an-Seite-Anordnung bevorzugt und es kommt zur Ausbildung von Bändern. Es konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung von Bändern unabhängig vom Aspektverhältnis der Partikel ist.^[128] Für $U_{SS}/U_{EE} \approx 1$ ist das Self-Assembly-Verhalten nicht eindeutig definiert, da beide Anordnungen miteinander konkurrieren.

Die Ausbildung von geordneten Strukturen kann neben VdW-Kräften auch durch verschiedene weitere Kräfte, wie elektrostatische oder sterische Kräfte, Kapillarkräfte, Verarmungskräfte oder entropische Effekte gesteuert werden. Die Verarmungsanziehung (depletion force) ist eine entropische Größe, die durch Partikel in Lösung hervorgerufen wird. Bei benachbarten Partikeln mit einem geringen interpartikulären Abstand entsteht ein gemeinsames verdrängtes Volumen, sodass daraus eine Vergrößerung des Volumens für Additive oder kleinere Partikel entsteht. Dies führt zu einem osmotischen Druck, der die Partikel zusammenzieht. Diese Kraft skaliert mit dem ausgeschlossenen Volumen der Nanopartikel und ist für Rods stärker als für Geometrien mit hoher Krümmung (z.B. Kugeln).^[122] Kapillarkräfte können ebenfalls zur Anordnung verwendet werden. Denn das Verdampfen des Lösungsmittels führt zu parallelen Oberflächen der Partikel, sodass die attraktiven wirkenden Kräfte die Partikel anordnen.

2.1.6.3. Self-Assembly von harten Partikeln: entropische Effekte

Self-Assembly ist ein sehr komplexer Vorgang, daher wird versucht, durch Modelle diesen Vorgang besser zu verstehen oder vorherzusagen. Dabei müssen starke Vereinfachungen vorgenommen werden, da nicht alle energetischen und entropischen Beiträge berücksichtigt werden können.

Das Self-Assembly ist ein spontan ablaufender Prozess, der durch die Minimierung der freien GIBBS-Energie (3) bzw. HELMHOLTZ-Energie (4) angetrieben wird.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Formel (3): Freie GIBBS-Energie. ΔG ist negativ aufgrund des spontanen Prozesses, ΔH : Enthalpieänderung ($\Delta H = \Delta U + p\Delta V$), p : Druck, U : innere Energie, T : Temperatur, ΔS : Entropieänderung.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (4)$$

Formel (4): Freie HELMHOLTZ-Energie. F : HELMHOLTZ-Energie ist negativ aufgrund des spontanen Prozesses, U : innere Energie, T : Temperatur und S : Entropie.

Die Partikel streben danach die freie HELMHOLTZ-Energie bei konstantem Volumen und die freie GIBBS-Energie G bei konstantem Druck zu minimieren. Bei einem gegebenen Volumen wird die stabilste Phase dann erreicht, wenn die harten Partikel die Phase einnehmen, welche die Entropie des Systems maximiert.^[121] Allerdings können die verwendeten Teilchen selten als völlig harte Teilchen betrachtet werden, da sich um die Nanopartikel meist eine Ligandenhülle befindet. In solch einem Fall setzt sich die innere Energie ($\Delta U \approx \delta U_{\text{NP}} + \delta U_{\text{Ligand}}$), sowie die Entropie ($\Delta S \approx \delta S_{\text{NP}} + \delta S_{\text{Ligand}}$) aus Partikel- und Ligandenanteilen zusammen.

Die Voraussetzung für entropie-getriebene Anordnungen ist, dass die Volumenfraktion hoch genug ist, sodass der gemittelte Partikelabstand kleiner als die größte lineare Dimension des Partikels ist.^[127] Partikel in hohen Volumenfraktionen haben eine größere Gesamtentropie in einem geordneten Kristall als in einer ungeordneten Flüssigkeit. Die Verkleinerung des verfügbaren Volumens ist entropisch nicht begünstigt, daher maximiert das System seine Entropie (dabei wird die freie Energie minimiert), indem ein Phasenübergang zu geordneten Phasen stattfindet, sodass die Partikel das „freie“ Volumen maximieren.

Verschiedene Phasenübergänge harter Nanorods wurden 1949 von Onsager modelliert.^[129] Die Entropie harter Rods ist maximal, wenn sie in einer unendlich verdünnten Lösung vorliegen, da die Rods jegliche Orientierung und Position einnehmen können. Während des Eindampfens der Dispersion werden die harten Rods in ihrer Translations- und Rotationsbewegung immer weiter eingeschränkt, sodass die Entropie wieder maximal wird, sobald die Rods ihre Rotation für mehr Translationsfreiheit opfern.^[127] Die relative Ordnung

der Nanopartikel zueinander hat signifikanten Einfluss auf das ausgeschlossene Volumen, was wiederum zu einer Erhöhung der Entropie führt (Abbildung 2.5). Das ausgeschlossene Volumen ist bei einer parallelen Anordnung zueinander am geringsten.

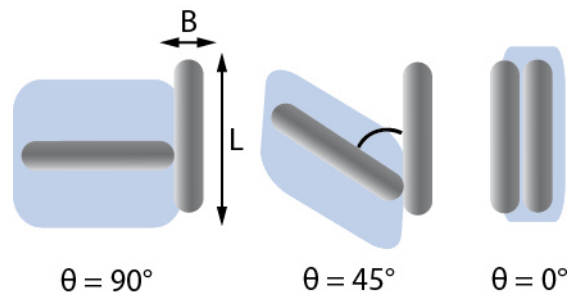


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des ausgeschlossenen Volumens bei der Anordnung von Nanorods zueinander.

Das Modell sagt einen Phasenübergang von isotrop zu nematisch (Abbildung 2.6) voraus, um das Bedürfnis Volumen und Entropie zu maximieren, zu erfüllen. Die Zunahme der sichtbaren Ordnung ist an die Zunahme der mikroskopischen Unordnung gekoppelt.^[121] Ein weiterer Phasenübergang stellt der nematisch-smektische Übergang dar. Diese Phasenbezeichnungen beziehen sich auf flüssigkristalline Phasen, welche sich in der Anordnung unterscheiden und im Abschnitt 2.1.6.4 näher erklärt werden.

2.1.6.4. Flüssigkristalline Phasen im Self-Assembly

Geordnete Strukturen im Self-Assembly können durch strukturelle Unterschiede und Anordnungsarten beschrieben werden. Strukturelle Unterschiede umfassen, von 1D- bis 3D-Anordnungen sowohl horizontale als auch vertikale Ausrichtung der Nanopartikel und nicht-dicht und dicht-gepackte Strukturen. Innerhalb dieser Strukturen können Nanopartikel durch ihre verschiedenen Anordnungsarten in nematisch oder smektisch eingeteilt werden. Die Begriffe nematisch und smektisch beschreiben ursprünglich flüssigkristalline Phasen. Nematisch bezieht sich auf die Anordnung von stäbchenförmigen organischen flüssigen Molekülen mit einer weitreichenden Positionsordnung in Richtung der Längsachse der Moleküle, aber fehlender Translationsordnung. Aufgrund der Ähnlichkeit der betrachteten Geometrie von stäbchenförmigen Molekülen und Nanorods wurde die Terminologie der flüssigkristallinen Phasen für dicht-gepackte Self-Assemblies mit Nanorods als Bausteine übernommen.^[130]

In Abbildung 2.6a -c) sind die häufigsten flüssigkristallinen Phasen für Nanorods dargestellt.

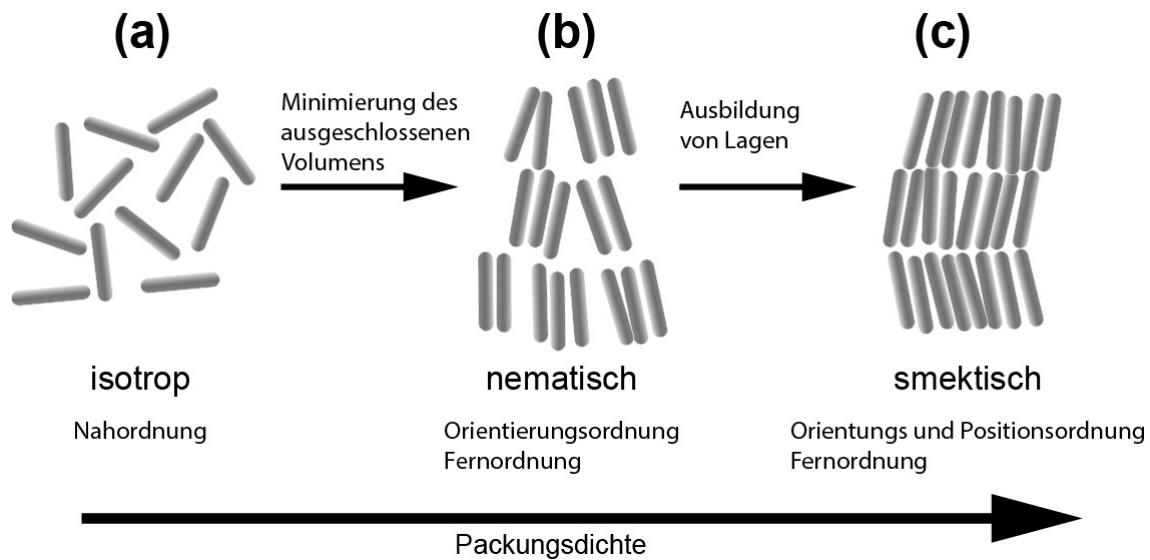


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung von flüssigkristallinen Phasen eindimensionaler kolloidaler Bausteine (Rods). a) isotrope Phase, b) nematische Phase und c) smektische Phase.

Man unterscheidet zwischen positioneller Ordnung (Rods sind an geordneten Strukturen ausgerichtet) und Orientierungsordnung (die meisten Rods zeigen in die gleiche Richtung), sowie Nah- und Fernordnung. Die Nahordnung bezieht sich nur auf benachbarte Rods und die Fernordnung kann sogar makroskopische Dimensionen einnehmen.

Die isotrope Phase (Abbildung 2.6a) bezeichnet den ungeordneten Zustand mit zufälliger Position und Orientierung der Rods. Das System weist nur eine Nahordnung auf. Liegt eine hohe Roddichte vor, so wird über einen Phasenübergang die nematische Phase erreicht (Abbildung 2.6b). Die nematische Phase ist eine der häufigsten Phasen bei Flüssigkristallen und weist eine Faden- oder Schlierentextur auf. Kolloidale 1D-Nanokristalle haben zwar keine Positionsordnung, jedoch eine hohe weitreichende direktionale Ordnung, wobei ihre Längsachsen sich parallel zueinander anordnen. Es ist keinerlei Periodizität vorhanden.^[124]

Die smektische Phase (Abbildung 2.6c) zeichnet sich neben der Orientierungsfernordnung durch Anordnung von 1D-Nanostrukturen in Lagen aus, sodass eine Positionsordnung entlang einer räumlichen Dimension besteht. Des Weiteren können sich Positions- und Orientierungsordnung geringfügig in den Lagen unterscheiden, sodass weitere Bezeichnungen zur Unterteilung der smektischen Phasen existieren. Die smektische Phase kann durch das Vorhandensein von Streifen in der Anordnung, welche durch die Positions- und Orientierungsordnung entstehen, von der nematischen Phase unterschieden werden. Jeder Streifen setzt sich aus parallel angeordneten Nanorods zusammen und senkrecht dazu, verläuft die nächste Reihe.^[130]

Zahlreiche Publikationen befassen sich mit der Anordnung von Nanorods in solchen Phasen.^{[131] [132] [133]} Die Arbeit von Rizzo *et al.* zeigt, wie mithilfe eines zweistufigen Assemblierungsprozesses smektische und nematische Phasen über weite Bereiche erhalten werden können.^[134] Hierzu wurden CdSe/CdS Nanorods an der Wasser/Luft Grenzfläche angeordnet und anschließend ohne strukturelle Änderungen auf ein Substrat transferiert.

Neben diesen Phasentypen (nematisch, smektisch) existieren weitere geordnete Strukturen. Die Anordnung von dichtgepackten 1D-Nanopartikeln in eine einzelne Schicht führt zu 2D-Monolagen oder Sheets, in welchen die Nanopartikel vertikal oder horizontal zum Substrat ausgerichtet sein können. Die Untersuchung von CdS und CdSe Nanorods mit verschiedenen Aspektverhältnissen wurde von Ryan *et al.* durchgeführt.^[19] Dabei wurden die Zusammenhänge zwischen Nanopartikelkonzentration, Oberflächenladung und Polarität des Lösungsmittels und den auftretenden 1D- und 2D-Strukturen untersucht. Das Stapeln von mehrerer 2D-Schichten führt zu einem 3D-Aufbau. Die Ausbildung von 3D-Multischichten wird nur beobachtet, wenn die Nanopartikelkonzentration ausreichend hoch ist und die Lösungsmittelverdampfungsrate streng kontrolliert werden kann.^[124]

2.1.6.5. Das Auftreten von Defekten in Nanopartikel-Überstrukturen

Die Ausbildung perfekter Strukturen wird durch Defekte verhindert. Ihr Vorhandensein führt zu einer Verringerung der freien Gibbs-Energie, da die strukturelle Entropie S erhöht wird. Die Defekte können von extrinsischer oder intrinsischer Natur sein.^[135] Die thermodynamische intrinsische Defektbildung wird durch die Entropie des Systems und der freien Energie der Defektbildung bestimmt. Extrinsische Defekte werden durch kinetische Faktoren wie Massentransport, sowie Kontamination, Substratdefekte oder Größenunterschiede verursacht.^[135] Talapin *et al.* veröffentlichte einen Review-Artikel, welcher Defekte, die sich auf Kristalle zurückführen lassen, im Self-Assembly behandelt.^[121] Es gibt vier Defekttypen (0D - 3D) die in Superstrukturen auftreten können. Punktdefekte umfassen Unregelmäßigkeiten wie Leerstellen, Zwischengitterpositionen und Substitutionsfehler. 1D-Defekte bezeichnen Versetzungen, Disklinationen und Wirbel. Versetzungsfehler und Korngrenzen an den Oberflächen gehören zu den 2D-Defekten. 3D-Defekte umfassen Leerstellen mit einem größeren Volumen (Void), Risse und Ablagerungen.

2.1.6.6. Die Charakterisierung von selbstangeordneten Strukturen

Die Untersuchung der angeordneten Strukturen kann mit bildgebenden Techniken (realer Raum) oder Streuungsmethoden (reziproker Raum) erfolgen. Informationen aus dem realen und reziproken Raum ermöglichen Aussagen über Position und Orientierung der einzelnen Partikel, Größe und Orientierung der Überstrukturdomänen, das Auftreten von Defekten und weiteren Strukturtypen.^[121] Die Charakterisierung der Strukturen mithilfe von mikroskopischen Methoden oder Röntgenmethoden ist bereits etabliert, jedoch bereitet die Quantifizierung des Ordnungsgrades weiterhin Schwierigkeiten.

Gängige Methoden, die zur Untersuchung geordneter Strukturen verwendet werden, sind Elektronenmikroskopie (TEM und SEM) oder Röntgen/Synchrotron Techniken, wie SAXS (Kleinwinkel-Röntgenstreuung). Weitere Informationen zu TEM, SEM und SAXS können dem Abschnitt 2.2 „Relevante analytische Methoden“ entnommen werden.

Die Untersuchung regelmäßiger 3-D-Multischichten kann beispielsweise mittels TEM-Aufnahmen erfolgen, da es bei einer regelmäßigen vertikalen Anordnung der Partikel zu einem MOIRÉ-Interferenzmuster kommt.^[124] Bei den TEM-Untersuchungen werden dünne geordnete Strukturen (< 100 nm) als 2D-Abbildungen von 3D-Objekten erhalten. Die 2D-Darstellung ist mit einem Verlust an Informationen verbunden, daher bietet es sich stattdessen an, 3D-Rekonstruktionen über spezialisierte Tomographie Software durchzuführen. Während der Tomographie wird die Charakterisierung der Überstruktur entlang verschiedener kristallographischer Achsen mittels eines drehbaren Probenhalters durchgeführt. Wie bei allen bildgebenden Verfahren ist der untersuchte Ausschnitt sehr klein und gibt nur lokale Informationen wieder. Andere bildgebende Techniken wie SEM oder AFM (siehe Abschnitt 2.2) weisen ebenfalls diesen Nachteil auf, lassen allerdings eine schnellere topographische Untersuchung der Probe zu. Im Gegensatz zu den bildgebenden Methoden können mit Untersuchungen im reziproken Raum Informationen über ein relativ großes gemittelttes Volumen der Struktur erhalten werden. Die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS), welche in Transmission oder Reflexion durchgeführt werden kann, führt bei geordneten, dichtgepackten Strukturen zu SAXS Reflexen, die den BRAGG-Reflexen von Superkristallebenen entsprechen. Die Untersuchung von geordneten Filmen, die aufgrund ihrer Schichtdicke (Substrat + Film) nicht mittels Transmission vermessen werden können, werden im streifenden Einfall (GISAXS, engl. *grazing incidence SAXS*) vermessen.

Murray *et al.* konnte mit relativ geringem mikroskopischen Aufwand durch Kombination von Synchrotron-SAXS in Transmission und streifendem Einfall, sowie TEM-Studien die Untersuchung von geordneten Strukturen durchführen. Durch Verschieben der Probe im

Strahl konnten Korngrenzen, Orientierungen, Polymorphe und die Homogenität der Struktur lokal aufgelöst werden.^[136]

Die Quantifizierung der Ordnung kann nur mit größerem Aufwand erreicht werden, indem aufwändige GISAXS-Messungen durchgeführt werden. Alternativ können statistische Analysen der mikroskopischen Aufnahmen erfolgen. Für kolloidale Partikelanordnungen haben sich translatorische Paar-Korrelationen (radiale Verteilungsfunktionen) oder Band-Positions-Korrelationsfunktionen als Option erwiesen, jedoch sind diese sehr rechenintensiv. Außerdem basieren sie auf den exakten Koordinaten von jedem Nanopartikel-Zentrum, die zunächst manuell gefunden werden müssen.^{[137] [138]} Eine etwas einfachere Methode wurde von Heiss *et al.* vorgestellt, bei der die Auswertung von Superstrukturen über 2D-Autokorrelationsfunktionen der mikroskopischen Aufnahmen erfolgt.^[138] So können durch Auftragung der Autokorrelationsfunktions-Peaks gegen den Abstand von zwei Gauß-Funktionen Informationen über Nah- und Fernordnungsparameter und die Anisotropie erhalten werden. Noch einfachere Methoden zur Quantifizierung der assemblierten Strukturen, welche ohne Rechenaufwand auskommen, sind nicht bekannt, daher stellt dies einen interessanten Ansatz für weitere Forschung dar.

2.2. Relevante analytische Methoden

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien wurden mit einer Vielzahl an Analytikmethoden untersucht. In diesem Abschnitt werden die am häufigsten verwendeten Techniken kurz erläutert und die wichtigsten Merkmale dargestellt. Für hier nicht näher behandelte Methoden wie RAMAN^{[139] [140]}, Elektronenresonanz- (EPR)^{[141] [142]}, Infrarot- (IR)^[143], und Röntgenphotonen- (XPS)^{[144] [145]} Spektroskopie, sowie optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)^[146], Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)^[147], thermogravimetrische Analyse (TGA/DSC)^[148] und SQUID-Magnetometrie^{[149] [150] [151]}, die ebenfalls verwendet wurden, sei an dieser Stelle auf Fachliteratur verwiesen.

2.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Untersuchung von kristallinen Materialien oder Nanopartikeln wird häufig die Röntgendiffraktometrie eingesetzt, da so Aussagen über die Zusammensetzung und Kristallstruktur der Materialprobe erhalten werden können. Im Allgemeinen wird Strahlung mit einer Wellenlänge im Größenbereich des zu untersuchenden Objekts benötigt. Da Kristallite

oder Nanopartikel untersucht werden, die aus Atomen mit periodisch wiederkehrenden Abständen zwischen den Atomen aufgebaut sind, wird Röntgenstrahlung benötigt.

Die Erzeugung von Röntgenstrahlung geschieht in einer Röntgenröhre. Aus der Kathode werden Elektronen im Vakuum in Richtung der Anode mit Hochspannung (30-60 kV) beschleunigt und treffen dort auf ein Metalltarget.^[152] Dieser Aufprall ruft verschiedene Arten von Strahlung hervor: Die charakteristische Röntgenstrahlung, die für diese Anwendung unerwünschte Bremsstrahlung und die Lilienfeldstrahlung. Eine häufig verwendete Strahlung ist die CuK_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.54 \AA , andere gängige Metalltargets und ihre resultierenden Emissionen sind Molybdän ($\text{MoK}_\alpha = 0.71 \text{ \AA}$) oder Chrom ($\text{CrK}_\alpha = 2.29 \text{ \AA}$).^[152] Die Benennung der Strahlung erfolgt nach dem Metall und den Schalen aus welchen ein Elektron aufgefüllt (K, L, M) und aus welchen ein Elektronen herausschlagen wurde (α, β, γ). Die erzeugte Röntgenstrahlung tritt durch ein Berylliumfenster aus und wird auf die Probe geleitet. Nachdem die Strahlung mit der Probe wechselwirkte, wird diese detektiert. Die Detektion erfolgt meistens über sogenannte Punktdetektoren

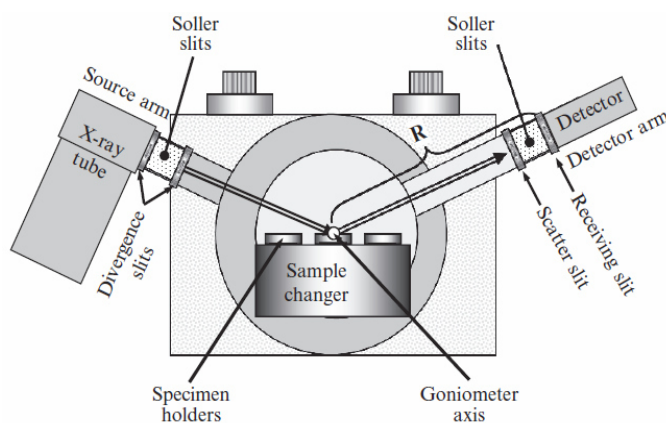


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines Pulverdiffraktometers in BRAGG-BRENTANO-Geometrie. (Abbildung aus ^[152]).

(Szintillationsdetektor), denn es liegen keine räumlichen Informationen vor, wo das Photon absorbiert wurde. Der Aufbau von Röntgenquelle, Probe und Detektor entspricht sehr häufig der BRAGG-BRENTANO-Geometrie (Abbildung 2.7). Dabei befinden sich Quelle und Detektor an Armen, die sich im gleichen Winkel vertikal um die horizontale Probe im Goniometer-Zentrum bewegen.

Bei der Pulverdiffraktometrie werden die Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome im Kristall gestreut. Wenn zwei parallele Röntgenstrahlen mit gleicher Wellenlänge und Winkel θ auf zwei benachbarte Netzebenen in den Kristall eintreten, so muss der eine Strahl einen weiteren Weg zurücklegen, bis er bei dem Streuzentrum ist, ebenso ist auch der Weg, bis er wieder aus dem Kristall austritt, länger. Dies wird als Gangunterschied bezeichnet. Dies kann in konstruktiver oder destruktiver Interferenz resultieren. Die Beugung am Kristallgitter wird durch die Beugungsbedingung, auch BRAGG-Gleichung genannt, beschrieben. Die BRAGG-Gleichung (Formel (5)) beschreibt den Zusammenhang für eine konstruktive

Interferenz, wobei der Gangunterschied zweier an zwei Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein muss.

$$2 \cdot d \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (5)$$

Formel (5): BRAGG-Gleichung. d : Netzebenenabstand, λ : Wellenlänge der verwendeten Strahlung ($\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$), n : natürliche Zahl, θ : BRAGG-Winkel.

Pulverförmige Proben bestehen aus Kristalliten verschiedener Orientierungen, daher resultiert jede Gruppe von Netzebenen (Netzebenenschar) in einem eigenen Beugungskegel. Die Intensitäten werden bei verschiedenen BRAGG-Winkeln mit einem Detektor aufgenommen und in einem Diffraktogramm dargestellt. Jedes Material hat ein spezifisches Beugungsmuster, welches durch den Vergleich mit hinterlegten Referenz-Diffraktogrammen aus der ICCD-Datenbank (International Centre for Diffraction Data) eindeutig zugeordnet werden kann.

Aus den vorliegenden Winkeln können über die BRAGG-Gleichung die Netzebenenabstände berechnet werden. Über die Lage der Reflexe kann bestimmt werden, in welchem Kristallsystem das Probenmaterial vorliegt. Eine Gruppe von Netzebenen wird über die MILLER-Indizes (hkl) beschrieben. Die MILLER-Indizes kennzeichnen Ebenen, die zur gleichen Ebenen-Schar gehören, indem sie die Gittervektoren a , b , und c in h , k und l unterteilen. Ein hkl -Wert ist Null, wenn die Ebene parallel zu den kristallographischen Achsen verläuft. Für Kristallsystem mit $\gamma = 120^\circ$, wie zum Beispiel im hexagonalen System mit $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $a = b \neq c$ wird zum Teil ein vierter Index eingeführt, sodass ($hkil$) mit $i = -(h+k)$ gilt. Dadurch werden die symmetrischen Beziehungen zwischen einzelnen Netzebenenscharen besser verdeutlicht.

Des Weiteren können die Gitterkonstanten aus den Netzebenenabständen berechnet werden. Über den Zusammenhang von reziprokem Netzebenenabstand, Gitterkonstanten und den MILLER-Indizes wird ein hexagonales Kristallsystem (6) wie folgt, beschrieben:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6)$$

In einem hexagonalen Kristallsystem kann die Gitterkonstante c und a mithilfe des $[002]$ Reflexes bzw. des $[110]$ Reflexes berechnet werden. Durch Einsetzen der hkl -Werte 002 bzw. 110 ergibt sich, dass die Gitterkonstante $c = 2d_{002}$ und $a = 2d_{110}$ entspricht.

Für die Auswertung können weitere Informationen aus dem Diffraktogramm entnommen werden, indem nicht nur die Reflexposition, sondern auch die Intensität und Form der Reflexe näher betrachtet werden. Die Intensität gibt Auskunft über bevorzugte Orientierungen im Material und die Form über Korngrößen und Verzerrungen, sodass Rückschlüsse auf Defekte, Störungen oder die Kristallinität in der Kristallstruktur gezogen werden können.

Die Berechnung der Kristallitgröße ist ein wichtiger Aspekt bei der Charakterisierung von Nanopartikeln und ist mithilfe der DEBYE-SCHERRER-Gleichung (Formel (7)) möglich. Dies geschieht über die Halbwertsbreite des Reflexes, welche bei kleiner werdenden Partikeln zunimmt.

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (7)$$

Formel (7): DEBYE-SCHERRER-Gleichung. L_{hkl} : Größe der Kristallite in Richtung hkl, λ : Wellenlänge der verwendeten Strahlung ($\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$), K : Formfaktor (für sphärische Partikel 0.89-0.93), θ_{hkl} : Winkel des Reflexmaximums in rad bei hkl, β_{hkl} : Halbwertsbreite des hkl-Reflexes in rad.

Für die Untersuchung von kristallinen Materialien stehen auch spezialisierte Programme wie TOPAS zur Verfügung, die zum Beispiel für Verfeinerungen, wie die RIETVELD-Verfeinerung, genutzt werden. Das Vorliegen von verschiedenen Phasen und die Quantifizierung dieser, sowie die Unterscheidung von Polymorphen kann ebenso über Programme erfolgen. Zusätzlich liefert die Auswertung Erkenntnisse über die Anisotropie des untersuchten Materials, da anisotrope Materialien nicht die gleiche Anzahl an Netzebenen in jede Richtungsachse besitzen. Die Achse mit einer höheren Anzahl an Netzebenen wird im Diffraktogramm intensiver erscheinen und die Halbwertsbreite verringert sich im Vergleich zu den Achsen des Kristalls, welche nicht so häufig vertreten sind. Jedoch können die Diffraktogramme von sphärischen oder anisotropen Materialien sehr ähnlich sein, sodass keine eindeutige Unterscheidung vorgenommen werden kann, daher sollte auf weitere Analytikmethoden wie Transmissionselektronenmikroskopie zurückgegriffen werden.

2.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie

In der heutigen Zeit ist die Untersuchung von Materialien und Nanostrukturen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ein fester Bestandteil der Routineanalytik. Die TEM-Mikroskopie gehört zu den Techniken im Bereich der Elektronenmikroskopie, welche

die Abbildung von nanoskaligen Objekten ermöglicht. Stark vereinfacht lässt sich die Funktionsweise eines TEMs aus der optischen Mikroskopie ableiten. Auch dort wird die maximal erreichbare Auflösung, also der Abstand d zwischen zwei unendlich kleinen Punkten, die gerade noch als solche zu erkennen sind, durch das RAYLEIGH-Kriterium definiert.

$$d = \frac{0.61 \cdot \lambda}{\mu \cdot \sin \beta} \quad (8)$$

Formel (8): RAYLEIGH-Kriterium. d : kleinster, aufzulösender Abstand zwischen zwei Punkten, λ : Wellenlänge, μ : Brechungsindex des betrachteten Mediums, β : halber Öffnungswinkel des Objektivs ($\mu \cdot \sin \beta$ wird auch als numerische Apertur bezeichnet).

Stark vereinfacht ausgedrückt liegt somit die maximale Auflösung im Größenbereich der halben Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Daraus resultiert, dass beim TEM kurzwellige Strahlung benötigt wird, um die gewünschte Auflösung im zum Teil atomaren Bereich zu erzielen. Elektronen besitzen die nötige Energie. Durch den Welle-Teilchen-Dualismus kann jedem Teilchen ein Impuls zugeordnet werden, der über den Quotienten von PLANK'schen Wirkungsquantum und Wellenlänge gegeben ist (DEBROGLIE-Beziehung). Außerdem werden im TEM die Elektronen beschleunigt, so dass diese einen Impuls durch einen Potentialabfall erfahren, wodurch den Elektronen kinetische Energie zugeführt wird. Über diese Verknüpfung der Parameter kann die Wellenlänge der Elektronen mittels Variation der Beschleunigungsspannung im Mikroskop eingestellt werden.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(2m_e e V)^{1/2}} \quad (9)$$

Formel (9): Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Beschleunigungsspannung der Elektronen. λ : Wellenlänge, p : Impuls, h : PLANK'sches Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Js), m_0 : Elektronenmasse ($9.109 \cdot 10^{-31}$ kg), e : Elementarladung ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C), V : Beschleunigungsspannung.

Diese Gleichung ist anwendbar solange die Beschleunigungsspannung 100 kV nicht übersteigt, ansonsten müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden, da die Elektronen Geschwindigkeiten im Bereich der Hälfte der Lichtgeschwindigkeit erreichen würden. Unter Berücksichtigung der relativistischen Effekte ergibt sich für die Wellenlänge folgende Gleichung (Formel (10)):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_e e U_A \left(1 + \frac{e U_A}{2 m_e c^2}\right)}} \quad (10)$$

Formel (10): Wellenlänge der Elektronen im TEM. λ : Wellenlänge, h : PLANCK'sches Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Js), m_e : Ruhemasse des Elektrons ($9.109 \cdot 10^{-31}$ kg), e : Elementarladung ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C), U_A : Beschleunigungsspannung, c : Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^8$ m/s).

In hochauflösenden Mikroskopen betragen die erreichbaren Wellenlängen 2.51 pm mit einer theoretischen Auflösung von ca. 2 pm. Allerdings werden diese Werte nicht erreicht, da Linsenfehler wie sphärische und chromatische Aberrationen die Auflösung reduzieren, sodass die Auflösung im Nanometer-Bereich liegt. Durch sehr teure Korrekturmaßnahmen der Aberrationen liegt die Auflösung bei ca. 1 Å - 2 Å.^[153]

Wie in der optischen Mikroskopie besteht ein TEM aus verschiedenen Komponenten wie einer Beleuchtungsanlage, Objektivlinsen und einem Abbildungssystem. Ein schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops und eines herkömmlichen Lichtmikroskops ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

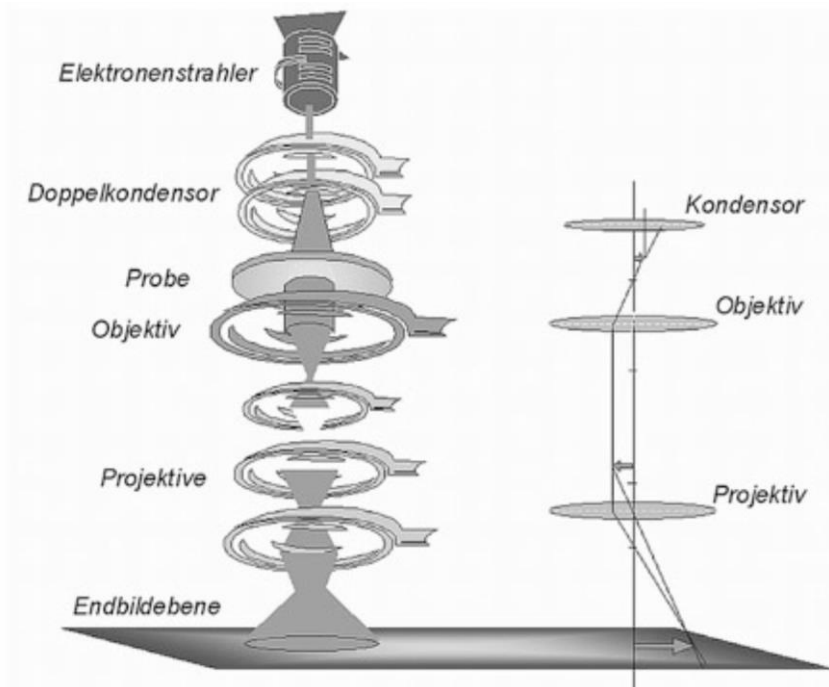


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (links) und Lichtmikroskops (rechts). (Abbildung aus ^[153]).

Die Beleuchtungsanlage setzt sich aus einer Kathode und Kondensor-Linsen zusammen. An der Kathode, einer Haarnadelkathode bestehend aus einem Wolframfilament, werden die Elektronen erzeugt und in Richtung Anode beschleunigt. Dabei passieren sie elektromagnetische Linsen, wie die Kondensorenlinen, mithilfe derer der Elektronenstrahl gebündelt wird und anschließend auf einer Probenebene projiziert wird. Im Inneren des TEMs herrscht ein Hochvakuum (10^{-5} Pa), sodass Interaktionen zwischen Elektronen und Gasmolekülen vermieden werden.^[154] Beim Auftreffen auf die dünne Probe treten verschiedene Arten von Wechselwirkungen wie zum Beispiel rückgestreute Elektronen, charakteristische Röntgenstrahlung, Bremsstrahlung oder AUGER-Elektronen auf, die für weitere angegliederte Techniken in der TEM-Mikroskopie genutzt werden können. Die elastisch gestreuten Elektronen werden für die Bilderzeugung genutzt.^[154] Objektivlinsen filtern inelastisch gestreute Elektronen heraus und sind somit maßgeblich an der Bilderzeugung beteiligt. Durch weitere nachgeschaltete Linsen im Abbildungssystem können die Bilder vergrößert und auf eine CCD-Kamera (engl. *charged coupled device*) fokussiert werden.

Aufgrund der Wechselwirkung des Strahls mit der Probe und daraus resultierenden sekundären Signalen ist eine Vielzahl von angegliederten Techniken möglich, welche moderne Geräte charakterisieren können.

In der Nanotechnologie gehören die Elektronendiffraktion (ED), die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS bzw. EDX) und die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) zu den bedeutendsten Zusatztechniken des TEMs. Analog zur Röntgenbeugung kann mit der TEM- Elektronendiffraktion, durch Streuung der Elektronen an Elektronenhülle und Kernen, Informationen über die Kristallinität und Kristallstruktur gewonnen werden. Die Gesetzmäßigkeiten der BRAGG-Gleichung können zur Auswertung, wie in der Pulverdiffraktometrie, angewandt werden. Die Untersuchung von kleinsten Flächen und Ausschnitten der Probe mittels Beugung wird als SAED (engl. *selected area electron diffraction*) bezeichnet und liefert durch das entstehende Beugungsbild Aussagen über die Orientierung der Partikel. Ebenfalls ist es möglich, über die Netzebenen kristalliner Proben eine Auswertung der Kristallebenen mittels einer schnellen Fourier-Transformation (FFT, engl. *fast fourier transformation*) zu erhalten, um Rückschlüsse über die Kristallstruktur und Orientierung zu ziehen.^[154]

EDX ist eine Methode zur Untersuchung der Zusammensetzung des Materials, bei der Atome im Material durch Elektronenstrahlung angeregt werden. Die emittierte Röntgenstrahlung entsteht durch das Herauslösen eines Elektrons aus der inneren K-Schale eines Atoms. Dieses Loch wird durch ein anderes Elektron aus der L-Schale wiederbesetzt. Die

Energiedifferenz ist elementspezifisch, wodurch eine Zuordnung der Probenzusammensetzung erreicht werden kann.^{[154] [155]} Für schwere Elemente kann dies quantitativ geschehen, jedoch nicht für leichte Elemente wie Lithium oder Sauerstoff. Die Durchführung der EDX-Messung kann in verschiedenen Modi (flächendeckende Bereiche, punktförmige Stellen oder kurze Strecken) durchgeführt werden.

Um Informationen über die lokale chemische Zusammensetzung und die elektronische Struktur der Atome einer Probe zu erhalten, bietet sich die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) an. Hierbei wird die Energieverteilung der Elektronen nach dem Durchtritt durch eine Probe untersucht. Zwei Szenarien sind möglich: Die Elektronen haben keine Energie verloren oder sie haben durch inelastische Streuung Energie abgegeben. Die Energieabgabe bewirkt, dass einzelne Atome ionisiert werden, sodass Elektronen aus inneren Schalen auf unbesetzte Energieniveaus angeregt werden und im aufgezeichneten Spektrum als Ionisationskante zu sehen sind. Dadurch sind Aussagen über die Bindung, Valenzzustände, die nächsten Nachbarn, Atomstruktur und die Probendicke möglich.^[154]

Moderne Geräte verfügen über mehrere Detektoren, sodass weitere Aufnahmemodi wie zum Beispiel STEM (scanning transmission electron microscope) oder Hell- bzw. Dunkelfeld möglich sind. Beim STEM-Modus wird die Probe mit einem sehr feinen Elektronenstrahl abgerastert.

Der Elektronenstrahl wird mit einem Hellfeld-Detektor (BF, engl. *bright field*) erfasst, wenn die Elektronen kaum oder gar nicht gestreut wurden. Wenn die Elektronen gestreut werden, kann zwischen unterschiedlichen Dunkelfeld-Detektoren (DF, engl. *dark field*) je nach Streuwinkel unterschieden werden. Bei kleinen Streuwinkeln ($< 3^\circ$) wird ein sogenannter ADF-Detektor (engl. *annular dark field*) verwendet, werden die Elektronen stärker gestreut, so kommt ein HAADF-Detektor (engl. *high-angle annular dark field*) zum Einsatz. In BF oder DF aufgenommene Aufnahmen unterscheiden sich im komplementären Kontrast und können zur Identifizierung von Elementen im Kompositmaterial verwendet werden. In BF-Aufnahmen erscheinen Regionen mit einer hohen Ordnungszahl dunkel, wohingegen diese bei DF-Aufnahmen hell sind.

2.2.3. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM, engl. *scanning electron microscopy*) kann zur Darstellung der Topographie von Partikelproben verwendet werden. Hierbei handelt es sich wie bei TEM um eine elektronenmikroskopische Methode. Das Interaktionsvolumen der

Elektronen mit der Probe ist bei dieser Methode jedoch deutlich größer, sodass aus verschiedenen Tiefen (10 nm - 50 nm) der Probe Informationen erhalten werden können. Eine schematische Darstellung des tropfenförmigen Interaktionsvolumens kann Abbildung 2.9 entnommen werden. Das resultierende Interaktionsvolumen des Elektronenstrahls mit dem Material hängt von der Beschleunigungsspannung, der Ordnungszahl und der Probendichte ab.

Die Probe wird mit einem Elektronenstrahl Punkt für Punkt abgerastert und aus der detektierten Signalstärke zu einer Aufnahme zusammengefügt. Während dem Abrastern

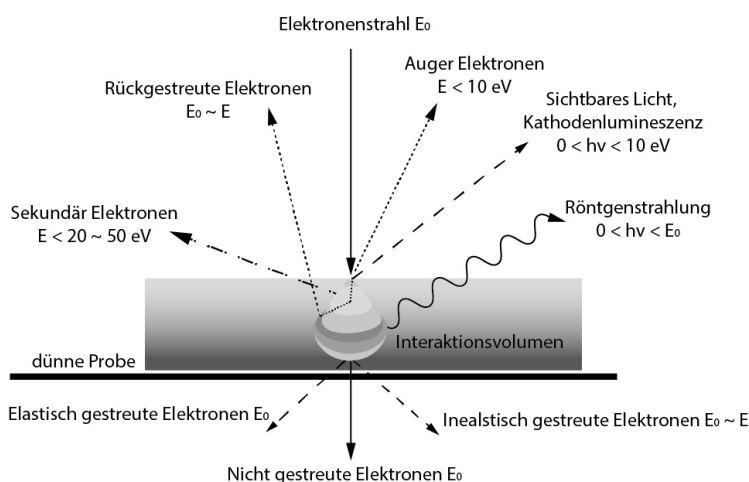


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Interaktionsvolumens der Probe und der auftretenden charakteristischen Wechselwirkungen.

können elastische oder inelastische Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Material auftreten. Die inelastisch gestreuten Elektronen resultieren in sogenannten niederenergetischen Sekundärelektronen, die für die Darstellung der Oberflächentopographie genutzt werden. An Kanten des zu untersuchenden Materials werden mehr Elektronen als an

den Flächen gestreut, sodass aus dem Intensitätsunterschied eine Topographie abgebildet werden kann. Die Detektion der Sekundärelektronen erfolgt über einen seitlich angebrachten Detektor, welcher oftmals einem EVERHART-THORNLEY-Design entspricht.^[2] Das auftreffende Signal aus Elektronen muss zunächst in ein visuelles Signal umgewandelt und abgebildet werden. Das Signal der Sekundärelektronen resultiert in Auflösungen bis zu 10 nm oder besser.^[156]

Die rückgestreuten Elektronen (BSE, engl. *back scattered electrons*) bzw. die elastisch gestreuten Elektronen, interagieren mit dem Atomkern des Materials, sodass diese ebenfalls für Informationen der Bilderzeugung und der Materialzusammensetzung genutzt werden können. Da die Intensität des Signals abhängig von der Ordnungszahl ist, streuen schwere Elemente stärker zurück als leichtere. Rückgestreute Elektronen haben relativ hohe Energien (> 50 eV) und werden daher nicht so leicht vom Material absorbiert. Dies hat zur Folge, dass die Untersuchungsregion wesentlich größer und die laterale Auflösung dabei deutlich schlechter ist. Die Auflösung beträgt nur noch $1.0 \mu\text{m}$.^[156]

Aus den inelastisch gestreuten Elektronen können weitere Informationen erhalten werden. Die auftretenden Interaktionen haben unterschiedliche Energien, wobei AUGER-Elektronen die energetisch schwächsten sind, gefolgt von Sekundärelektronen, über rückgestreute Elektronen und zuletzt die energiereichste Röntgenstrahlung. So entsteht charakteristische Röntgenstrahlung in einem tieferen Probenvolumen, welche für die chemische Untersuchung der Materialien genutzt werden kann. Die Probenoberfläche wird durch AUGER-Elektronen, welche durch oberflächennahe Atome emittiert werden, bestimmt. Mit den entsprechenden Detektoren können diese Signale aufgenommen und interpretiert werden.

Die Probenvorbereitung verlangt, dass nicht-leitfähige Materialien mit einer leitfähigen Schicht, wie zum Beispiel Gold, bedampft werden, um zu verhindern, dass sich Proben aufladen, was in Messartefakten resultieren könnte. Diese Messtechnik bietet sich an, um Nanopartikel oder Nanopartikelfilme zu untersuchen, da es sich um eine nicht-destruktive, vielfältige Untersuchungsmethode handelt.

Die fokussierte Ionenstrahlmethode (FIB, engl. *focused ion beam*) wird oftmals an das SEM angegliedert. Hierbei kann die FIB für die Nanolithographie oder zur gezielten Abtragung des Probenmaterials eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das FIB-SEM zur Abtragung verwendet, sodass gezielt Strukturen aus dem Probenmaterial herausgefräst wurden, um tiefere Lagen zu untersuchen bzw. eine 3D-Abbildung zu ermöglichen. Die Linienbreite des Strahls wird hauptsächlich durch das verwendete Mikroskop bestimmt und beträgt zwischen 10 nm und 100 nm.^[156] Diese zusätzliche Funktion benötigt eine externe xy-Kontrolleinheit des Ionen- oder Elektronenstrahls.

2.2.4. Photolumineszenz-Spektroskopie

Lumineszenz beschreibt im Allgemeinen die Emission von Licht in einem Material beim Übergang von einem angeregten Zustand in einen energetisch tiefergelegeneren Zustand. Zwei sehr häufige Leuchterscheinungen sind die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Sie werden unter dem Begriff Photolumineszenz zusammengefasst. Jedoch gibt es viele weitere Arten wie zum Beispiel die Radio-, Chemo-, oder Tribolumineszenz, alle unterscheiden sich nach der Art der Anregung. Die hier betrachtete Photolumineszenz wird durch die Anregung mit Licht induziert, dies bedeutet, dass ein Photon absorbiert wird. Diese Methode ermöglicht es, Informationen über die Bandlücke, das Kristallgitter (Zusammensetzung, Kristallinität und Verzerrungen), Defekte und Verunreinigungen (Konzentration und Typ), sowie die Mikrostruktur bei Festkörpern bzw. Halbleitern zu erhalten.^[157]

Der Lumineszenz-Prozess kann bei Halbleitermaterialien unterteilt werden in optische Anregung, Erzeugung von Ladungsträgern und Rekombinationsmöglichkeiten. Die Anregung erfolgt über die Überbandanregung. Damit Ladungsträger entstehen, müssen die eingestrahlten Photonen eine Energie besitzen, die größer als die Bandlücke E_g des Halbleiters ist. Daraus resultiert, dass Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden, sofern die Energie ausreichend ist, um die Bandlücke zu überwinden, daher gilt:

$$h\nu > E_g \quad (11)$$

$$E_g < \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{h \cdot c}{325 \text{ nm}} = 3.81 \text{ eV} \quad (12)$$

Formel (11) und (12): Photolumineszenz-Anregungsbedingung. E_g : Energie der Bandlücke, h : PLANCK'sches Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Js), c : Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^8$ m/s), λ : Wellenlänge des Anregungslichts.

Bei einer verwendeten Wellenlänge von 325 nm zur Anregung wird diese Bedingung erfüllt, denn die Bandlücke von ZnO beträgt laut Literatur 3.37 eV.^[33] Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien weisen zum Teil deutlich geringere Bandlücken von 3.06 eV auf, sodass die Anregung auch mit kleineren Energien erfolgen kann.

Die Erzeugung der Ladungsträger findet nicht unbedingt an der Bandkante statt, somit haben sie überschüssige Energie und diese kann an das Kristallgitter abgegeben werden (Abbildung 2.10a). Die sich bildenden Exzitonen können im weiteren Verlauf strahlend oder nicht strahlend rekombinieren. In Abbildung 2.10b - g) sind denkbare Rekombinationsmöglichkeiten schematisch dargestellt.

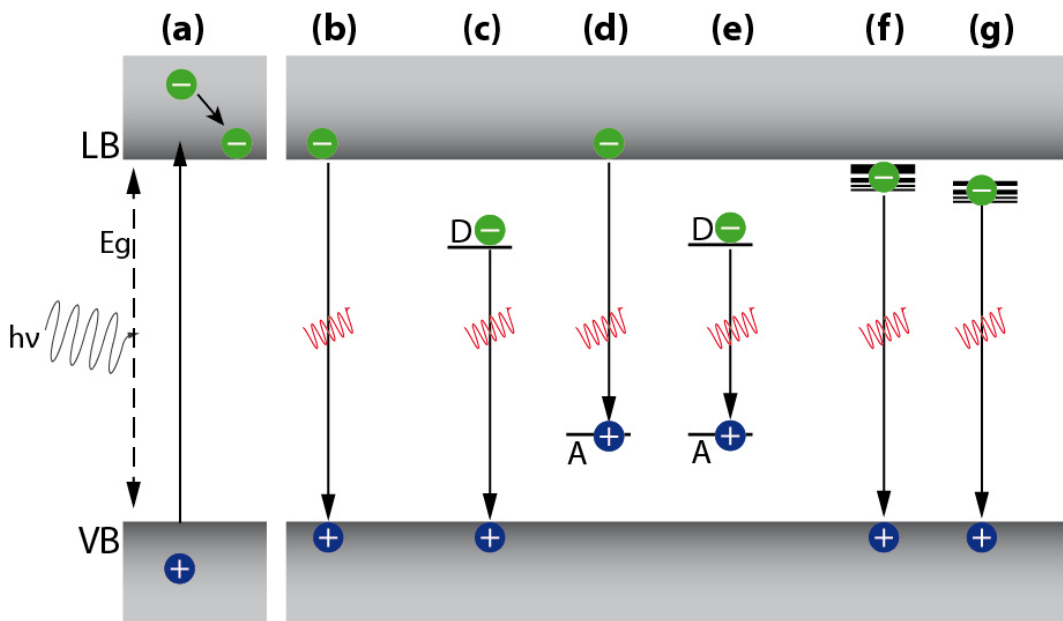


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Anregung und daraus resultierenden strahlenden Rekombinationsmöglichkeiten. a) Absorption eines Photons und Relaxation im Band, b) Band-Band-Übergang c) Donor-Band-Übergang, d) Band-Akzeptor-Übergang, e) Donor-Akzeptor-Übergang, f) freies Exziton, g) gebundenes Exziton.

Die Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Loch im Valenzband, stellt den Band-Band-Übergang dar (Abbildung 2.10b). Die Rekombination von freien Exzitonen wird dadurch erlaubt, dass Elektronen aus dem Leitungsband an ein Loch aus dem Valenzband anbinden können. Die Exzitonen sind im Kristallgitter delokalisiert. Im Gegensatz dazu gibt es auch gebundene Exzitonen (Abbildung 2.10f und g), die im Gitter oder an Störstellen lokalisiert sind. Werden dotierte Halbleiter untersucht, so ist es denkbar, dass Übergänge vom Band auf Niveaus der Dotieratome stattfinden. Des Weiteren ist die Rekombination ausgehend vom Leitungsband auf ein Akzeptorniveau möglich (Abbildung 2.10c und d) bzw. eines Lochs aus dem Valenzband in ein Donorniveau. Stark dotierte Halbleiter zeigen eine höhere Intensität der Übergänge, daher kann dies als Maß für die Stärke der Dotierung gesehen werden. Als Donor-Akzeptor-Übergänge (Abbildung 2.10e) werden Rekombinationen zwischen einem donorgebundenen Elektron mit einem akzeptorgebundenen Loch betrachtet. Alle genannten Übergänge unterscheiden sich in der emittierten Energie.

Wird die Energie der Ladungsträger nicht durch Emission von Photonen abgegeben, sondern durch Wärme oder als Schwingungsenergie im Kristallgitter, so spricht man von nicht-strahlender Rekombination. Diese tritt dann auf, wenn die Energie durch neue Rekombinationszentren innerhalb der Bandlücke, wie sie bei Dotierung durch Fremdatome

entstehen, aufgenommen wird. Durch die Dotierung entstehen Oberflächendefekte, welche auch als Rekombinationsmöglichkeit dienen können.

Für das Beispiel der Eu^{3+} -Ionen Dotierung in ZnO sollen weitere Details der Lumineszenz angeführt werden. Europium gehört zu den Seltenerdmetallen (RE, engl. *rare earth*) und dort zu den Lanthaniden. Aufgrund der besonderen Elektronenkonfiguration ($[\text{Xe}]4f^76s^2$) ergeben sich einige Besonderheiten für die Anregung und Rekombination. Der Einbau von RE in ZnO resultiert in einer scharfen und stabilen Lumineszenz von den Seltenerdmetallen. Dies ist auf ihre Elektronenkonfiguration zurückzuführen, da die 4f-Orbital nach Lanthan schrittweise aufgefüllt werden. Der häufigste Oxidationszustand von Lanthaniden ist 3+, der durch Ionisation der drei $5d^16s^2$ Elektronen resultiert. Die 4f-Orbitale der RE-Ionen werden von den äußeren 6s-, 5s- und 5d-Orbitalen abgeschirmt, sodass Kopplungen mit äußeren Liganden und dem Umfeld abgeschwächt werden. Außerdem ist der f-f-Übergang paritätsverboten, sodass dies in kleinen Absorptionsbereichen resultiert. Daraus folgt für praktische Anwendungen, dass der Energietransfer der Elektronen-Loch-Paaren zu den 4f-Orbitalen der RE-Ionen am schwierigsten zu bewerkstelligen ist.^[158]

Die Wahrscheinlichkeit der Anregung und Deexcitation von Seltenerdmetall-Ionen wird durch den Einstein-Koeffizienten $A_{nm} = 2.68 \cdot 10^9 (\sigma/R)^2 f_{nm}$ beschrieben. σ stellt die Wellenzahl dar, R ist die RYDBERG-Konstante. Die Oszillatorstärke f_{nm} hängt von der Übergangsrate ab.^[158] Die Rate ist für erlaubte Übergänge einige Größenordnungen höher als für verbotene Übergänge. Elektrische Dipol-Übergänge sind innerhalb der 4f-Orbitale verboten, denn der Anfangs- und Ausgangszustand haben die gleiche Parität. Dennoch können diese Art der Übergänge stattfinden, aufgrund erzwungener elektrischer Feldprozesse. Niedrige Symmetrien am RE-Ion kann zu Besetzungen höherer Zustände ($4f^{n-1}5d^1$) führen und somit zu einer veränderten Parität zum $4f^n$ Grundzustand und folglich werden die Auswahlregeln (Parität) erfüllt.^[158]

2.2.5. UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie kann bei Halbleitermaterialien zur Bestimmung der Bandlücke verwendet werden. In der Spektroskopie werden durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung elektronische Übergänge angeregt. Dabei werden Wellenlängen im ultravioletten (UV) oder sichtbaren Bereich (VIS) zur Anregung verwendet. Bei Molekülverbindungen führt dies zur Anregung von Elektronen aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO), sodass in den Spektren Signalbanden bei bestimmten

Wellenlängen auftreten. Im Gegensatz dazu führt die Absorption von Strahlung einer gewissen Energie bei Halbleitern zu elektronischen Übergängen vom Valenzband in das Leitungsband, sodass die Bandlücke der Materialien aus der Absorptionskante ermittelt werden kann.

Die Untersuchung von Feststoffen erfolgt mithilfe einer ULBRICHT-Kugel in diffuser Reflexion anstatt in Absorption. Die ULBRICHT-Kugel ist eine diffus reflektierende Hohlkugel, welche die gesamte Streustrahlung aufnimmt und in Form ungerichteter Strahlung an den Detektor weiterleitet. Die Auswertung erfolgt mithilfe der KUBELKA-MUNK-Beziehung, da ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und der diffusen Reflexion der streuenden und absorbierenden Partikel der Probe besteht.^{[159] [160] [161]} In Formel (13) ist dies wiedergegeben.

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{K}}{\mathbf{S}} = \frac{(\mathbf{1} - \mathbf{R}_{\infty})^2}{2\mathbf{R}_{\infty}} \quad \mathbf{(13)}$$

Formel (13): KUBELKA-MUNK-Zusammenhang. F: KUBELKA-MUNK-Faktor, K: Absorptionskoeffizient, S: Streukoeffizient, R_{∞} : relatives Reflexionsvermögen.

Die Größe der Bandlücke wird durch Auftragen von F^{α} ($\alpha = 0.5$ für direkte Halbleiter) gegen die eingestrahlte Photonenenergie (in eV) und anschließendes Anlegen einer Wendetangente an den linearen Bereich der Messkurve ermittelt. Der Schnittpunkt der Wendetangente mit $F^{\alpha} = 0$ ergibt die Bandlücke in Elektronenvolt.

2.2.6. Dynamische Lichtstreuung

Um die Größe und die Verteilung von Nanopartikeln zu ermitteln, kann die dynamische Lichtstreuung (DLS) verwendet werden. Die DLS-Methode wird auch als Photonen-Korrelationsspektroskopie oder quasi-elastische Lichtstreuung bezeichnet.

Während der DLS-Untersuchung wird monochromatisches und kohärentes Laserlicht durch eine kolloidale Lösung geleitet und das gestreute Licht detektiert. Der hydrodynamische Radius wird über die Geschwindigkeit (BROWN'sche Bewegung), mit welcher sich die Partikel in Lösung bewegen, berechnet. Die BROWN'sche Bewegung ist die ungerichtete Bewegung von Partikeln aufgrund ihrer Eigenbewegung. Große Partikel diffundieren langsamer als kleinere, daher kann über eine Zeitabhängigkeit des gestreuten Lichts die Größe mittels einer Korrelationsfunktion bestimmt werden. Sind die Partikel klein im Vergleich zu der Wellenlänge des Lasers, so tritt eine isotrope Lichtstreuung auf (RAYLEIGH-Streuung). Die

Streuungsintensität ist proportional zur sechsten Potenz der Größe der Partikel ($I \propto d^6$). Die Probenvorbereitung ist essentiell für DLS-Messungen, denn Staubpartikel können diese durch Artefakte verfälschen. Deshalb sollten die Proben durch Filtration oder Zentrifugation zuvor aufgereinigt werden.

Das Laserlicht wird durch die Partikel in der Lösung gestreut. Da jedoch kleine Partikel (< 250 nm) durch die BROWNSche Bewegung diffundieren, fluktuiert die Intensität des gestreuten Lichts um einen Mittelwert.^[2] Das gestreute Licht der sich bewegenden Partikel kann nun entweder konstruktiv oder destruktiv mit benachbarten Partikeln interferieren. Der translatorische Diffusionskoeffizient korreliert mit der BROWN'schen Bewegung und kann daher mithilfe der STOKES-EINSTEIN-Beziehung (Formel (14)) zur Berechnung der gemittelten Größe bei harten sphärischen Teilchen herangezogen werden.

$$d_h = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \eta D} \quad (14)$$

Formel (14): EINSTEIN-STOKES-Beziehung. d_h : hydrodynamischer Radius, k_B : BOLTZMANN-Konstante, T : Temperatur, D : Diffusionskoeffizient, η : Viskosität.

Der hydrodynamische Radius gilt streng genommen nur für sphärische Partikel. Wenn der hydrodynamische Radius nicht einer sphärischen Partikel entspricht, so wird angenommen, dass der Durchmesser einer Kugel, welche dem gleichen translatorischen Diffusionskoeffizient wie die Partikel besitzt, entspricht. Aufgrund dessen wirken sich Änderungen in der Länge von Partikeln wesentlich stärker auf die Diffusion aus als Änderungen des Durchmessers.^[162]

Die Intensitätsfluktuation kann durch den DOPPLER-Effekt beschrieben werden.^[163] Der DOPPLER-Effekt beschreibt allgemein die Veränderung eines Signals bei einer Veränderung des Abstandes zwischen einer sich stetig bewegenden Quelle mit einer emittierenden Frequenz relativ zu einem Beobachter. Dies kann wie folgt beschrieben werden.

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 \tag{15}$$

$$\nu = \frac{\nu_0}{(1 - \nu)} \text{ oder } \omega = \frac{\omega_0}{(1 - \omega)}$$

Formel (15): DOPPLER-Beziehung. ν : Frequenz die beim Beobachter gemessen wird, ν_0 : Frequenz, die emittiert wird, c_0 : Lichtgeschwindigkeit, ω : Winkelgeschwindigkeit ($\omega = 2\pi\nu$).

Der DOPPLER-Effekt hat zur Folge, dass eine Verbreiterung des Frequenzspektrums des gestreuten Lichts auftritt. Die Halbwertsbreite des gestreuten Lichts ($\Delta\omega$) ist invers proportional zu der charakteristischen Fluktuationszeit τ_c als ein Maß für die bewegten Partikel.

$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau_c} \tag{16}$$

Formel (16): Halbwertsbreite des gestreuten Lichts. $\Delta\omega$: Änderung der Winkelgeschwindigkeit, τ_c : Fluktuationszeit.

Da die Geschwindigkeit der Partikel abhängig von ihrer Größe ist, können die charakteristische Fluktuationszeit und die Halbwertsbreite Informationen über die Partikelgröße geben.

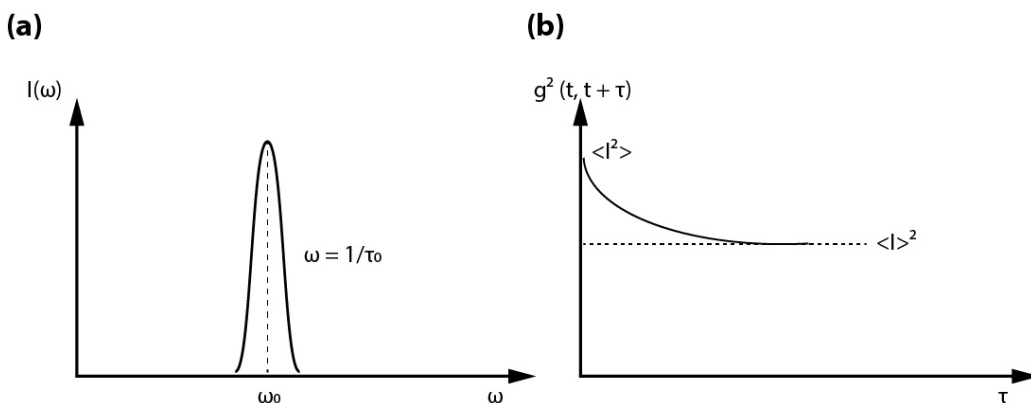


Abbildung 2.11: a) gemessenes Frequenzspektrum, b) berechnete Autokorrelationsfunktion.

Die Intensitätsfluktuationen werden mit einem digitalen Korrelator aufgezeichnet, der das Intensitätssignal zu einem bestimmten Zeitpunkt $I(t+\tau)$ mit der ursprünglichen Signalintensität

$I(t)$ korreliert.^[164] Dies führt zu einer Autokorrelationsfunktion der Intensität des gestreuten Lichts.

$$g^{(2)}(t, t + \tau) = \frac{\langle I(t) \times I(t, t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (17)$$

Formel (17): Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung. Im Zähler ist die Summe der Produkte der Signalintensitäten, welche zu verschiedenen Zeitpunkten gesammelt wurden. T : Korrelationszeit.

Das Abklingen der Kurve erfolgt exponentiell und steht im Zusammenhang mit der Bewegung der Partikel und damit mit dem Diffusionskoeffizienten. Große Partikel bewegen sich langsamer als kleine Partikel, daher klingt diese Kurve für große Partikel auch langsamer ab. Die Autokorrelationsfunktion wird zunächst normalisiert und anschließend zu einer Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g^{(1)}$ konvertiert, so ergibt sich für monodisperse, nicht-elastische Partikel folgende Korrelationsfunktion (Formel (18)).

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-q^2 D \tau) \quad (18)$$

$$q = \frac{4 \pi n}{\lambda} \cdot \sin(\theta/2)$$

Formel (18): Autokorrelationsfunktion erster Ordnung. D : Diffusionskoeffizient, τ : Korrelationszeit, q : Wellenvektor, n : Brechungsindex der Probe, λ : Laserwellenlänge, θ : Winkel zwischen Detektor und Probenküvette.

Für polydisperse Proben setzt sich die Autokorrelationsfunktion (Formel (19)) aus Summen einzelner exponentieller Abklingkurven zusammen, welche verschiedenen Partikelgrößen entsprechen.

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma, \quad \Gamma = q^2 \cdot D \quad (19)$$

Formel (19): Autokorrelationsfunktion für polydisperse Proben. G : Gewichtung der verschiedenen Partikelfraktionen, q : Wellenvektor, D : Diffusionskoeffizient.

Die erhaltene Größenverteilung ist demnach eine Intensitätsdarstellung des gestreuten Lichts der verschiedenen Größenklassen. Diese Auftragung der Größe entspricht der

Intensitätsverteilung, weitere Darstellungsmöglichkeiten der Verteilung sind nach dem Volumen oder der Anzahl.

2.2.7. Analytische Ultrazentrifugation

Die analytische Ultrazentrifugation ermöglicht seit 1924 die Untersuchung von Makromolekülen und Proteinen sowie von kolloidalen Dispersionen, um das Molekulargewicht, hydrodynamische und thermodynamische Eigenschaften (Partikelgröße, Partikeldichte, Diffusionskoeffizient, Sedimentationskoeffizient und Reibungskoeffizient) einer Probe mit einer sehr hohen Genauigkeit und Präzision zu bestimmen.^[165]

Es handelt sich um eine zerstörungsfreie Methode, mit welcher die Probe in ihrem nativen Umfeld vermessen werden kann, sodass keine Trocknungsartefakte entstehen, wie es oft bei spektroskopischen Methoden der Fall ist. Die Proben müssen lediglich in einem Medium redispergierbar sein und in die Messzelle transferiert werden. Die Probe wird bei der Zentrifugation einem starken Gravitationsfeld ausgesetzt, sodass ein Teil der dispergierten Probe in Abhängigkeit ihrer Dichte und Größe sedimentiert. Mit entsprechenden optischen Detektoren, wie Absorbanz- oder Interferenzoptiken, kann die Sedimentation nachverfolgt werden. Es können entweder Sedimentationsgeschwindigkeits-Experimente oder Gleichgewichts-Experimente durchgeführt werden, sodass die veränderte Partikelkonzentration als Funktion der Zeit und des Radius $c(t, r)$ bzw. nur als Funktion des Radius $c(r)$ aufgenommen wird. In Abbildung 2.12a ist ein schematischer Aufbau eines analytischen Ultrazentrifugationsexperiments dargestellt.

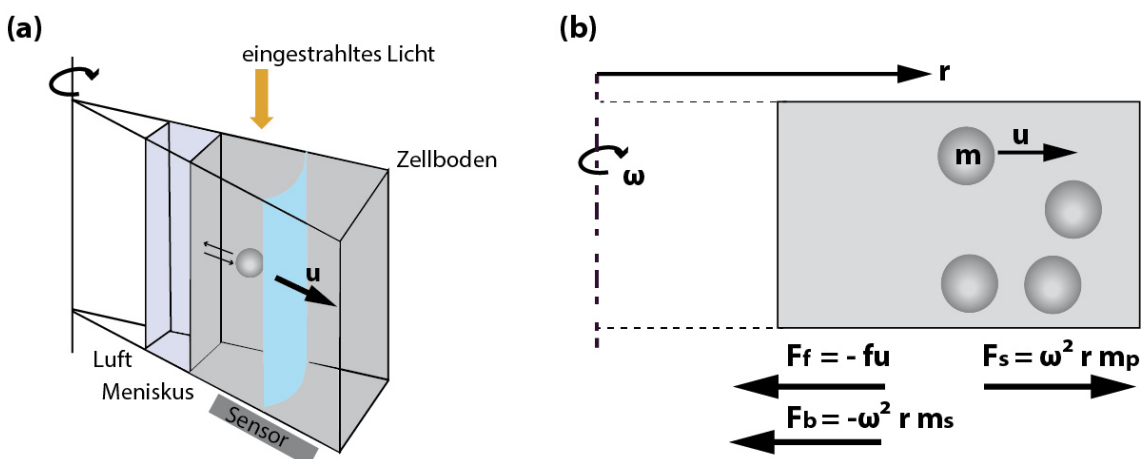


Abbildung 2.12: a) Schematische Darstellung eines analytischen Ultrazentrifugations-Aufbaus bei einem Sedimentationsexperiment. b) Darstellung der wirkenden Kräfte (F_b , F_f und F_s : Auftriebskraft, Reibungskraft und Sedimentationskraft) auf die Nanopartikel während ein Gravitationsfeld in der Zentrifuge angelegt wurde.

Die Grundlagen der Zentrifugation basieren auf einem Kräftegleichgewicht von Gravitationskraft F_s , Auftriebskraft F_b und Reibungskraft F_f . Die Illustration der Kräfte in einer Messzelle während der Zentrifugation ist in Abbildung 2.12b gezeigt.

Die Gravitationskraft wird durch die zentrifugale Beschleunigung (ωr^2) des Rotors in der Zentrifuge ausgeübt.

$$F_s = m_p \omega^2 r = \frac{M}{N_A} \cdot \omega^2 r \quad (20)$$

Formel (20): Gravitationskraft F_s . m_p : Partikelmasse, M : Molare Masse, N_A : Avogadro Konstante, r : Radiale Ausdehnung vom Zentrum der Rotation, ω : Winkelgeschwindigkeit.

Die Auftriebskraft ist proportional zur Beschleunigung und der Masse des verdrängten Lösungsmittels.

$$F_b = -m_s \omega^2 r = -m_p \bar{v} \rho_s \omega^2 r = -\frac{M}{N_A} \bar{v} \rho_s \cdot \omega^2 r \quad (21)$$

Formel (21): Auftriebskraft F_b . m_s : Masse des Solvens, ρ_s : Dichte des Solvens, M : Molare Masse, \bar{v} : Das Volumen, welches jedes Gramm der Probe einnimmt (partial spezifisches Volumen) r : Radiale Ausdehnung vom Zentrum der Rotation, ω : Winkelgeschwindigkeit.

Die Reibungskraft setzt sich aus dem Produkt der Geschwindigkeit u und dem Reibungskoeffizienten f zusammen. Für spätere Betrachtungen ist anzumerken, dass diese Kraft aufgrund des Reibungskoeffizienten f abhängig von der Größe und Form der Partikel ist. Die Richtung der Sedimentationskraft wirkt entgegen der Reibungs- und der Auftriebskraft.

Innerhalb kürzester Zeit (10^{-6} s) stellt sich ein Kräftegleichgewicht ein, sodass eine konstante Sedimentationsgeschwindigkeit u ermittelt werden kann.

$$F_s + F_b + F_f = 0 = \frac{M}{N_A} \cdot \omega^2 r - \frac{M}{N_A} \bar{v} \rho_s \cdot \omega^2 r - fu$$

$$\frac{M (1 - \bar{v} \rho_s)}{N \cdot f} = \frac{u}{\omega^2 r} \equiv s \quad (22)$$

Formel (22): Sedimentationskoeffizient s .

Der Sedimentationskoeffizient s wird in Sekunden oder Svedberg-Einheiten (1 S = 10^{-13} Sekunden) angegeben.

Die molare Masse einer Probe kann über die SVEDBERG-Gleichung berechnet werden. Diese Beziehung wird durch Einsetzen der STOKES-EINSTEIN- (23) und STOKES-Gleichungen (24) in Gleichung (22) hergeleitet, sodass daraus die SVEDBERG-Gleichung (25) resultiert.

$$f = \frac{k T}{D} = \frac{R T}{N D} \quad (23)$$

Formel (23): STOKES-EINSTEIN-Gleichung. T: Temperatur, k: BOLTZMANN-Konstante, D: Diffusionskoeffizient, R: Gaskonstante.

$$f = 6 \pi \eta_s d_p \quad (24)$$

Formel (24): STOKES-Gleichung. f: Reibungskraft, η_s : dynamische Viskosität, d_p : Partikelradius,

$$M = \frac{s R T}{D (1 - \bar{v} \rho_s)} \quad (25)$$

Formel (25): SVEDBERG-Gleichung. M: molare Masse, R: Gaskonstante, D: Diffusionskoeffizient, T: Temperatur.

Die Partikelgröße (Formel (26)) kann ebenfalls durch Einsetzen von (23) und (24) in (22) erhalten werden, während s und u experimentell bestimmt werden.

$$d_p = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_s \cdot s}{(\rho_p - \rho_s)}} = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_s}{(\rho_p - \rho_s)} \cdot \frac{u}{\omega^2 r}} \quad (26)$$

Formel (25): Bestimmung der Partikelgröße d_p . ρ_s : Dichte des Solvens, ρ_p : Dichte der Probe, η : Viskosität.

Die Änderung der Konzentration $c(t, r)$ wird durch die LAMM-Gleichung (27) in Bezug auf thermodynamische Aspekte deutlich akkurater beschrieben, denn ein Term berücksichtigt die Diffusion und der andere die Sedimentation der Partikel. Je nachdem, ob der Diffusionsterm

oder Sedimentationsterm überwiegt, können verschiedene Zentrifugationsexperimente unterschieden werden.^[166]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \omega^2 s \left(r \frac{\partial c}{\partial r} + 2c \right) \quad (27)$$

Formel (27): LAMM-Gleichung. Erster Term stellt den Diffusionsterm dar und der zweite den Sedimentationsterm.

Es gibt fünf grundlegende AUZ-Experimente, die jeweils verschiedene physikochemische Eigenschaften untersuchen. Die Sedimentationsgeschwindigkeits-Experimente werden bei hohen Zentrifugalfeldern an Makromolekülen oder Nanopartikeln durchgeführt, um die Größenverteilung der Partikel bzw. s-Verteilung zu erhalten.

Ein weiteres Experiment ist das des Sedimentationsgleichgewichts, welches bei moderaten Zentrifugalfeldern ausgeführt wird und relativ lange (> 2 Stunden) benötigt, bis es im Gleichgewicht ist, sodass sich die absolute molare Masse und deren Verteilung der gelösten Probe bestimmen lassen.

Dichtegradienten-Experimente sind spezielle Sedimentationsgleichgewichts-Experimente. Sie dienen zur Auftrennung von Partikel, indem ein radialer Dichtegradient in der Messzelle entweder durch schwere Hilfsadditive oder durch die Mischung von zwei Solvenzien mit unterschiedlichen Dichten induziert wird. Die Partikel werden aufgrund ihres Dichteunterschieds zu ihren isopyknischen Dichtepositionen aufgetrennt, wo die Dichte der Partikel der Dichte des Lösungsmittels entspricht. Dies in Abbildung 2.13 veranschaulicht.

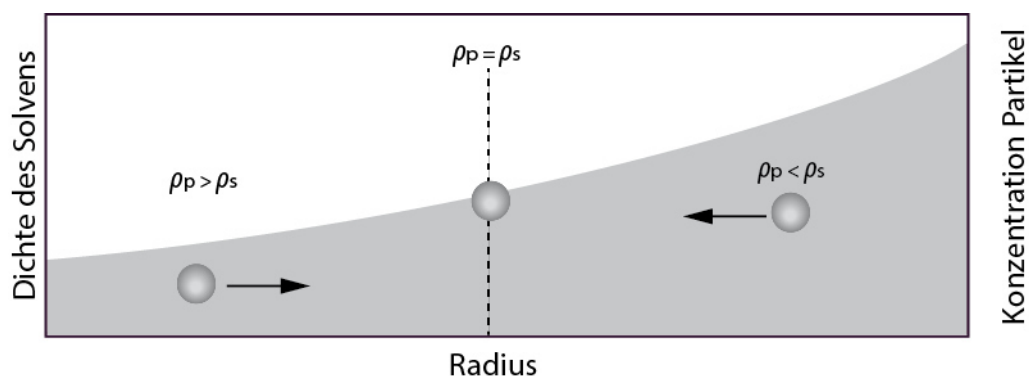


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Dichtegradientenzentrifugation. An einer bestimmten Position stimmt die Dichte des Lösungsmittels mit denen der Partikel überein, sodass es dort zu einer Ansammlung der Partikel kommt.

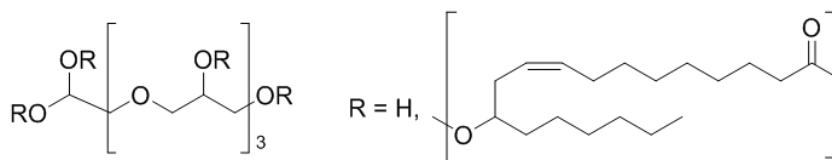
Der Bereich der Dichte, der mit Dichtegradienten abgedeckt werden kann, umfasst einen Bereich von 0.8 - 2.0 g/cm³.^[166] Dieser Bereich wird durch Zusatz von Saccharose oder Cäsiumchlorid zum Lösungsmittel erreicht. Als problematisch erweist sich jedoch die Gradienten-Zentrifugation bei Nanopartikel, da diese oft höhere Dichten aufweisen.

Weitere Experimenttypen sind die synthetischen Grenzen und Gleichgewichte nach der Methode von Archibald.^[166]

2.3. Vorarbeiten

Die Grundlagen zur Synthese von anisotropen ZnO-Nanopartikeln in einer Wasser-in-Öl-(W/O)-Emulsion wurden von Lizandara *et al.* erbracht.^[167] Die Synthese der ZnO-Nanopartikel erfolgt durch Zugabe eines Zink-Sauerstoff-Heterokubans „Zn₄O₄“ in eine W/O-Emulsion. Das Heterokuban wird durch einen organischen Rest ergänzt, indem jeweils eine Alkylgruppe kovalent an das Zink gebunden ist und Alkoholatgruppen an Zink koordinieren. Der ZnO-Precursor der Form [MeZnOR]₄ (R = organischer Rest) weist eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf und geht in Gegenwart von Wasser eine Hydrolysereaktion ein. Die Reaktivität der Kuban-Verbindung kann über die organischen Reste R (Reaktivität: *iso*-Propyl > *tert*-Butyl) eingestellt werden.^[56]

Bei der Synthese von formanisotropen ZnO-Nanopartikeln wird die W/O-Emulsion durch Polyglycerin-3-Polyricinoleat (P3P) (Schema 2.1) als Tensidadditiv stabilisiert. Das Tensid P3P stabilisiert einerseits die Wassertropfen in der organischen Phase, andererseits induziert es ein anisotropes Wachstum der ZnO-Nanopartikel. Das anisotrope Wachstum wird durch Wechselwirkungen zwischen den Zn²⁺-Ionen auf der [100]-Oberfläche (Abstand 3.3 Å), der entstehenden ZnO-Nanopartikel und den Sauerstoff-Atomen der Alkohol- bzw. Ethergruppe (Abstand 3.4 Å) des Tensids hervorgerufen.^{[59] [10] [167]} Das Wachstum der Nanopartikel wird bevorzugt entlang der *c*-Achse stattfinden, da entlang der [100]-Richtung das Wachstum kinetisch gehemmt ist.



Schema 2.1: Polyglycerin-3-Polyricinoleat (P3P) mit $n > 1$ wurde in der W/O-Emulsionssynthese von anisotropen ZnO-Nanopartikeln verwendet.

Lizandara *et al.* zeigt, dass die Bildung der ZnO-Nanopartikel über einen nicht-klassischen Kristallisationsmechanismus erfolgt, da sich zunächst sphärische, amorphe Partikel bilden, wenn der ZnO-Precursor $[\text{MeZnOR}]_4$ durch die Öl-Phase in die Wassertropfen diffundiert.^[167] Die amorphen Partikel werden im Anschluss verbraucht und es bilden sich kristalline ZnO-Nanorods. Bei dieser Synthesemethode beweisen sich die zunächst vorliegenden amorphen Partikel als vorteilhaft, da über die Zugabe von Fremdionen in die wässrige Phase eine Dotierung erreicht werden kann. Die Dotierung von ZnO-Nanopartikel mit Li^+ -Ionen wurde von Lizandara *et al.* vorgenommen und der homogene Einbau in das ZnO-Gitter mittels verschiedenster analytischer Techniken nachgewiesen.^[10] Die Li@ZnO -Nanopartikel können unter Erhalt der Stäbchenform hergestellt werden.

Der Einbau von weiteren Fremdionen führt zu veränderten Eigenschaften, die im Rahmen der zuvor durchgeführten Masterarbeit auf dem Gebiet der chemischen Dotierung von anisotropen ZnO-Nanopartikeln erforscht wurden.^[168] Die Dotierung von ZnO mit Übergangsmetall-Ionen führt zu Nanopartikel, bei denen zwar das Fremdion in das ZnO-Gitter eingebaut und die Eigenschaften verändert wurden, aber die Kontrolle der Morphologie verloren geht. Am Beispiel einer Mn^{2+} -Dotierung der ZnO-Nanopartikel wird dies demonstriert. Der Einbau von Mn^{2+} -Ionen in ZnO-Nanopartikel wurde durch analytische Methoden, wie TEM-Mikroskopie, EDX, RAMAN-, UV/VIS- und EPR-Spektroskopie nachgewiesen. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 2.14 zeigt polydisperse Mn@ZnO -Nanopartikel mit Längen von 25 nm bis 100 nm und Breiten von 5 nm bzw. 30 nm. Aus diesen Angaben wird deutlich, dass sowohl Größen- als auch Formkontrolle nicht vorliegt.

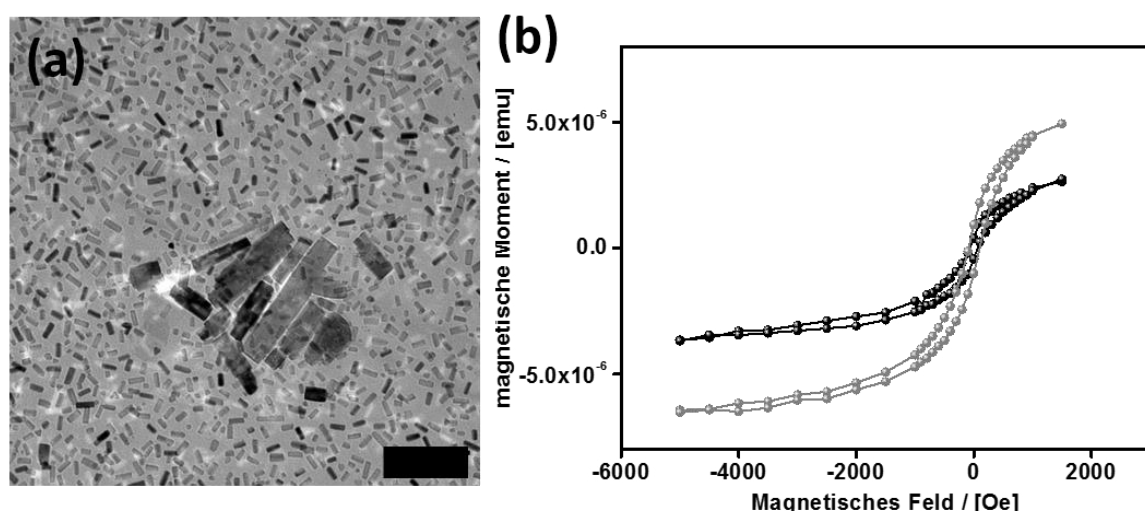


Abbildung 2.14: a) TEM-Aufnahme von Mn^{2+} -dotierten ZnO-Nanopartikeln mit 0.29 at% Mn^{2+} . (Skala = 100 nm) b) Magnetische SQUID-Untersuchung von Mn@ZnO -Nanopartikeln, die durch das Tensid P3P stabilisiert werden (schwarz) und einer kalziierten Probe (grau). Die SQUID-Messungen wurden bei 300 K aufgenommen.

In der Masterarbeit wurde die Thematik der Morphologiekontrolle aufgegriffen, indem das Dotierungsreagenz, genauer gesagt die Anionen der Verbindungen, verändert wurden. Letztendlich erwiesen sich Manganchlorid und Manganstearat als geeignete Dotierungsreagenzien, da Nanopartikel mit anisotroper Form erhalten wurden.

SQUID-Messungen die an Mn@ZnO-Materialien mit einem Mangangehalt von 0.29 at% Mn²⁺ durchgeführt wurden, zeigen sehr schwachen Ferromagnetismus bei Raumtemperatur (Abbildung 2.14b). Mn²⁺-dotiertes ZnO zeigt trotz der sehr kleinen Nanopartikel (≈25 nm) ferromagnetisches Verhalten, obwohl man in diesem Größenbereich eher Superparamagnetismus erwarten würde. Da der Nanopartikel ab einer kritischen Größe nur noch aus einem WEISS-Bezirk besteht, kann beim Abschalten des Magnetfelds keine Hysterese detektiert werden. Dies liegt in diesem Fall jedoch nicht vor. Im Vergleich mit der Literatur liegen die ermittelten Werte für Remanenz und Sättigungsmagnetisierung um den Faktor 1000 geringer vor als bei Proben aus der Literatur (10⁻³ bzw. 10⁻⁴), welche jedoch bei deutlich höheren Mangangehalten durchgeführt wurden.^[169]

Die Mn²⁺-dotierten ZnO-Materialien zeigten, dass durch Fremdionen der Erhalt der anisotropen Form wesentlich erschwert wird, daher wird angenommen, dass durch Anpassen der Syntheseparameter die Morphologiekontrolle erlangt wird. Die Erkenntnisse können nun in der folgenden Dissertation eingebracht werden, um unter Morphologiekontrolle Metalloxid-Nanopartikel *via* „Bottom-Up“-Methode herzustellen.

3. Aufgabenstellung

Aufgrund der besonderen Eigenschaften von Zinkoxid-Nanomaterialien, reicht das Interesse an diesen Materialien von industriellen Anwendungen bis zu Forschungsfragen in der heutigen Zeit. Die aktuelle Forschung auf diesem Gebiet beschäftigt sich mit der gezielten Kontrolle von Größe und Form unter Einbringung von zusätzlichen Funktionalitäten bei Nanopartikeln. So können durch Dotierung zusätzliche optische Übergänge oder magnetische Eigenschaften erzeugt werden. Zugesezte Fremdionen können aufgrund einer Ionenradiusdifferenz im Vergleich zu Zn^{2+} -Ionen im ZnO-Kristallgitter zu Spannungen im ZnO-Kristallgitter und zu Einschränkungen im Wachstum führen. Aufgrund dessen gestaltet sich die Morphologiekontrolle bei dotierten Materialien als schwierig. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Synthese von dotierten und undotierten ZnO-Nanopartikeln, die unter Morphologiekontrolle (Größe und Form) hergestellt werden können.

Um formanisotrope Materialien zugänglich zu machen, wird in der vorliegenden Arbeit eine Wasser-in-Öl- (W/O) Emulsionssynthese verwendet. Diese Synthesemethode wurde von Lizandara *et al.* etabliert und ermöglicht den Aufbau von anisotropen ZnO-Nanostrukturen ausgehend von einem metallorganischen Precursor der Form $[\text{MeZnOR}]_4$.^[167] Lizandara *et al.* zeigten bei Li@ZnO-Nanorods, dass der Einbau von Fremdionen in Form von Li^+ unter Erhalt der Stäbchenform möglich ist und zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit der Materialien führt.^[10] Basierend auf weiteren Ergebnissen von Lizandara, ist anzunehmen, dass die Dotierung von Fremdionen mit ähnlich großem Ionenradius zu Zn^{2+} -Ionen das anisotrope Wachstum von ZnO-Nanopartikeln nicht behindern, sodass die Dotierung unter Form- und Größenkontrolle möglich sein sollte.^[167] Jedoch deuten die Ergebnisse einer zuvor durchgeführten Masterarbeit darauf hin, dass diese Aussage nicht auf die W/O-Emulsionssynthese übertragen werden kann.^[168] Die Zugabe der Mn^{2+} - und Cr^{3+} -Fremdionen führte zu dotierten Nanopartikeln bei denen die Formkontrolle nicht erreicht wurde.^[168]

Bisher sind keine systematischen Untersuchungen zu den Auswirkungen der Dotierung auf die Morphologie von ZnO-Nanorods, die *via* der W/O-Emulsionssynthese hergestellt wurden, vorhanden.

Kapitel 4.1 befasst sich daher mit dem Einfluss von zugesetzten Fremdionen mit unterschiedlich großen Ionenradien, welche größer, kleiner oder ähnlich groß im Vergleich zu den Zn^{2+} -Ionen im Wirtsgitter sind. Mit den gewonnenen Erkenntnissen soll anschließend eine Fokussierung auf eine Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen unter Morphologiekontrolle erfolgen, um das Prinzip der Morphologiekontrolle an einem Beispiel zu verdeutlichen. Während der

Synthese von ZnO mit Eu^{3+} -Ionen soll die gezielte Größenkontrolle durch Variation des Aspektverhältnisses, sowie die Formkontrolle bei Eu^{3+} -dotierten Nanorods durch die Synthese von ZnO-Nanopartikeln mit verändertem Kristallhabitus demonstriert werden. Eu^{3+} -dotierte Materialien weisen optische Photolumineszenz-Eigenschaften auf, die es zu untersuchen gilt. Das Potential dieser Materialien als mögliche Marker in biologischen Zellen soll geprüft werden, um Alternativen zu toxischen CdSe-Nanopartikeln als Marker zu ermitteln. Die Dotierung mit Mn^{2+} -Ionen bei anisotropen ZnO-Nanopartikeln wird erneut aufgegriffen, um zu zeigen, welche Möglichkeiten in der Syntheseführung bei morphologisch herausfordernden Ionen ergriffen werden können. Mn^{2+} -dotierte ZnO-Materialien können zum Teil aufgrund des Fremdions und dem damit verbundenen magnetischen Moment bei Raumtemperatur ferromagnetische Eigenschaften aufweisen, daher soll diese Eigenschaft mithilfe von magnetischen Untersuchungen überprüft werden.

Für die Selbstanordnung (Self-Assembly) ist es unabdingbar, Nanopartikel mit wohl definierter Form, Größe und Polydispersität herzustellen. Mit den Erkenntnissen aus Kapitel 4.1 können Größe und Form der Nanopartikel kontrolliert werden. Jedoch erfüllen die so herstellbaren Nanopartikel noch nicht die Polydispersitäts-Anforderungen ($<18\%$), die laut Literaturangaben an Nanopartikel im Self-Assembly gestellt werden.^{[170] [171]} Um die Polydispersität der ZnO-Nanorods zu verringern, werden mechanistische Untersuchungen während des ZnO-Wachstums durchgeführt, damit die Einflussfaktoren auf die Polydispersität ermittelt werden und außerdem der Bildungsmechanismus besser verstanden wird. Um die Polydispersität nicht nur auf synthetischem Weg zu verringern, sollen post-präparative Auftrennungsmethoden, wie die Dichtegradientenzentrifugation, verwendet werden. Für eine größenabhängige Auftrennung der ZnO-Nanopartikel mittels der Gradientenzentrifugation ist ein Parametersystem zu etablieren, weil nur eingeschränkt auf literaturbekannte Bedingungen wie beispielsweise bei Gold-Nanopartikeln zurückgegriffen werden kann.

Aufbauend auf diesem Wissen sind Nanopartikel mit unterschiedlichen Längen und Polydispersitäten zugänglich, die in ihrem Self-Assembly-Verhalten untersucht werden können. Als Anordnungsmethode wird die Verdampfungsmethode EISA (evaporation induced self assembly) gewählt. Um eine unabhängige Bewertung bezüglich Ordnung und Ausdehnung der selbstangeordneten Nanopartikelfilme in elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erreichen, soll eine Methode zur semiquantitativen Auswertung erarbeitet werden, damit die Beurteilung unabhängig von visuellen Eindrücken und zeitintensiven Berechnungen erfolgt. Mithilfe dieser Methode soll anschließend die Anordnung von Nanopartikeln mit verschiedenen Aspektverhältnissen und Polydispersitäten untersucht werden. Es gilt den Einfluss der Polydispersität zu ermitteln, damit experimentelle

systematische Arbeiten auf diesem Gebiet verfügbar werden, die theoretische Arbeiten stützen können. Abschließend soll ein Parameterraum etabliert werden, um eine Vorhersage über zu verwendende Nanopartikel in Abhängigkeit von Länge und Polydispersität für das Self-Assembly treffen zu können.

4. Ergebnisse und Diskussion

Das Kapitel Ergebnisse und Diskussion gliedert sich in zwei große Abschnitte. Der erste Abschnitt behandelt die Synthese von dotierten ZnO-Materialien unter Morphologiekontrolle. Ein wesentlicher Aspekt der Diskussion liegt auf dem Einbau von Eu^{3+} -Ionen in ZnO-Nanopartikel unter Formerhalt und die Anwendung der Nanopartikel im biologischen System. Das Self-Assembly von anisotropen Nanopartikeln bildet den zweiten Abschnitt. Dieser gliedert sich in die Untersuchung der Anordnung der Nanopartikel in Abhängigkeit von Aspektverhältnis und Polydispersität, sowie welche Defekte auftreten, welche die Ordnung stören.

Die Ergebnisse aus diesen Unterkapiteln konnten in zwei Publikationen veröffentlicht werden, daher wurden für diese Arbeit einige Abbildungen aus diesen Publikationen ganz oder sinngemäß übernommen. ^[172] ^[173]

4.1. Morphologiekontrolle von dotierten und undotierten ZnO-Nanopartikeln

Die Herstellung von Nanopartikeln mit definierter Größe und Form ist Voraussetzung zur Etablierung neuer Anwendungen in vielen Bereichen wie z.B. der Medizintechnik oder Sensorik.^[8] ^[174] Hierfür werden außerdem oftmals dotierte Nanopartikel benötigt, die als funktionale Materialien eingesetzt werden können. Dotierte Halbleitermaterialien sind interessante Materialien, da durch die Dotierung optische, elektronische und magnetische Eigenschaften modifiziert werden können. Der Einbau von Seltenerdmetall-Atomen in das ZnO-Gitter führt zu optoelektronischen Anwendungsmöglichkeiten. Die Dotierung mit Ionen wie Mn^{2+} kann zu ferromagnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur führen, sodass diese Materialien in Spintronik-Anwendungen eingesetzt werden können.^[30] ^[29] Anhand dieser Anwendungsbeispiele wird die Wichtigkeit der Herstellung dotierter Halbleitermaterialien deutlich. Dies kann durch die Morphologiekontrolle erweitert werden, da somit Einflüsse der Kristallflächen bei den resultierenden Eigenschaften mitwirken. Da Fremdionen einen wesentlichen Einfluss auf das Partikelwachstum und die Nanopartikelgröße und -form haben, ist eine gleichzeitige Dotierung und Morphologiekontrolle schwierig. ZnO-Nanopartikel sind über verschiedene Syntheserouten wie nasschemische oder thermale Routen oder Fällungsreaktionen zugänglich, aber diese Synthesen beschränken sich meist nur auf Nanopartikel mit entweder definierter Größe oder Form während der Dotierung.

Eine von Lizandara *et al.* etablierte Wasser-in-Öl-Emulsionssynthese (W/O) ermöglicht es die Morphologiekontrolle bei ZnO-Nanopartikeln durchzuführen.^[59] Dabei wird ein Alkylalkoxy-Heterokuban der Form $[\text{MeZnOR}]_4$ (R = organischer Rest, bzw. R = Isopropyl) in Cyclohexan gelöst und zu einer Wasser-in-Cyclohexan-Emulsion hinzugegeben. Der ZnO-Precursor diffundiert zur W/O-Grenzfläche und wird dort hydrolysiert. Die ZnO-Bildung beginnt, indem über einen amorphen Zustand die kristallinen Nanopartikel gebildet werden. Polyglyceryl-3-polyricinoleat (P3P) wird als stabilisierendes und strukturdirigierendes Tensidadditiv eingesetzt. So können beispielsweise ZnO-Prismen unterschiedlicher Größe hergestellt werden. Die resultierende Größe der Prismen wird über die Konzentration des Precursors und die Zugaberate eingestellt. Eine schnelle Zugabe mit einer hohen Precursorkonzentration begünstigt lange Nanoprismen. Durch eine Variation der Reaktionskinetik geht die trigonal prismatische Form in hexagonale ZnO-Nanorods über.

Nanorods mit erweiterten funktionalen Eigenschaften sind ebenfalls über diese Synthesestrategie zugänglich. Die elektronischen Eigenschaften von ZnO wurden durch Lithium-Dotierung verbessert, sodass eine höhere elektrische Leitfähigkeit bei diesen Materialien in der Gas-Sensorik festgestellt wurde.^[10] Der Einbau des Li^+ -Ions an Zn^{2+} -Positionen im ZnO-Gitter konnte über verschiedene analytische Techniken (MAS-NMR, ICP-OES, RAMAN und HRTEM) nachgewiesen werden. Das Lithiumreagenz wurde über die wässrige Phase zugegeben. Da die Bildung über einen gelartigen Zustand verläuft, wurden die Li^+ -Ionen in das ZnO-Wirtsgitter eingeschlossen und eingebaut. Der Einbau des Fremdions hat keinen Einfluss auf die Kristallinität der Nanopartikel, die erhalten Li@ZnO -Nanorods weisen eine ebenso hohe Kristallinität wie ZnO-Nanorods auf. Außerdem besitzen sie ein ausgeprägtes Wachstumsverhalten entlang der *c*-Achse, sodass bevorzugt anisotrope Nanopartikel entstehen. In einer Studie zu dotiertem ZnO, aber in einem anderen Synthesystem, wird von Lizandara folgendes gezeigt: Je ähnlicher der Ionenradius der Fremdionen dem des Zn^{2+} -Ions ist, desto größer ist das erreichte Aspektverhältnis (Länge zu Breite). Dies wurde dadurch begründet, dass Fremdionen mit ähnlichen Ionenradien besser in das ZnO-Gitter passen.^[167]

In einer systematischen Studie soll zunächst diese Aussage bei der W/O-Emulsionssynthese überprüft werden, um später anhand einzelner Dotierungsbeispiele auf die Form- und Größenkontrolle bei dotierten ZnO-Nanopartikeln eingehen zu können. Dabei werden Fremdionen unterschiedlicher Ladung und Ionengröße verwendet, um den Einfluss dieser Parameter auf die Nanopartikel abschätzen zu können. Zunächst wird auf die Synthese von ZnO-Nanopartikeln mit kontrollierbarem Aspektverhältnis eingegangen, um ein Referenzsystem für spätere Untersuchungen an dotierten Materialien zu haben.

4.1.1. Synthese von anisotropen hochkristallinen ZnO-Materialien

Die Synthese der ZnO-Nanorods erfolgt über die in Abschnitt 2.3 vorgestellte W/O-Emulsionssynthese. Für die Synthese der ZnO-Nanorods wurde der metallorganische ZnO-Precursor $[\text{MeZnO}^i\text{Pr}]_4$, wie in der Literatur beschrieben, synthetisiert und nach NMR-spektroskopischer Untersuchung (Anhang 1) für die Herstellung der Nanopartikel eingesetzt.^[56] Der Precursor wurde in einem organischen Lösungsmittel gelöst und zu der stabilen W/O-Emulsion zugetropft. Die Aufarbeitung der Nanopartikel-Emulsion erfolgt durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum. Die resultierenden ZnO-Nanopartikel wiesen im Allgemeinen eine pastöse Beschaffenheit aufgrund des verbleibenden Tensids in der Probe auf. Die Probe besteht laut Berechnung aus 53 wt% Tensid und 47 w% ZnO.

Nanorods können durch ihr Aspektverhältnis beschrieben werden und damit, geht eine gezielte Kontrolle der Größe einher. Es wurde überprüft, ob ZnO-Nanorods mit verschiedenem Aspektverhältnis ebenfalls durch Variation der Zugabe der Precursormenge pro Zeit hergestellt werden können.

In Abbildung 4.1a ist der Zusammenhang zwischen der Zugabe der Menge an Precursor pro Zeit und der erhaltenen Nanopartikellänge, die von 50 nm bis 100 nm variiert, gezeigt. Aufgrund der nahezu gleichbleibenden Breite, reicht es aus nur die Länge der Nanopartikel zu betrachten.

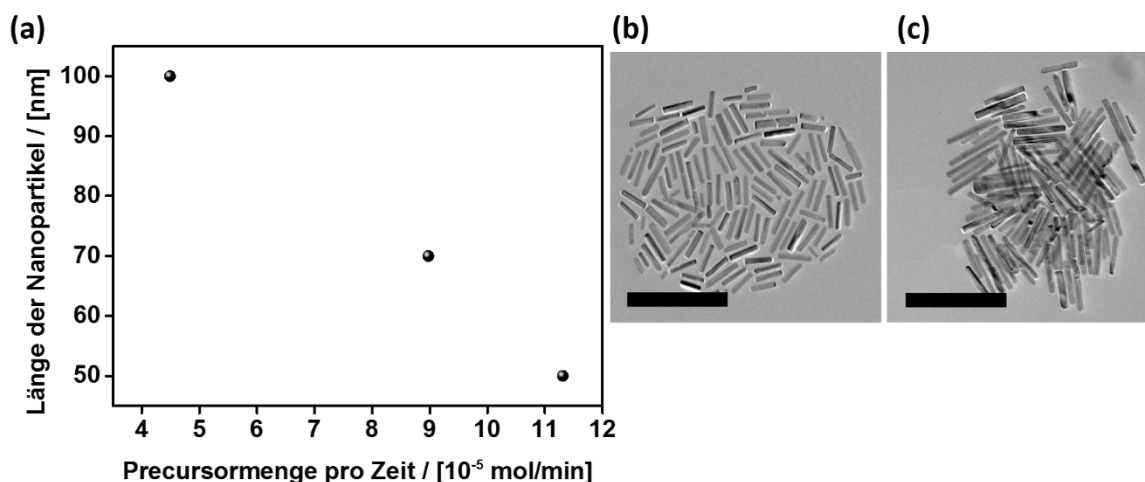


Abbildung 4.1: a) Graphische Darstellung des Zusammenhangs von Nanopartikellänge und der Zugabe der Precursormenge pro Zeit. Die Längen der Nanopartikeln für diese Auftragung wurden aus den TEM-Aufnahmen ermittelt. TEM-Aufnahme von ZnO-Nanorods mit b) 50 nm und c) 100 nm Länge. (Skala = 200 nm). TEM-Aufnahme für Nanopartikel mit 70 nm Länge sind im Anhang 3 hinterlegt.

Für Nanopartikel mit einer Länge von 100 nm musste neben der Menge an Precursor auch die Art der Precursor-Verbindung angepasst werden, weil ansonsten nur kürzere

Nanopartikel zugänglich waren. Bei der Precursor-Verbindung $[\text{MeZnOR}]_4$ kann durch Variation der organischen Gruppe R die Reaktionsgeschwindigkeit mit Wasser verändert werden. Wird die *iso*-Propyl-Gruppe gegen eine *tert*-Butyl-Gruppe ausgetauscht, reagiert das Kuban durch die größere sterische Abschirmung langsamer mit Wasser.^[56] Aufgrund dessen wurde $[\text{MeZnO}^i\text{Bu}]_4$ für Nanopartikel mit 100 nm Länge verwendet. Die NMR-Spektren von $[\text{MeZnO}^i\text{Bu}]_4$ befinden sich im Anhang 2 und zeigen, dass die Verbindung rein hergestellt wurde.

Aus Abbildung 4.1a ist zu erkennen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Länge besteht. Je schneller der Precursor zugegeben wird, was eine hohe Precursorkonzentration bedingt, desto kürzere Partikel werden erhalten. Dies ist auf eine hohe Übersättigung und damit verbunden auf eine große Anzahl an amorphen Partikeln zurückzuführen, die während des Wachstums klein verbleiben.

Die hergestellten Nanopartikel in Abbildung 4.b und c) haben eine Länge von 50 nm bzw. 100 nm bei ungefähr gleichbleibender Partikelbreite. Die dazugehörige Breite beträgt 12 nm und 14 nm. Das berechnete Aspektverhältnis beträgt 2.7 und 4.7. Das angegebene Aspektverhältnis berechnet sich indem die ermittelte Länge zu Breite aus den TEM-Aufnahmen durch das Verhältnis der Gitterparameter a/c geteilt wird. Die Nanopartikel sind hinreichend monodispers, jedoch muss dies für eine spätere Anwendung bei der die Polydispersität eine Rolle spielt, noch optimiert werden. Zu diesem Zeitpunkt hat der Erhalt der Form und das Einstellen des Aspektverhältnisses bei reinen ZnO-Nanopartikeln Vorrang.

Die Wachstumsrichtung und hohe Kristallinität wurde mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigt. Die Wachstumsrichtung der Nanopartikel wurde aus der hochauflösenden TEM-Aufnahme in Abbildung 4.2a und dem schnellen Fourier-Transformationsbild (FFT, engl. *fast fourier transformation*) in Abbildung 4.2b entnommen.

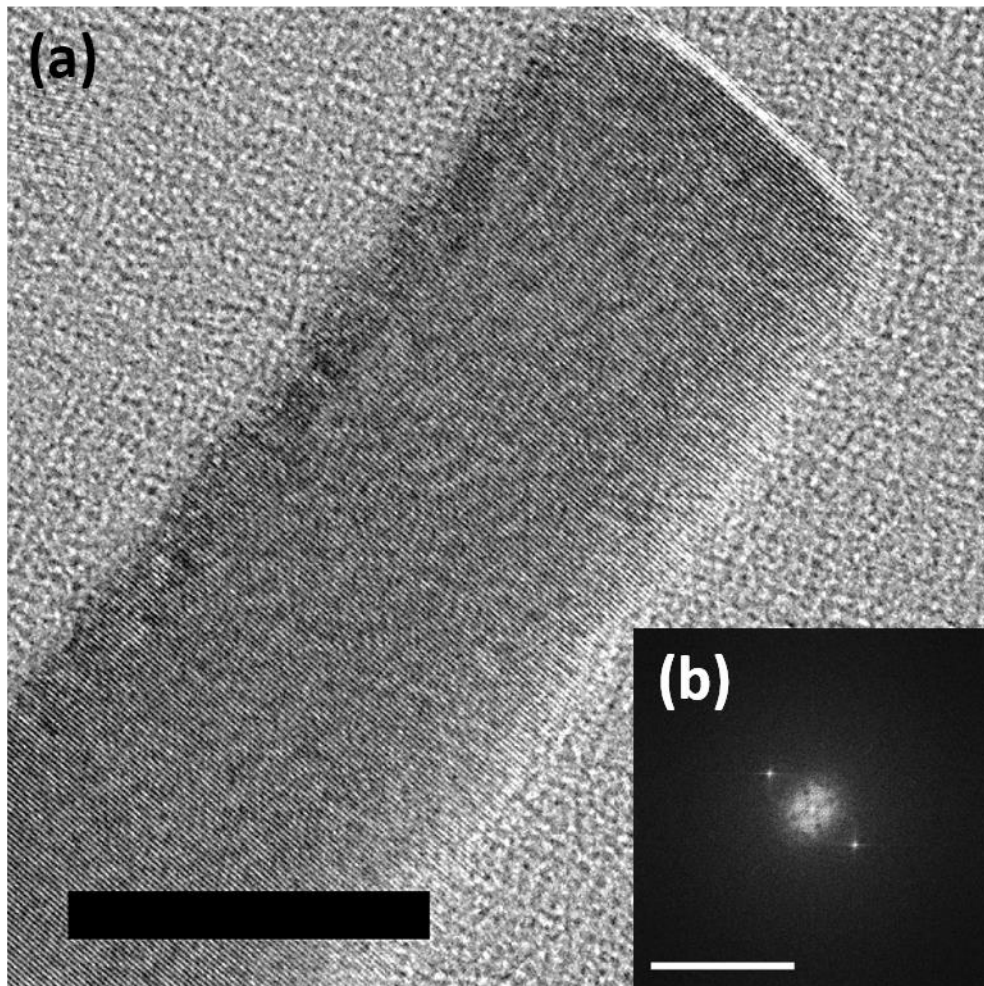


Abbildung 4.2: a) HRTEM-Aufnahme eines ZnO-Nanorods mit 70 nm Länge (Skala = 20 nm) b) Das ermittelte FFT-Bild aus der Fläche des Rods (Skala = 10 nm^{-1}).

Aus dem berechneten FFT-Bild kann der Netzebenenabstand von d_{002} und die Gitterkonstante c erhalten werden. Hierzu wird der Abstand zwischen einem hkl -Reflex und dem zentralen Spot gemessen. Der Abstand entspricht dem reziproken Wert des Netzebenenabstandes $1/d_{hkl}$. Über die Beziehung des hexagonalen Kristallsystems ($\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$) und dem hkl -Wert von $[002]$ vereinfacht sich die BRAGG-Gleichung und beträgt $c = 2 \cdot d_{002}$. Für den Netzebenenabstand wurde 0.264 nm errechnet und die Gitterkonstante c besitzt eine Länge von 5.28 Å. Dieser Wert kann auch der hochauflösenden TEM-Aufnahme entnommen werden, ist jedoch weniger präzise. Der errechnete Wert für c liegt in Übereinstimmung mit Literaturwerten für $c = 5.20 - 5.24 \text{ Å}$.^[9] Des Weiteren kann der HRTEM-Aufnahme entnommen werden, dass die Nanorods mit definierten Kanten vorliegen aufgrund einer selektiven Interaktion des Tensids während des Wachstums.

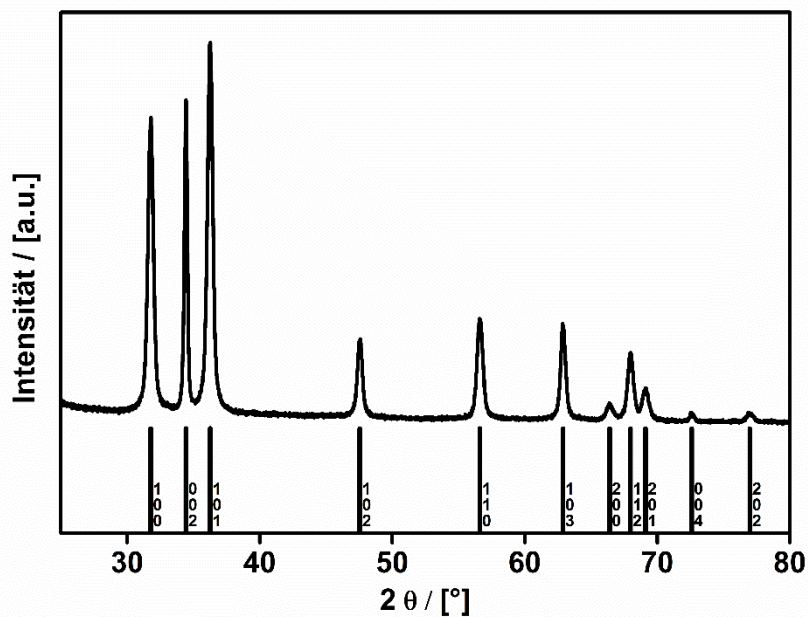


Abbildung 4.3: Röntgenpulverdiffraktogramm der ZnO-Nanorods mit 50 nm Länge. (Pattern ZnO Referenz (ICCD: 00-005-0664) in grau).

Das Röntgenpulverdiffraktogramm (PXRD) in Abbildung 4.3 belegt, dass die ZnO-Nanorods kristallin und mit Wurtzit-Struktur vorliegen. Aus den vorliegenden Reflexen können die Gitterparameter des Kristallsystems ermittelt werden (Unterkapitel 2.2.1). Hierfür werden die Netzebenenabstände d für die Reflexe [002] und [110] über die BRAGG-Gleichung (5) bestimmt. Daraus lassen sich die Gitterkonstante a und c über die Beziehung $a = 2 \cdot d_{110}$ und $c = 2 \cdot d_{002}$ ermitteln. Für ZnO ergeben sich für die Gitterkonstanten Werte von $a = 3.21 \text{ \AA}$ und $c = 5.20 \text{ \AA}$. Diese Werte stimmen mit der Literatur ($a = 3.249 \text{ \AA}$ und $c = 5.20 \text{ \AA}$) überein, außerdem stimmt der Gitterparameter c mit den Daten aus der HRTEM-Aufnahme überein.^[9]

Informationen über die Kristallitgröße lassen sich über die Halbwertsbreite der Reflexe und Einsetzen des Betrags in die DEBYE-SCHERRER-Gleichung (7) ermitteln. Die mittels der DEBYE-SCHERRER-Gleichung berechnete Partikellänge von 23.8 nm stimmt nicht mit den bestimmten Längen aus den HRTEM-Aufnahmen überein. Bei anisotropen Nanopartikeln stößt die DEBYE-SCHERRER-Gleichung an ihre Grenzen, da die Intensitäten starker Reflexe nicht mehr im direktem Verhältnis zu ihrer Breite stehen. Obwohl der Formfaktor unterschiedliche Geometrien berücksichtigt, liegen diese doch im Bereich von sphärischen Nanopartikeln. Selbst mit spezialisierten Röntgen-Programmen wie TOPAS lassen sich die Längen der Nanopartikel nicht mehr exakt bestimmen, deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die Nanopartikellänge über TEM- oder SEM-Aufnahmen bestimmt.

Die optischen Eigenschaften von ZnO in pastöser Form lassen sich durch UV/VIS-Messungen in diffuser Reflexion bestimmen. Durch die KUBELKA-MUNK-Auftragung der UV/VIS-Spektren kann die Bandlücke des Materials näherungsweise bestimmt werden. Für das untersuchte Material (Anhang 4) wurde eine Bandkante von 380 nm bestimmt, was im erwarteten Bereich für ZnO liegt.^[9] Zur Bestimmung der Bandlücke wird der lineare Bereich der Messkurve mit $y = 0$ extrapoliert. Der Schnittpunkt der angelegten Tangente mit $y = 0$ ergibt den Wert der Bandlücke in Elektronenvolt. Das Material hat somit eine Bandlücke von 3.06 eV. In der Literatur werden für ZnO Werte um 3.37 eV angegeben.^[9] Aufgrund von Größe oder Form kann es zu Abweichungen von der Literatur kommen. So konnte bei ZnO-Materialien in trigonal-prismatischer Form gezeigt werden, dass es zu einer Rotverschiebung der Absorptionskante und damit zu einer Verkleinerung der Bandlücke mit abnehmender Länge der Nanopartikel kommt.^[59]

Im Rahmen dieser Arbeit konnte bestätigt werden, dass ZnO-Nanorods mit definierter Größe und Form hergestellt werden können und diese eine hohe Kristallinität aufweisen.

4.1.2. Systematische Analyse von zugesetzten Fremdionen bei dotierten ZnO-Nanopartikeln und deren Morphologie

Die eingangs erwähnte Aussage, dass Fremdionen mit einem ähnlichen Ionenradius im Vergleich zu Zn^{2+} im ZnO-Gitter zu Partikeln mit hohem Aspektverhältnis führen, soll bei der W/O-Emulsionssynthese überprüft werden. Dabei galt es ebenfalls zu prüfen, ob und wie sich Ionen mit anderen Ionenradien und Ladungen wie Li^+ in das ZnO-Gitter einbauen lassen und ob dies die Morphologie beeinflusst. Die Nanopartikelsynthese von Li@ZnO verläuft über eine gelartige Zwischenstufe, wobei es zu einer Verfestigung und anschließender Kristallisation der Nanorods kommt. Es liegt daher nahe, dass neben Li^+ auch andere Kationen in das ZnO-Wirtsgitter unter Formerhalt eingebaut werden können. Während der Gelierung werden die Ionen in der wässrigen Phase eingeschlossen und über die amorphe Phase in das Kristallgitter eingebaut.

Für die folgende Untersuchung wurden Kationen verschiedener Größe und Ladung im Vergleich zu Zn^{2+} -Ionen gewählt. Die ausgewählten Salze als Dotierungsreagenz haben alle Cl-Ionen als Anion, um weitere Effekte durch das Vorliegen verschiedener Gegenionen auszuschließen. Die Zugabe der Salze erfolgte in die wässrige Phase der Emulsion. Die Kationen sind kleiner (Li^+ , Al^{3+}), ähnlich groß (Cu^+ , Mn^{2+}), oder deutlich größer (Eu^{3+} , La^{3+} , Na^+) als Zn^{2+} -Ionen.

Außerdem wurde der Einfluss zusätzlicher Zn^{2+} -Ionen während der Synthese untersucht. Diese sollten die Synthese nicht stören, da sie im Wirtsgitter bereits enthalten sind. Die Ionenradien der Kationen, die verwendet wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Ionenradien der verwendeten Kationen (M^{n+}) zur Dotierung von ZnO-Nanopartikeln.

	Kation M^{n+}	Größe des Kations M^{n+} / [Å]
$r(M^{n+}) < r(Zn^{2+})$	Li^+	0.53 ^[170]
	Al^{3+}	0.59 ^[175]
$r(M^{n+}) \sim r(Zn^{2+})$	Cu^+	0.71 ^[176]
	Zn^{2+}	0.74 ^[177]
	Mn^{2+}	0.80 ^[178]
$r(M^{n+}) \gg r(Zn^{2+})$	Eu^{3+}	0.95 ^[179]
	La^{3+}	1.06 ^[177]
	Na^+	1.13 ^[176]

Der Einbau der verschiedenen Kationen wurde für zwei Konzentrationen ($\chi = 0.03$ at% und 0.7 at%) untersucht. Die Konzentrationen sind dabei so gewählt, dass gewährleistet sein sollte, dass der morphologische Effekt der Kationen bei sehr niedrigen Dotierungsmengen die Kristallisation nur sehr gering beziehungsweise gar nicht beeinflussen sollte. Bei 0.7 at% ist die Konzentration ausreichend hoch, wobei gleichzeitig noch keine weiteren sekundären Phasen neben der Wurtzit-Struktur entstehen sollten. Im weiteren Verlauf der Arbeit gibt der Atomprozentwert den theoretisch möglichen Einbau an und wird verwendet, um die Nanopartikel mit beispielsweise $M@ZnO-0.03$ zu kennzeichnen. M gibt das verwendete Fremdion und -0.03 die Atomprozent an, die theoretisch eingebaut werden.

Die hergestellten $M@ZnO-0.03$ und $M@ZnO-0.7$ ($M = Li^+, Al^{3+}, Cu^+, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Eu^{3+}, La^{3+}$ und Na^+) Nanopartikel wurden mittels TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.4) auf ihre Form und Größe in Bezug auf die verwendeten Kationenradien und -konzentrationen untersucht.

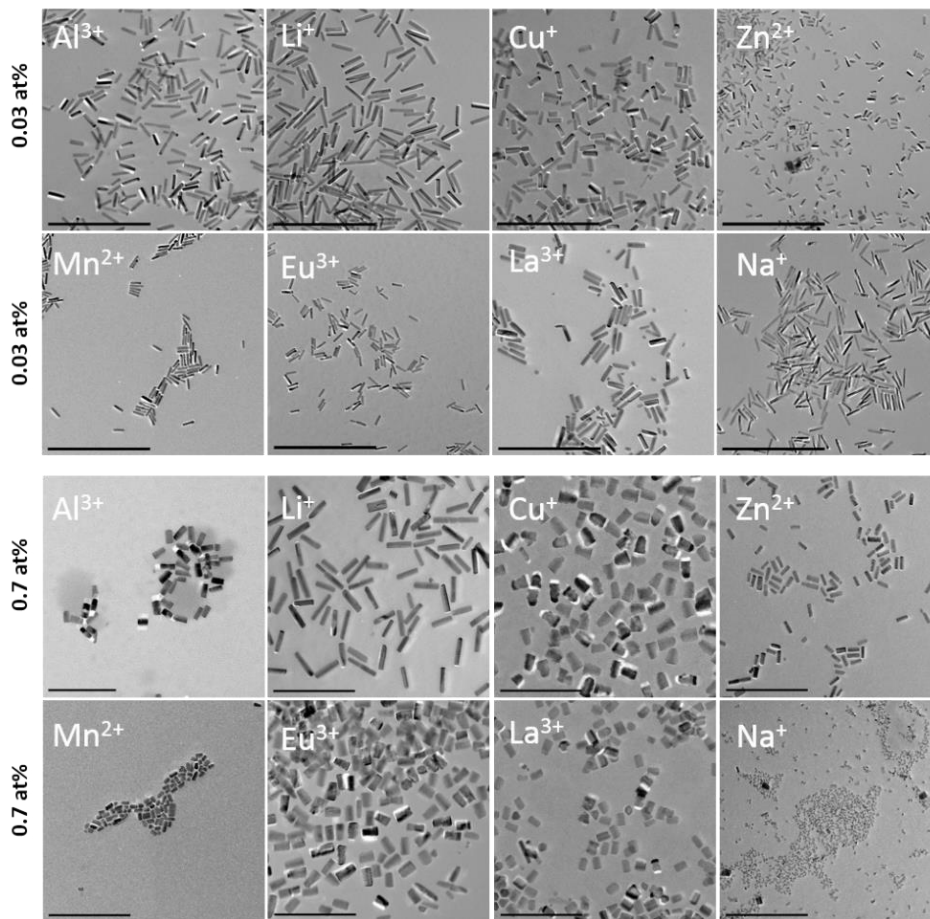


Abbildung 4.4: TEM-Aufnahmen für Konzentrationen von $\chi = 0.03$ at% (Skala = 500 nm) und 0.7 at% (Skala = 200 nm). Größere TEM-Aufnahmen der gezeigten Nanopartikel befinden sich im Anhang 5 und Anhang 6. (Abbildung aus ^[172]).

Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass alle Nanopartikel mit M@ZnO-0.03 eine elongierte Form aufweisen. Eine Auftragung der Ausdehnung der Nanopartikel gegen die Differenz der Ionenradien zwischen Zn²⁺ und Mⁿ⁺ ist in Abbildung 4.5a für 0.03 at% gezeigt. Es werden Nanorods variierender Größe erhalten.

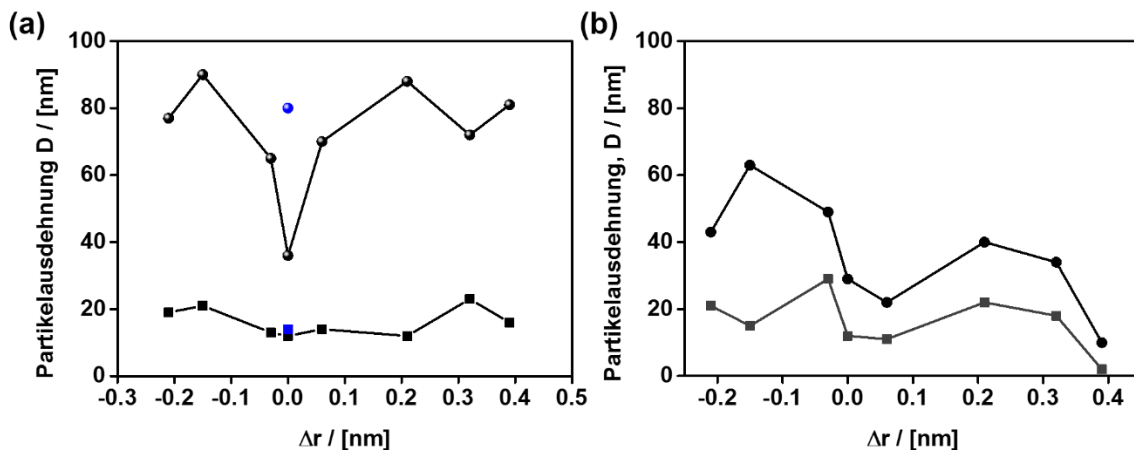


Abbildung 4.5: Graphische Auftragung der Ausdehnung D in c - und ab -Richtung (D_c = Kreise, D_{ab} = Vierecke) der dotierten ZnO-Nanopartikel bei einer Dotierung von a) $\chi = 0.03$ at% und b) $\chi = 0.7$ at% in Abhängigkeit der Radiusdifferenz $\Delta r = r(M^{n+}) - r(Zn^{2+})$. Die aufgetragene Reihenfolge entspricht von links nach rechts: Al^{3+} , Li^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Eu^{3+} , La^{3+} und Na^+ . Blaue Datenpunkte repräsentieren die Ausdehnung der Nanopartikel bei der Synthese von ZnO in c - und ab -Richtung. (Modifizierte Abbildung aus [172]).

Bei der Zugabe der Kationen mit $M@ZnO-0.03$ ($M = Al^{3+}$, Li^+ , Cu^+ , Mn^{2+} , Eu^{3+} , La^{3+} und Na^+) mit Ausnahme von $M = Zn^{2+}$ scheint die Länge (D_c) um einen Mittelwert von ≈ 75 nm zu schwanken. Die Partikelausdehnung entlang der c -Wachstumsrichtung liegt bei Proben mit $M = Al^{3+}$, Li^+ , Eu^{3+} , La^{3+} und Na^+ in einem Längenbereich von 75 nm - 90 nm. Für die Heteroelement-Ionen Cu^+ und Mn^{2+} wird das Wachstum entlang der c -Achse bereits eingeschränkt, die erhaltenen Nanopartikel sind etwas kürzer (65 nm, 70 nm). Ein Längenminimum von 36 nm tritt bei der Zugabe von Zn^{2+} -Ionen auf. Insgesamt scheint diese Länge mit Ausnahme des Zusatzes von Zn^{2+} um einen Mittelwert von 75 nm zu schwanken. Bei der Synthese von reinen ZnO-Nanorods werden Nanopartikel einer Länge von 80 nm erhalten, was näherungsweise mit dem Mittelwert übereinstimmt. Ein nahezu konstanter Verlauf ergibt sich für die Breite der Nanopartikel. Die Breite (D_{ab}) der Nanopartikel kann zwischen 20 nm und 12 nm angegeben werden. Die schmalsten Rods werden bei $Zn@ZnO-0.03$ mit $D_{ab} = 12$ nm erhalten. Die Interaktion der zugesetzten Ionen findet nicht nur entlang der polaren Oberflächen statt, sondern auch mit Oberflächen die einen a,b -Anteil (z.B. [100], [110], [010]) aufweisen. Tendenziell führt der Zusatz von Ionen mit einem ähnlichen Ionenradius wie der von Zn^{2+} zu schmalere Partikeln, abweichende Ionenradien im Vergleich zu Zn^{2+} resultieren in breiteren Nanopartikeln.

Im Fall der $Zn@ZnO-0.03$ - Nanopartikel ist nicht nur die Interaktion der Hetero-Ionen mit den entstehenden Oberflächen für die geringe Ausdehnung der Nanopartikel verantwortlich, sondern auch eine Übersättigung im Emulsionstropfen. Es ist anzunehmen, dass zusätzliche Zn^{2+} -Ionen die Übersättigung von ZnO in den Wassertropfen beeinflusst. Eine höhere

Übersättigung ergibt zusätzliche kritische Keime, was zu einer hohen Anzahl an kleinen Partikeln führt.

Für Nanopartikel, die mit 0.7 at% eines Heteroelements dotiert wurden, ist die elongierte Form, wie in den TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.4) gezeigt, weniger stark ausgeprägt und alle Nanopartikel sind insgesamt deutlich kürzer. Wenn die elongierte Form beobachtet wird, dann haben die Nanorods markante Ecken (rechtwinkelig) im Vergleich zu abgerundeten Ecken der geringer dotierten oder reinen ZnO Materialien. Der inhibierende Effekt der zugesetzten Kationen ist bei höheren Konzentrationen stärker vorhanden. Die allgemein kürzeren Nanopartikel sind auf die höhere Ionenkonzentration zurückzuführen, da somit auch die Oberflächen während des Wachstums stärker abgedeckt wird. Es sind durchschnittlich Schwankungen in der Länge um den Faktor 1.9 erkennbar. Der Verlauf von Länge und Breite in Abhängigkeit der Ionenradien-Differenz ist in Abbildung 4.5b gezeigt. Lokale Minima der Partikelausdehnung treten bei Zn@ZnO-0.7 ($D_c = 29$ nm) und Mn@ZnO-0.7 ($D_c = 22$ nm) auf, sowie ein weiteres Minimum bei Na@ZnO-0.7 mit 10 nm. Dieses Ergebnis ist überraschend, denn die Differenz zwischen dem Ionenradius der Na⁺- und der Zn²⁺-Ionen ist am größten und es wäre damit anzunehmen, dass nicht solch eine Vielzahl an kleinen Nanopartikeln entstehen, sondern Nanopartikel mit Partikelausdehnungen > 30 nm entstehen.

Für diese Dotierungsreihe mit 0.7 at% scheint es, dass ähnliche Partikelgröße bei Zusatz von Ionen mit ähnlichem Ionenradius erhalten werden. Ebenso ist im Fall der höheren Dotierungskonzentration eine weniger gleichmäßige Interaktion der Kationen mit den Oberflächen der *a,b*-Richtung festzustellen, da die Breiten der Nanopartikel nicht konstant für ähnliche Ionenradiusdifferenz sind. So variiert die Breite innerhalb der gleichen Ionenradiusdifferenz und zudem über die Gesamtheit der Ionenradien-Differenzen von ca. 5 nm bis zu 30 nm.

Dotierungen können die Kristallinität von Nanopartikeln negativ beeinflussen. Um dies zu überprüfen, wurden röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Die Diffraktogramme für M@ZnO-0.03 und M@ZnO-0.7 (Anhang 7) sprechen für das Vorliegen kristalliner Nanopartikel mit Wurtzit-Struktur. Werden die Diffraktogramme der Materialien mit einer niedrigen (0.03 at%) beziehungsweise hohen (0.7 at%) Fremdionen-Konzentration verglichen, zeigt sich, dass die Reflexe der Materialien M@ZnO-0.7 geringere Intensitäten besitzen. Die Reflexe [002] und [101] verändern in Abhängigkeit der Nanopartikellänge und -breite ihr Intensitätsverhältnis. Dies bestätigt die kleineren Nanopartikel bei 0.7 at%. Zudem beobachtet man eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln bei Zusatz von Ionen mit zunehmenden Ionenradius (Li⁺ zu Na⁺). Dies spricht für eine Zunahme des

Netzebenenabstandes in den dotierten Materialien. Bei solch geringen Konzentrationen sollte die VEGARD'sche Regel zutreffen, da allerdings nur zwei Konzentrationen untersucht wurden, wurde auf eine solche Betrachtung verzichtet.

Aus den gezeigten TEM- und PXRD-Daten folgt, dass Kationen mit einem von Zn^{2+} abweichenden Ionenradius das Wachstum in c -Richtung bei niedrigen Konzentrationen weniger beeinflussen, aber bei höheren Konzentrationen umso stärker. Ab einer hohen Konzentration der Ionen können die Kationen mit ähnlichen Ionengrößen zu Zn^{2+} -Ionen effektiver an die O^{2-} -terminierte Oberfläche koordinieren, sodass das Wachstum in c -Richtung vermindert wird, weil vermutlich kein weiterer Precursor anlagern kann. Die Interaktion verdeutlicht die frei zugänglichen Oberflächen für unterschiedlich große Ionen und wie damit das Wachstum von ZnO beeinflusst wird. Eine schematische Darstellung in Abbildung 4.6 soll dies veranschaulichen.

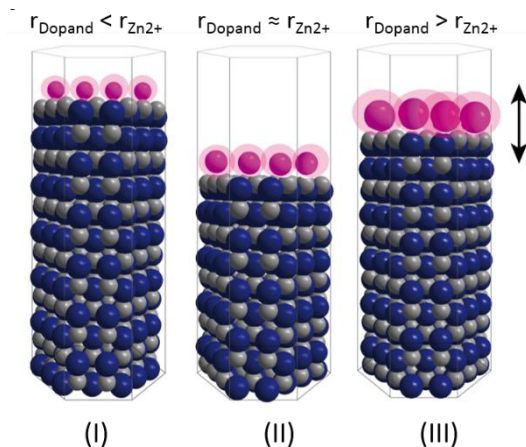


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Interaktion zwischen Ionenradius und Länge der entstehenden Nanopartikel. Hexagonale Rods mit Ionen welche kleiner (I), gleich (II) oder größer (III) als Zn^{2+} sind, die an die O^{2-} -terminierte Oberfläche der Rods koordinieren. (Abbildung aus [172])

Insbesondere zeigt sich, dass sowohl die Art des zugesetzten Kations, als auch seine Konzentration einen Einfluss auf die resultierenden Partikel haben. Bei geringen Konzentrationen an Hetero-Ionen kann ein Zusammenhang zwischen Ionenradius und der auftretenden Länge der Nanopartikel festgestellt werden. Bei $r(\text{M}^{n+}) < r(\text{Zn}^{2+})$ und $r(\text{M}^{n+}) \gg r(\text{Zn}^{2+})$ werden M@ZnO -Nanopartikel mit ähnlicher Länge wie die ZnO -Nanorods erhalten. Die dotierten Nanorods bei $r(\text{M}^{n+}) \approx r(\text{Zn}^{2+})$ sind im Vergleich zu ZnO -Nanorods, aufgrund der besseren Interaktion, deutlich kürzer. Bei Zn^{2+} -ähnlichen Ionenradien liegen deutlich kürzere Nanopartikel vor und besitzen also ein kleineres Aspektverhältnis, da die Breite gleich bleibt. Somit kann der Trend, der von Lizandara festgestellt wurde, dass bei ähnlichen Ionenradien der zugesetzten Kationen größere Aspektverhältnisse der Nanopartikel erhalten werden, nicht auf die W/O-Emulsion übertragen werden. Der Einfluss der Fremdionenkonzentration ist bei den verschiedenen Ionen unterschiedlich stark ausgeprägt, sodass bei weiteren Dotierungssynthesen die Art und die Konzentration des jeweiligen Ions bestimmt werden müssen, bei der Länge und Form nicht beeinflusst werden.

4.1.3. Synthesen von Seltenerdmetall dotierten ZnO-Nanopartikeln

Die Materialeigenschaften von Seltenerdmetall dotierten ZnO-Materialien (RE@ZnO) (RE: Seltenerdmetall, engl. *rare earth*) führt zu einer Vielzahl von Anwendungen in den verschiedensten Bereichen, zum Beispiel in optischer Kommunikation, Feld-Emissionsdisplays (FEDs) und in der Fluoreszenz-Bildgebung.^[180] ^[181] In LEDs (Leuchtdioden, engl. *light emitting diode*), Leuchtstofflampen oder Plasmafernsehern wird Europium sehr häufig als Rotkomponente für den RGB-Farbraum (RGB: Rot-Grün-Blau) eingesetzt. In Zusammenhang mit ZnO, kann das dotierte Material als Alternative zu GaN:RE Materialien gesehen werden.^[182] Terbium dotierte ZnO-Materialien können als Phosphore in LED-Anwendungen verwendet werden.^[67] ^[68] Die Hauptemissionsbande für Tb³⁺ in ZnO liegt bei 544 nm und erscheint damit grün.^[183] Weitere Möglichkeiten umfassen den Einsatz als UV-Licht emittierende Dioden oder Laser-Dioden.^[184] Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich umfasst den Einsatz von Nanopartikeln als Tracer in biologischen Systemen. Dabei sollen die Nanopartikel eine hohe Fluoreszenzintensität aufweisen, aber zugleich nicht toxisch sein. Mit der Dotierung von Seltenerdmetallen in ZnO könnte eine gute Alternative gegenüber bestehenden fluoreszierenden CdSe-Nanopartikeln etabliert werden. Ein weiteres Beispiel ist Gadolinium dotiertes ZnO, welches neben magnetischen Eigenschaften für die Magnetresonanz-Tomographie im medizinischen Bereich auch als optische Fluoreszenzsonde verwendet werden kann.^[185]

4.1.3.1. Synthese von Eu³⁺- dotierten ZnO-Nanopartikeln

Ziel dieses Abschnitts ist es, Eu@ZnO-Nanopartikel, die der Morphologiekontrolle in Bezug auf Größe und Form unterliegen, herzustellen und diese als Bio-Marker im biologischen Bereich anzuwenden. Die zuvor durchgeführte systematische Untersuchung (Kapitel 4.1.2) hat gezeigt, dass mit Eu³⁺ als Fremdion die Morphologiekontrolle möglich sein sollte. Jedoch wurde bisher nicht die Art des Einbaus der Eu³⁺-Ionen in das Gitter untersucht. Bei großen Unterschieden in den Ionenradien und der Ladung kommt es zu Verzerrungen im Gitter oder selbstreinigenden Effekten, was eine weitere Schwierigkeit bei der Synthese von Eu@ZnO-Nanopartikeln mit definierter Form und Größe darstellen kann.^[61] In der Literatur existieren nur einige gute Beispiele (Abschnitt 2.1.3) für die gleichzeitige Form- und Größenkontrolle von Europium dotierten ZnO.

4.1.3.2. Konzentrationsreihe mit Eu³⁺-Ionen bei Eu@ZnO-Nanopartikeln

Um den Einfluss des Hetero-Ions Eu³⁺ bei unterschiedlichen Konzentrationen (> 0.7 at%) einschätzen zu können, wurden verschiedene Konzentrationen von 0.03 at% bis 2.0 at% getestet. Im Folgenden soll der Einfluss auf die entstehende Form und Größe festgehalten werden. Die Herstellung der Eu@ZnO-Nanopartikel erfolgte durch die ZnO-Precursor-Zugabe [MeZn(OPr)₄] mit $2.0 \cdot 10^{-4}$ mol/min bei einer Temperatur von 55 °C. Als Europiumreagenz wurde Europium(III)chlorid eingesetzt. Weitere Informationen bezüglich der Synthesebedingungen in diesem Abschnitt sind im 7.4.3 zu entnehmen.

In Abbildung 4.7 sind TEM-Aufnahmen der Eu@ZnO-Nanopartikel mit verschiedenen Konzentrationen (0.03 at%, 0.7 at%, 1.0 at% und 2.0 at%) gezeigt. Es wird deutlich, dass nur bei sehr geringen Konzentrationen von 0.03 at% Nanorods mit unveränderter Form und Größe im Vergleich zu reinen ZnO-Nanorods vorliegen. Unter gleichen Synthesebedingungen aber ohne Fremdionenzusatz werden ZnO-Nanorods mit einer Länge von 80 nm und 20 nm Breite erhalten, was ein Aspektverhältnis von 2.7 ergibt. Die Eu@ZnO-Nanopartikel mit 0.03 at% weisen eine Länge von 60 nm und eine Breite von 13 nm auf, womit das Aspektverhältnis ungefähr gleichbleibt (3.0).

Ab einer Konzentration von 0.7 at% ist die elongierte Form zwar noch vorhanden, aber die Länge wurde deutlich verringert, wobei die Breite um 5 nm zunimmt. Der Einfluss der Fremdionen ist auf die *c*-Wachstumsrichtung ausgeprägter als auf die *a,b*-Richtungskomponenten. Die Abmessung der Nanopartikeln liegt bei 40 nm und einer Breite von 18 nm. Die veränderten Abmessungen können auf die erhöhte Anzahl von Ionen zurückgeführt werden, die mit den polaren ZnO-Oberflächen interagieren können.

Die zunehmende Interaktion führt zu einem immer weiter eingeschränkten Wachstum in *c*-Richtung mit zunehmender Eu³⁺-Konzentration. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 4.7c und d) verdeutlicht. Die Nanopartikel werden zunächst noch kürzer in ihrer elongierten Form (20 nm, 13 nm) bis sie letztendlich die Form eines hexagonalen Plättchens bei 2.0 at% einnehmen. Die Plättchen haben einen Durchmesser von 36 nm und sind wenig dispers.

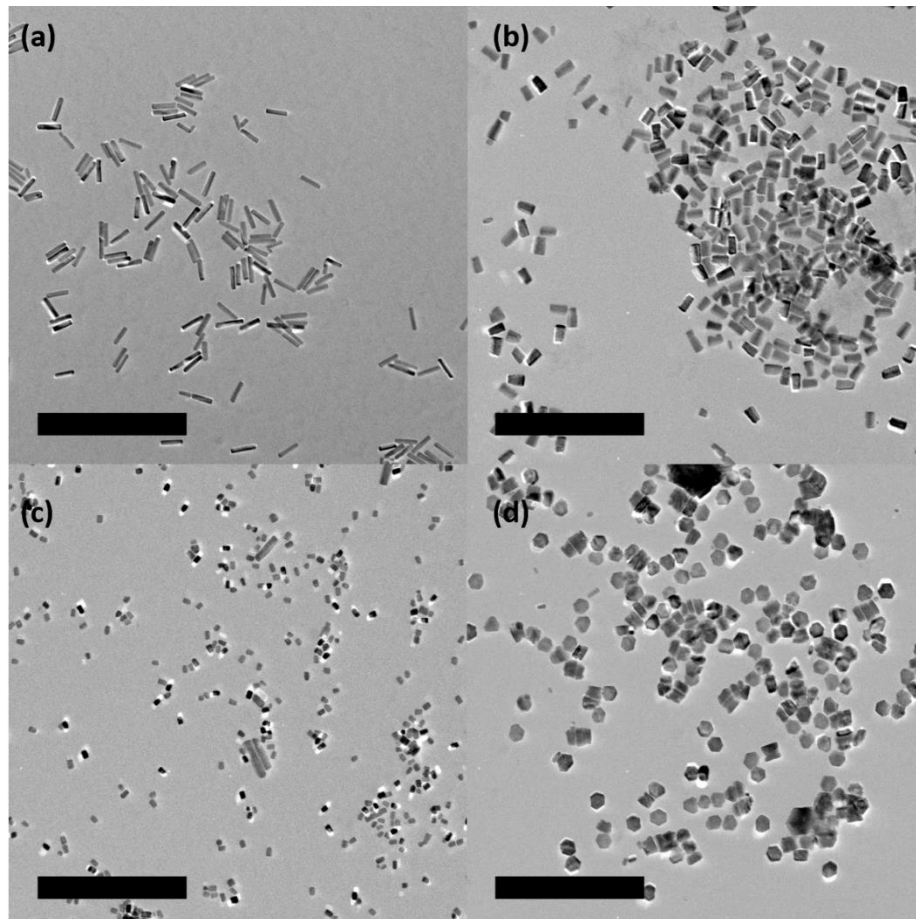


Abbildung 4.7: TEM-Aufnahmen von Eu@ZnO-Nanopartikeln mit verschiedenen Eu^{3+} -Konzentrationen $\chi =$ a) 0.03 at%, b) 0.7 at%, c) 1.0 at% und d) 2.0 at%. (Skala= 500 nm). (Abbildung aus [172]).

Dieses Verhalten kann mittels der Diffraktogramme in Abbildung 4.8 nachvollzogen werden. Die Diffraktogramme zeigen sich ändernde Verhältnisse der Intensitäten der Reflexe [101] und [100] (a,b -Richtungskomponente) und [002] (c -Richtungskomponente) mit steigender Dotierungskonzentration. Dies spricht für eine Veränderung in Größe und Form. Je höher die Eu^{3+} -Konzentration wird, desto kleiner wird das Verhältnis der Reflexintensitäten zwischen dem [002]- und [101]- Reflex. Im Fall der Plättchen ist der [002] Reflex deutlich zurückgegangen, was darauf hindeutet, dass die a,b -Richtung während des Wachstums bevorzugt wurde. Dieses Verhalten kann auch bei den kleiner werdenden Partikeln beobachtet werden. Außerdem können dem Diffraktogramm bei 2.0 at% Eu^{3+} im Material keine zusätzlichen Reflexe entnommen werden, die auf eine zweite Phase im Material hindeuten. Alle Materialien liegen in der für ZnO typischen Wurtzit-Struktur vor.

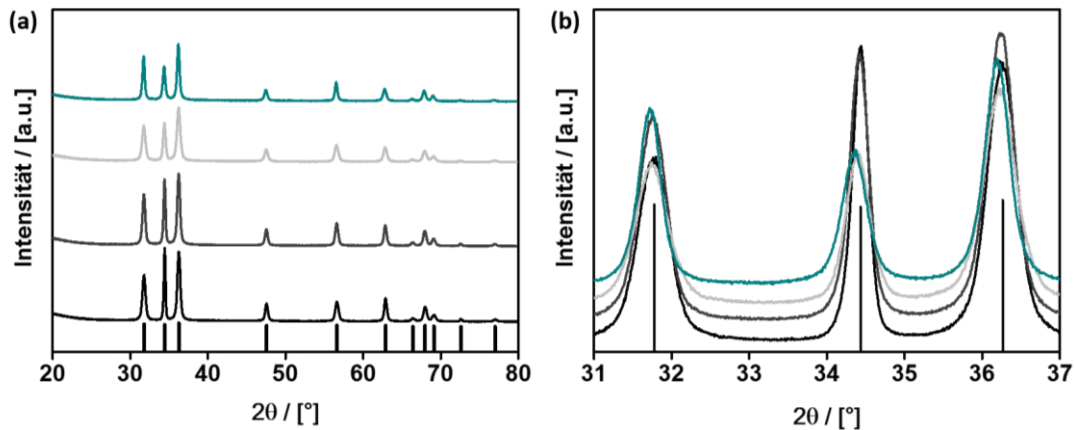


Abbildung 4.8: a) PXRD von Eu@ZnO-Materialien mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen von 0.03 at% (schwarz), 0.7 at% (dunkelgrau), 1.0 at% (hellgrau) und 2.0 at% (türkis). b) Ausschnitt von $2\theta = 31-37^\circ$. Schwarzes Balkendiagramm als ZnO Referenz aus ICCD (00-005-0664).

Aus den durchgeführten Untersuchungen kann entnommen werden, dass die Dotierung nur in einem kleinen Konzentrationsfenster unter Erhalt der Form und Größe im Vergleich zu reinen ZnO-Nanopartikeln möglich ist. Die aufgetragenen Aspektverhältnisse gegen die Konzentration verdeutlichen dies in Abbildung 4.9. Das Aspektverhältnis nimmt exponentiell

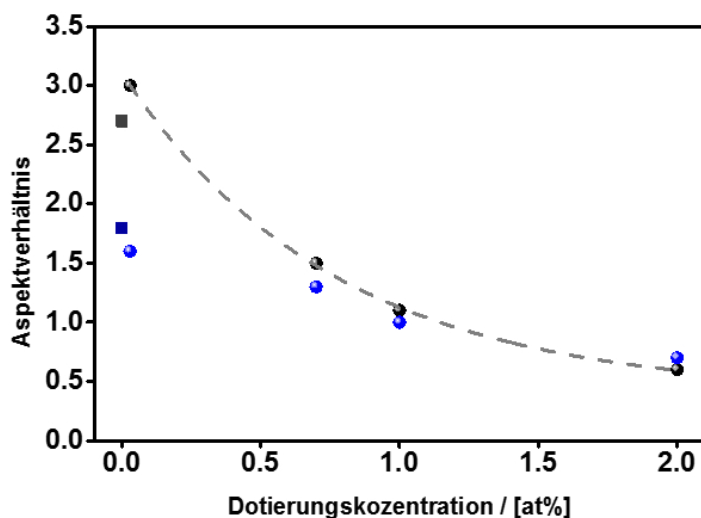


Abbildung 4.9: Veränderung des Aspektverhältnisses in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration in Eu@ZnO-Nanopartikeln (Kugeln) und ZnO-Nanorods (Vierecke) als Referenz. Das Aspektverhältnis wurde aus TEM- (schwarz) und PXRD-Daten (blau) bestimmt. Die graue Linie verdeutlicht die exponentielle Abnahme des Aspektverhältnisses.

mit der zugeführten Menge an Eu^{3+} ab. Damit zeigt sich, dass die Morphologiekontrolle hinsichtlich der Größenkontrolle bis maximal einer Konzentration von 0.7 at% Eu^{3+} möglich ist, da ansonsten die Fremdatome das Wachstum zu stark beeinflussen.

In der Literatur wurde Lithiumstearat als Dotierungsmittel für Li@ZnO-Nanorods verwendet. Deshalb wurde neben Europiumchlorid auch Europiumstearat ($\text{Eu}_3\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$) als Dotierungsmittel in weiteren

Synthesen verwendet. Dies erwies sich jedoch nicht als vorteilhaft. Bei sehr kleinen Konzentrationen (0.03 at%) werden Rods mit 50 nm Länge erhalten, jedoch schon bei 0.7 at% beträgt die Länge nur noch 20 nm - 30 nm, sodass die Formkontrolle an diesen

Nanopartikeln sich sehr schwierig gestalten würde. Die TEM-Aufnahmen und PXRD-Daten dieser Nanopartikel sind in Anhang 8 hinterlegt.

4.1.3.3. Das Anpassen des Aspektverhältnisses bei Eu@ZnO-Nanopartikeln

Ferner soll das Aspektverhältnis der Nanopartikel mit 0.7 at% Europiumchlorid angepasst werden. So sollen zum einen Nanopartikel verschiedener Größen zugänglich werden, zum anderen sollen größenabhängige Eigenschaften untersucht werden. Nanopartikel mit verschiedenen Aspektverhältnissen können durch Einstellen der Zugabe der

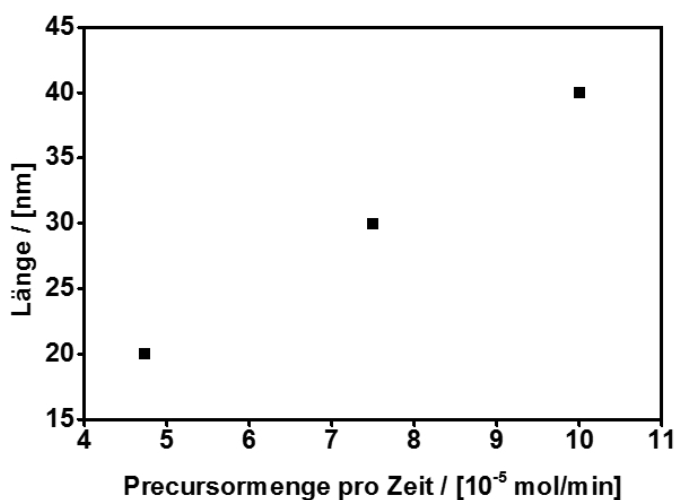


Abbildung 4.10: Länge der Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel in Abhängigkeit der Precursormenge.

Precursormenge pro Zeit erhalten werden. Im Gegensatz zu den ZnO-Nanopartikeln werden bei einer geringen Zugabe der Precursormenge pro Zeit nicht die kürzesten Nanopartikel, sondern die längsten Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel erhalten (Abbildung 4.10).

Längere Nanopartikel können erreicht werden, indem die Wachstumsrate erhöht wird, während gleichzeitig neues Nanopartikelwachstum vermieden

wird. Die synthetisierten Nanorods sind in TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.11a -c) gezeigt. Die Eu@ZnO-Nanopartikel können mit Längen von 20 nm, 30 nm und 40 nm hergestellt werden. Auch bei verschiedenen Längen bleibt die Breite der Partikel nahezu konstant bei 20 nm.

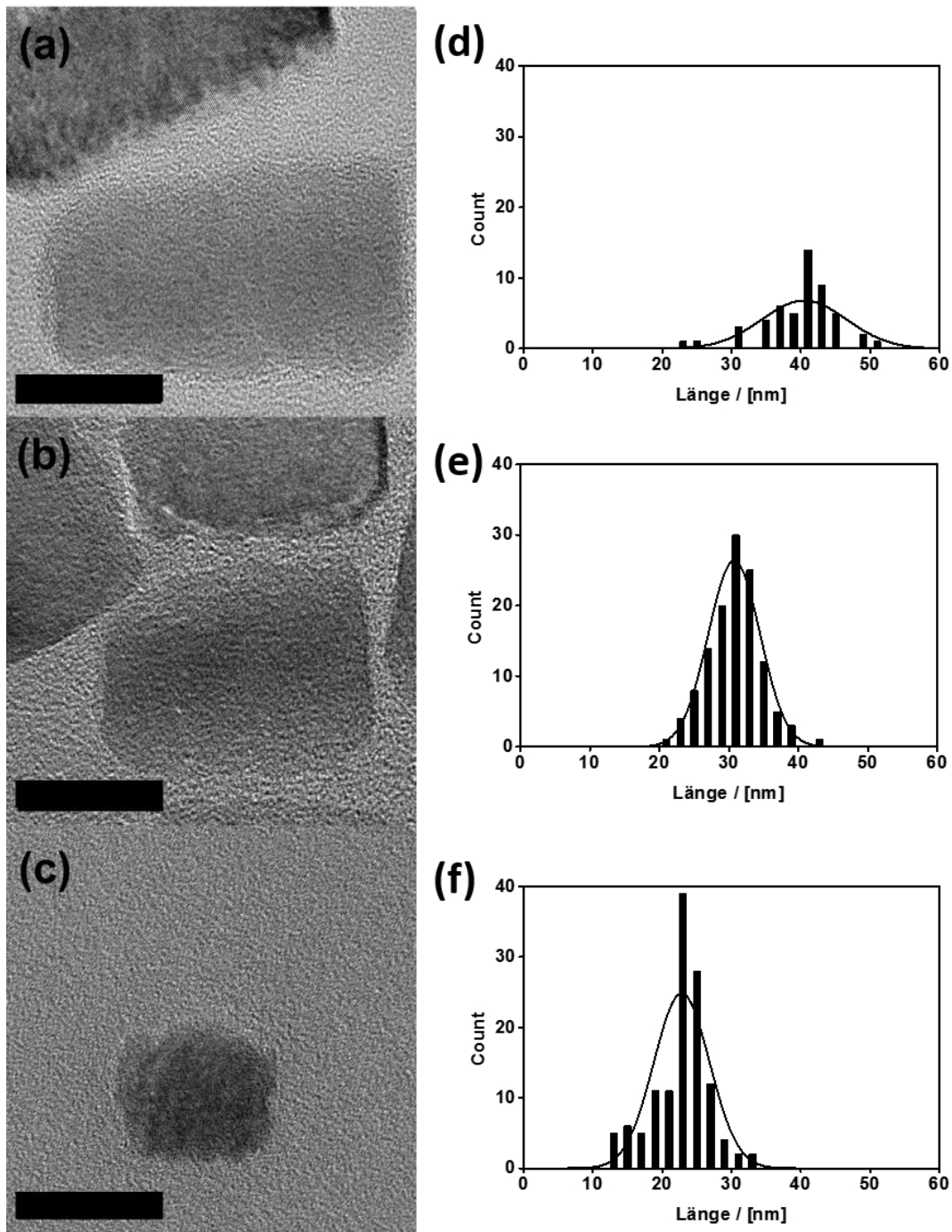


Abbildung 4.11: TEM-Aufnahmen von Eu@ZnO-0.7-Nanopartikeln mit den dazugehörigen Längenverteilungen als Histogramm mit Verteilungskurven der Partikel. a) 40 nm, b) 30 nm und c) 20 nm. (Skala = 20 nm) (TEM-Aufnahmen aus ^[172]).

Für die Synthese der 20 nm kleinen Nanopartikeln muss die Precursorkonzentration sehr gering gehalten werden. Aufgrund des nahezu identischen Länge-zu-Breite-Verhältnisses bei den kleinsten Nanopartikeln, ergibt sich ein Aspektverhältnis von 1, somit können diese Nanopartikel als quasi-sphärisch angesehen werden. Für eine Dotierungsrate von 0.7 at% ist es nicht möglich, Eu@ZnO-Nanopartikel länger als 40 ± 10 nm herzustellen. Eine höhere

Precursorkonzentration führt zu weiteren Nukleationen und einer höheren Polydispersität der resultierenden Probe. Die Polydispersitätswerte wurden aus dem Quotienten der Standardabweichung zur ermittelten Partikellänge in Prozent berechnet. Die Polydispersität für Partikeln mit der geringsten Länge ist am höchsten mit 17.6%, gefolgt von 12.1% für 30 nm und 15.1% für 40 nm. Bei den kleinen Nanopartikeln ist es nicht verwunderlich, dass sie die höchste Polydispersität aufweisen, da schon kleinste Veränderungen der Precursorkonzentration und der Syntheseparameter das Wachstum verändern. Die Untersuchung der Nanopartikel mittels PXRD zeigt, dass auch die Nanopartikel mit 20 nm Länge aufgrund ihrer ausgeprägten und scharfen Reflexe immer noch eine sehr hohe Kristallinität aufweisen.

Dem Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 4.12) ist zu entnehmen, dass mit abnehmender Länge der Nanopartikel die Halbwertsbreite der Reflexe geringfügig zunimmt. Aufgrund der geringen Ausdehnung der Nanopartikel kann im vorliegenden Fall mithilfe der DEBYE-SCHERRER-Gleichung (Formfaktor: 1.2) die Partikellänge aus dem PXRD berechnet werden. Es wurde für alle Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel eine Länge von 31 nm aus den PXRD-Daten berechnet. Die ermittelten Histogramme aus den TEM-Aufnahmen stellen bestenfalls

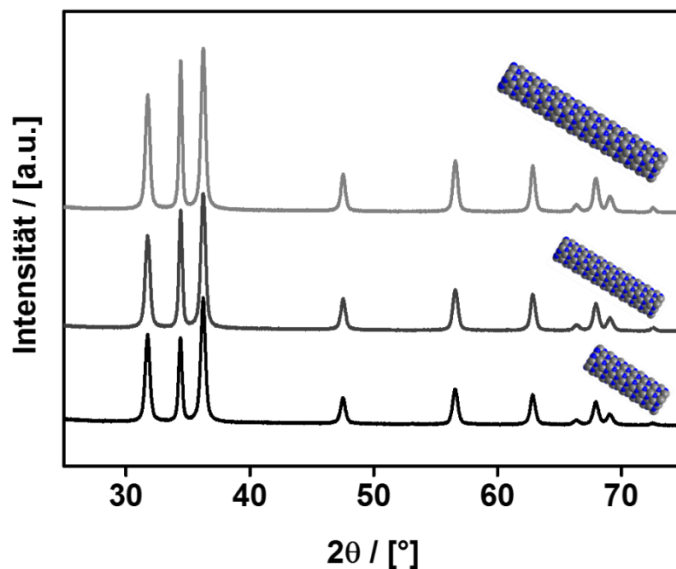


Abbildung 4.12: PXRD von Eu@ZnO-0.7-Nanopartikeln mit verschiedenen Längen von 40 nm (hellgrau), 30 nm (grau) und 20 nm (schwarz).

einen sehr lokalen Mittelwert dar und demgegenüber repräsentieren die Diffraktogramme eine globale Längenverteilung. Daher sind die gleichen Längenwerte für die Proben aus den Diffraktogrammen darauf zurückzuführen, dass die Röntgenpulverdiffraktometrie eine größere Anzahl an Partikeln vermisst und dadurch einen genaueren Mittelwert der Längen abbildet.

Nanopartikel unterschiedlicher Länge weisen zum Teil größenabhängige Eigenschaften auf. Um die Auswirkung der Länge auf die Bandlücke zu untersuchen, wurden UV/VIS-

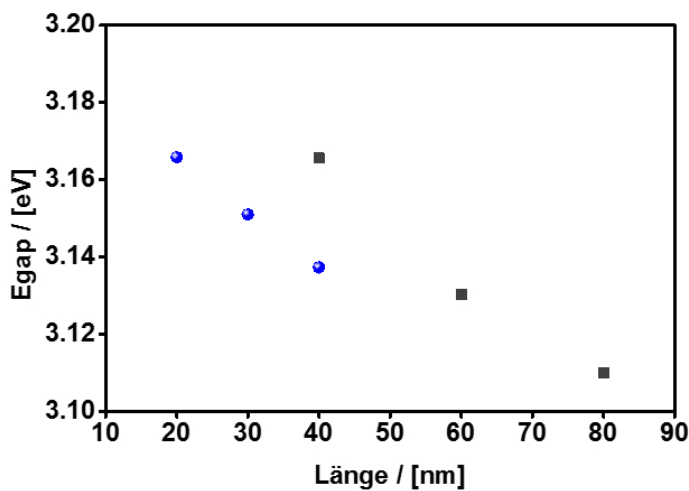


Abbildung 4.13: Größe der Bandlücke in Abhängigkeit der Nanopartikellänge von Eu@ZnO-Nanorods (blau) und ZnO-Nanorods (schwarz).

Messungen in diffuser Reflexion durchgeführt und mittels der KUBELKA-MUNK-Auftragung (Kapitel 2.2.5) ausgewertet. Abbildung 4.13 zeigt, dass sich bei den Eu³⁺-dotierten Materialien die Bandlücke nicht signifikant mit der Länge der Nanopartikel ändert und in einem Bereich von 3.13 eV - 3.17 eV liegt. Die Änderung der Bandlücke ist bei nicht dotierten ZnO-Nanorods deutlicher und liegt in einem Bereich von 3.11 eV - 3.17 eV. Unabhängig

von der Dotierung wird die Bandkante mit zunehmender Länge in den langwelligeren Bereich verschoben.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Kontrolle des Aspektverhältnisses bei einer Dotierung mit 0.7 at% Eu³⁺ erfolgreich ist. Es sollte theoretisch möglich sein längere Nanorods herzustellen, da in der Längenverteilung bereits einige längere Nanopartikel vorliegen und diese durch eine gezielte Syntheseparameterkontrolle erreicht werden können. Des Weiteren ist ebenfalls die Kontrolle der Länge bei geringeren Dotierungskonzentrationen möglich.

4.1.3.4. Die Formkontrolle bei Eu@ZnO- und ZnO-Nanopartikeln

Die Kontrolle der Form ist ein Teilgebiet der Morphologiekontrolle bei Nanopartikeln. Um dies zu erreichen, können Capping-Agents eingesetzt werden, die an spezifische Kristallflächen adsorbieren und somit das Wachstum an dieser Kristallfläche einschränken. Als Capping-Agents werden unterschiedlichste Verbindungen wie Tenside, Zuckermoleküle, oder Polymere eingesetzt. Außerdem kann zusätzlich die Kinetik kontrolliert werden, sodass es nicht zur Ausbildung der thermodynamisch günstigsten Partikelform (Wulff-Form) kommt.

Lizandara *et al.* zeigte, dass mit der W/O-Emulsion nicht nur ZnO Rods, sondern auch trigonale ZnO Prismen möglich sind.^[59] Dies gelang unter Verwendung des Tensids P3P

(Polyglyceryl-3-polyricinoleat), während die Kinetik der Partikelbildung angepasst wurde. Die Prismen wurden erhalten, indem der ZnO-Precursor ($[\text{MeZnO}^i\text{Pr}]_4$) mit $2.4 \cdot 10^{-2}$ mol/L bis $1.4 \cdot 10^{-1}$ mol/L bei 40°C zugetropft wurde.^[59] Die literaturbekannte Prismenform der ZnO-Nanopartikeln soll auf Eu^{3+} -dotierte ZnO-Materialien übertragen werden. Zusätzlich wird der Einfluss von einer Zuckerverbindung (Maltitol), Fettsäure (Dodecansäure) und eines Polyalkylenglycolethers (Brij 58) auf die ZnO-Partikelform untersucht. In Tabelle 2 sind die verwendeten Additive und einzelnen Parameter für die erfolgreiche Partikelsynthese mit verschiedenen Morphologien aufgeführt.

Tabelle 2: Synthesebedingungen für verschiedene Partikel-Morphologien von Eu@ZnO-0.7 .

Morphologie	Tensid	Precursorkonzentration / [mol/L]	Temperatur / [$^\circ\text{C}$]
Hexagonale Rods	P3P	0.179	55
Trigonale Prismen	P3P	0.239	40
Plättchen	Laurinsäure	0.239	40
Hohle Nanokugeln	Brij 58, Maltitol	0.119	40

In der schematischen Darstellung eines Emulsionswassertropfens (Abbildung 4.14) wird angedeutet, wie einzelne Additive mit ihren funktionellen Gruppen mit den entstehenden

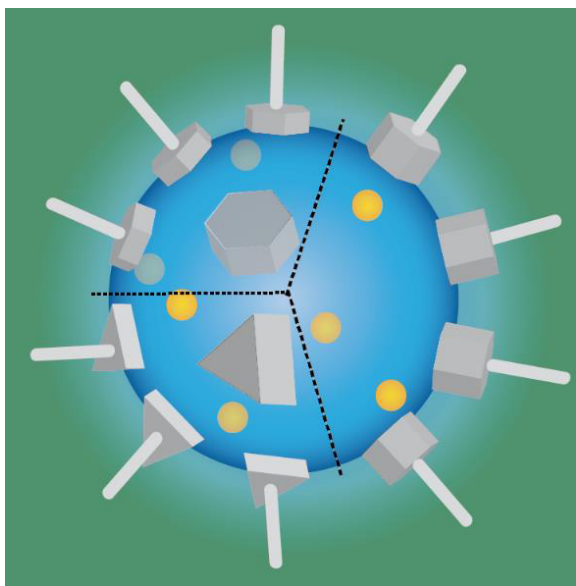


Abbildung 4.14: Schema eines Emulsionstropfens, der von Additiven stabilisiert wird, die mit funktionellen Gruppen während des Wachstums spezifische Interaktionen mit den resultierenden ZnO-Nanopartikeln eingehen. Als gelbe Kugeln im Emulsionstropfen sind die Ionen gezeigt, die eingebaut werden sollen.

ZnO-Partikeln wechselwirken, sodass eine definierte Partikelform resultiert. Falls Fremdionen vorhanden sind, befinden diese sich in der wässrigen Phase und werden während des Wachstumsprozesses eingebaut und können zu einer weiteren Funktionalität im Material beitragen.

Zum Überprüfen der Form wurden TEM- und SEM-Aufnahmen aufgenommen. Bei dreidimensionalen Körpern ist es notwendig, eine topographische Methode wie z.B. SEM anzuwenden, da bei TEM-Aufnahmen der 3D-Körper auf zwei Dimensionen reduziert wird. In Abbildung

4.15 sind TEM-Aufnahmen der Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel in Rod- und Prismenform mit 0.7 at% Eu³⁺ abgebildet. Die Nanorods haben eine Länge von 50 nm und eine Breite von 25 nm. Das trigonale Prisma hat als Grundfläche drei gleiche Kanten mit 45 nm Länge. Der Eindruck einer gleichseitigen Dreiecksfläche als Grundfläche wird durch die drei Winkel mit 60 ° bestätigt. Damit ein Zusammenhang zwischen den beiden Formen gezogen werden kann, muss das verwendete Tensid P3P näher betrachtet werden. Das Tensid P3P ist bekannt für seine Multifunktionalität im Syntheseprozess. Erstens stabilisiert P3P die Emulsionströpfchen, zweitens kann es während dem Partikelwachstumsprozess mit den entstehenden Nanopartikeln interagieren und zuletzt verhindert es nach der Syntheseaufarbeitung die Partikel-Aggregation. Der zweite genannte Punkt ist in Bezug auf die resultierende Form am wichtigsten. P3P gehört zu den neutralen Tensiden und kann daher weniger stark mit den polaren ZnO-Kristallflächen während des Wachstums interagieren als z.B. ionische Tenside. Aufgrund der schwächeren Interaktion wird die *c*-Richtung die Hauptwachstumsrichtung und damit entstehen elongierte Nanopartikel (= Rods). Die Synthese von trigonalen ZnO-Prismen läuft auch unter Verwendung von P3P als Tensid ab. Allerdings wird im Gegensatz zur Rod-Synthese die Reaktionstemperatur von 50 °C - 65 °C auf 40 °C herabgesetzt. Dadurch wird zum einen die Kinetik verändert und zum anderen die selektive Interaktion des P3Ps mit ZnO verändert. Bei niedrigen Temperaturen um 40 °C kommt es zu einer selektiven Interaktion mit [100]-Netzebenen. Die Gitterebenen [010], sowie [110] werden ebenfalls durch die selektive Interaktion im Wachstum verlangsamt, sodass eine trigonale Grundfläche entsteht, aus der die Nanopartikel in *c*-Richtung wachsen. Für das Rod-Wachstum muss die Temperatur um +15 K bis +25 K erhöht werden, was zur Folge hat, dass die trigonale zu einer hexagonalen Interaktion wird. Die entstehenden Nanopartikel Rods haben somit eine hexagonale Grundfläche und sind in *c*-Richtung elongiert. Im Anhang 9 befinden sich SEM-Aufnahmen, die die 3-dimensionale Form der Nanopartikel bestätigen.

Die Nanopartikel, die in Abbildung 4.15c abgebildet sind, werden durch Zugabe von Laurinsäure anstatt von P3P erreicht und weisen eine hexagonale Plättchen-Form auf. Die Hauptwachstumsrichtung der Partikel ist in *a,b* Richtung und nicht mehr in *c*-Richtung. Die Kristallebenen für *a,b* Komponenten sind die Reflexe [100] und [110] und in *c*-Richtung [002] und [101]. Diese Ausdehnung wird durch das Diffraktogramm in Abbildung 4.15e bestärkt. Dort weisen die Reflexe für die *a*- und *b*-Richtungskomponente höhere Intensitäten auf wie die mit *c*-Komponente, sodass man folgern kann, dass die Ausdehnung in *c*-Richtung limitiert ist. Das Wachstum wird in *c*-Richtung reduziert, da die Laurinsäure die polaren ZnO-Oberflächen effektiv stabilisieren kann.

Die Carbonsäure-Gruppen koordinieren an die Zn^{2+} Oberfläche und die O^{2-} Kristallfläche wird durch Protonen stabilisiert. Die Partikel haben einen Durchmesser der hexagonalen Fläche von 35 nm - 40 nm. Durch die gezielte Interaktion von Tensid und entstehenden Kristallflächen wird deutlich, wie die Partikelform beeinflusst werden kann.

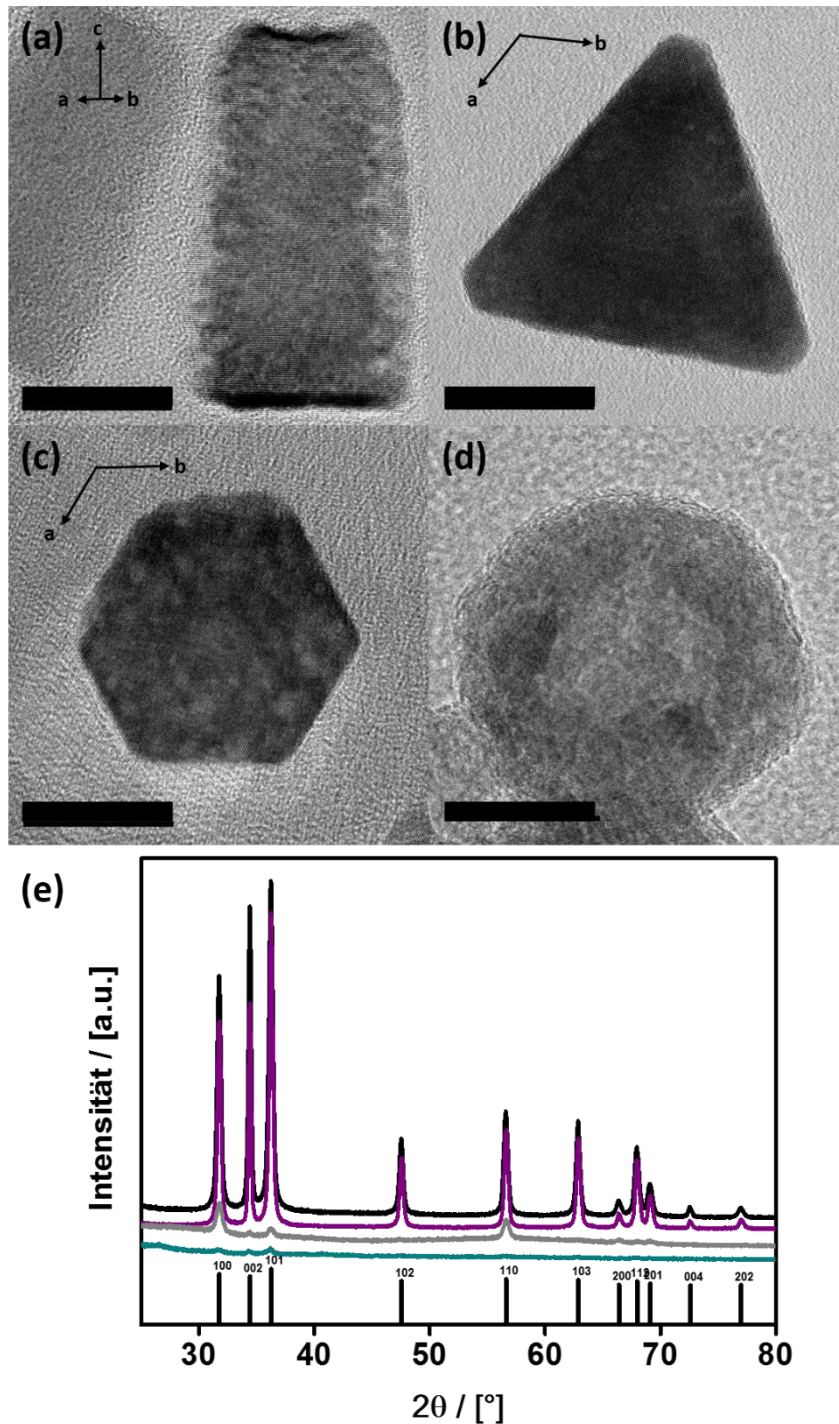


Abbildung 4.15: TEM-Aufnahmen und PXRD-Messungen von Eu@ZnO-Materialien mit verschiedenen Formen. a) Rods, b) trigonale Prismen, c) hexagonale Plättchen und d) Hohlkugeln. (Skala = 20 nm). e) PXRD von a)-d) (von oben nach unten). Referenz als Balkendiagramm von ZnO (ICCD: 00-005-0664). (Abbildung aus ^[172]).

Bei Zugabe von Brij58 und Maltitol kann es zu keiner gerichteten Interaktion kommen. Dann entstehen kleine Kristallite, die eine nahezu sphärische Form aufweisen. Aus den einzelnen Kristalliten bilden sich Hohlkugeln, wobei die Schale aus vielen kleinen Kristalliten aufgebaut ist. Die verwendeten Additive interagieren mit sämtlichen möglichen Kristallflächen, sodass das Wachstum in alle Richtungen unterdrückt wird und die einzelnen Kristallitpartikel klein bleiben, aber zu einem Zusammenschluss eines größeren Nanopartikels führen. Die Bildung der Hohlkugeln wird durch die beiden Additive maßgeblich beeinflusst. Nichtionische Tenside können über einen HLB-Wert (engl. *hydrophilic lipophilic balance*) auf einer Skala von Null bis 18 in ihre hydrophilen und lipophilen Anteile eingeteilt werden. Brij58 besitzt einen HLB-Wert von 15.7, wohingegen der HLB-Wert von P3P 3-4 beträgt, somit sind die Tenside für unterschiedliche Verwendungen prädestiniert.^[186] Brij58 stabilisiert Öl-in-Wasser-Emulsion und P3P Wasser-in-Öl-Emulsionen. Folglich sind die Emulsionstropfen bei Brij58 nicht ausreichend stabilisiert und der Precursor kann keine stabile amorphe Phase in dem Tropfen ausbilden. Der in der wässrigen Phase vorhandene Zuckeralkohol wechselwirkt durch die vielen Hydroxygruppen mit den entstehenden Kristallflächen und schränkt das Wachstum ein. Die gesamte Hohlkugel hat einen Durchmesser von 45 nm und eine Wandstärke von 12 nm. Die einzelnen Eu@ZnO-Kristallite sind um die 4 nm groß. Diese Information wird auch im PXRD (Abbildung 4.15e bestätigt. Die Reflexe der Nanopartikeln in Hohlkugelform sind demzufolge von sehr geringer Intensität und sehr breit, sodass sie auf eine sehr kleine Partikelgröße hinweisen. Die Beurteilung der Kristallinität ist bei solch kleinen Nanokristalliten ungenau, da die Verbreiterung auch durch die geringe räumliche Ausdehnung bedingt ist. Die nähere Betrachtung der Reflexe deutet daraufhin, dass trotz einer nicht gerichteten Interaktion des Tensids, die Partikel hauptsächlich in *a,b* Richtung und nicht in *c*-Richtung wachsen. Die Intensitäten für *c*-Komponenten-Reflexe sind sehr gering und somit kann angenommen werden, dass die Nanokristallite eher als kleine Eu@ZnO-Plättchen vorliegen, welche am Ende eine Hohlkugel bilden. Im Allgemeinen kann aus dem PXRD in Abbildung 4.15e entnommen werden, dass die Intensitäten (Halbwertsbreite) der Reflexe abnimmt (zunimmt) von Rods, Prismen, Plättchen zu Hohlkugeln. Dies bedeutet, dass die Kristallinität in der genannten Reihenfolge der Formen abnimmt.

Außerdem treten auch während der Formkontrolle keine weiteren Phasen auf, die belegen, dass anderen Additive den Einbau negativ beeinflussen würden. Alle Materialien liegen im Wurtzit Strukturtyp vor wie das Referenzpattern von ZnO belegt.

Die verschiedenen Formen für Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel können auch auf reine ZnO-Materialien übertragen werden und sind in Abbildung 4.16a - d) in den TEM-Aufnahmen

gezeigt. Für die Formen Rods, Prismen und Hohlkugeln können die Geometrien fast identisch zu Eu@ZnO erreicht werden.

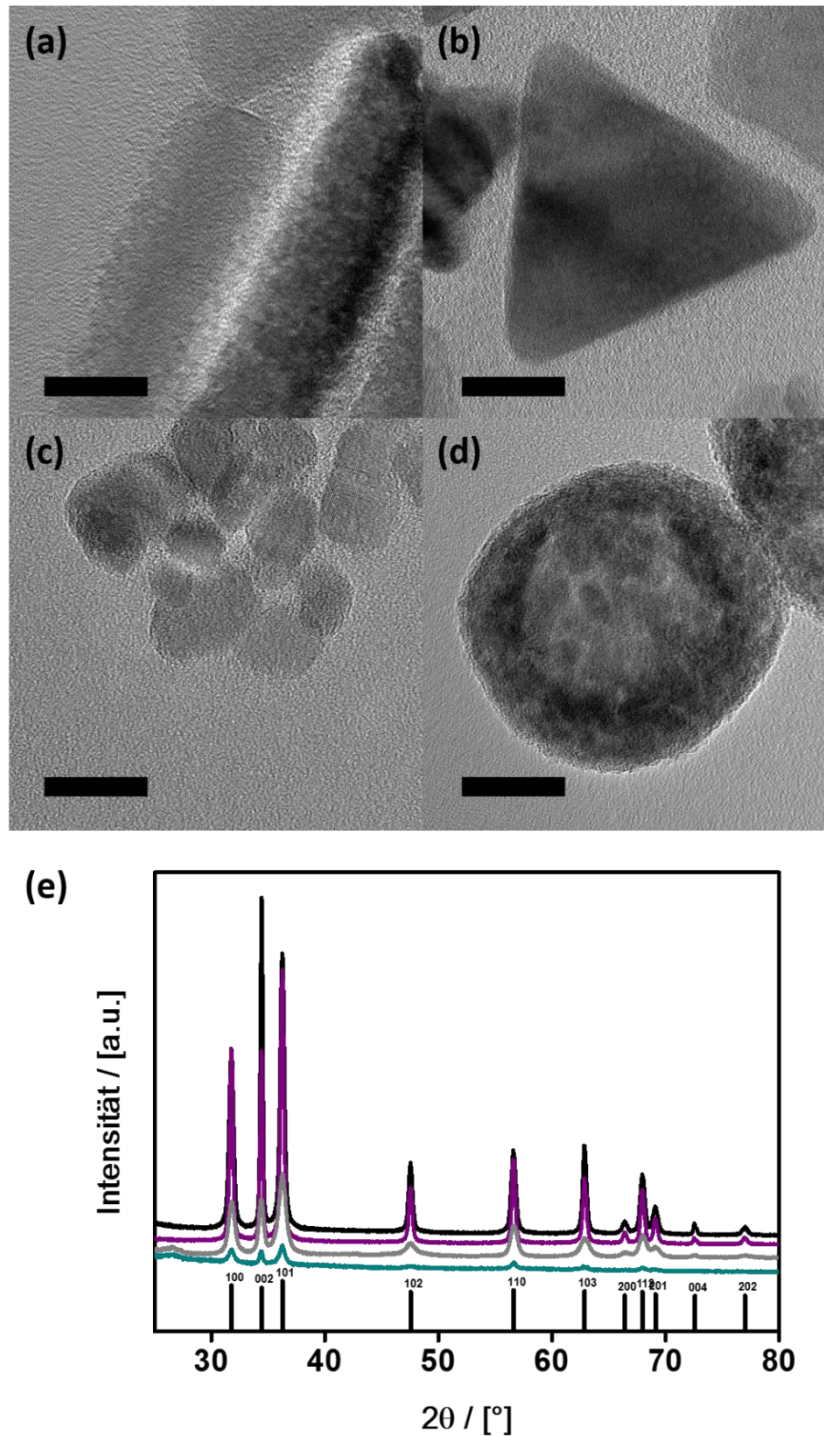


Abbildung 4.16: TEM-Aufnahme von ZnO-Materialien mit verschiedenen Formen. a) Rods, b) trigonale Prismen, c) hexagonale Plättchen und d) Hohlkugeln. e) XRD von a)-d) (von oben nach unten). Referenz als Balkendiagramm von ZnO (ICCD: 00-005-0664).

Unter gleichen Synthesebedingungen liegen ZnO-Nanorods mit 80 nm Länge und 20 nm Breite vor. Sie sind somit 38% größer als die dotierten Materialien. Im Fall der Prismen sind die trigonalen Grundflächen um 28% größer als die entsprechenden Eu@ZnO-0.7-Partikel.

Die ZnO-Hohlkugeln haben einen Durchmesser von 62 nm und eine Wandstärke von 8 nm. Im Vergleich zu den dotierten Materialien fällt auf, dass zwar die gesamte Abmessung unterschiedlich ist, aber die Größe einzelner Kristallite trotzdem bei 4 nm liegt. Lediglich für die hexagonalen Plättchen (17 nm) ist diese Struktur nicht größer, sondern deutlich kleiner mit knapp 46%. Die hexagonale Grundfläche ist auch deutlich weniger stark ausgeprägt.

Dies beruht darauf, dass im Fall von Eu@ZnO die Fremdatome einen dirigierenden Einfluss auf die Form haben und dieser dirigierende Einfluss bei reinem ZnO fehlt, wie im Abschnitt 4.1.3.1 gezeigt wird. Das entsprechende PXRD in Abbildung 4.16e zeigt das gleiche Verhalten für Eu@ZnO-0.7- und ZnO-Nanopartikel bezüglich Reflexintensität und -breite. Auch in diesem Fall nimmt die Kristallinität von Rods zu Prismen, Plättchen und Hohlkugeln ab. An diesen Formen konnte gezeigt werden, dass prinzipiell die Formkontrolle während der gezielten Dotierung von ZnO in der W/O-Emulsionssynthese sehr gut möglich ist.

Wesentlich komplexere ZnO- und Eu@ZnO-Formen sollten über die Zugabe von maßgeschneiderten Additiven während der Synthese zugänglich sein. Diese Additive können somit noch selektiver mit den entstehenden ZnO- und Eu@ZnO-Kristallflächen interagieren. Es ist bekannt, dass die Form die späteren Eigenschaften beeinflussen kann, dies wird in Abschnitt 4.1.3.6 anhand von Photolumineszenz-Eigenschaften diskutiert werden. Zunächst werden im nächsten Abschnitt Untersuchungen, die den Einbau von Eu³⁺-Ionen in das ZnO-Gitter nachweisen diskutiert.

4.1.3.5. Nachweise des Einbaus von Europium in Eu@ZnO-Nanopartikel

Die erfolgreiche Synthese von Eu@ZnO-Materialien mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen und Formen konnte im vorherigen Abschnitt gezeigt werden. Neben den strukturellen Eigenschaften der Eu@ZnO-Materialien muss die Zusammensetzung geklärt werden. Der Nachweis des Einbaus wird im Folgenden für Eu@ZnO-Nanorods mit verschiedenen Konzentrationen an Eu³⁺-Ionen erbracht.

Eine Methode, die relativ einfach nachweisen kann, ob Europium im Material enthalten ist, ist ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma, engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*). Das Material wurde hierfür zunächst kalziniert, um das stabilisierende Tensid zu entfernen, gewaschen und in 1 M

Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wurde in ein Argon-Plasma eingespritzt und die optische Emissionsintensität des Elements detektiert. Der nachgewiesene Metallgehalt ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Europium-Gehalt von Eu@ZnO-Nanorods mit verschiedenen Konzentrationen Eu^{3+} , der aus ICP-OES Daten bei einer Emissionswellenlänge von 420.5 nm ermittelt wurde.

Europium-Anteil in der Synthese (theoretisch) / [at%]	Europium Anteil (experimentell) / [at%]	Abweichung zum theoretischen Anteil / [%]
0.7	0.59	16
1.0	0.94	6
1.5	1.15	23

Die experimentell ermittelten Werte sind niedriger als die Menge an eingesetztem Europium in der Synthese. Die erhaltenen Werte sind unabhängig von der Wellenlänge, mit welcher während der ICP-OES-Messung detektiert wurde. Die ICP-OES beruht auf der Detektion der Emissionslinien der Ionen, daher können bei schweren Elementen mehr energetische Übergänge angeregt werden, sodass mehrere Emissionslinien möglich sind. Einige Emissionslinien lassen sich besser detektieren. Im Anhang 10 werden die Daten für die ICP-OES-Messung bei verschiedenen weiteren Emissionswellenlängen gezeigt. Spätere Untersuchungen behandeln vorwiegend Eu@ZnO-Nanorods, trotzdem sollen die ICP-OES Ergebnisse von Eu@ZnO-Prismen, -Plättchen-Nanopartikel genannt werden. Europium ist ebenfalls in diesen Nanopartikeln enthalten. Die Abweichungen vom theoretischen Wert liegen bei 4.7% und 22%.

Mit dieser Untersuchung wurde nachgewiesen, dass Europium in dem kalzinierten Proben vorhanden ist. Trotzdem kann nicht gefolgert werden, ob die Europium-Ionen in das ZnO-Gitter eingebaut wurden, daher schließen sich weitere Ermittlungen an, die wesentlich lokaler erfolgen.

Mit hochauflösender Transmissionsmikroskopie kann die Partikelqualität und in einigen Fällen auch die Position von Fremdionen bestimmt werden. In Abbildung 4.17 sind HRTEM-Aufnahmen von Eu@ZnO- 0.7 und ZnO-Nanorods im direkten Vergleich zu sehen.

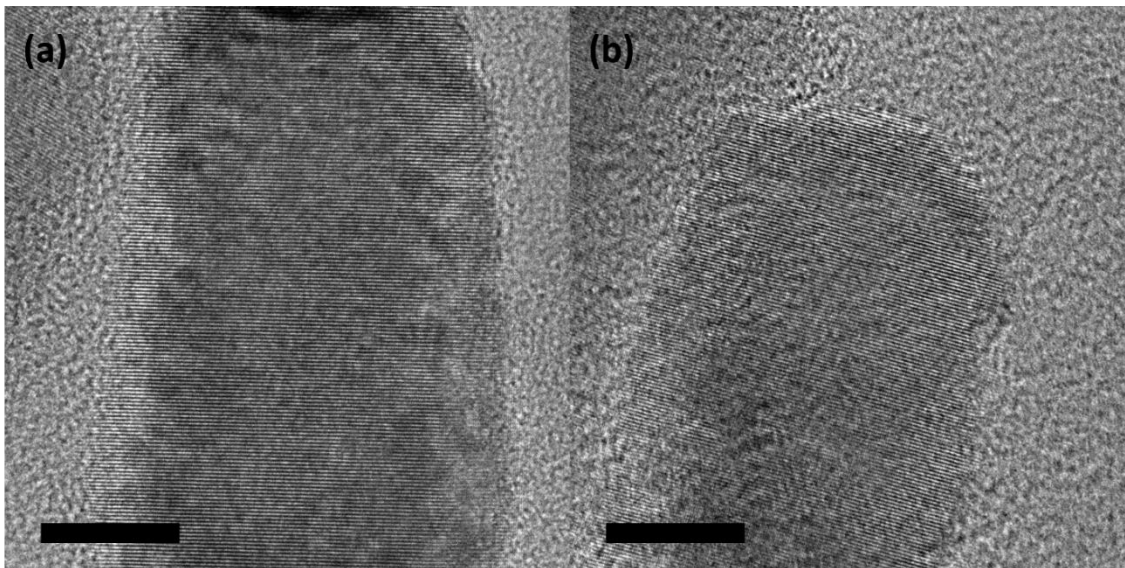


Abbildung 4.17: HRTEM-Aufnahmen von a) Eu@ZnO-Nanorod und b) ZnO-Nanorod. (Skala = 10 nm). (Abbildung aus ^[172]).

Im äußeren Erscheinungsbild, weisen die beiden Nanorods keine Unterschiede auf. In beiden Fällen sind die Kanten der Rods gleichmäßig und ohne größere Fehler zu kennen. Außerdem sind die Netzebenenabstände in beiden Aufnahmen sichtbar. Dies spricht für eine gute Partikelqualität, die auch mit Dotierung erreicht wird. Des Weiteren kann durch ED- bzw. FFT-Untersuchungen die Kristallinität der Partikel beurteilt werden. Die entsprechenden Aufnahmen sind im Anhang 11 hinterlegt und zeigen deutlich die Reflexe für ZnO und bestätigen den einkristallinen Charakter der Partikel, sowie den Strukturverlust unter Einbau von Eu^{3+} -Ionen. Außerdem wird die Vorzugswachstumsrichtung entlang der c -Achse bestätigt. Die Netzebenen für d_{002} haben einen Abstand von ca. 0.262 nm. In der Literatur sind Werte für d_{002} ZnO mit 0.260 nm genannt.^[187]

Um weitere Informationen über die Zusammensetzung und die Oxidationsstufe des Europiums im oberflächennahen Bereich des Materials zu erhalten, wurde XPS-Spektroskopie (Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) durchgeführt. Die Spektren-Region für das jeweilige Element ist in Abbildung 4.18 und die Übersicht des XPS-Spektrums in Anhang 12 gezeigt.

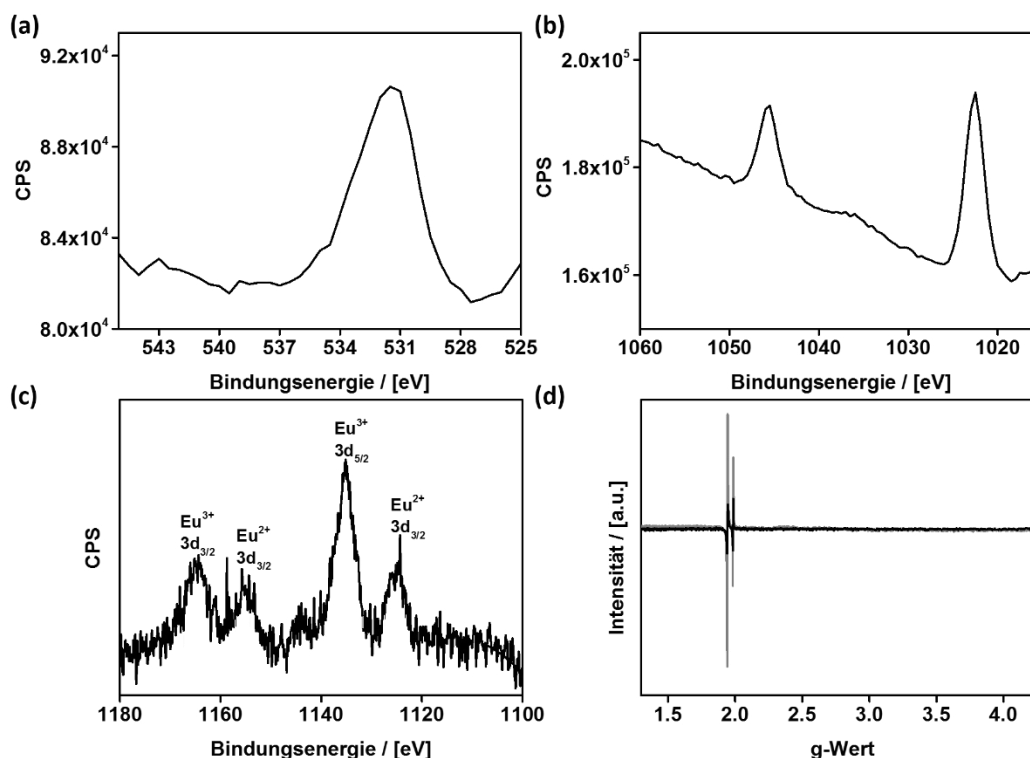


Abbildung 4.18: XPS-Spektren und EPR-Spektrum von Eu@ZnO-0.7 -Nanorods mit 0.7 at% Eu^{3+} -Dotierung. a) Zink-Region, b) Sauerstoff-Region und c) Europium-Region und d) EPR-Spektrum von Eu@ZnO- (schwarz) und ZnO- (grau) Nanopartikeln. (Abbildung a-c) aus ^[172].

Die XPS-Spektren wurden aufgenommen, indem die Eu@ZnO-0.7-Pasten für 4 h bei 430 °C kalziniert, anschließend dispergiert und auf ein Tantal-Plättchen aufgetropft wurden. In Abbildung 4.18b sind die typischen Photoelektronen-Signale der p-Orbitale der Zink-Elektronen gezeigt. Die Peaks liegen bei 1046 eV und 1022 eV und können den $\text{Zn } 2p_{1/2}$ und $\text{Zn } 2p_{3/2}$ Niveau des ZnOs zugeordnet werden. In der Literatur sind die Werte für Zink im ZnO mit 1044 eV und 1021 eV angegeben. ^[69] Der Sauerstoff im ZnO-Gitter führt zu einem Signal bei 531 eV und kann dem 1s-Orbital zugeordnet werden. Ebenso wurde ein hochauflösendes XPS-Spektrum im 3d-Bereich der Europium-Spezies aufgenommen. In diesem Bereich kann nicht nur ein Peak für eine Eu^{3+} -Spezies, sondern auch einer für Eu^{2+} nachgewiesen werden. Die Peaks für Eu^{3+} sind $3d_{3/2}$ bei 1164 eV und $3d_{5/2}$ bei 1135 eV. Die Eu^{2+} -Spezies liegt bei Bindungsenergien, die jeweils um 10 eV zu den Eu^{3+} -Peaks verschoben sind bei Energien von 1155 eV ($3d_{3/2}$) und 1124 eV ($3d_{5/2}$). Beim Übergang von Eu^{2+} zu Eu^{3+} wird ein 4f-Valenzelektron entfernt, sodass ein Shift der Bindungsenergie auftritt. Die Information, dass Europium in zwei Valenzstufen im Material vorliegt, ist zunächst verwirrend, denn es wird eigentlich nur ein Signal für Europium mit der Oxidationsstufe +III erwartet, da das Dotierungsreagenz Europium(III)chlorid ist. Die Reduktion von Eu^{3+} zu Eu^{2+} ist kein bevorzugt ablaufender Prozess. Das Redox-Potential liegt bei $E^\circ = -0.35 \text{ V}$. ^[188] Gewöhnlich findet in

Gegenwart von wässrigen Medien oder Sauerstoff automatisch die Oxidation von Eu^{2+} zu Eu^{3+} statt und nicht wie hier die Reduktion, obwohl genau diese Bedingungen während der durchgeführten Synthesereaktion vorliegen. Das Vorhandensein des Eu^{2+} -Peaks ist ein Artefakt und ein bekanntes Phänomen in der Literatur.^{[189] [190]} Das Vorliegen von gemischtvalenten Spezies in Europium-Verbindungen ist von Vercaemest *et al.* als Inter-Konfigurationsfluktuation (ICF) beschrieben.^{[189] [190]} Als Ursache des ICFs wird eine geringe Energiedifferenz zwischen den Zuständen $4f^n$ und $4f^{n-1}$ genannt. Die Austauschenergie (HUND'sche Regel) zwischen den 4f-Elektronen ist größer als die interelektronische Repulsion, sodass ein divalenter Zustand stabilisiert wird.^[189] Um zu zeigen, dass kein Eu_2O_3 als Nebenphase vorliegt, ist im Anhang 12 ein Übersichts-XPS-Spektrum des Eu@ZnO-0.7 -Materials gezeigt, welches keinen Peak bei 129.2 eV ($\text{Eu } 4d_{5/2}$) im Spektrum zeigt, der für Eu_2O_3 charakteristisch wäre.^[69] Außerdem liegt ein Peak bei 140.5 eV vor, der zum $4d_{3/2}$ Zustand gehört.^[191] Dieser Peak weist darauf hin, dass Eu^{3+} mit einer anderen Europium-Sauerstoff Bindungslänge als in Eu_2O_3 sowie einer anderen Koordinationsgeometrie vorkommt. Es wird erwartet, dass die lokale Umgebung um das Kation tetraedrisch in ZnO ist und nicht oktaedrisch wie in Eu_2O_3 .

Um das Vorhandensein von Eu^{2+} auszuschließen, wurden zusätzlich EPR- (Elektroparamagnetische Resonanz) Spektren aufgezeichnet. Die EPR-Spektren in Abbildung 4.18e sind gegen den g-Wert aufgetragen. Der g-Wert wurde aus der paramagnetischen Resonanzbeziehung $g = (h \cdot \nu / \mu_B B)$ berechnet, wobei ν die Frequenz und B das angelegte Magnetfeld sind. Das PLANK'sche Wirkungsquantum h und das BOHR'sche Magneton μ_B sind Konstanten. Die Original-EPR-Spektren wurden gegen das Magnetfeld aufgetragen und sind im Anhang 13 hinterlegt. Die Europium-Ionen in verschiedenen Oxidationsstufen besitzen unterschiedliche elektronische Zustände. So ist Eu^{3+} diamagnetisch mit einer Elektronenkonfiguration von $4f^6$ und 7F_0 als Grundzustand, wohingegen Eu^{2+} paramagnetisch ist und eine $4f^7$ Besetzung mit einem ${}^8S_{7/2}$ Zustand hat. Aufgrund dessen werden unterschiedliche Spektren erwartet, falls tatsächlich Eu^{2+} im Material vorhanden ist. Die bei Raumtemperatur gemessenen EPR-Spektren für ZnO und Eu@ZnO sehen nahezu identisch aus, jedoch sind die Signale für Eu@ZnO-0.7 intensiver. Die beiden Spektren zeigen die charakteristischen Signale für ZnO-Materialien bei $g = 1.96$ und 2.00 auf.^[140] Gitterdefekte im ZnO sind für das Signal bei $g = 1.96$ verantwortlich, daher kann angenommen werden, dass das intensivere Signal bei Eu@ZnO-0.7 durch Defekte während des Einbaus von Europium verursacht wird, aber dies lässt folglich noch keinen Rückschluss auf die Oxidationszahl des Europiums zu. Das weitere Signal bei 2.00 kann freien Elektronen in (Sauerstoff)-Fehlstellen zugeordnet werden. Im Verhältnis zum

undotierten Material ist das Signal auch bei Eu@ZnO-0.7 ausgeprägter, bedingt durch Zink-Fehlstellen, die durch die Dotierung verursacht werden.^[140]

In der Literatur werden diese Signale auch bei anderen ZnO-Materialien beschrieben, die über Sol-Gel-Synthesen mit organometallischen Precursoren hergestellt wurden.^[192] Das Vorhandensein von Eu^{2+} im ZnO kann ausgeschlossen werden, da das charakteristische Signal bei $g = 4.195$ im Spektrum fehlt.^[193] Es muss berücksichtigt werden, dass durch die Relaxation der Lanthanoid-Ionen ein sehr breites Signal entstehen könnte, welches möglicherweise bei Raumtemperatur im Untergrundrauschen verschwindet und somit nicht sichtbar wäre. Messungen bei 4 K mit sehr feinen Linien würden in solch einem Fall Abhilfe schaffen. Demgegenüber steht die sehr hohe Empfindlichkeit von EPR als Messtechniken mit 10^{12} Spins/ 0.1 mT Linienbreite als Nachweisgrenze, sodass das Vorhandensein von Eu^{2+} im Gitter sehr unwahrscheinlich ist.

Eine klassische Methode zur Untersuchung der Zusammensetzung sind Röntgenpulverdiffraktogramme. Im Abschnitt 4.1.3.1 wurden bereits PXRD-Messungen von Eu@ZnO-Materialien in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration in Abbildung 4.8 diskutiert. Bislang ist bekannt, dass alle Reflexe der Wurtzit-Phase zugewiesen werden können und keine weiteren Phasen vorliegen. Jedoch können in PXRD-Messungen nur kristalline Phasen detektiert werden, die ab einer bestimmten Konzentration vorliegen. Die weiteren Phasen können durch intensive TEM-Untersuchungen ausgeschlossen werden, da amorphe Europium-Phasen in solchen Aufnahmen sichtbar sein würden. Diese Bereiche würden sich durch einen deutlich höheren Kontrast, verursacht durch die verschiedenen Elektronendichten von Europium zu Zink, im Bild bemerkbar machen. Ebenfalls zeigen ED-Untersuchungen, die an verschiedenen Stellen durchgeführt wurden, durchgehend eine hohe Kristallinität, sodass angenommen wird, dass keine amorphen Phasen vorliegen.

Im Folgenden wird auf die detaillierte Betrachtung der Reflexe [100] ($2\theta = 31.78^\circ$) und [002] ($2\theta = 34.43^\circ$) eingegangen (Abbildung 4.19a und b)). Ein erfolgreicher Einbau von Eu^{3+} in ZnO, führt dazu, dass ein größeres Eu^{3+} -Ion (Ionenradius: 0.95 \AA)^[179] einen Zn^{2+} - (Ionenradius: 0.74 \AA)^[177] Gitterplatz einnimmt, wodurch eine Aufweitung des Gitters aufgrund der Größe erwartet würde und somit eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln stattfinden sollte. Die beiden gezeigten Reflexe [100] und [200] zeigen mit steigendem Europium-Gehalt im Material wie erwartet eine geringe Verschiebung zu kleineren Winkeln. Die Berechnung der Gitterparameter zeigt für Konzentrationen unter 2.0 at% Eu^{3+} nur eine geringe Aufweitung des Gitters. Dies steht auch im Einklang mit der VEGARD'sche Regel.^[194]

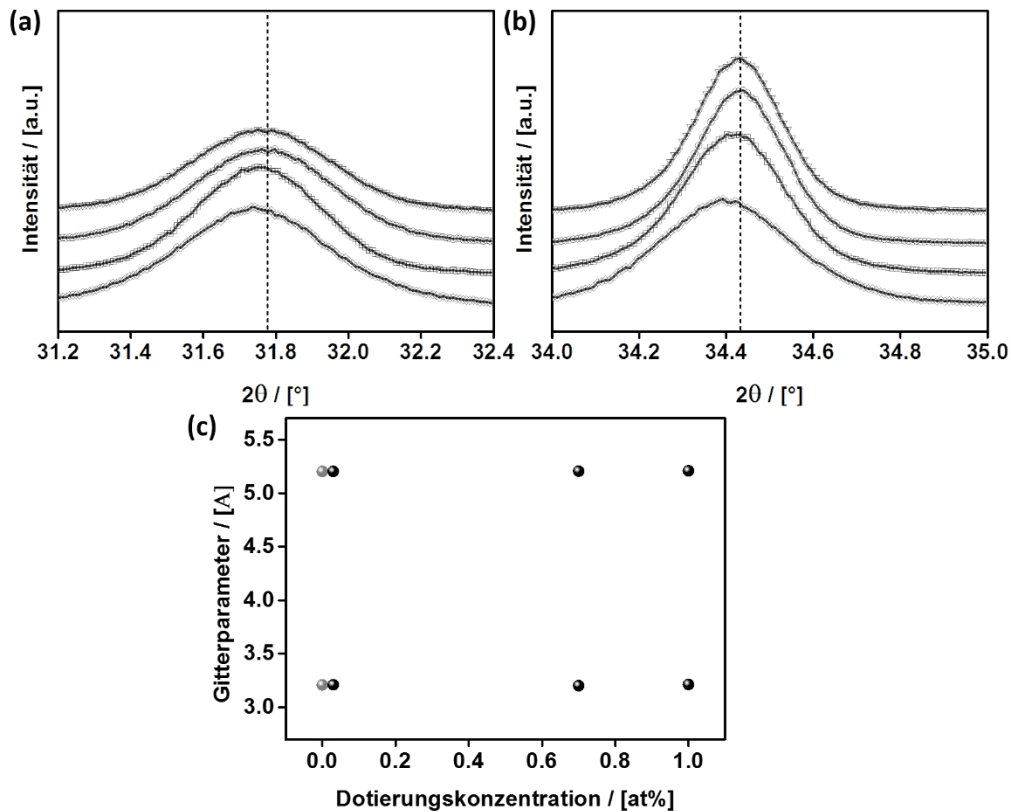


Abbildung 4.19: PXRD-Ausschnitt der Beugungsreflexe a) [100] und b) [002] von Eu@ZnO-Material mit verschiedenen Konzentrationen (0 at% (Dreiecke), 0.03 at% (Kreise) und 0.7 at% (Quadrate), 1.0 at% (Rauten)). c) Größe der Gitterkonstanten a und c in Abhängigkeit der Europium-Konzentration. (Abbildung a) und b) aus ^[172].

Mittels RAMAN-Spektroskopie können weitere Informationen über die Mikrostrukturierung des Materials erhalten werden. Mikro-RAMAN-Messungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit Dr. M. R. Wagner am „Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology“ erhalten. In Abbildung 4.20a ist das Mikro-RAMAN-Spektrum des kalzinierten Eu@ZnO-0.7-Materials gezeigt. Das Spektrum wurde unter Anregung eines Argon-Lasers mit 514 nm als Anregungswellenlänge aufgenommen. Die intensivsten RAMAN-Moden im Spektrum sind die polare $E_2(\text{low})$ -Mode bei 99.2 cm^{-1} und $E_2(\text{high})$ -Mode bei 435.4 cm^{-1} . Die Auswahlregeln und die Gruppentheorie geben vor, welche Moden im ZnO auftreten können, diese sind $E_2(\text{high})$, $E_2(\text{low})$, $A_1(\text{TO})$, und $E_1(\text{TO})$.^[195] Aufgrund der Druckabhängigkeit der Moden von ZnO-Materialien können Erkenntnisse über Spannungen und Verzerrungen im Material erhalten werden. Die Druckabhängigkeit ist auf das polare Kristallgitter zurückzuführen. Die $E_2(\text{high})$ -Mode ist diesbezüglich sehr sensitiv, denn über Frequenzverschiebungen bei einem großen hydrostatischen Druckkoeffizienten von $5.04 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ und einer Ruheposition bei 437.9 cm^{-1} können die Spannungen entnommen werden.^[196]

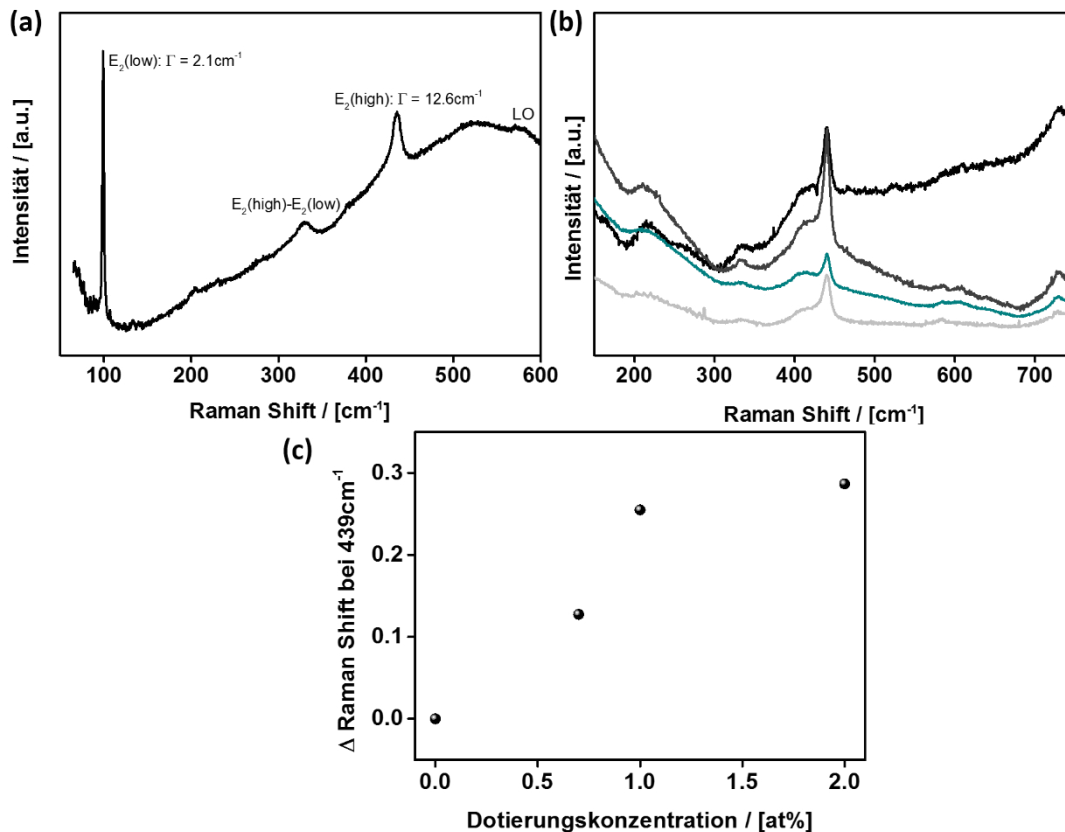


Abbildung 4.20: RAMAN-Spektren von Eu@ZnO-0.7-Materialien. a) Mikro-RAMAN-Spektrum von Eu@ZnO-0.7 Nanopartikeln mit 0.7 at% Eu³⁺. Die Anregungswellenlänge beträgt 514 nm. b) RAMAN-Spektrum von ZnO (schwarz) und Eu@ZnO-Nanopartikel mit 0.7 at% (dunkelgrau), 1.0 at% (türkis) und 2.0 at% (hellgrau), angeregt bei 487 nm. c) Auftragung der Differenz der E₂(high)-Mode gegen die Dotierungskonzentration. Die Differenz bezieht sich auf die E₂(high)-Mode des anisotropen ZnO. (Abbildung a) und b) aus [172]).

Die gemessene Verschiebung liegt bei 2.5 cm⁻¹ beim dotierten Material und bei einer Zugbeanspruchung von 0.5 GPa. Dieser Wert steht im Zusammenhang mit dem Shift der Reflexe in den PXRD-Daten und kann durch die Gitteraufweitung, die durch den Einbau von größeren Eu³⁺-Ionen in das ZnO-Gitter hervorgerufen wurde, erklärt werden. Trotz großer Spannungen im Gitter ist die Kristallinität des Materials nicht negativ beeinflusst, denn die Linienbreite liegt bei 2.1 cm⁻¹ für Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel. Dieser Wert ist vergleichbar zu hoch kristallinen Einkristall-ZnO-Substraten.^[195] Im Vergleich zeigt die E₂(high)-Mode eine sehr große Ausdehnung der Linienbreite von 12.6 cm⁻¹. Dies ist kein Widerspruch zu einer sehr guten strukturellen Qualität, denn mit zunehmender Zugspannung wird sich die Breite verstärken. Die Verbreiterung wird durch ein scharfes Maximum in der Zwei-Phononen-Zustandsdichte bei der niedrig frequenten Flanke der E₂(high)-Mode verursacht. Dies erzeugt einen unharmonischen Abklingmechanismus, der zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Linienbreite der Mode führt.^[197]

Um den Einfluss von weiteren Dotierungskonzentrationen auf die Mikrostruktur der Materialien zu untersuchen, wurden RAMAN-Spektren von Eu@ZnO-2.0, Eu@ZnO-1.0, Eu@ZnO-0.7 und ZnO mit einer Anregungswellenlänge von 785 nm aufgenommen (Abbildung 4.20b). Höhere Konzentrationen können zu lokalen Verzerrungen im Gitter führen, dies äußert sich in einer Verbreiterung und Abschwächung der charakteristischen unpolaren $E_2(\text{high})$ -Phononenmode bei 439 cm^{-1} , die charakteristisch für Wurtzit ZnO ist. Die Verschiebung der $E_2(\text{high})$ -Mode wurde auf die Mode des anisotropen ZnOs bezogen und ist gegen die Dotierungskonzentration aufgetragen. Abbildung 4.20c zeigt diese Auftragung. Die Phononenmode $E_2(\text{high})$ verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen mit zunehmender Eu^{3+} -Konzentrationen. Die geringe Verschiebung der RAMAN-Mode weist darauf hin, dass das Gitter nur leichte Verzerrungen durch Europium erfährt und somit Eu^{3+} -Ionen in das ZnO-Wurtzit-Gitter eingebaut wurden. Das Wachstum erfolgt dadurch nicht störungsfrei und kann als Ursache für die kleiner werdenden Eu@ZnO-Nanopartikel bei höheren Konzentrationen gewertet werden. Des Weiteren kann gefolgert werden, dass die Kristallinität der Materialien mit höher werdenden Dotiermengen nur geringfügig abnimmt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die einzelnen Methoden (ICP-OES, PXRD, XPS, EPR und RAMAN) darauf hindeuten, dass Eu^{3+} -Ionen erfolgreich in das ZnO-Gitter eingebaut wurden. Die Partikel weisen trotz der großen Ionenradien-Differenz von $\Delta r_{(\text{Eu}^{3+}-\text{Zn}^{2+})} = 0.2\text{ \AA}$ eine hohe Kristallinität auf. Der gleichmäßige Einbau konnte nicht nachgewiesen werden. Für solch eine Aussage sind EDX-Spektren und Mappings mit Ortsauflösung von einzelnen Nanopartikeln sehr sinnvoll, allerdings ist die hier eingesetzte Menge an Eu^{3+} -Ionen zu gering, um wenig verrauschte EDX-Spektren mit einer hohen Aussagekraft zu erhalten. Obwohl der Europium-Einbau vorwiegend nur an Eu@ZnO-Nanorods näher untersucht wurde, kann angenommen werden, dass der Einbau auch bei den anderen Formen erfolgreich war.

4.1.3.6. Die Photolumineszenz-Eigenschaften von Eu@ZnO- und ZnO-Materialien

Die Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen führt zu einer weiteren Funktionalität im ZnO-Material, die Fluoreszenzeigenschaften zu Folge haben kann, sodass das Material möglicherweise als Zell-Marker im medizinischen Bereich eingesetzt werden kann. Bisher werden häufig CdSe-Quantum-Dots als Marker eingesetzt, jedoch mit dem Nachteil, dass sie toxisch und nicht biokompatibel sind. Die Vorteile der Verwendung von fluoreszierenden ZnO-Nanopartikeln in biologischen Anwendungen liegen auf der Hand, denn sie sind zum einen nicht toxisch, wie die bekannten CdSe-Quantum-Dots zum anderen umweltverträglich und kostengünstig. Weitere Vorteile sind die physikalischen Eigenschaften von Seltenerdmetallen in dotierten

Nanopartikeln wie beispielsweise die scharfe Emissionskante, welche auf die 4f-5d-Übergänge der Dopanden zurückzuführen ist, ein großer STOKES-Shift, lange Lumineszenz-Lebenszeiten sowie fehlendes Photobleaching des Materials. In diesem Abschnitt werden daher die allgemeinen Lumineszenz-Eigenschaften der Eu@ZnO-Materialien diskutiert und die Materialien hinsichtlich ihrer Quantenausbeute getestet, um die Eignung als Zell-Marker zu prüfen. Die Überprüfung erfolgt mittels Photolumineszenz-Messungen.

Für den Einsatz der Materialien in biologischen Anwendungen ist die Anregungswellenlänge von Relevanz, da UV-Strahlung die Zellen abtöten kann, daher sind Anregungswellenlängen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums wünschenswert. Andererseits muss die Energie ausreichend sein, um das Eu@ZnO-Material anzuregen, daher befasst sich der folgende Abschnitt mit den Auswirkungen der Anregungswellenlänge auf die Photolumineszenz.

Dies wird mithilfe von Photolumineszenz-Messungen bei Raumtemperatur an Eu@ZnO-0.7- und ZnO-Material untersucht. In der Photolumineszenz-Untersuchung in Abbildung 4.21a wurde die Emissionsintensität in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge bei ZnO- und Eu@ZnO-Nanorod-Materialien ermittelt. Es ist zu erkennen, dass die Photolumineszenz-Abklingkurven (engl. *decay channel*) stark mit den Anregungsenergien variieren. Bei einer Anregungsenergie von 325 nm ist die Energie größer als die Energie der Bandkante von ZnO (3.3 eV) und führt zu einer dominierenden Bandkanten-Emission bei 376 nm für beiden Materialien.

Zusätzlich liegt eine schwache Lumineszenz mit einem breiten Signal bei 566 nm vor. Das Signal kann den Defektzuständen in der Bandlücke von ZnO zugewiesen werden.^{[179] [198] [73]} Das dotierte Material verfügt bei der gleichen Anregungswellenlänge noch über weitere Signale, die den Lumineszenz Besonderheiten von Eu³⁺ zugrunde liegen. Die Lumineszenz wird durch die 4f-Intra-Bandübergänge der Zustände $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ bei 590 nm und 614 nm erzeugt.^{[179] [199]} Werden die Proben bei einer Anregungsenergie von 380 nm untersucht, so entspricht dies der Bandlückenenergie von ZnO. Ein sehr intensives und breites Photolumineszenz-Signal mit einem Maximum bei 450 nm wird aufgezeichnet. Wird die Anregungsenergie weiter auf 405 nm (3.1 eV) erhöht, so tritt ein noch breiteres und intensiveres Signal mit einem Maximum bei 470 nm (2.63 eV) auf. Mit geringer werdender Anregungsenergie werden die Signale rot-verschoben. Diese Beobachtung konnte auch von Zeng *et al.* gemacht werden und ist dem Übergang von Elektronen der Zn-Zwischengitteratomen zu Zn-Zwischengitteratomen im Valenzband-Maximum von ZnO zuzuschreiben.^[198] Für Anregungsenergien größer oder gleich der Bandlücke von ZnO konnte gezeigt werden, dass resonanter Energietransfer von ZnO zu Eu³⁺ stattfindet.^{[199] [69]}

Allerdings besitzt Eu^{3+} viele resonante Übergänge über einen weiten Bereich von tiefem Infrarot bis zum UV-Bereich, sodass es sehr wahrscheinlich irgendwann automatisch zu einer direkten Anregung kommt. Dies ist anzunehmen, da die gewählten Wellenlängen nahe an den Übergängen von ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ Zuständen der Eu^{3+} -Ionen liegen.^{[200] [201]}

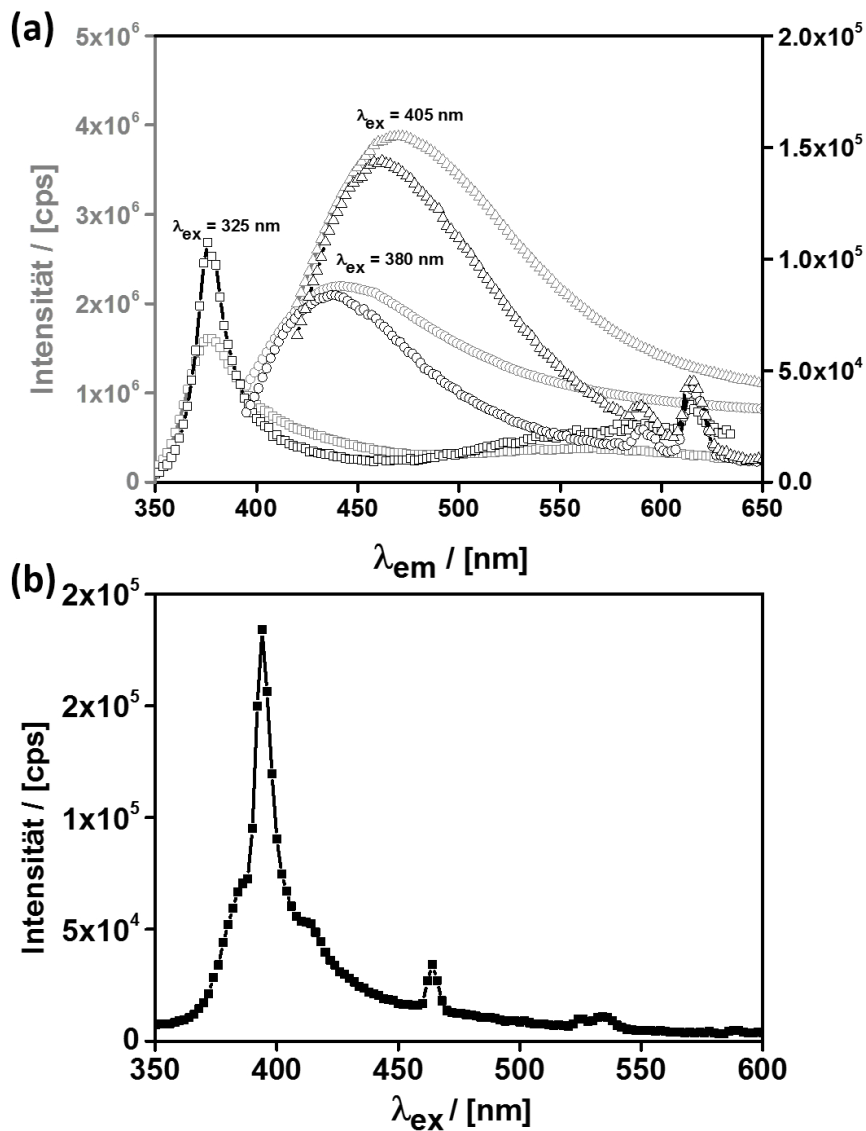


Abbildung 4.21: a) Photolumineszenz-Spektren von ZnO- (grau) und Eu@ZnO- (schwarz) Nanorod-Materialien bei verschiedenen Anregungswellenlängen: 325 nm (Viereck), 380 nm (Kreise) und 405 nm (Dreiecke). b) Anregungsspektrum von Eu@ZnO-Nanorods bei $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm. (Abbildung aus ^[172]).

Es kommen verschiedene Anregungspfade für die Emission bei 614 nm aus dem Zustand ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ in Frage, in Abbildung 4.21b ist ein Anregungsspektrum der Eu@ZnO-Nanorods gezeigt, um dies zu verdeutlichen.

Zum einen liegt bei 465 nm eine resonante Anregung aus dem Zustand ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ vor, zum anderen tritt bei 395 nm ein ausgeprägtes Signal auf das aus der direkten Anregung des Übergangs ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ hervorgeht. Allerdings überlagern sich in diesem Signal noch weitere Beiträge. Es überlagert sich das breite Anregungsband des ZnO-Photolumineszenz-Spektrums mit einem Maximum um 385 nm und einer Schulter im Bereich von 395 nm bis 450 nm. Daraus lässt sich schließen, dass die Anregung über die nahen ZnO-Bandkantenzustände und oberflächennahen Defektzustände (engl. *shallow defect states*) erfolgt. Des Weiteren ist die direkte Anregung von Eu^{3+} über den Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ über die Bandlücke von ZnO sehr effektiv. Weiterhin gibt es noch andere Anregungsmöglichkeiten, die nicht ausgeschlossen werden können, da weitere Übergänge in unmittelbarer Nähe stattfinden können.^{[201] [200]} Dies wurde 1995 auch von Dejneka *et al.* beschrieben.^[201]

Zusätzlich wurde Europium(III)chlorid der gleichen Untersuchung unterzogen (Abbildung 4.22a).

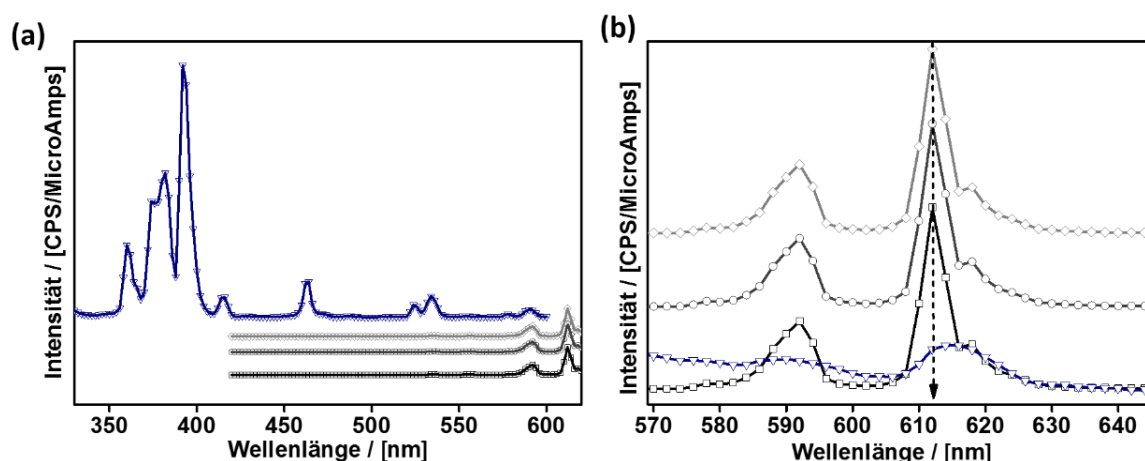


Abbildung 4.22: a) Photolumineszenz-Anregungsspektrum von Europiumchlorid bei verschiedenen Anregungswellenlängen $\lambda_{ex} = 325$ nm (schwarz), 380 nm (grau) und 405 nm (hellgrau) und EuCl_3 -Emissionsspektrum bei $\lambda_{em} = 615$ nm (blau). b) Ausschnitt der Photolumineszenz-Signale bei 591 nm und 614 nm.

Die Photolumineszenz-Emissionsmessung von Europium(III)chlorid in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge (405 nm, 380 nm und 325 nm) führt zu dem Ergebnis, dass bei allen untersuchten Wellenlängen eine partielle Anregung der Eu^{3+} typischen Übergänge stattfindet. Dieses Erkenntnis muss zum einen für Anwendungen in biologischen Zellen berücksichtigt werden, da dort mit 405 nm angeregt wird und zum anderen, da in der Literatur oftmals argumentiert wird, dass die Anregung bei 380 nm oder noch weiter im UV-Bereich liegend, vorwiegend von ZnO absorbiert wird. Insgesamt zeigen die Daten, dass die Absorption hauptsächlich im UV-Bereich des ZnOs stattfindet, aber der Ausschluss einer Eu^{3+} Anregung kann nicht vollständig erfolgen, sodass quantitative Aussagen nicht möglich sind. In später

folgenden Untersuchungen werden weitere Photolumineszenz-Messungen in Abhängigkeit der Partikelform und -größe, sowie unterschiedlichen Konzentrationen bei einer Wellenlänge von 380 nm durchgeführt, da dies zu einer direkten Anregung des ZnO führt.

Aufgrund dessen können keine weiteren Erkenntnisse über die thermisch aktivierten Photolumineszenz-Linien mittels Tieftemperatur-Photolumineszenz-Messungen erhalten werden. Diese Messungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit Dr. M. R. Wagner am „Catalan Institute of Nanotechnology and Nanoscience“ durchgeführt. Es können weitere Übergänge im kalzinierten Eu@ZnO-0.7-Material festgestellt werden (Abbildung 4.23).

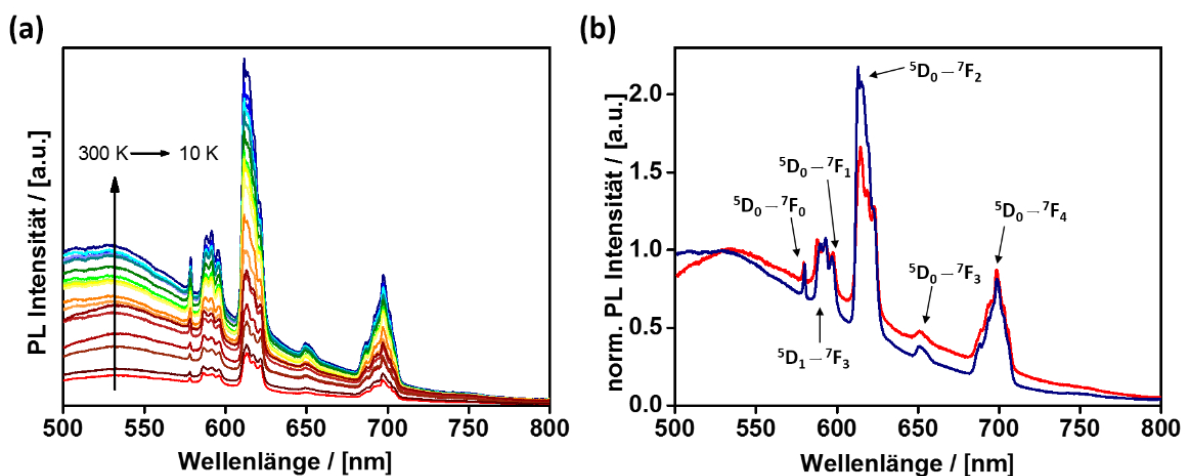


Abbildung 4.23: Tieftemperatur-Photolumineszenz-Messung von Eu@ZnO-0.7-Nanorods bei einer Anregung von 407 nm. a) Temperaturbereich von 300 K (rot) bis zu 10 K (blau). b) Vergleich der Spektren mit 10 K (blau) und 300 K (rot). (Modifizierte Abbildung aus ^[172]).

Mit abnehmender Temperatur wird allgemein das Photolumineszenz-Signal intensiver, da Rekombinationsmöglichkeiten über nicht-radiative Prozesse unterdrückt werden und somit vermehrt radiative Prozesse ablaufen können. Diese Verringerung der nicht-radiativen Abklingmöglichkeiten resultiert auch in einer Unterdrückung der Elektronen-Hochfrequenz-Streuung (engl. *electron high frequency scattering*), sodass dies letztendlich auch zu einem effizienteren Energietransfer zu den Eu^{3+} -Ionen führt. Dies tritt in Erscheinung durch eine Intensitätserhöhung der Intra-Band-4f-4f-Übergänge. Bei niedrigeren Temperaturen werden zusätzlich die Übergänge ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (579 nm) und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (650 nm) emittiert. Die Übergänge bei einer Temperatur von 300 K und 10 K sind in Abbildung 4.23b im direkten Vergleich zueinander gezeigt, um die beschriebenen Übergänge besser zu verdeutlichen.

4.1.3.7. Form- und größenabhängige Photolumineszenz-Untersuchungen

Photolumineszenz-Spektroskopie kann nicht nur zur Untersuchung der optischen Eigenschaften herangezogen werden, sondern auch um weitere Informationen über Eu^{3+} im ZnO-Gitter zu erhalten. Es ist zu untersuchen, ob beispielweise unterschiedliche Eu^{3+} -Konzentrationen oder Aspektverhältnisse der Nanopartikel zu Veränderungen (Verzerrungen) im Material führen.

Mithilfe des elektrischen Dipol-Übergangs ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ des Eu^{3+} können Informationen über die lokale Kristallsymmetrie gewonnen werden. Dieser Übergang ist sehr empfindlich bezüglich seiner Umgebung. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist Null, wenn das Eu^{3+} -Ion in einer zentrosymmetrischen Umgebung eingebettet ist.^[202] Denn die Übergangswahrscheinlichkeit ist zwischen Zuständen mit gleicher Parität Null und somit verboten. Allerdings treten Abweichungen zu dieser Regel auf, wenn die Lagesymmetrie der Eu^{3+} -Ionen nicht zentrosymmetrisch oder nur eine geringe Zentrosymmetrie besitzt wie es an Oberflächen oder oberflächennahen Bereichen der Nanopartikel auftritt. Daraus resultiert, dass der Übergang bei 614 nm in einem homogeneren Bulksystem unterdrückt wird, wenn der Grundzustand des Eu^{3+} -Ions höher bzw. gleich der Kante des Leitungsbandes liegt, sodass der Energietransfer weniger effizient abläuft.^[199]

Im Gegensatz zu dem elektrischen Dipol-Übergang gibt es auch einen magnetischen Dipol-Übergang von ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, der gegenüber dem Kristallgitter unempfindlich ist. Das Intensitätsverhältnis zwischen diesen beiden Übergängen ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ kann verwendet werden, um lokale Informationen über den Einbau von Eu^{3+} in das ZnO-Gitter und die lokale Symmetrie zu erhalten.^[203] Mit den beiden Übergängen sind die Intensitäten der Peaks bei $\lambda = 614 \text{ nm}$ und $\lambda = 590 \text{ nm}$ gemeint. Je kleiner das Verhältnis ($I(\lambda 614 \text{ nm}/\lambda 590 \text{ nm})$) ist, desto geringer ist die Verzerrung der Symmetrie in der Eu^{3+} -Umgebung im ZnO. Dieses Verhältnis ist nützlich, um die Photolumineszenz-Spektren in Abhängigkeit der Eu^{3+} -Konzentration der Materialien zu untersuchen (Abbildung 4.24a und c), und um eine weitere ergänzende Methode für strukturelle Besonderheiten im Eu@ZnO -Material zu verwenden.

In Abbildung 4.24a sind die Photolumineszenz-Spektren der Eu@ZnO -Materialien mit Konzentrationen von 0.7 at%, 1.0 at% und 2.0 at% gezeigt. Bei allen Materialien wird eine höhere Intensität des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergangs im Vergleich zum ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ Übergangs festgestellt, dies deutet an, dass sich die Eu^{3+} -Ionen an einem Ort mit niedriger Symmetrie und ohne Inversionszentrum befinden.

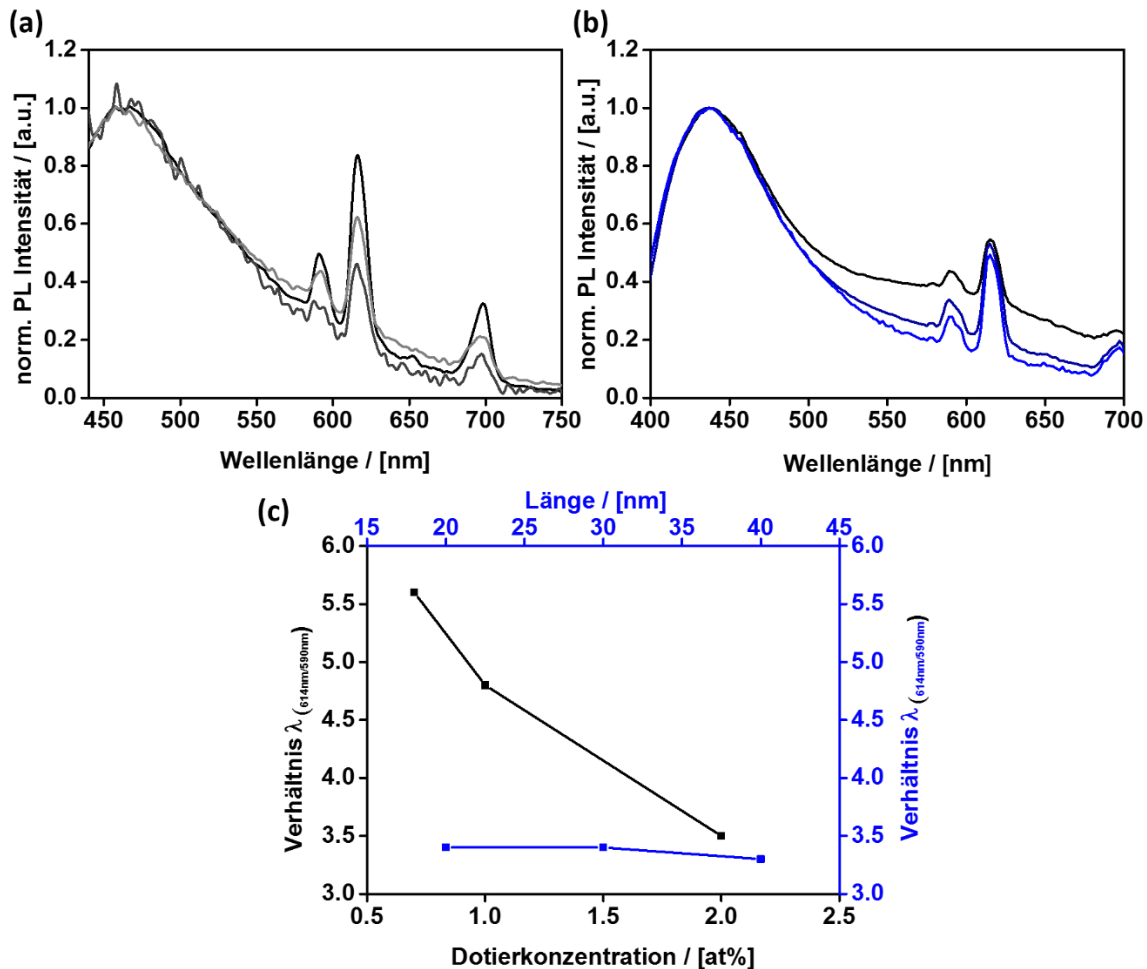


Abbildung 4.24: Photolumineszenz-Spektren von Eu@ZnO-Materialien. a) mit verschiedenen Eu³⁺-Konzentrationen (2.0 at% (schwarz), 1.0 at% (dunkelgrau), und 0.7 at% (hellgrau)). b) verschiedene Aspektverhältnisse (1 (schwarz), 1.5 (dunkelblau) und 2 (blau)). c) Intensitätsverhältnis $\lambda_{(614\text{ nm}/590\text{ nm})}$ der Signale bei verschiedenen Konzentrationen (schwarz) und Längen (blau). (Abbildung a) und c) modifiziert aus [172]).

Für weitere Informationen wurde das Intensitätsverhältnis der Signale bei 614 nm und 590 nm gebildet und in Abhängigkeit der Dotierkonzentration in Abbildung 4.24c aufgetragen. Dieses Verhältnis nimmt für steigende Konzentrationen von 5.6 über 4.8 zu 3.5 ab. Dies bedeutet, dass für höhere Konzentrationen die Gitterverzerrung um Eu³⁺ Ionen geringer ausfällt. Intuitiv wird der Trend andersherum erwartet, jedoch kann argumentiert werden, dass durch die Ladung der Eu³⁺-Ionen die Konzentration an Sauerstoffdefekten verringert wird und somit die Verzerrungen im ZnO abnehmen. Außerdem geht hervor, dass für schwach dotierte Proben der Energietransfer besser abläuft als bei höher dotierten Materialien, obwohl das Emissionssignal bei größeren Europium-Konzentrationen intensiver ist. Die höhere Intensivität ist wiederum an die höhere Anzahl an aktiven Eu³⁺-Zentren im untersuchten Material gekoppelt.

Es ist gleichermaßen interessant, ob das Aspektverhältnis der Nanopartikel einen Einfluss auf die Umgebung des Eu^{3+} im Gitter besitzt. Die Photolumineszenz-Spektren (Abbildung 4.24b der Materialien mit verschiedenen Aspektverhältnissen weisen ein deutlich intensiveres Signal des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergangs auf, was mit abnehmender Länge kleiner wird. Die Auswertung der Signalintensitäten bei 614 nm und 590 nm sind in Abbildung 4.24c gezeigt. Es ergeben sich Intensitätsverhältnisse von 3.3, 3.4 und 3.4, die für alle betrachteten Längen nahezu gleich sind. Somit ist die lokale Umgebung der Eu^{3+} -Ionen im ZnO unabhängig vom Aspektverhältnis der Nanopartikel.

Es bleibt zu klären, ob Nanopartikel mit verschiedenen Formen, aber geometrischen Ähnlichkeiten einen Einfluss auf die Photolumineszenz-Spektren haben. Verschiedene Formen weisen unterschiedliche Ausdehnungen der Kristallflächen auf und damit verbunden andere Oberflächenenergien, sodass daraus Form-Eigenschafts-Beziehungen entstehen können. Die hergestellten Eu@ZnO -Materialien weisen nur sehr geringe Unterschiede in ihrer Form auf, daher kann der Einfluss des Eu^{3+} -Ions im ZnO in Bezug auf die Partikel-Geometrie untersucht werden. In Abbildung 4.25a im Bereich der Eu^{3+} -Photolumineszenz ist das Photolumineszenz Signal für Eu@ZnO -Hohlkugeln deutlich intensiver als alle anderen Signale in diesem Bereich und übertrifft die Intensität der ZnO Defektlumineszenz. Für alle bis dahin untersuchten Eu@ZnO -Materialien war die grüne ZnO-Defektlumineszenz am intensivsten und nicht die Eu^{3+} -basierte Lumineszenz. Die Plättchen zeigen ebenfalls eine höhere Intensität im Bereich der Eu^{3+} -Emission, wie auch die Nanopartikel in Rod Geometrie.

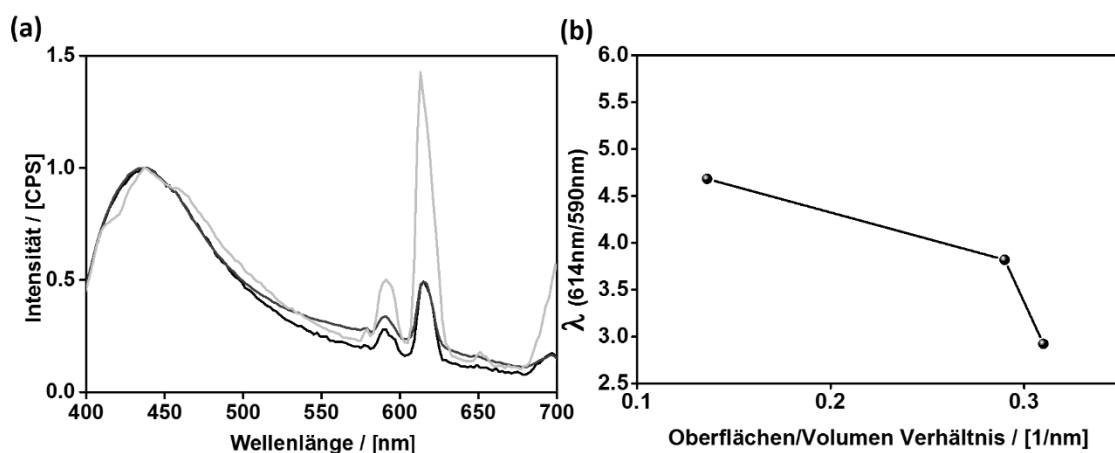


Abbildung 4.25: a) Photolumineszenz-Messung von Eu@ZnO -0.7-Materialien in Plättchen- (dunkelgrau), Rod- (schwarz) und Hohlkugel-Geometrie (hellgrau). Es wurde mit einer Anregungswellenlänge von 380 nm gearbeitet. b) Darstellung des Intensitätsverhältnisses in Bezug auf das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Nanopartikel mit unterschiedlichen Geometrien (Kugel, Plättchen, Rod). (Abbildung a) aus ^[172].

Um eine Auswertung bezüglich der verschiedenen Geometrien vornehmen zu können, wurde das Oberflächen zu Volumen (O/V) Verhältnis der Partikel bestimmt. Für die Berechnung von

Oberfläche und Volumen der Rods und Plättchen wurde anstelle des hexagonalen Zylinders ein runder Zylinder als vereinfachtes Modell angenommen. Für Radius (= $\frac{1}{2}$ Breite) und Höhe (= Länge) wurden die Abmessungen aus TEM-Aufnahmen entnommen (Rods: Höhe 40 nm, Radius: 7.5 nm; Plättchen: Radius: 17 nm), wobei die Höhe der Plättchen mit 10 nm angenommen wurde. Somit ergibt sich ein sehr ähnliches O/V Verhältnis von 0.31 (Rods) und 0.3 (Plättchen), die Hohlkugeln können mit einem Wert von 0.14 angegeben werden. Unter Berücksichtigung dieser Angaben und der Intensitätsverhältnisse $\lambda(614/590 \text{ nm})$ resultiert die Auftragung in Abbildung 4.25b. Werden die verschiedenen Geometrien betrachtet, so weist die Geometrie mit dem geringsten Verhältnis von Oberfläche zu Volumen die intensivste Eu^{3+} -Photolumineszenz auf. Dies deutet daraufhin, dass Eu^{3+} -Ionen nicht nur auf der ZnO-Oberfläche eingebaut wurden, sondern auch im Inneren des Materials, also im Bulk-Kristallgitter. Es wird deutlich, dass auch für diese Materialien eine Form-Eigenschafts-Beziehung besteht. Allerdings müssen diese Erkenntnisse vorsichtig interpretiert werden, da kleinste Veränderungen in der intrinsischen Photolumineszenz von Eu^{3+} nicht unbedingt oder gar nicht mit der Geometrie der Nanopartikel korrelieren. Ein Grund, der zu unterschiedlichen Photolumineszenz-Eigenschaften führen kann, ist einerseits, dass die eingebaute Eu^{3+} -Ionenkonzentration innerhalb eines Nanopartikels variiert, andererseits führen Veränderungen in der Effizienz der Energieübertragung zu unterschiedlichen Ergebnissen. Wie schon mithilfe von PXRD-Messungen (Abbildung 4.15) gezeigt werden konnte, unterscheidet sich die Kristallinität der Nanopartikel für die gleiche Konzentration nur sehr gering. Falls der Einbau für eine Geometrie erhöht wäre, so würde sich dies in einer Verzerrung des Gitters widerspiegeln. Dies ist jedoch nicht der Fall, daher kann für diese Partikel angenommen werden, dass der Einbau und die Eu^{3+} -Konzentration ungefähr ähnlich an jeder Stelle ist. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Nanopartikel Geometrie einen noch nicht vollständig geklärten Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Eu^{3+} besitzt. Weiterhin scheint es einen Zusammenhang zwischen Photolumineszenz-Eigenschaften und Partikelform zu geben. Dies könnte darin begründet liegen, dass Eu^{3+} zwei verschiedene Stellen im ZnO-Gitter besetzen könnte, einerseits einen tetraedrischen Gitterplatz (Eu_{Zn}), sodass Zn^{2+} substituiert wird, andererseits einen oktaedrischen Zwischengitterplatz (Eu_{i}). Die Besetzung eines oktaedrischen Zwischengitterplatzes führt dazu, dass das Photolumineszenz Signal bei 614 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) abnimmt. Die zentrosymmetrische Umgebung wird durch den Einbau eines großen Ions z.B. durch Verzerrungen oder Ladungsausgleich verringert. Betrachtet man zusätzlich den Aufbau eines ZnO-Gitters so liegen asymmetrische Einheiten vor. Wenn nun die ZnO-Nanopartikel wachsen und diese je nach Geometrie unterschiedliche Hauptwachstumsrichtungen vorweisen, so könnte es sein, dass Unterschiede in der Wachstumsrichtung zu unterschiedlichen Einbau-Wahrscheinlichkeiten im Gitter führen. Mit den vorhandenen

analytischen Methoden ist es leider nicht möglich, solche Unterschiede in der Eu^{3+} Besetzung des ZnO-Gitters zu untersuchen. Hierfür müssten EXAFS-Experimente (Röntgenabsorptionsspektroskopie, engl. *extended X-ray absorption fine structure*) durchgeführt werden, sodass Aussagen über die gemittelte Koordinationsgeometrie der Eu^{3+} -Ionen im ZnO-Gitter erhalten werden und diese mit den vorliegenden Photolumineszenz-Messungen diskutiert werden.

Die Effizienz des Energietransfers konnte nicht bestimmt werden, da hierzu anspruchsvolle zeitaufgelöste Messungen notwendig sind. Zu diesem Themenbereich existieren bereits viele Publikationen zum Beispiel von Yan *et al.*, Wondraczek *et al.* und Fernandez *et al.* [69] [204] [205]

4.1.3.8. Die Bestimmung der Quantenausbeute von Eu@ZnO-Nanorods

Eine hohe Fluoreszenz-Quantenausbeuten, gute Photostabilität und Helligkeit sind wichtige Voraussetzungen für Materialien, die im biologischen Bereich eingesetzt werden sollen. Dementsprechend wird das hergestellte Eu@ZnO-0.7-Material auf diese Eigenschaften hin untersucht. Die Quantifizierung der Quantenausbeute wird über ein fluoreszierendes Bezugssystem erbracht, indem ein ZnO-Fluoreszenzfarbstoff-Komposit hergestellt wurde. Als Farbstoff wurde Fluorescein-5(6)-isothiocyanat (FITC) verwendet, die Strukturformel des FITC-Moleküls ist in Abbildung 4.26a dargestellt. Die Carbonylgruppen des Farbstoffs können mit den Zn^{2+} -Ionen des ZnOs interagieren, außerdem können die weiteren Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome des FITC-Moleküls mit ihren freien Elektronenpaaren koordinierende Wechselwirkungen zum ZnO eingehen. Der Farbstoff wurde während der Emulsion basierten Synthese von ZnO an dessen Oberfläche angebunden bzw. eingebaut. Diese Synthese wurde an die Vorschrift von A. Punnoose angepasst.^[206] Die Herstellung des Komposit-Materials FITC@ZnO erfolgte hinsichtlich der Photolumineszenz-Eigenschaften als Referenzmaterial, daher wird die weitere Charakterisierung des Materials auf TEM- und PXRD- Daten beschränkt. Abbildung 4.26b zeigt eine TEM-Aufnahme der anisotropen FITC@ZnO-Nanopartikel mit einer Länge von 41 nm. Demnach beeinflusst der Farbstoff das Wachstum der Nanopartikel nur sehr geringfügig, was der reduzierten Länge zu entnehmen ist. Zusätzlich wird die gute Partikelqualität mittels PXRD Daten (Abbildung 4.26 c) bestätigt.

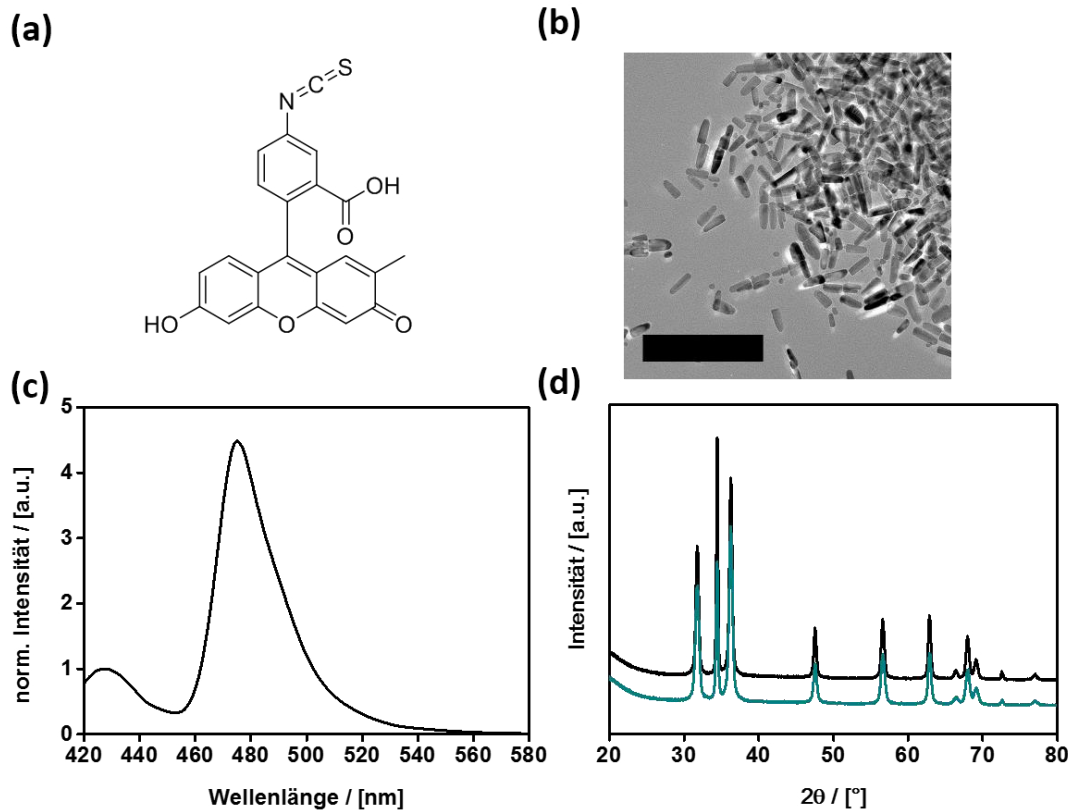


Abbildung 4.26: a) Strukturformel von Fluorescein-5(6)-isothiocyanat (FITC). b) TEM-Aufnahme von FITC@ZnO-Nanopartikeln, (Skala = 200 nm), c) PXRD von FITC@ZnO (grün) und ZnO (schwarz). d) Photolumineszenz-Spektrum von FITC@ZnO, das auf die ZnO Defektlumineszenz normiert wurde.

Dem Photolumineszenz-Spektrum von FITC@ZnO können zwei dominante Signale bei 430 nm und 475 nm entnommen werden. Ersteres kann dem ZnO zugeordnet werden und letzteres wird durch den Emissionsbeitrag von FITC hervorgerufen. Die sehr hohe Intensität des FITC-Signals wird in der Literatur durch eine Interaktion der Zn^{2+} -Ionen mit den Carbonylgruppen begründet.^[206] Die Wechselwirkung führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke, indem die Energie des Leitungsbandes herabgesetzt wird oder die Energie des Valenzbandes des Fluorophores angehoben wird, sodass dies zu einer verbesserten Anregungsrate des Fluorophores und folglich stärkeren Emission führt.

Digitale Aufnahmen der Materialien FITC@ZnO, Eu@ZnO-0.7 und ZnO unter Tageslicht, bei einer Anregung von 377 nm und 325 nm werden in Abbildung 4.27 präsentiert. Bei einer Anregung von 325 nm kann keine nennenswerte Fluoreszenz für die ZnO-Materialien festgestellt werden. In den Photolumineszenz-Messungen konnte jedoch gezeigt werden, dass die Materialien im grünen und roten Spektralbereich Emission aufweisen, jedoch ist damit noch nicht geklärt, ob die Emissionsintensität bzw. Quantenausbeute des Materials ausreichend hoch ist, um Untersuchungen unter einem Fluoreszenz-Konfokal-Mikroskop für Zellbetrachtungen zu erlauben.

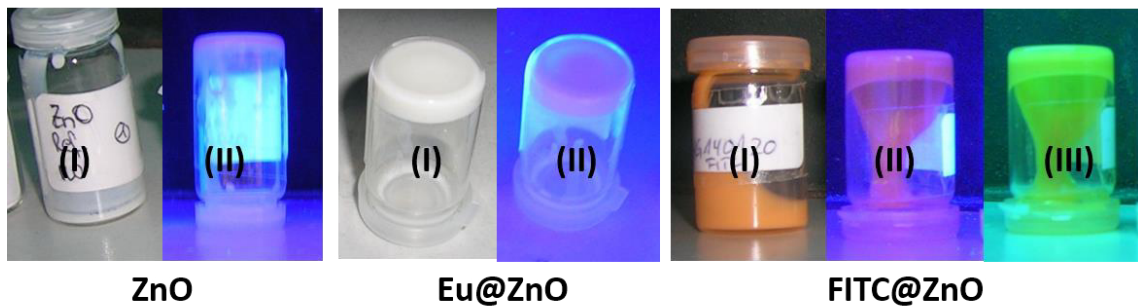


Abbildung 4.27: Digitale Aufnahmen von ZnO-, Eu@ZnO-0.7- und FITC@ZnO-Pasten unter (I) Tageslicht, (II) 377 nm Anregung und (III) 325 nm Anregung.

Dies kann durch Bestimmung der Quantenausbeute Φ quantifiziert werden. Allgemein ist die Quantenausbeute das Verhältnis aus der Anzahl der emittierten zu absorbierten Photonen. Hier wurde Φ nach der Methode von Zhang *et al.* berechnet, wobei es sich in diesem Fall um eine relative Berechnung handelt, da die Quantenausbeute zu einem Referenzsystem (FITC@ZnO) berechnet wird.^[206] Für die Berechnung wird das Integral über das Emissionssignal benötigt, die Absorbanz bei der Anregungswellenlänge und der Brechungsindex.

$$\Phi = \Phi_R \cdot \frac{\text{Int} \cdot A_R \cdot n^2}{\text{Int}_R \cdot A \cdot n_R^2} \quad (28)$$

Formel (28): Berechnung der Quantenausbeute Φ . Fläche unter dem Fluoreszenzsignal (Int.), Absorbanz bei gegebener Anregungswellenlänge (A), n = Brechungsindex der Probe, R = Referenz Substanz. (FITC $A_{\text{max}} = 492$ nm, $n_{\text{FITC}} \approx 1.4$, $n_{\text{ZnO}} \approx 2.02$)

Es ergibt sich ein Quantenausbeute-Verhältnis von 6.6% für das Eu@ZnO-0.7-Material, reines ZnO weist eine Quantenausbeuteverhältnis von 1.3% auf. In der Literatur werden Quantenausbeuten mit 2.3% für FITC@ZnO-Materialien angegeben, daher können die bestimmten Quantenausbeuten für die hier verwendeten dotierten Metalloxide als Erfolg für die Fluoreszenzausbeute gewertet werden.^[206]

Die Werte für die Quantenausbeute sollten ausreichend hoch sein, um weitere Untersuchungen der Eu@ZnO-Materialien am Konfokal-Fluoreszenz-Mikroskop zu ermöglichen. Die Sichtbarkeit der Materialien im Fluoreszenzmikroskop ist für die spätere Untersuchung wichtig, da ansonsten die Funktionalität als Marker in biologischen Zellen nicht untersucht werden kann.

Eu@ZnO-0.7-Material in kalzinierter und pastöser Form, sowie kommerziell erhältliches ZnO-Pulver als Referenz wurden unter dem Fluoreszenzmikroskop in Bezug auf ihre Emissionsintensität untersucht. Die Mikroskopie Aufnahmen sind in Abbildung 4.28a- i) gezeigt.

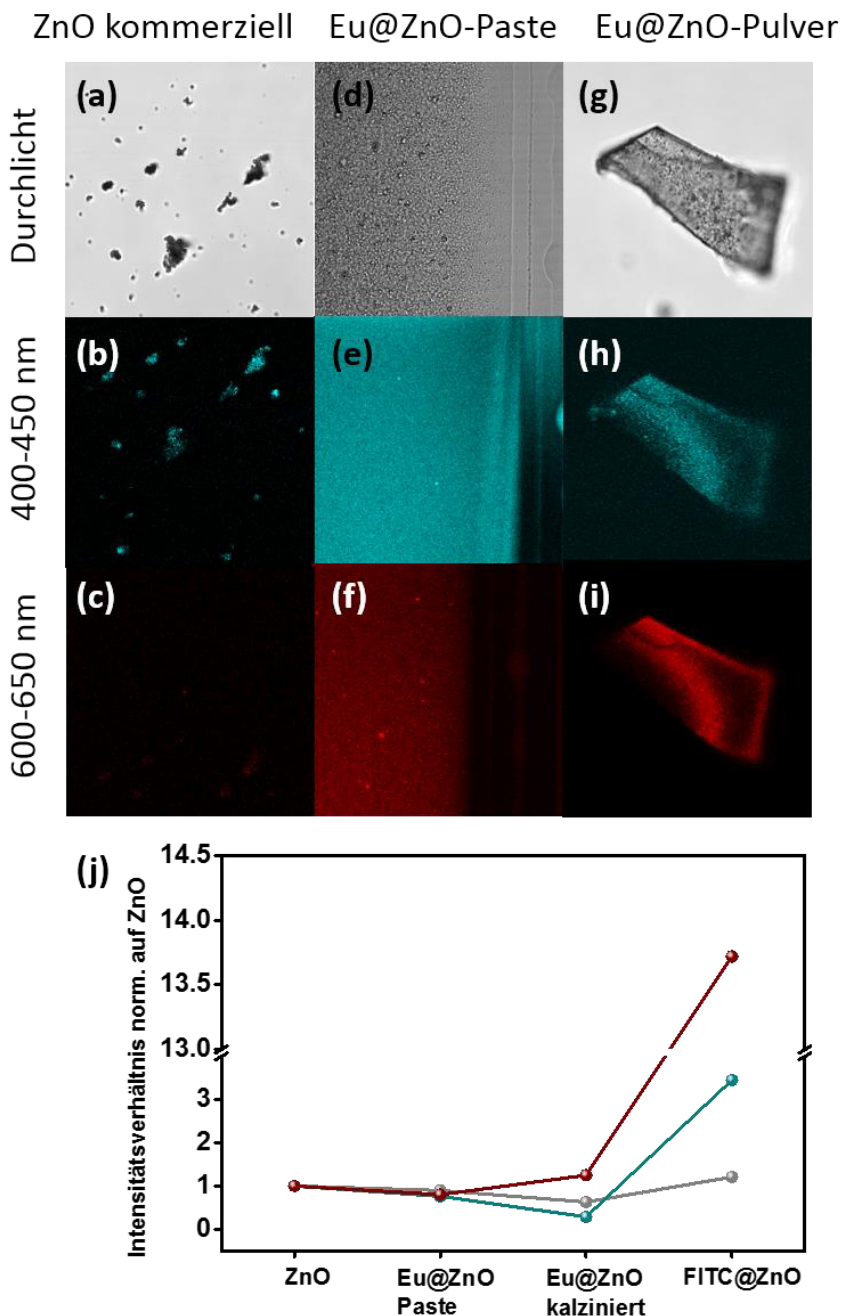


Abbildung 4.28: Optische Fluoreszenzmessung verschiedener ZnO-Materialien im Durchlichtmodus (a, d, g), im Detektionsbereich von 400 nm - 450 nm (b, e, h) und 600 nm - 650 nm (c, f, i) für den grünen bzw. roten Emissionsbereich. In a), b), c) wurde kommerzielles ZnO als Referenz-Material verwendet, in d), e), f) Eu@ZnO-0.7-Paste und in c), f), h) kalzinierte Eu@ZnO-0.7-Material. k) Quantifizierung der Intensitäten der verschiedenen Materialien. Die Intensität der Durchlichtaufnahme wird grau dargestellt und in grün und rot, der Detektionsbereich von 400 nm - 450 nm bzw. 600 nm - 650 nm. (Abbildung a)-i) modifiziert aus [172]).

Die Anregung erfolgte bei 405 nm bei 30% der UV-Lichtintensität und mit 1000 gain. Der Ausdruck „gain“ bezieht sich auf die eingestellte Helligkeit am Mikroskop, sodass gute Fluoreszenzaufnahmen erhalten werden können. Die Anregungswellenlänge wurde so gewählt, dass Zellschäden durch UV-Licht möglichst niedrig gehalten werden, aber dennoch eine Anregung von Eu@ZnO stattfindet. Die Auswertung der Emissionsintensität erfolgte mittels *ImageJ*. Das ZnO-Referenzmaterial weist kaum Intensität im grünen und rotem Emissionsbereich im Vergleich zum Eu@ZnO-0.7-Material auf. Um die jeweiligen Intensitäten besser einschätzen zu können, wurden die Werte auf die Intensität des ZnOs normiert. In der Auswertung (Abbildung 4.28k) wird deutlich, dass das Eu@ZnO-0.7-Material in pastöser Form dem ZnO in seinen Intensitäten sehr ähnlich ist und kaum rote Emission zeigt.

Das kalzinierte Eu@ZnO-0.7-Material weist im Gegensatz zu den Pasten eine verringerte grüne Emission und eine verstärkte rote Emission auf. Die etwas verringerte grüne Emission kann zum einen darauf zurückgeführt werden, dass P3P als Tensid entfernt wurde und so dieser Beitrag wegfällt (Anhang 14). Zum anderen finden während des Kalzinierens Sinterungsprozesse im Kristall statt, sodass der Energietransfer aufgrund einer geringeren Defektlumineszenz des ZnO während der Anregung besser stattfinden kann. Das Material wurden daher mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht (Anhang 15). Die Reflexe wurden nach dem Kalzinieren bei 430 °C schmaler, was als Zeichen einer Vergrößerung der Kristallite gewertet wird. Das Signal für die Defektlumineszenz ist 2.5 Mal kleiner beim kalzinierten Material. Dies führt zu einem besseren Energietransfer während der Anregung.

Weiterer Forschungsbedarf besteht hinsichtlich der Photostabilität der Materialien. Um dies zu überprüfen, sind zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen an den Materialien notwendig. Die Untersuchung der Photolumineszenz-Abklingkurven der Materialien wurde im Rahmen einer Kooperation mit Dr. M. R. Wagner am „Catalan Institute of Nanotechnology and Nanoscience“ durchgeführt. An den Eu@ZnO-0.7-Materialien konnten keine Abklingkurven bestimmt werden. Unterschiedlichste Abklingzeiten von 1.25 ms bis $\approx 56 \mu\text{s}$ bei 10 K^[203] oder wesentlich kürzer bei Raumtemperatur mit $\approx 0.15 \text{ ns}$ ^[207] sind in der Literatur angegeben.

Die Ergebnisse der Photolumineszenz-Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Eu@ZnO-0.7-Materialien scheinen für eine Anwendung im biologischen Bereich geeignet zu sein, da sie über eine Quantenausbeute von 6.6%, sowie über eine ausreichend hohe Emissionshelligkeit unter dem Konfokal-Fluoreszenzmikroskop verfügen. Des Weiteren

zeigte sich durch erste Messungen, dass vielversprechende Form-Eigenschaftsbeziehungen zukünftig weiter untersucht werden sollten.

4.1.3.9. Die Anwendung von Eu@ZnO-Nanopartikeln in biologischen Systemen

Viele biomedizinische Anwendungen basieren auf den lumineszierenden Eigenschaften von Eu³⁺-dotierten Materialien, da sie als Bio-Labels in bildgebenden Verfahren, als Sensor, Detektionsmittel oder in Immunassays eingesetzt werden können.^[208] Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel werden in Bezug auf ihre markierenden Eigenschaften *in vitro* in humanen Zellen untersucht. Allerdings muss hierfür im Allgemeinen die Schwierigkeit überwunden werden, dass die Nanopartikel nur in organischen Lösungsmitteln stabil sind und eine schlechte Stabilität in Wasser aufweisen. Der Transfer der Materialien in Lösungsmitteln, die für die biologischen Untersuchungen geeignet sind, führt oft zu Aggregation oder Degradation dieser.^[209]

ZnO-Materialien gelten generell als biokompatibel, trotzdem kann es während der Inkubation in die Zellen zum Herauslösen von Zn²⁺-Ionen aus dem Testmaterial kommen, sodass die Zellviabilität und das Lactat-Dehydrogenase-Level (LDH) beeinflusst werden können. Der LDH-Wert ist in allen Lebewesen ein Indikator für Zellschädigungen, aber Zellen reagieren gegenüber Testsubstanzen unterschiedlich stark. Bei dotierten Materialien kann zusätzlich das Fremdion herausgelöst werden und einen zellschädigenden Einfluss aufweisen.

Für die zellbiologischen Untersuchungen der Materialien wurden die Zelllinien von HeLa- und Hept-2-Zellen herangezogen. HeLa-Zellen sind humane Zellen, welche aus dem Zervixkarzinom-Epithelgewebe isoliert wurden und als unsterbliche Zelllinie etabliert ist. Dies war die erste menschliche Zelllinie, an der die Wirksamkeit des Impfstoffes für Kinderlähmung untersucht wurde. Aufgrund der erhöhten Empfindlichkeit dieser Zellen im Vergleich zu anderen Zelllinien (z.B. tierischen) wurden HeLa-Zellen später auch für die weitere Forschung an Krebs- und AIDS-Erkrankungen herangezogen und für die Untersuchung der Auswirkung von radioaktiver Strahlung und toxischen Substanzen eingesetzt. Die zweite Zelllinie Hept-2 Zellen ist ebenso eine permanente humane Zellkultur, die aus einem Epidermoidkarzinom des Larynx (Kehlkopf) isoliert wurde.

Mithilfe dieser Zelllinien wurde die Empfindlichkeit gegenüber ZnO- und Eu@ZnO-Material getestet, um eine genügend sensitive Zelllinie für weitere Experimente zur Verfügung zu haben. Die Zellviabilität lässt sich durch die metabolische Aktivität der Zellen ausdrücken und ist proportional zu der veränderten Lebensfähigkeit oder Schädigung (Empfindlichkeit) der

Zellen aufgrund von toxischen Substanzen. Die Viabilität kann mithilfe eines Redox-Indikators bestimmt werden.

In Zusammenarbeit mit Malin Bein von der Universität Konstanz wurden die Zellkulturexperimente durchgeführt. Die Zellkulturen wurden unter Standardbedingungen 24 Stunden mit einem Nährmedium kultiviert. Anschließend erfolgte nach dem Entfernen des Nährmediums die Zugabe der redispergierten Testsubstanzen in frischem Nährmedium und die Inkubation für weitere 48 Stunden. Im zweiten Schritt wurde das Nährmedium mit DMSO (Dimethylsulfoxid) versetzt, um eine stabile Dispersion der Nanopartikel zu gewährleisten. P3P ist geringfügig in DMSO löslich, sodass die Verwendung von DMSO als Zusatz zu einer ausreichend hohen Redispergierbarkeit der mit P3P stabilisierten Nanopartikel im Nährmedium führt. Durch diesen einfachen Schritt können aufwendige Transferreaktionen vermieden werden. P3P wirkt somit nicht nur als Stabilisator, sondern auch als „Transferreagenz“. Nach der Inkubationszeit wurde das Lösungsmittel entfernt, der Redox-Indikator (AlamarBlue) zugegeben und nach 90 min das Fluoreszenzsignal ausgewertet. AlamarBlue basiert auf Resazurin, einem Farbstoff, der sowohl auf pH-Änderungen als auch auf Änderungen des Redoxpotentials reagiert. Bei Zellen, die zytotoxischen Substanzen ausgesetzt werden, wird das Resazurin langsamer zu Resorufin reduziert, da die metabolische Aktivität abnimmt. Dieser Vorgang ist in Abbildung 4.29a dargestellt. Die kalorimetrische Bestimmung erfolgt über ein Fluoreszenzsignal mit Resorufin bei 590 nm und einer Anregungswellenlänge bei 530 nm.

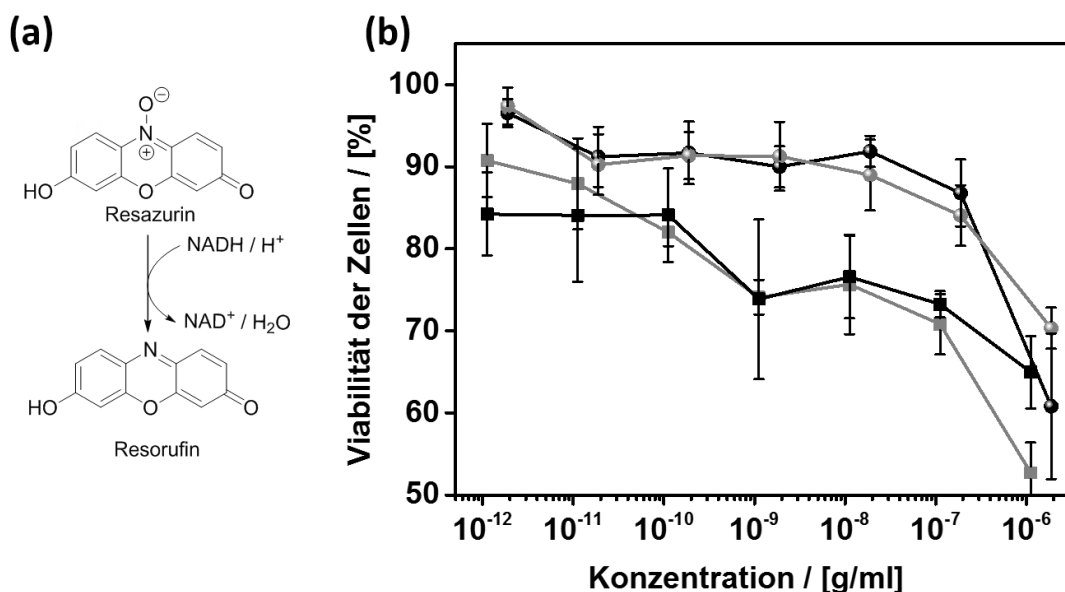


Abbildung 4.29: a) Umsetzung von AlamarBlue Indikator von Resazurin zu Resorufin. b) Viabilität der Hep2-Zellen (schwarz) und HeLa-Zellen (grau) in Abhängigkeit der ZnO- (Kreis) und Eu@ZnO-(Viereck)-Nanopartikelkonzentration.

Abbildung 4.29b zeigt die metabolische Aktivität der beiden Zelllinien (HeLa und Hept-2) gegenüber ZnO- und Eu@ZnO-0.7-Nanopartikeln. Beide Zellkulturen zeigen jeweils, dass ZnO-Materialien weniger stark in die Lebensfähigkeit der Zellen eingreifen als Eu@ZnO-0.7-Materialien.

Für HeLa- und Hept-2-Zellen, die mit ZnO-Material versetzt wurden, zeigt sich, dass die Lebensfähigkeit in einem Konzentrationsbereich von 10^{-12} bis 10^{-7} mg/mL kaum beeinträchtigt wird. In diesem Bereich liegt die Viabilität zwischen 97% und 90% für beide Zelllinien. Erst ab einer ZnO-Nanopartikelkonzentration von 10^{-6} g/mL Medium sinkt die Viabilität drastisch. Die Viabilität für Hept-2-Zellen sinkt auf 60% und für HeLa-Zellen auf 70%.

Bei den dotierten Materialien ist zu erkennen, dass die Viabilität von HeLa- und Hept-2-Zellen selbst bei sehr geringen Konzentrationen (10^{-12} g/mL) schon beeinflusst wird, sodass Werte von 90% (Hept-2) und 84% (HeLa) bestimmt wurden. Die allgemeine Tendenz der Viabilität ist mit steigender Konzentration abnehmend und nicht wie bei den ZnO-Materialien im Bereich von 10^{-12} - 10^{-7} g/mL stagnierend. Eine gute Lebensfähigkeit von 80% liegt bis zu einer Konzentration von 10^{-10} g/mL bei beiden Zelllinien vor. Bei der nächst höheren Konzentration (10^{-9} g/mL) sinkt dieser Wert auf 74% ab, steigt aber bei der nächst konzentrierteren (10^{-8} g/mL) wieder leicht an, sodass man davon ausgehen muss, dass die Zellproben lokal Stress durch Licht, Wärme, äußere Bedingungen ausgesetzt waren. Ab einer Konzentration von 10^{-6} g/mL erfahren die Zellen eine deutliche Abnahme der Viabilität auf 52% (Hept-2) und 65% (HeLa). Da sich die getesteten Materialien nur durch eine Dotierung unterscheiden, muss davon ausgegangen werden, dass Eu^{3+} -Ionen aus dem Eu@ZnO-Material herausgelöst wurden und die metabolische Aktivität herabsetzen. HeLa-Zellen reagieren sensitiver bei geringen Testsubstanzmengen, daher werden im Folgenden die Untersuchungen an HeLa-Zellen fortgeführt. Es wird gezeigt, dass Eu@ZnO-Materialien hergestellt werden können, die stabil und redispergierbar in dem verwendeten Zell-Medium (Wasser/ DMSO) sind, keine toxischen Eigenschaften gegenüber humanen Zelllinien aufweisen und als Bio-Labels eingesetzt werden können.

Zytotoxizitätsstudie an HeLa-Zellen

Um die Zytotoxizität der Substanzen aus dieser Arbeit besser einschätzen zu können, wurde ein passiviertes ZnO-Referenzmaterial hergestellt. Als Referenzmaterial dient Silikummanteltes ZnO ($\text{SiO}@ZnO$), das in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Kong *et al.* hergestellt wurde. Bei $\text{SiO}@ZnO$ -Nanopartikeln wirkt die SiO-Schale als Barriere für Zn^{2+} -Ionen, die ansonsten aus dem ZnO-Kern diffundieren und in den Zellen zytotoxisches

Potential aufweisen. Die Effektivität der SiO-Schale wurde durch Stabilität-, Lumineszenz- und Toxizitätsuntersuchungen ermittelt.^[210] Zytotoxische Reaktionen wurden ab Konzentrationen von 241 $\mu\text{L/mL}$ festgestellt. Vorteilhaft bei diesem Modifizierungsweg ist, dass die Silika-Schale durch weitere Funktionalisierung beispielsweise mit Aminen eine verbesserte Aufnahme in die Zellen begünstigt.

Als ZnO-Nanopartikelquelle dienten ZnO-Nanorods, die aus der W/O-Emulsion hergestellt wurden und in einem weiteren Schritt mit TEOS (Tetraethylorthosilikat) überzogen wurden. Die Charakterisierung erfolgte mittels TEM-Aufnahmen in verschiedenen Aufnahme-Modi. Die TEM-Aufnahmen der SiO@ZnO-Nanopartikel sind in Abbildung 4.30a und b) gezeigt. TEM-Aufnahmen, die im Hell- und Dunkelfeld aufgenommen wurden, können zur Aufklärung von verschiedenen Elementen im Material herangezogen werden. Denn unterschiedliche schwere Elemente ergeben verschiedene Kontraste in den Aufnahmen aufgrund ihrer Elektronendichte und Streuintensitäten. Die TEM-Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeld-Modus zeigen, dass sich eine ca. 5 nm - 10 nm dicke Hülle SiO₂ um die 80 nm - 100 nm langen Nanopartikel gebildet hat. EDX-Messungen zeigen ein Si-Signal bei 1.74 eV, was durch die Funktionalisierung mit TEOS hervorgerufen wird.

Neben ZnO-, Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel und dem Referenzsystem mit SiO@ZnO-Nanopartikel wird auch das verwendete Tensid P3P an HeLa-Zellen untersucht, obwohl Arbeiten von Smith und Wilson an Studien mit Ratten und Menschen zeigen, dass keine (gesundheits)-schädlichen Effekte durch P3P auftreten.^{[211] [212] [209]} Ausgehend von diesen Versuchen wird P3P auch sehr oft als kosmetisches Emulgiermittel verwendet.

Die Viabilitätsexperimente mit dem SiO@ZnO-Referenzmaterial sind in Abbildung 4.30c gezeigt. Der Einfluss der Silikathülle um die Nanopartikel zeigt sich in einer verringerten Toxizität für sehr kleine Konzentrationen, welche bei 2% liegt. Für P3P und ZnO liegt bei einer Konzentration von 10^{-12} g/mL die Toxizität bei 6% bzw. 3%. Mit steigender Konzentration nimmt bei allen Testsubstanzen die Viabilität auf 70% ab. Auffällig bei diesem abnehmenden Verlauf ist, dass für ZnO zunächst ein Absinken der Viabilität festgestellt werden kann, dann wieder positiv zunehmend verläuft und es ab einer Konzentration von 10^{-7} g/mL ein deutlicher Verlust an Viabilität auf 70% vorliegt. Die SiO@ZnO-Materialien mit Nanorods als Zinkoxid-Nanopartikelquelle weisen zu den Nanopartikeln aus der Literatur ähnliche Viabilitätswerte zwischen 50% - 70% im selben Konzentrationsbereich auf.^[210] Daraus wird deutlich, dass die hier vorliegenden Nanopartikel zwar eine gewisse Toxizität aufweisen, aber die Zellkulturen nicht irreversibel schädigen, sodass eine weitere metabolische Aktivität festgestellt werden kann.

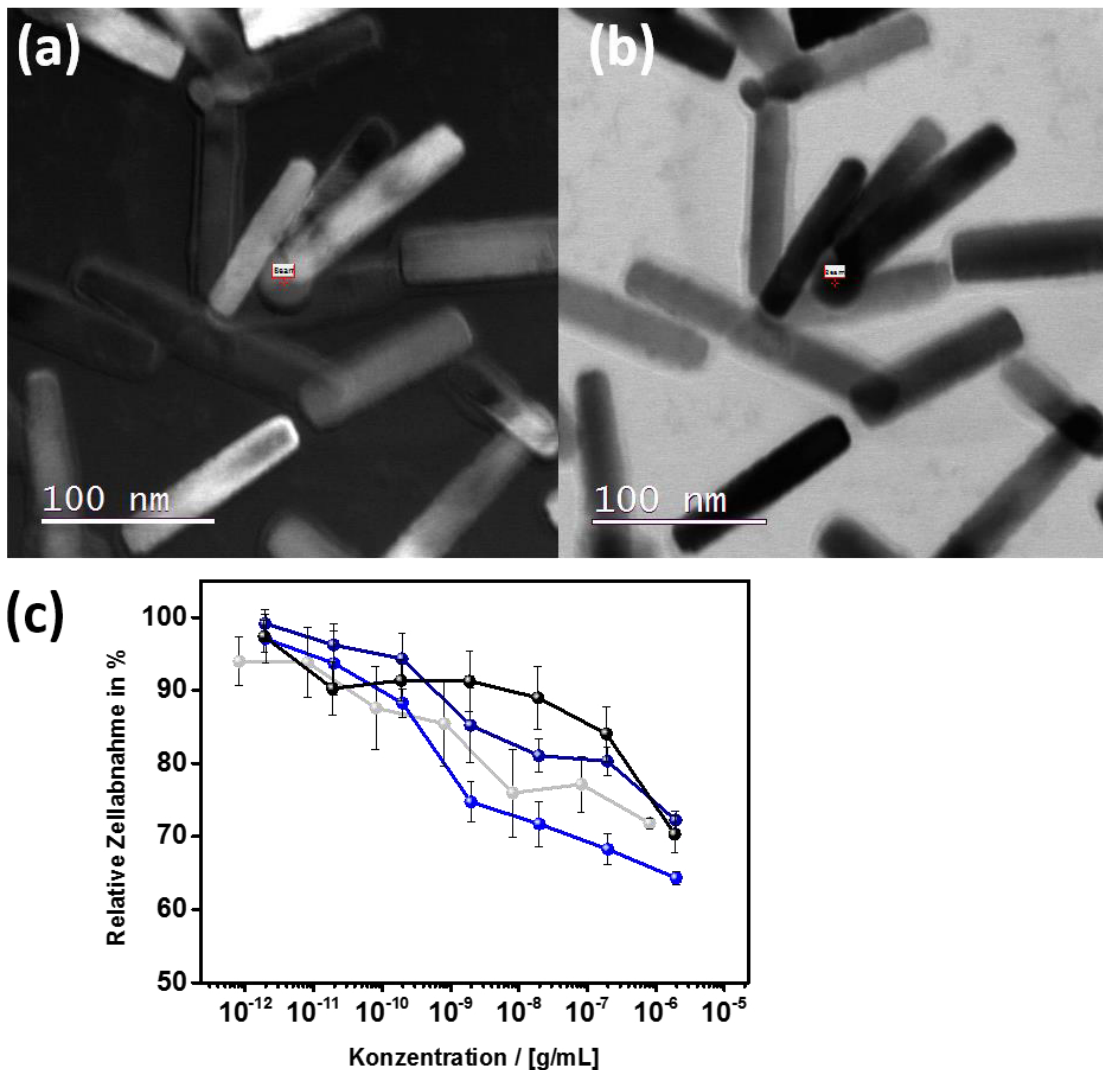


Abbildung 4.30: TEM-Aufnahmen der SiO@ZnO-Nanopartikel im a) Dunkelfeld- Modus und b) Hellfeld-Modus des TEMs. c) Viabilitätsstudie von HeLa-Zellen mit verschiedenen Substanzen: P3P (grau), SiO@ZnO (dunkelblau), Eu@ZnO-0.7 (blau) und ZnO (schwarz).

Die Zytotoxizität ist sogar so gering, dass keine letale Dosis (LD₅₀) für die Zellen mit den vorliegenden Materialien bestimmt werden konnte. Der LD₅₀-Wert gibt an, bei welcher Dosis 50% der Versuchstiere sterben, sodass Rückschlüsse auf die Giftigkeit eines Stoffes gezogen werden können. In der Literatur sind LD₅₀-Werte für ZnO-Nanopartikeln ab 45.7 µg/mL angegeben.^[213] Aufgrund dessen sind die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel literaturbekanntem Nanopartikeln überlegen. In diesem Zusammenhang wäre es lohnenswert zu untersuchen, wie sich SiO@(Eu@ZnO)-Materialien *in vitro* verhalten.

Eu@ZnO-Nanopartikel als Bio-Marker in HeLa-Zellen

Nachdem nun gezeigt werden konnte, dass die möglichen Testsubstanzen nicht toxisch für die Zellkulturen sind, wurden die Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel in die HeLa-Zellen als Bio-Marker eingebracht, indem die Zellen mit Nährmedium zunächst 24 Stunden auf spektroskopisch durchlässigen Substraten ausgesät und anschließend weitere 24 Stunden mit Eu@ZnO-0.7-Nanopartikeln inkubiert wurden. Im Anschluss wurden die Zellkulturen ohne weitere Aufreinigung im Konfokal-Fluoreszenzmikroskop untersucht. In Abbildung 4.31 sind die Aufnahmen, die sowohl HeLa-Zellen, die die Nullprobe darstellen, gezeigt, als auch Zellen, die mit $1.97 \cdot 10^{-3}$ mg/mL Eu@ZnO-0.7-Nanopartikeln inkubiert wurden. Die Durchlichtbilder in Abbildung 4.31c und f) zeigen intakte Zellen. Das Cytoplasma und der Zellkern weisen keine größeren Besonderheiten auf, die auf Stress hinweisen. In der Nullprobe a-c) ist im Kanal für die grüne und rote Emission zwar ein Emissionssignal detektierbar, allerdings ist die Intensität so gering, dass es sich um Hintergrundrauschen handelt. Die gezeigten Bilder wurden in *ImageJ* mit der Autokorrektur-Funktion bearbeitet, damit die Darstellung deutlicher wird.

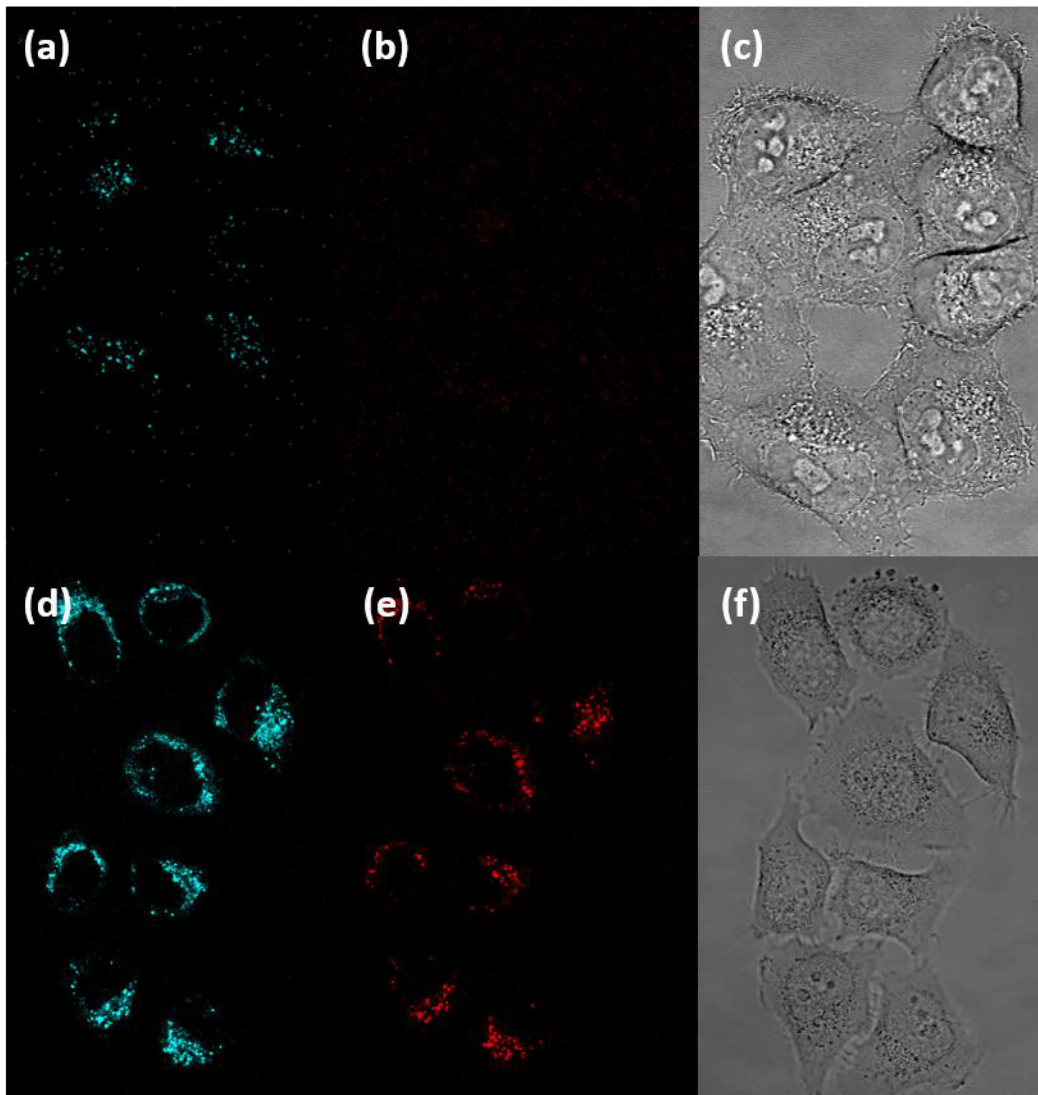


Abbildung 4.31: Konfokal-Fluoreszenz-Aufnahmen von HeLa-Zellen mit verschiedenen Detektionskanälen und in Transmissionsmodus. a)-c) Fluoreszenz-Aufnahmen von HeLa-Zellen ohne Testsubstanz als Referenzsystem. d)-f) Fluoreszenz-Aufnahmen von Eu@ZnO ($\chi = 0.7$ at%). Nach 24 Stunden Inkubation der Testsubstanz wurden die Zellen mit 405 nm angeregt, roter Detektionskanal = 600 nm - 650 nm, grün = 415 nm - 450 nm. (Abbildung aus ^[172]).

In Abbildung 4.31d - f) ist zu sehen, dass die Zellkultur mit Eu@ZnO-0.7 keine Schädigungen der Zellhülle und des Cytoplasmas aufweist. Wie die Aufnahmen wiedergeben, wurde Eu@ZnO-0.7 vorwiegend in das Zell-Cytoplasma aufgenommen, denn dort wird verstärkt eine grüne und rote Emission detektiert. Im Zellkern konnte keine Emission detektiert werden. Mittels der Detektion der grünen Emission kann noch keine Aussage gemacht werden, ob die Eu@ZnO-0.7-Nanopartikel durch die Zellen in die Ionen (Zn^{2+} und Eu^{3+}) zersetzt wurden. Allerdings tritt die rote Detektion nur auf, falls die Nanopartikel intakt in den Zellen vorliegen und nicht abgebaut wurden. Freie Zn^{2+} -Ionen können zu einem Quellen der Zellen führen bis die äußere Membran platzt und so der Zelltod, welcher von der Zelle selbst eingeleitet wird

(Apoptose), eintritt. Das durchgeführte Kontroll-Experiment mit gelöstem EuCl_3 und ZnCl_2 zeigt, dass die Zellen während der Inkubationsphase keine Ionen aufnehmen, denn es wird kein Zelltod festgestellt und ebenso erzeugen Eu^{3+} -Ionen alleine als Chromophore keine rote Emission. Die hergestellten Eu@ZnO-0.7 -Nanopartikel weisen alle Voraussetzungen auf, die für den Einsatz als Bio-Marker gewünscht werden, wie die Inkubation in HeLa-Zellen zeigt.

Die Dotierung mit Eu^{3+} -Ionen und die nähere Charakterisierung der Eu@ZnO -Nanopartikel zeigte, dass sie gute optische Eigenschaften aufweisen, welche die Möglichkeit eröffnen, diese im Bereich der Biologie als potentielle Bio-Marker einzusetzen. Zu dieser Anwendungsoption konnten Proof-of-Principle-Experimente durchgeführt werden, welche die optischen Eigenschaften von Eu@ZnO-0.7 -Nanopartikeln *in vitro* bestätigen. *In vitro* Untersuchungen zeigen, dass die Nanopartikel ohne weitere Modifikationen von den HeLa-Zellen aufgenommen und eine geringe Zytotoxizität aufweisen. Die optischen Eigenschaften gehen während diesem Vorgang nicht verloren, sodass diese Nanopartikel als vielversprechende Alternative zu herkömmlichen CdSe-Nanopartikeln angesehen werden können.

4.1.4. Die Dotierung von ZnO-Nanopartikeln mit weiteren Lanthaniden am Beispiel von Gadolinium- und Terbiumionen

Andere Lumineszenz-Eigenschaften werden durch die Dotierung von ZnO mit den Lanthaniden Gadolinium und Terbium erwartet. Gadolinium-Ionen (Ionenradius: 0.93 \AA)^[214] und Terbium-Ionen (Ionenradius: 0.92 \AA)^[183] sind im Vergleich zu Europium-Ionen (Ionenradius: 0.95 \AA) minimal kleiner. Daher sollten die wachsenden Nanorods ähnlich auf die Zugabe dieser Fremdionen reagieren. Es wird erwartet, dass die Zugabe von Fremdionen zu elongierten Nanopartikeln führt und demnach einen geringen Einfluss auf das Wachstum ausübt, wie nach den Erkenntnissen aus Kapitel 4.1.2 anzunehmen ist.

Die dotierten Nanopartikel wurden durch Zugabe der Dotierungsreagenzien in die wässrige Phase und anschließender Hydrolyse des ZnO-Precursors in der W/O-Emulsion erhalten. Als Dotierungsmittel wurde Terbiumchlorid, Gadoliniumchlorid und Gadoliniumacetat verwendet.

Die Nanopartikel wurden mittels TEM untersucht, um den Einfluss auf Form und Größe festzustellen (Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33).

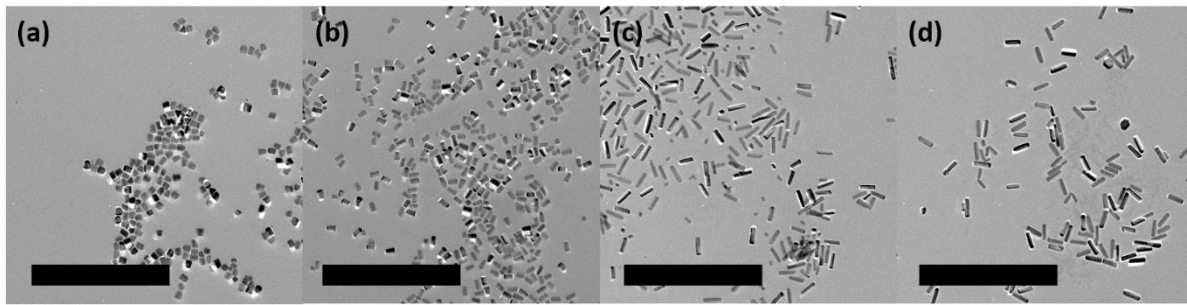


Abbildung 4.32: TEM-Aufnahmen von Gd@ZnO-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Gd^{3+} -Konzentrationen χ = a) 5.5 at% mit $GdCl_3$ als Dotierungsreagenz, b) 2.0 at% ($GdCl_3$), c) 0.5 at% ($GdAc_3$), d) 0.15 at% ($GdAc_3$). (Skala = 500 nm).

Als Dotierungskonzentrationen wurden 0.15 at%, 0.5 at%, 2.0 at% und 5.0 at% gewählt, wobei anzumerken ist, dass Gadoliniumchlorid ($GdCl_3$) bei den beiden höheren Konzentrationen verwendet wurde und Gadoliniumacetat ($GdAc_3$) bei den beiden niedrigeren. Für Gd@ZnO-2.0 weisen die Nanopartikel eine Länge von 35 nm auf bei einer Breite von 18 nm, wohingegen bei Gd@ZnO-5.5 quasi-sphärische Nanopartikel erzielt werden. Hier liegt die Länge und Breite bei 20 nm. Wurde Acetat als Gegenion mit einer Konzentration von 0.15 at% verwendet, so liegen die Nanopartikel deutlich elongiert vor mit einer Länge von 56 nm (13 nm Breite) vor. Bei Gd@ZnO-0.5 liegen zwei Längen von Nanopartikeln vor, sowohl elongierte (Länge: 55 nm, Breite 17 nm) als auch annähernd isotrope (Länge: 18 nm, Breite 17 nm). Im Vergleich zwischen den beiden Dotierreagenzien fällt auf, dass mit $GdCl_3$ dotierte Nanopartikel mit sehr markanten Ecken und mit $GdAc_3$ dotierte Partikel mit abgerundeten Ecken vorliegen, erhalten werden. Die Form wird durch die Koordination des Anions bedingt. Beide Anionen werden an die Zn^{2+} -Zentren der [002]-Fläche koordiniert, jedoch ist zu vermuten, dass das Acetat-Anion aufgrund eines größeren sterischen Anspruchs die Fläche weniger gut passiviert und daher die runden Partikelkanten hervorgerufen werden. Es wird deutlich, welchen starken Einfluss die Natur des Anions schon in geringen Konzentrationen auf die Nanopartikel hat.

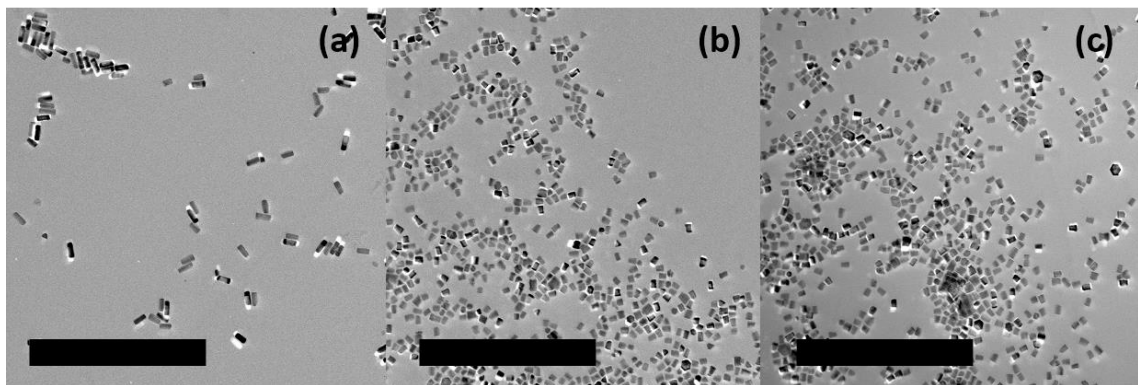


Abbildung 4.33: TEM-Aufnahmen von Tb@ZnO-Nanopartikeln mit Terbiumpulver als Dotierungsreagenz bei verschiedenen Konzentrationen χ = a) 1.0 at%, b) 3.0 at% und c) 4.0 at%. (Skala = 500 nm).

Im Falle der Tb³⁺-Dotierung werden in der Hauptwachstumsrichtung Längen von 40 nm (1.0 at%), 23 nm (3.0 at%), und 22 nm (4.0 at%) erreicht, wobei bei den letzteren Proben noch teilweise deutlich größere Partikel gebildet wurden. Die Form und Größe entspricht den Erwartungen. Man findet eine elongierte Form, die mit zunehmender Konzentration kürzer wird.

Eine Auftragung von Partikellänge und -breite gegen die Dotierungskonzentration für die

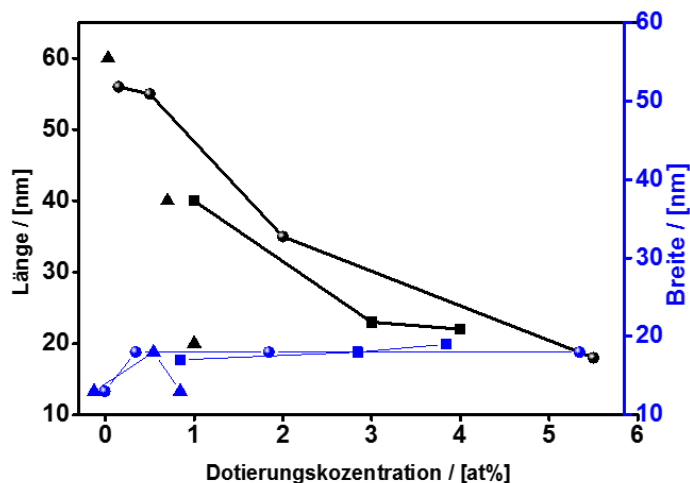


Abbildung 4.34: Länge und Breite der Nanopartikel in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration von Tb@ZnO (Vierecke), Gd@ZnO (Kugeln) und Eu@ZnO (Dreiecke).

jeweiligen Lanthanoide zeigt, dass die Partikel mit zunehmender Konzentration kürzer werden (Abbildung 4.34). Dieses Verhalten ist bei Europium am ausgeprägtesten, gefolgt von Terbium und Gadolinium, dies wird bei 1.0 at% am deutlichsten. Die Länge unterscheidet sich um einen Faktor von 2.5. Damit könnte im Zusammenhang stehen, dass die Nanopartikelbreiten für Tb³⁺- und Gd³⁺-dotierte Materialien zunehmen, wohingegen bei Eu³⁺-dotierten Nanopartikeln die Breite abnimmt.

Es wurden Röntgenpulverdiffraktogramme (Anhang 16) aufgenommen, aus denen die Gitterkonstanten a und c bestimmt wurden. Diese sind in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration in Abbildung 4.35 aufgetragen.

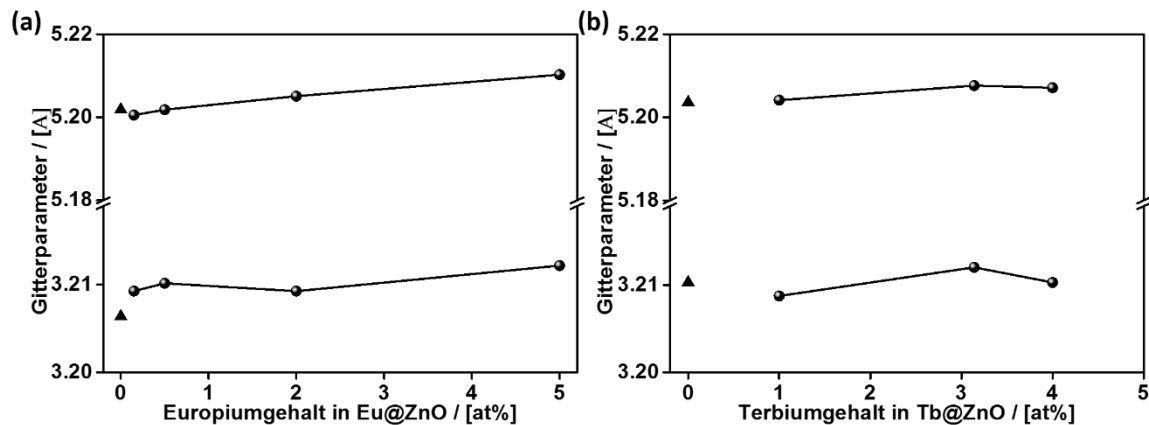


Abbildung 4.35: Gitterparameter a und c von a) Gd@ZnO- Nanopartikeln und b) Tb@ZnO- Nanopartikeln bei verschiedenen Dotierungskonzentrationen. Die Gitterparameter a und c von ZnO sind als Dreiecke dargestellt.

Trotz der zum Teil sehr hohen Konzentration von 5.0 at% Gadolinium konnte im PXRD keine zweite Phase beobachtet werden. Im PXRD sind alle Reflexe, welche für ZnO in der Wurtzit-Phase charakteristisch sind, vorhanden. Die Reflexe werden zu kleineren Winkeln verschoben aufgrund der größeren Fremdionen auf Zn^{2+} -Plätzen im Gitter. Dies führt zu einer Vergrößerung der Gitterparameter a und c und verhält sich wie es von der VEGARD'schen Regel erwartet wird. Dieser Effekt kann als Hinweis einer erfolgreichen Dotierung gewertet werden.

Exemplarisch wurde der Gadolinium- und Terbium-Anteil in ZnO mittels EDX bestimmt. Es kann ein Gehalt von 0.34 at% Gadolinium nachgewiesen werden bei einem erwarteten Wert von 0.5 at%. Dieser Wert ist zu niedrig, kann aber als positives Ergebnis für eine funktionierende Dotierung aufgefasst werden. Der Einbau von 3.7 at% Terbium wurde bei einer theoretischen Einwaage von 4.0 at% bestätigt.

Die hergestellten Nanopartikel bestätigen, dass größere Fremdionen das Wachstum weniger stark beeinflussen und die anisotrope Form erhalten bleibt. Im Vergleich zu literaturbekannten Nanopartikeln sind diese Nanopartikel wesentlich definierter in Formen und Größe. Der Schwerpunkt dieses Unterkapitels lag auf der Dotierung von ZnO-Nanopartikeln mit Eu^{3+} und die damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten, jedoch weisen Gd@ZnO- und Tb@ZnO-Nanopartikel ebenfalls Lumineszenz-Eigenschaften auf, die in Abbildung 4.36 und Abbildung 4.37 vorgestellt werden.

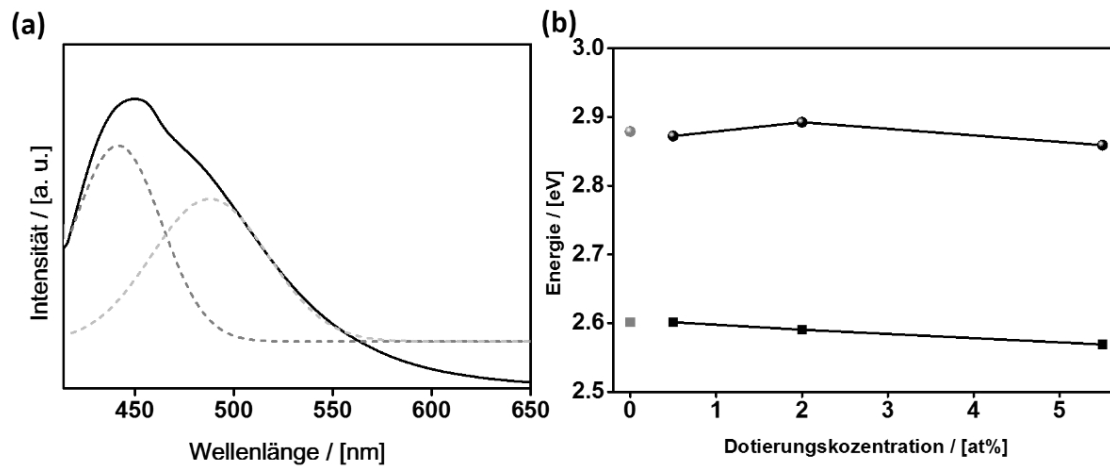


Abbildung 4.36: Photolumineszenz-Spektren bei Raumtemperatur von a) Gd@ZnO-5.0. Das ursprüngliche Signal (schwarz) wurde dekonvolviert und ist in grau dargestellt. b) Auftragung der Verschiebung des Photolumineszenz-Emissionssignals bei 440 nm (2.82 eV) (Kugeln) und 488 nm (2.54 eV) (Vierecke) bei ZnO- (grau) und Gd@ZnO-Nanopartikeln (schwarz) mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen.

Gd³⁺-Ionen weisen eine halbbesetzte f-Schale auf und haben einen Grundzustand von ⁸S_J, wobei der erste angeregte Zustand ⁶P_J ist, gefolgt von ⁶I_J, ⁶D_J und ⁶G_J. Diese Art der Energiezustände ist unter den Seltenerdmetallen einzigartig, da es keine Möglichkeit zur IR-Emission oder -Absorption, aufgrund des Energiebereichs (33 000 - 50 000 cm⁻¹) gibt. Gd@ZnO-5.0 zeigt unter 400 nm Anregung ein breites Signal im Bereich von 415 nm bis 620 nm. In diesem Bereich verbergen sich weitere Signale, die durch Dekonvolution erhalten werden (Abbildung 4.36a). Die Signale liegen bei 440 nm (2.82 eV) und 488 nm (2.54 eV), was einer Emission mit Übergängen von ⁶P_J → ⁸S_J (400 nm - 700 nm) entspricht. Es kommt zu einer Überlagerung der grünen, gelb-orangefarbenen und roten Emission. Im Bereich der grünen Emission kann dies strukturellen Defekten wie Sauerstoff-Fehlstellen oder Zwischengitterplätzen im ZnO zugeordnet werden. Die Dekonvolution weiterer Photolumineszenz-Spektren (Anhang 17) zeigt, dass für beide dekonvolvierte Signale eine Rotverschiebung der Wellenlängen, also zu kleineren Energien bei steigender Konzentration stattfindet. Des Weiteren liegt eine Intensitätssteigerung mit zunehmender Konzentration an Gd³⁺ im ZnO vor, was auf weitere emittierende Zentren im Material zurückzuführen ist. Es wurde kein „Konzentrations-Quenching“ festgestellt, wie es in der Literatur ab Konzentrationen von 1 mol% berichtet wurde.^{[215] [216]} Dieses Quenching tritt auf, wenn es zu einem Energietransfer zwischen benachbarten Gd³⁺-Ionen oder mit dem ZnO-Gitter kommt. Gd³⁺-dotierte ZnO-Materialien besitzen neben den optischen Eigenschaften auch magnetische Eigenschaften, sodass dies einen weiteren interessanten Untersuchungsaspekt darstellt. Diese Untersuchungen stehen noch aus.

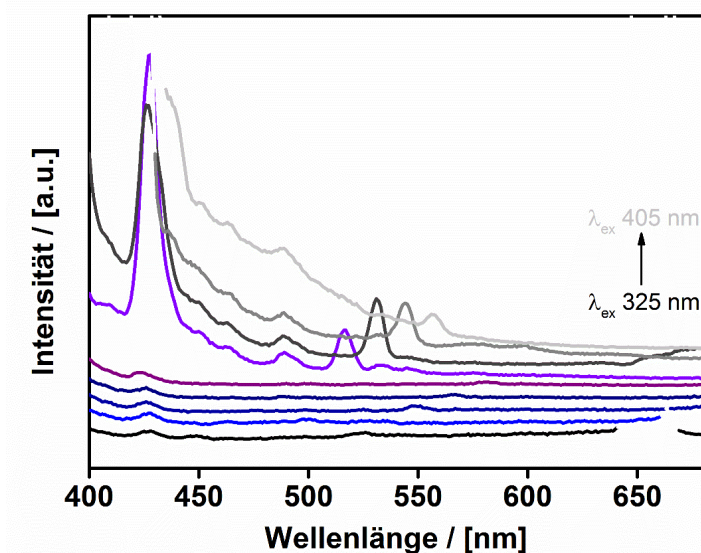


Abbildung 4.37: Photolumineszenz-Spektren von Tb@ZnO-0.5 bei verschiedenen Exzitationswellenlängen von 325 nm bis 405 nm im Intervall von 10 nm aufgezeichnet. Die Spektren wurden mit 400 nm angeregt.

Anregungswellenlänge zu kleineren Werten z.B. bei $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{em}} = 516 \text{ nm}$. Weiterhin sind weitere Banden zu identifizieren bei 488 nm und 532 nm, welche dem $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ und $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ Übergang zugeschrieben werden können. Weitere charakteristische Übergänge wie $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ und $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ konnten nicht detektiert werden. Diese Übergänge entsprechen dem elektrischen Dipol-Übergang der Tb^{3+} -Ionen. Höhere Anregungsenergien führen allerdings zu keiner signifikanten grünen Emission. Des Weiteren ist die Defektlumineszenz bei 400 nm - 450 nm für ZnO zu erkennen. Die grüne Lumineszenz stellt zwar neben rot und blau eine der Hauptfarben im Farbraum dar, jedoch ist sie, wenn man im Bereich der biologischen Anwendungen arbeiten möchte, kaum von Interesse, da grün sehr schnell von Autofluoreszenz-Erscheinungen in Zellen überdeckt wird. Hinzu kommt, dass in diesem Farbbereich bereits viele gut etablierte Fluoreszenzfarbstoffe und Proteine vorhanden sind.

Trotzdem können die ersten W/O-Synthesen von Tb@ZnO- und Gd@ZnO-Nanopartikeln unter Formkontrolle als Erfolg betrachtet werden, denn in der Literatur sind solche gut strukturierten Nanopartikel bei milden Synthesemethoden nicht bekannt.^[217]

Bei Tb^{3+} -dotierten Materialien wird eine markante grüne Lumineszenz erwartet, was mithilfe von Photolumineszenz-Spektroskopie bei Raumtemperatur überprüft wird. Bei Tb@ZnO-Materialien führt schon eine geringe Konzentration an Tb^{3+} -Ionen in ZnO zu einer markanten grünen Lumineszenz. Das Signal für die grüne Lumineszenz tritt bei einer Anregungswellenlänge von 405 nm bei 557 nm auf. Die grüne Emissionsbande verschiebt sich mit der

4.1.5. Synthese von Mn²⁺-dotierten ZnO-Nanopartikeln

Verdünnte magnetische Halbleiternanopartikel (DMS, engl. *diluted magnetic semiconductor*) umfassen die Eigenschaften von Halbleitern und Ferromagneten und entwickeln sich zu einem wichtigen Gebiet in den Materialwissenschaften. Neuartige Anwendungsgebiete wie Spintronik basieren auf dieser Art von Materialien. Es wird vermutet, dass definierte DMS-Nanopartikel zu verbesserten magnetischen Eigenschaften führen. Angesichts der vielversprechenden magnetischen Eigenschaften bei Mn@ZnO-Nanopartikeln, die während der zuvor durchgeführten Masterarbeit erreicht wurden, wird diese Thematik erneut aufgegriffen.^[168] Die chemische Dotierung von ZnO mit Mn²⁺-Ionen war erfolgreich, jedoch nicht unter Morphologiekontrolle. Die Untersuchungen aus Kapitel 4.1.2 zeigen, dass bereits bei Zugabe von 0.7 at% Mn²⁺ die elongierte Partikelform im Gegensatz zum Zusatz anderer Fremdionen deutlich verringert wurde, daher wird vermutet, dass Mn²⁺-Ionen die Bildung der amorphen Phasen beeinflussen und damit die Partikelbildung stören.

Um diese Einflüsse aufzuklären, wurden *in situ* TEM-Untersuchungen während der Nanopartikelsynthese von Mn@ZnO-0.25 und ZnO durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.38a -c) zeigen nach der Zugabe des Precursors bei t = 15 min nur kleine sphärische Partikel, die amorph vorliegen. Dies kann durch ED-Messungen (Abbildung 4.38e) bestätigt werden, bei denen keine Reflexe beobachtet werden und somit das Material amorph ist.

Erst ab 30 min werden erste punktförmige Reflexe sichtbar, was mit der Bildung von kristallinem Material zusammenhängt. Die Anzahl der amorphen Partikel wird verringert und die amorphen Partikel werden insgesamt kleiner. Dies kann durch die Bildung der Mn@ZnO-Nanorods erklärt werden. Die Reflexe werden bei 60 min intensiver und stehen im Zusammenhang mit der fortschreitenden Bildung von kristallinen Nanorods. Nach 120 min ist ein geringer Anstieg in der Ausdehnung der Partikel zu 20 nm festzustellen. Die TEM-Aufnahme zeigt kleine kristalline Nanorods.

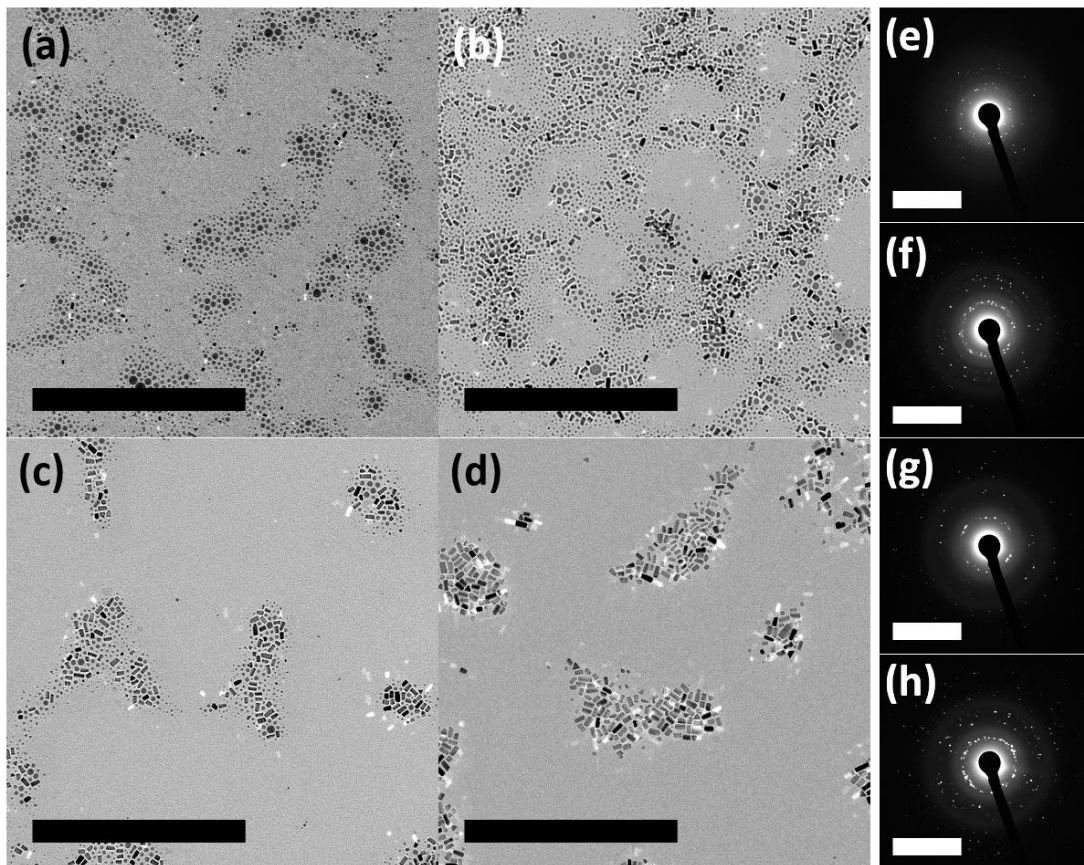


Abbildung 4.38: TEM-Aufnahmen und Elektronenbeugungsbilder von Mn@ZnO-Nanopartikeln zu unterschiedlichen Zeiten. a), e) 15 min, b), f) 30 min, c), g) 60 min und d), h) 120 min. (a)- d) Skala = 500 nm, e) - h) Skala = $1/10 \text{ nm}^{-1}$).

Aus den TEM-Aufnahmen wurde die Ausdehnung der amorphen Partikel, die in kristalline Nanorods übergehen, entnommen und gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 4.39). Es geht hervor, dass während der Bildung der Mn@ZnO-Nanopartikel die Partikelgröße in den ersten 60 min bei 13 nm - 14 nm verbleibt und bei 120 min die Nanorods die finale Größe von 20 nm erreicht haben.

Die Bildung der ZnO-Nanorods läuft zunächst ähnlich ab (Abbildung 4.39). Zu Beginn unterscheidet sich die Ausdehnung der amorphen Partikel nicht, jedoch bei $t = 30$ min nimmt

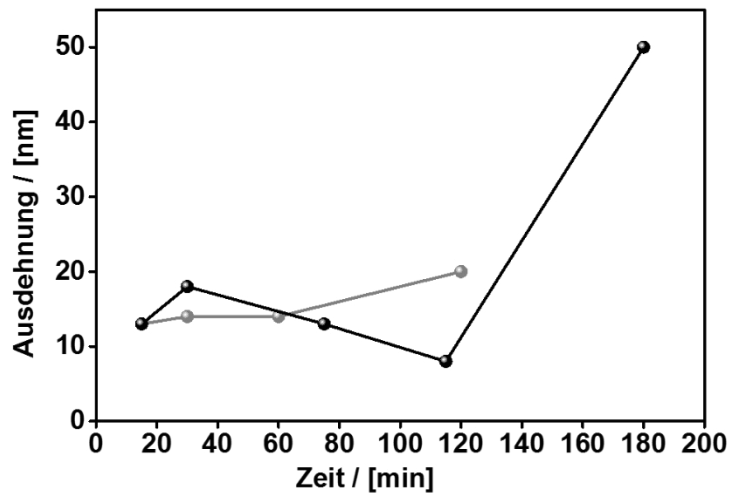


Abbildung 4.39: Untersuchung der Größe der amorphen Tropfen von ZnO (schwarz) und Mn@ZnO-0.25 (grau) während der W/O-Synthese.

die Ausdehnung der amorphen Partikel zu, sodass sie mit ≈ 20 nm vorliegen. Daraufhin werden diese kleiner, da es zur Ausbildung erster Nanorods kommt. Bei $t = 75$ min liegen erste Rods mit 57 nm Länge vor und die amorphen Partikel wurden durch den Verbrauch auf 8 nm reduziert. Im Folgenden werden die amorphen Partikel verbraucht und weitere Rods entstehen.

Durch diesen Verlauf kann vermutet werden, dass bei Mn@ZnO die Kristallisation zu schnell erfolgt, da die amorphen Partikel nicht größer werden, sondern innerhalb kurzer Zeit zu kristallinen Partikeln umgewandelt werden. Es liegt daher nahe die amorphe Phase zu stabilisieren, damit die Kristallisation langsamer abläuft und ein Wachstum der Nanorods erfolgen kann. Dies kann einerseits durch Variation des Tensid-Volumens geschehen, da eine Stabilisation der

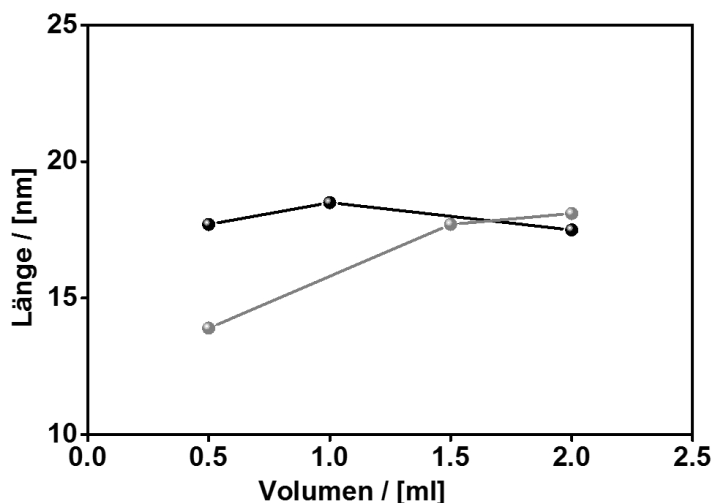


Abbildung 4.40: Die Länge der Mn@ZnO-0.25-Nanopartikel in Abhängigkeit von Wasser- (grau) und P3P-Volumen (schwarz) während der Synthese.

Emulsionstropfen erfolgt und zusätzlich eine verstärkte Interaktion mit den ZnO-Oberflächen abläuft oder andererseits durch Veränderung des Wasservolumens, da größere Wassertropfen zu größeren amorphen Partikeln führen sollten, sodass daraus längere Nanopartikel hervorgehen. In Abbildung 4.40 ist der untersuchte Einfluss dieser beiden Parameter auf die resultierende

Nanopartikellänge gezeigt. Die Partikelform in Abhängigkeit von Wasser bzw. Tensid-Volumen kann den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.41a -f) entnommen werden.

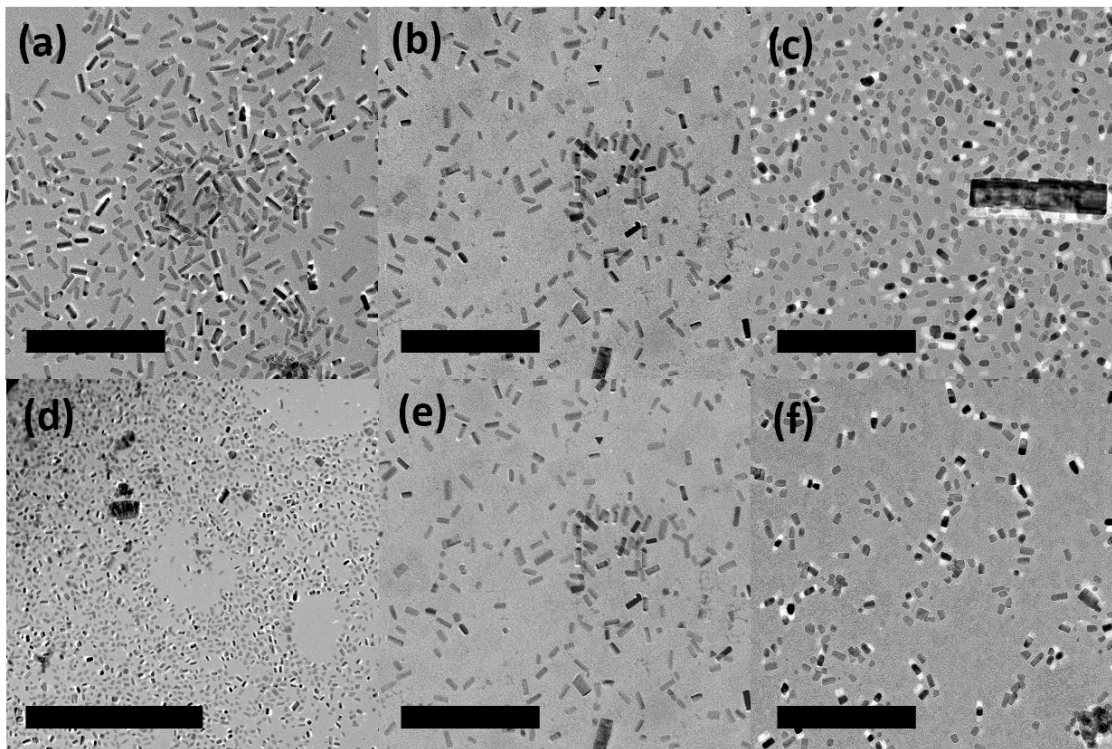


Abbildung 4.41: TEM-Aufnahmen der Mn@ZnO-0.25-Nanopartikel nach der Parametervariation Tensid- bzw. Wasservolumen. a) - c) Tensidvolumen mit 2.0 mL, 1.0 mL und 0.5 mL P3P. (Skala = 200 nm) d)-f) 2.0 mL, 1.5 mL und 0.5 mL Wasservolumen. (Skala e) und f) = 200 nm und d) 500 nm).

Das Tensidvolumen wurde variiert, während die anderen Parameter (Volumen der Wasser-Phase (1mL), Precursor, Temperatur) konstant gehalten wurden. Wie in Abbildung 4.40 ersichtlich, resultieren unabhängig vom verwendeten Tensidvolumen Nanopartikel von 17-18 nm. Die Menge an Tensid hat somit keinen Einfluss auf die Nanopartikelbildung, aber auf die entstehende Form. Mit abnehmendem Tensid-Volumen werden die Partikel zunehmend sphärischer. Es ist anzunehmen, dass die Menge an P3P nicht ausreicht, um einerseits die Wassertropfen zu stabilisieren und andererseits an die entstehenden [100]-Flächen des ZnOs anzulagern und das Wachstum in *a,b*-Richtung zu inhibieren. Bei 2 mL P3P verbleiben die Nanopartikel klein, aber mit definierter Form, da die Wassertropfen durch weiteres Tensid stabilisiert werden und zusätzlich eine Abschirmung zwischen Öl- und Wasserphase erfahren, sodass der Transport des Precursors durch die Grenzfläche hindurch vermindert abläuft.

Das Volumen des Wassers wirkt sich etwas stärker auf die Länge der Nanopartikel aus. Bei 0.5 mL Wasser liegen Nanopartikel mit 14 nm Länge vor. Sie werden größer (18 nm), wenn das Wasservolumen erhöht wird. Bei 1.5 mL und 2.0 mL Wasser weisen die Nanorods eine

Größe von 18 nm auf, jedoch unterscheidet sich die Standardabweichungen mit ± 9.7 nm und ± 5.8 nm. Die Zugabe von 2.0 mL Wasser führt zu undefinierten Partikeln, da der Precursor vermutlich zu schnell hydrolysiert wird. Aus diesem Zusammenspiel von Tensid- und Wasservolumen wird deutlich, dass die gewählten Parameter mit 1.0 mL P3P und 1.5 mL Wasser die besten Ergebnisse bezüglich der Nanopartikel erzielen.

Neben diesen Parametern kann die Kristallisation auch über die Temperatur gesteuert werden. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur führt zu einer verlangsamt Reaktionsgeschwindigkeit, allerdings kann dies zu einer unvollständigen Kristallisation führen, sodass die Nanopartikel amorph bleiben. Ein Kontrollexperiment mit ZnO-Nanorods zeigt, dass nachdem der Precursor zugegeben wird, eine stufenweise Erhöhung der Temperatur von 30 °C auf 40 °C nach 3 h, zu kristallinen ZnO-Nanorods mit 50 nm Länge führt. Die gleichen Synthesebedingungen mit 0.25 at% Mn²⁺-Ionen führen zu Nanopartikeln mit unterschiedlichsten Formen und Größen. Die Formen lassen sich aus der hexagonalen Grundform ableiten, indem einige Flächen weniger stark aufgrund von Oberflächenenergien ausgebildet werden (Abbildung 4.42b).

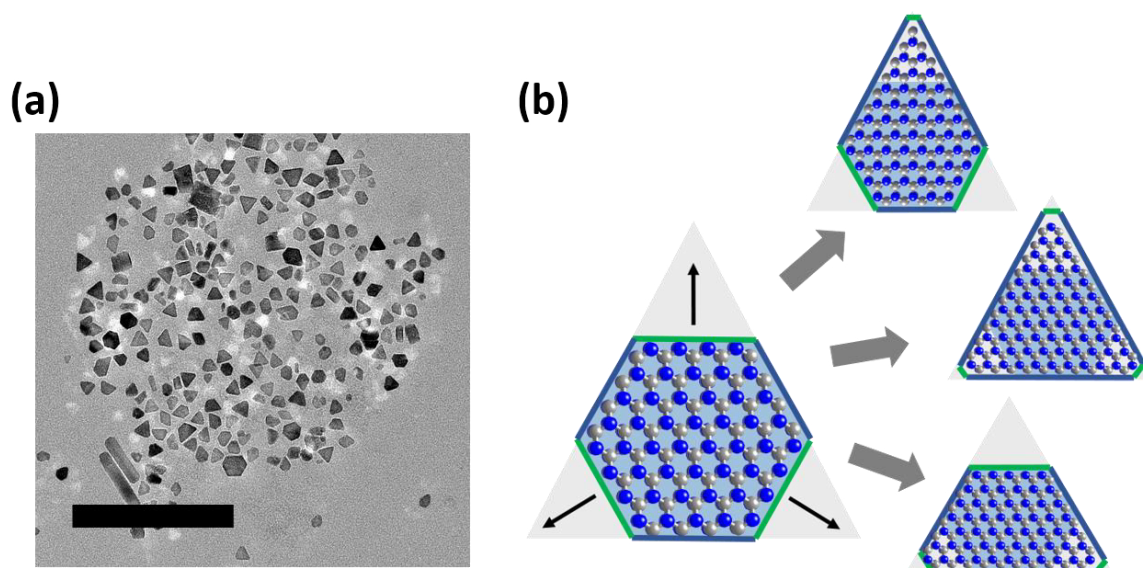
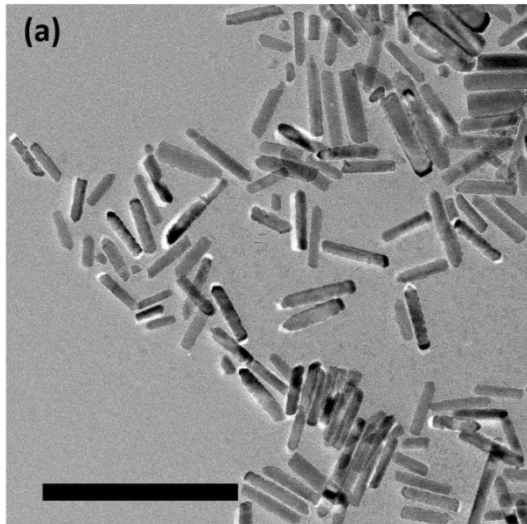


Abbildung 4.42: a) TEM-Aufnahme von Mn@ZnO-0.25-Nanopartikeln, die innerhalb der ersten Stunde bei 30 °C und anschließend bei 40 °C hergestellt wurden. (Skala = 200 nm) b) schematische Darstellung der Formentwicklung der Nanopartikel ausgehend von einer hexagonalen Form.

Weitere Anpassungen der Syntheseparameter, sowie die Verwendung von anderen Mangan-Dotierungsreagenzien führen zu keiner signifikanten Verbesserung der Nanopartikel bezüglich der Form- und Größenkontrolle. Manganstearat als Dotierungsreagenz wurde als vielversprechendes Reagenz für längere Nanopartikel eingesetzt, da Li@ZnO-Nanopartikel

mit ≈ 100 nm hergestellt wurden.^[10] Es wurde angenommen, dass die C18-Kohlenstoffkette des Manganstearats sich an der Wasser-Öl-Grenzfläche befindet und dort zu einer Stabilisation des Wassertropfens beiträgt, sodass die amorphe Phase zusätzlich stabilisiert wird. Die Mn@ZnO-0.25 Partikel mit Manganstearat als Dotierungsreagenz verbleiben weiterhin klein. TEM-Aufnahmen dieser Partikel sind im Anhang 18 hinterlegt.

Im Folgenden wird daher ermittelt, bei welcher Fremdmetallkonzentration der Einfluss des Mangans so gering ausfällt, dass eine Morphologiekontrolle möglich wird. Die Kontrolle



gelingt bei 0.12 at%, wie der TEM-Aufnahme der Nanopartikel in Abbildung 4.43 zu entnehmen ist. Bei einer Konzentration von 0.12 at% Mn^{2+} -Ionen werden Nanopartikeln mit einer Länge von 60 nm und einer Breite von 13 nm erhalten. Damit sind diese nicht mehr drastisch in ihrer Länge reduziert gegenüber Mn@ZnO-0.25 und entsprechen denen von ZnO-Nanorods. Erst ab Konzentrationen < 0.12 at% haben die Mn^{2+} -Fremdionen keinen weiteren Einfluss auf die entstehenden Partikel.

Abbildung 4.43: TEM-Aufnahme von Mn@ZnO-0.12-Nanopartikeln die mit Manganchlorid dotiert wurden. Die Dotierungsmenge beträgt $\chi = 0.12$ at% (Skala = 200 nm).

Geringer Ferromagnetismus konnte bei den Mn@ZnO-0.25-Proben aus der Masterarbeit nachgewiesen werden, daher soll nun das magnetische Verhalten mit den zu ZnO

ähnlichen Nanopartikeln mittels SQUID untersucht werden. Es sind jeweils die korrigierten SQUID-Spektren gezeigt, in denen der diamagnetische Anteil bei hohen Magnetfeldern abgezogen wurde. Diese Vorgehensweise kann bei (sehr) schwachem Ferromagnetismus zu Artefakten in dem Verlauf der Hysteresekurve führen.

Die Hysteresekurve des Materials Mn@ZnO-0.12 (Anhang 19) zeigt solche Artefakte, da ein atypisches Verhalten vorliegt. Die Magnetisierungskurve und die Entmagnetisierungskurve schneiden sich mehrmals und verhindern somit eine Integration der Fläche. Dieses atypische Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass während einer SQUID-Messung mehrere magnetische Bereiche durchlaufen werden. Diese setzen sich aus mehreren magnetischen Komponenten (Dia-, Para- und Ferromagnetismus) zusammensetzt. Im Fall von schwach magnetischen Proben wird dies problematisch, da der diamagnetische Hintergrund des Probenhalters in der gleichen Größenordnung wie das magnetische Moment der Probe liegt. Wenn stark paramagnetische bzw. ferromagnetische Proben vorliegen, wird der

diamagnetische Anteil während einer $M(H)$ -Messung aufgehoben, da sich das magnetische Moment der Probe sättigt, während der diamagnetische Hintergrund sich linear mit dem magnetischen Feld verhält. Sind aufgrund der niedrigen Dotierung nur geringe ferromagnetische Eigenschaften zu erwarten, kommt es zu einer Überlagerung der Signale, welche durch Subtraktion des angelegten Korrektur-Fits nicht genügend aufgelöst werden, obwohl SQUID-Messungen im Allgemeinen sehr sensitiv sind. Die atypische Form resultiert aus Subtraktionsfehlern während des Fittens. Dennoch können grobe Näherungswerte für die Sättigungsmagnetisierung entnommen werden. Diese liegen bei $-1.5 \cdot 10^{-6}$ emu und $2 \cdot 10^{-6}$ emu/cm³ bei einem Feld von ± 4000 Oe.

In Hinblick auf den sehr geringen Ferromagnetismus wurde eine Probe unter den gleichen Synthesebedingungen wie in der Masterarbeit (Kapitel Vorarbeiten 2.3) hergestellt und ist in Abbildung 4.44b gezeigt.

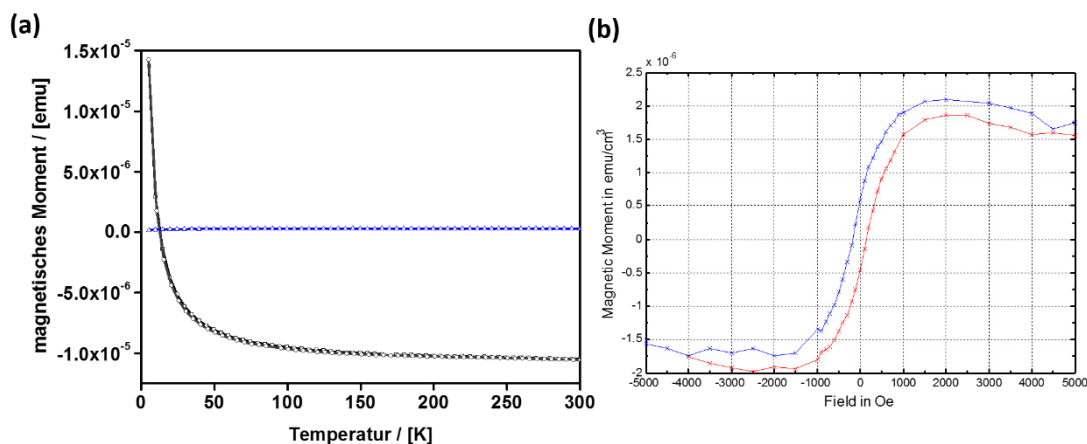


Abbildung 4.44: Magnetische Untersuchung durch a) Zero-Field-Cooling-Messung bei einem angelegten Feld von 500 Oe und b) SQUID-Messung von Mn@ZnO-0.29-Nanopartikeln bei Raumtemperatur.

Bei Raumtemperatur zeigt diese Probe mit 0.29 at% Mn^{2+} -Ionen nur einen sehr geringen Ferromagnetismus, wie anhand der Hysteresekurve zu entnehmen ist (Abbildung 4.44). Der Verlauf der Hysteresekurve unterliegt den gleichen Korrekturfehlern aufgrund des diamagnetischen Anteils der SQUID-Spektren, daher kommt es zu einem Z-artigen Verlauf anstelle eines S-Verlaufs. Diese Hysteresekurve ist zudem nicht symmetrisch. Dies ist dem Aufbau eines SQUID-Magnetometers geschuldet, denn die Probendetektion erfolgt durch ein Oszillieren der magnetischen Probe im äußeren Magnetfeld H . Die Positionsänderung der Probe verursacht einen veränderten Fluss in den Detektionsspulen und verändert den Strom im Detektionskreislauf. Da Strom supraleitend ist und nicht abnimmt, wird es daher als positionsabhängiges Signal verwendet. Für eine ideale punktförmige Probe wird ein symmetrisches Signal in dem ortsabhängigen Spannungsverlauf ($V(z)$) erwartet. Das

magnetische Moment wird aus der $V(z)$ -Kurve durch Anpassen an die ideale Verlaufsform und die beste Übereinstimmung der Fit-Parameter extrahiert. In dem vorliegenden Fall, werden für das Material zylinderförmige Probenkammern verwendet, die dem Ideal nicht entsprechen, daher kommt es zu einer Verzerrung des Signals und damit zu einer falschen Position, die folglich in die Berechnung des magnetischen Moments einfließt.

Dennoch können einige charakteristische Punkte der Hysteresekurve bestimmt werden. Die Sättigungsmagnetisierung beträgt bei einem angelegten Feld von 4500 Oe bzw. -4000 Oe, $1.7 \cdot 10^{-6}$ emu/cm³ bzw. $1.75 \cdot 10^{-7}$ emu/cm³. Bei $B = 0$ wird die Remanenz bei $-0.49 \cdot 10^{-6}$ emu/cm³ ermittelt. Die Koerzitivfeldstärke liegt bei $175 \cdot 10^{-6}$ emu/cm³ und $200 \cdot 10^{-6}$ emu/cm³.

Um weiterführende Informationen über das magnetische Verhalten zu erlangen, wurden Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit der Feldstärke bei Zero-Field-Cooling (ZFC) und Field-Cooling durchgeführt, um mögliche Ursachen zu identifizieren, warum die hergestellten Nanopartikel nicht denen aus den Vorarbeiten entsprechen. Die Magnetisierungskurve wurde als Funktion der Temperatur mit einem angelegten Feld von 500 Oe bei Temperaturen von 300 K - 10 K aufgenommen. Die ZFC-Kurve (Abbildung 4.44a) erfährt kein Maximum, sondern einen exponentiellen Abfall für eine steigende Temperatur. Ein Maximum gäbe Hinweise auf die Blocking-Temperatur bei Superparamagnetismus, denn bei einer herabgekühlten Probe ist das Magnetfeld Null und die magnetischen Spins sind nicht ausgerichtet. Sobald ein Feld anliegt und die Temperatur steigt, richten die Spins sich aus und gleichzeitig steigt dabei die Magnetisierung bis zu einem Maximum, welches die Blocking-Temperatur darstellt. Das verschwindend geringe magnetische Moment steigt von $1.9 \cdot 10^{-7}$ emu bis auf $3.2 \cdot 10^{-7}$ emu an, während die Temperatur von 10 K auf Raumtemperatur erhöht wird. Das Fehlen solch eines Sprungs, kann als Fehlen einer Blocking-Temperatur interpretiert werden und damit weisen die kleinen Nanopartikel keinen Superparamagnetismus auf.

Bei den hergestellten Mn@ZnO-Materialien liegt die experimentell bestimmte CURIE-Temperatur T_C von > 420 K nicht vor. Dies bedeutet, dass unterhalb der CURIE-Temperatur das Material ferromagnetische Eigenschaften aufweist und ab T_C einen reversiblen Phasenübergang zu paramagnetischen Eigenschaften erfährt. Auch wurden theoretische Sättigungsmagnetisierungen von 0.116- 1.764 μ_B pro Mn²⁺-Ion nicht realisiert.^{[218] [84]} Die Synthese von DMS-Materialien ist eine herausfordernde Arbeit, denn selbst in der Literatur werden die Ursachen für das Erreichen von Raumtemperatur-Ferromagnetismus kontrovers diskutiert, da schon kleine Änderungen im Syntheseablauf zum Verlust der magnetischen

Eigenschaften führen. Auf Beispiele, die sich mit den Schwierigkeiten bei Mn@ZnO als DMS-Material befassen, wurde im Abschnitt 2.1.3.1 näher eingegangen.

Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchung zeigen, dass mit Mn@ZnO-Nanopartikeln nicht die ambitionierten Ideen von Speichermedien oder Spintronik realisiert werden können. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Synthese unter Formkontrolle bei Mangan ab 0.12 at% erfolgreich ist. Weiterführend kann nun das Aspektverhältnis eingestellt werden über die Variation der Precursormenge pro Zeit. Um ferromagnetische Mn@ZnO-Nanopartikel über die W/O-Emulsion zu erhalten, könnte eine Modifikation des Heterokuban-Precursors vorgenommen werden, sodass bereits das Fremdion in der Precursor-Struktur enthalten ist. Es existieren bereits Beispiele für solche Single-Source-Precursoren um dotierte ZnO-Materialien herzustellen.^{[219] [220]}

4.2. Das Self-Assembly von anisotropen ZnO-Materialien

4.2.1. Die Herstellung geeigneter ZnO-Nanopartikel

Ein Ziel der Selbstanordnung ist es partikelbasierte Materialien herzustellen, die andere Eigenschaften als die einzelnen Nanopartikel aufweisen. Die kolloidalen Bausteine müssen daher hohen Ansprüchen bezüglich Form, Größe und Uniformität genügen, damit sie im Self-Assembly eingesetzt werden können. Für Form- und Größenselektivität wurden Nanopartikelsynthesen etabliert, jedoch stellt die Synthese von monodispersen Nanopartikeln eine enorme Herausforderung dar. Denn oftmals werden Nanopartikel als monodispers deklariert, obwohl sie nicht der allgemeinen Definition des „National Institute of Standards and Technology“ von monodispers entsprechen. Die Definition lautet, dass eine Partikel-Größenverteilung als monodispers angenommen werden kann, sobald mindestens 90% der Partikelverteilung innerhalb von 5% der mittleren Größe liegen.^[221] Das Erreichen dieser Bedingung ist für nicht-sphärische Partikel wesentlich komplexer, da zum einen die Nukleation für alle Partikel zum selben Zeitpunkt starten muss und zum anderen das nachfolgende Wachstum für alle Partikel gleich verlaufen muss.^[222] Dies ist jedoch für anisotrope Rods schwierig, da das Wachstum und der Verbrauch der Precursormoleküle (monomere Einheiten) entweder an der gewünschten Längsachse oder an der ungewünschten Seite stattfinden kann. Im Fall von ZnO-Materialien wird jedoch das Wachstum entlang der Längsachse durch die intrinsische Anisotropie in der Kristallstruktur begünstigt. Für ZnO-Nanorods sind viele Synthesen in der Literatur bekannt, jedoch resümieren die Autoren, dass die gleichzeitige Kontrolle über Aspektverhältnis und Polydispersität nur äußerst schwer zu bewerkstelligen sei, obwohl dies seit Jahren intensiv erforscht werde.^[223] ^[224] Dennoch sind diese beiden Parameter entscheidend für die spätere Bildung von Partikelüberstrukturen. Daher wird im Folgenden die Untersuchung des Bildungsmechanismus von monodispersen ZnO-Nanorods in der W/O-Emulsion untersucht, welche für Self-Assembly-Anwendungen geeignet sind.

4.2.1.1. Die Aufklärung des Bildungsmechanismus der ZnO-Nanorods während der W/O-Emulsionssynthese

Die Bildung von ZnO-Nanopartikeln ausgehend von einem Zink-Sauerstoff-Heterokuban $[\text{MeZnO}^i\text{Pr}]_4$ in der W/O-Emulsionssynthese wird in diesem Abschnitt näher untersucht. Die über die W/O-Emulsionssynthese in Kapitel 4.1 synthetisierten Nanopartikel erscheinen auf den ersten Blick einheitlich, weisen aber eine für das Self-Assembly nicht hinreichend

schmale Größenverteilung ($> 20\%$) auf. Exemplarisch wird die Längenverteilung von 50 nm langen Nanorods, die auf dem in Kapitel Vorarbeiten 2.3 beschriebenen Syntheseweg hergestellt wurden, in Abbildung 4.45b gezeigt. Die Längenverteilung ist eine bimodale Verteilung mit einem Maximum bei 50 nm und einem Nebenmaximum bei 25 nm. In der TEM-Aufnahme sind die kleinen Nanopartikel ebenfalls zu sehen. Die kleineren Nanopartikel sind ungewünscht und sollen durch ein Optimieren der Synthese vermieden werden.

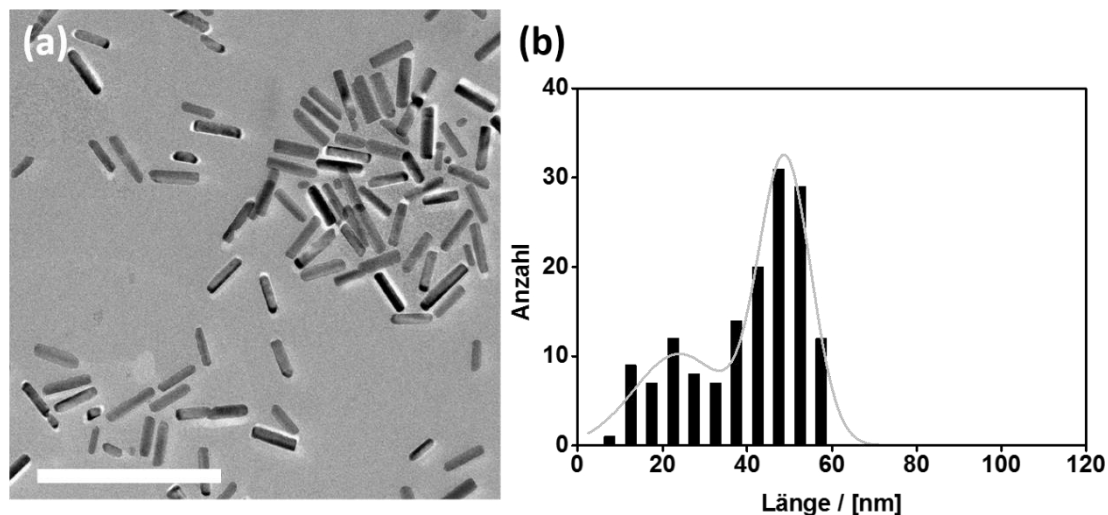


Abbildung 4.45: a) TEM-Aufnahme von ZnO-Nanorods mit einer bimodalen Größenverteilung. (Skala = 200 nm) b) Längenverteilung als Histogramm mit der Verteilungskurve der Nanorods aus a).

Um die Bildung dieser ungewünschten Partikel zu verhindern und eine bessere Größenkontrolle zu erzielen, wurde eine genauere Untersuchung des Bildungsmechanismus vorgenommen. Die Untersuchung des Reaktions- und Bildungsmechanismus erfolgte mit TEM-Mikroskopie, DLS und UV/VIS spektroskopischen Methoden.

Der Precursor wird der Öl-Phase der Emulsion zugegeben und diffundiert an die Wasser/Öl-Grenzfläche, welche mit dem verwendeten Tensid P3P stabilisiert wird. Aussagekräftige TEM-Aufnahmen sind erst ab diesem Zeitpunkt möglich, da nun der Precursor in die Wassertropfen diffundiert, dort geliert und somit Kontrast in den TEM-Aufnahmen entsteht. In den TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.47) der ersten 20 min sind kleinere Partikel, die sich um einen inneren Tropfen anlagern, zu erkennen. Dieses Verhalten ist als Pickering-Emulsion bekannt, wobei kleine Feststoffpartikel anstelle von Tensiden an die Tropfen adsorbieren und so die Emulsion stabilisieren.^{[225] [226]} Im Syntheseverlauf können diese stabilisierenden Partikel aufgrund der Ultraschall-vermittelten Scherkräfte abgetrennt werden und sich frei bewegen. Dies wurde mittels DLS (Abbildung 4.46e) nachgewiesen. Die Partikeltröpfchen haben zunächst ($t = 10$ min) einen hydrodynamischen Radius von $D_H = 150$ nm, der später aufgrund des Precursorverbrauchs kleiner ($D_H = 55$ nm - 80 nm) wird.

Weitere gelierter Precursor-Partikel in Wassertropfen mit Radien von 15 nm - 30 nm liegen vor und entsprechen einzelnen frei beweglichen Tropfen. Weitere Informationen über die Partikeleigenschaften konnten mittels ED- und IR-Untersuchungen erhalten werden. Es zeigt sich in Kombination der Methoden, dass die Partikel überwiegend amorph und in einer polymeren, gel-ähnlichen Alkoxo-Hydroxo Spezies $[\text{HOZnOR}]_n$ vorliegen.^{[10] [227] [228] [59]} Diese Daten können Abbildung 4.46a -d) und f), sowie den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.47 entnommen werden.

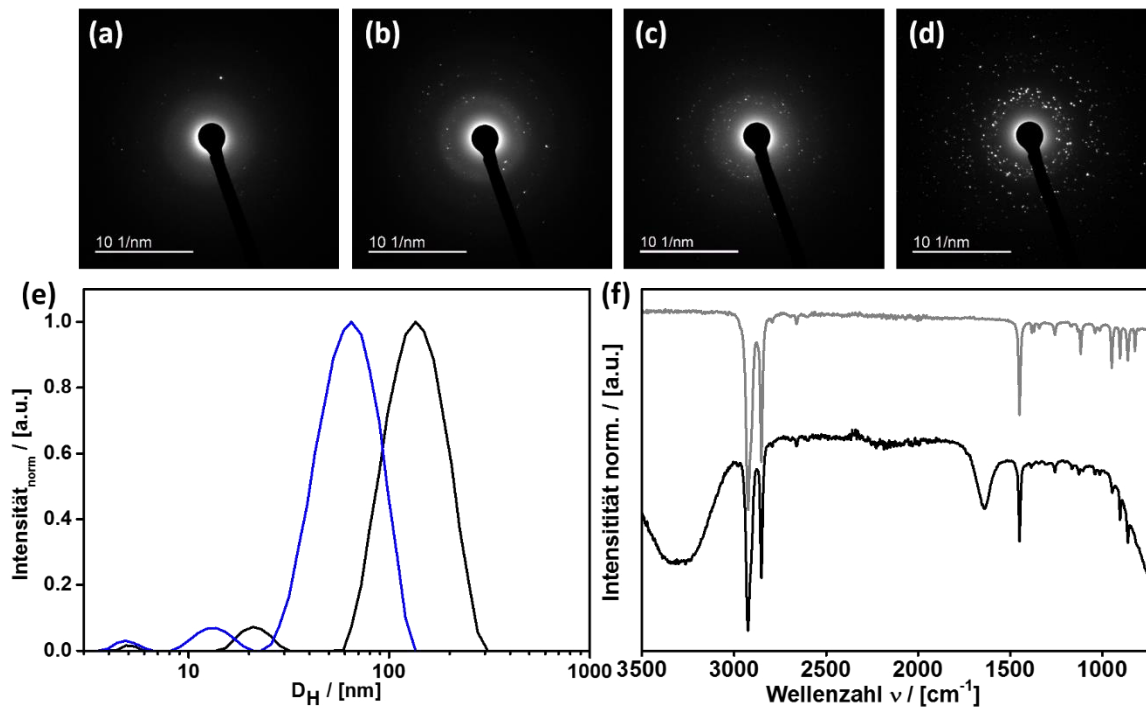


Abbildung 4.46: Wachstumsmechanistische Untersuchung von ZnO-Nanopartikeln. a) -d) ED-Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten $t =$ a) 20 min, b) 40 min, c) 75 min und d) 135 min. e) DLS-Messungen zum Zeitpunkt $t =$ 10 min (schwarz) und = 60 min (blau). f) FTIR-Messungen der $[\text{MeZnO}^i\text{Pr}]_4$ Precursorlösung (grau) und der W/O-Emulsion mit Precursor (schwarz) nach $t =$ 50 min. (Abbildung modifiziert aus ^[173]).

Das IR-Spektrum weist die charakteristischen IR-Schwingungen (Abbildung 4.46f) für die Methyl- und Isopropoxy-Gruppen des Methyl-Zink-Isopropoxy-Heterokubans in Lösung im Fingerprint-Bereich auf. Das in Cyclohexan gelöste Heterokuban $[\text{MeZnO}^i\text{Pr}]_4$ ist noch frei von Wasser, daher sind keine Schwingungen um 3200 cm^{-1} und 1642 cm^{-1} zu sehen. Diese erscheinen im Laufe der Zeit mit fortschreiten der Emulsionssynthese, da das Kuban langsam zu den Alkoxo-Hydroxo-Spezies abgebaut wird. Die Schwingungen bei 3200 cm^{-1} und 1642 cm^{-1} können dem freien Wasser zugeordnet werden, wobei im weiteren Verlauf zusätzlich Schwingungen des frei werdenden Alkohols auftreten. Daraus lässt sich schließen, dass in den amorphen Partikeln Alkoxid-Gruppen und OH-Gruppen vorliegen.

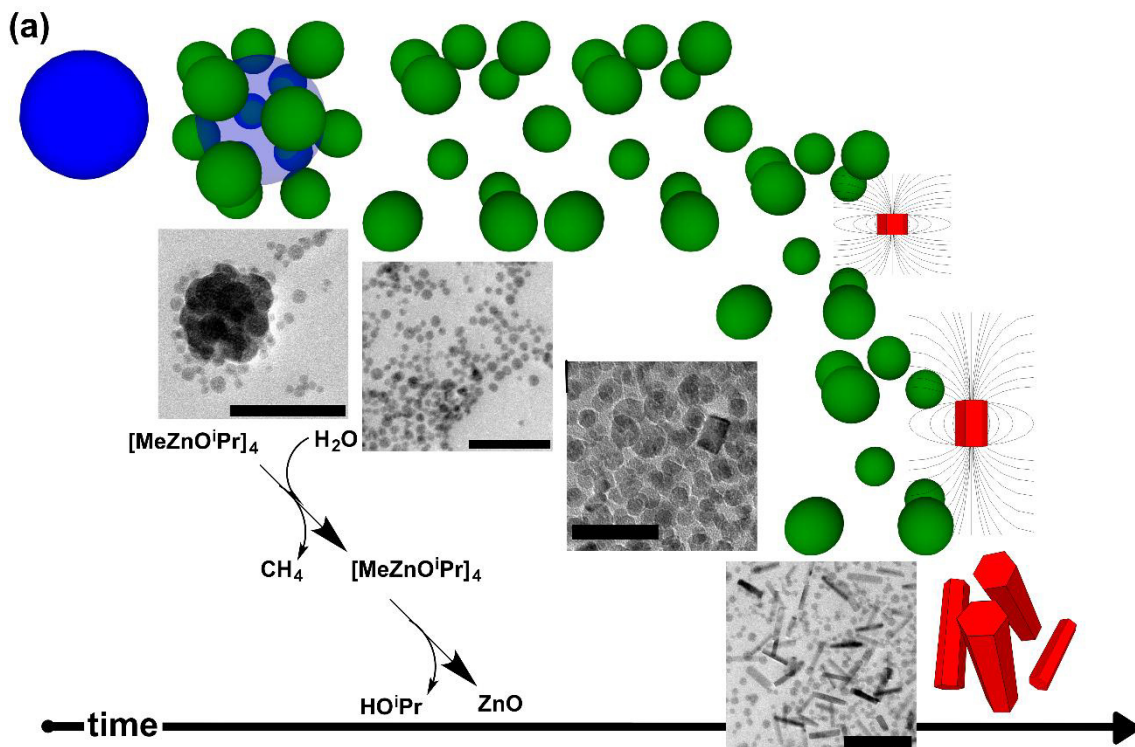


Abbildung 4.47: a) Bildungsmechanismus von ZnO-Nanorods und die dazugehörigen TEM-Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten $t = 20$ min (Skala = 100 nm), $t = 40$ min (Skala = 100 nm), $t = 75$ min, die ersten Nanorods sind erkennbar (Skala = 50 nm) = 100 min Wachstum der Nanorods (Skala = 100 nm), $t = 135$ min Wachstum ist beendet (vgl. Abbildung 4.51). Im schematischen Wachstumsmechanismus sind die entstehenden ZnO-Nanopartikel in Rot mit ihrem intrinsisch umgebenden elektrischen Feld, welches durch das elektrische Dipolmoment entsteht, dargestellt. Der Wassertropfen ist in blau und die amorphen Partikel in grün gezeigt. (Abbildung aus ^[173]).

Aus den TEM-Aufnahmen geht hervor, dass ein Übergang von amorphen sphärischen Partikeln zu amorphen Rods, die im weiteren Zeitverlauf zu kristallinen Rods werden, stattfindet. In den zugehörigen ED-Aufnahmen (Abbildung 4.46a -d) kann dieser Vorgang nachverfolgt werden. Im Zeitraum $t = 20$ min - 75 min entstehen weitere Beugungsreflexe, die dem ZnO zugeordnet werden können. Die Entstehung von kristallinem ZnO in diesem Zeitraum ist relativ langsam, was daran erkennbar ist, dass erst in Abbildung 4.46d keine Beugungsringe mehr, sondern erstmalig nur noch Beugungsreflexe auftreten. Ab diesem Zeitpunkt beschleunigt sich die Bildung der Nanorods deutlich und nur in einem kurzen Zeitintervall liegen amorphe Partikel und Nanorods nebeneinander vor. Anschließend tritt die Umwandlung in kristallinen Nanorods auf.

Dieser Vorgang wurde mittels *in-situ* UV/VIS-Spektroskopie (Abbildung 4.48) verfolgt, da hierbei Artefakte der amorphen Partikel ausgeschlossen werden können, die aufgrund von Trocknung bei TEM-Untersuchungen entstehen können. Die Kristallisation wird über einen

Zeitraum von 150 min mittels der Absorptionsbande des ZnOs deren Intensität zunimmt bei 360 nm (3.4 eV) detektiert.

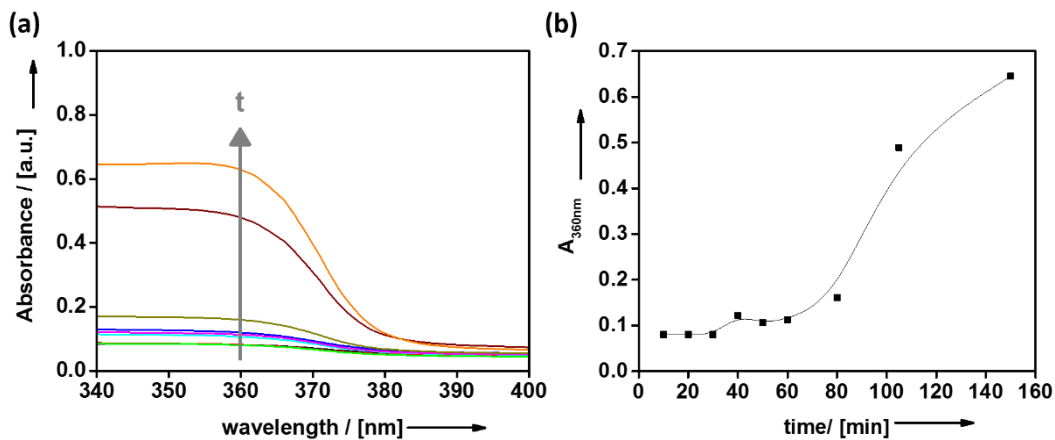


Abbildung 4.48: a) *in-situ* UV/VIS-Spektren, die während der Synthese der ZnO-Nanorods aufgezeichnet wurden. Die Spektren wurden nach der Zugabe des Precursors $t = 10$ -150 min aufgenommen, indem Äquivalente aus der W/O-Emulsion entnommen und untersucht wurden. b) Auftragung der Absorption der Probe bei 360 nm (3.44 eV) in Abhängigkeit der Zeit. (Abbildung aus ^[173]).

Die Daten bestätigen, dass die Kristallisation in der Zeit $t = 0 - 80$ min nur eingeschränkt abläuft und ab 80 min stark zunimmt. Dies wird durch die zunächst geringe Absorbanz bei $\lambda = 360$ nm verdeutlicht, denn die amorphen ZnO-Zwischenstufen weisen noch keine typische Bandlücke für kristallines ZnO auf. Für amorphes ZnO sind Energiewerte von 3.7 eV (335 nm) für die Bandlücke hinterlegt.^[229] Innerhalb der nächsten 20 min wird die Bildung und das Wachstum der Nanorods abgeschlossen. Dies kann der gestiegenen Intensität entnommen werden, da nun kristalline Rods mit einer definierten Bandlücke von 3.3 eV ($\lambda = 380$ nm) vorliegen.

Die Bildung der ersten ZnO-Nanorods fungiert während des Wachstumsprozesses als Trigger und Schlüsselstelle für den weiteren Verlauf. Hierzu kann eine Erklärung aus der Polymerchemie herangezogen werden. In der Polymerchemie können Stufen- oder Kettenwachstumsreaktionen stattfinden. Die dabei eingesetzten Monomere bestimmen die Reaktionsart, da sie unterschiedlich schnell verbraucht werden, sodass sich der resultierende Polymerisationsgrad unterscheidet. Werden die amorphen Spezies als molekulare Einheiten (= Monomere) betrachtet, so stellen diese wie in der Polymerchemie üblich, den entscheidenden Faktor dar, welche Reaktionsart auftritt. Diese Betrachtungsweise für die klassische und nicht-klassische Kristallisation ist nicht unbekannt, wie Arbeiten von Ludovico zeigen.^[230] Zunächst erscheint das Stufenwachstum wahrscheinlicher, da amorphe Spezies zusammenstoßen und eventuell koagulieren, sodass Dimere entstehen. Diese können dann mit weiteren Monomer-Bausteinen reagieren was in Dimere, Trimere oder n-Mere resultiert.

Alle vorliegenden n-Mere können unabhängig ihrer Anzahl an Grundbausteinen miteinander reagieren, sodass kein hoher Polymerisationsgrad erreicht wird. In dieser Betrachtungsweise entspricht der Polymerisationsgrad der Länge der entstehenden Nanopartikel. Dies bedeutet, dass eine breite Mischung an aggregierten Spezies vorliegt, die im Anschluss kristallisiert und sich in einer ebenso breiten Verteilung der Nanopartikel in Bezug auf ihre Breite äußert. Allerdings zeigen die hergestellten Nanopartikel eine nahezu konstante Größe in ihrer a,b -Ausdehnung ($D_{a,b} \approx 15$ nm). Die Verteilung der Nanopartikelbreite ist in Abbildung 4.49 gezeigt und wurde für drei verschiedene Längen der Nanorods aufgetragen.

Im Gegensatz zur Stufenpolymerisation ist bei der Kettenpolymerisation nur eine Spezies des

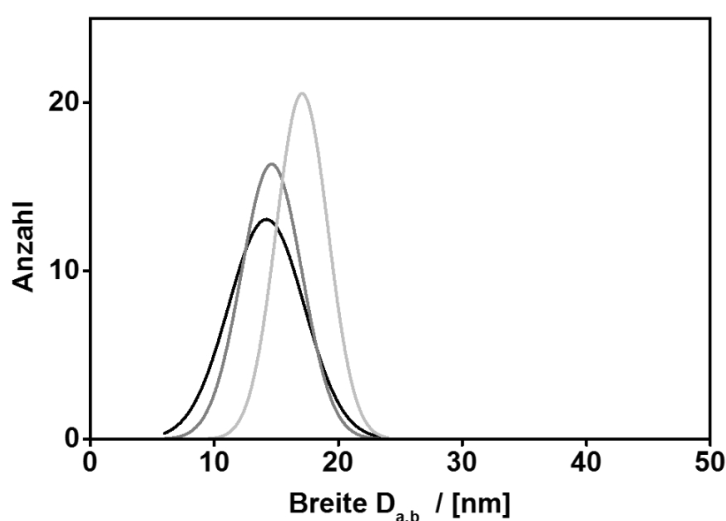


Abbildung 4.49: Breitenverteilung von ZnO-Nanorods mit Längen von 30 nm (dunkelgrau), 50 nm (schwarz) und 70 nm (hellgrau) Länge. Die Breiten der Nanopartikel wurden aus TEM-Aufnahmen (Anhang 22) ermittelt.

Wachstums mächtig und die Dispersität deutlich definierter. Für CdSe-Nanorods wurde eine Kettenwachstums-Polymerisation von Evans *et al.* in 2012 nachgewiesen.^[231] Das Prinzip von Zusammenstoßen einzelner Partikel kann beim Zusammentreffen von amorphen Spezies mit einem kristallinen Partikel, was in einem Wachstum des kristallinen Partikels resultiert, beobachtet werden.

Falls sich die kristallinen Partikel-Keime zu unterschiedlichen Zeitpunkten gebildet hätten, würde ein ungleichmäßiges Wachstum auftreten, welches zu einer hohen Polydispersität der Nanopartikellänge führe. Im Idealfall tritt nur eine eindeutige Phase während des Rod-Wachstums auf. Als eindeutige Phase wird nur das Auftreten eines Zersetzungs Vorgangs gefolgt von einem Wachstumsvorgang angesehen. Tritt mehr als eine Wachstumsphase auf, so ist dies als Grund für die anfangs erwähnten kleinen unerwünschten Nanopartikel zu nennen. Es konnte identifiziert werden, dass die Synthese unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden muss, um eine vorzeitige Reaktion des ZnO-Precursors mit Wasser außerhalb der Emulsions-Wassertropfen zu verhindern. Dies würde in einer vorzeitigen ZnO-Kristallit-Bildung resultieren, welche als ungewünschte Keime verbleiben, die zudem einen anderen Wachstumsmechanismus unterliegen. Im Folgenden wurden nach dieser Erkenntnis die

Synthesebedingungen angepasst und in der Proben Benennung in ursprüngliche oder verbesserte Synthese unterschieden. Proben die unter den verbesserten Synthesebedingungen hergestellt wurden, zeigen keine Partikel-Verunreinigung mehr. Das Fehlen dieser Partikel kann in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.50 und in der zugehörigen verringerten Partikel-Größenverteilungen entnommen werden.

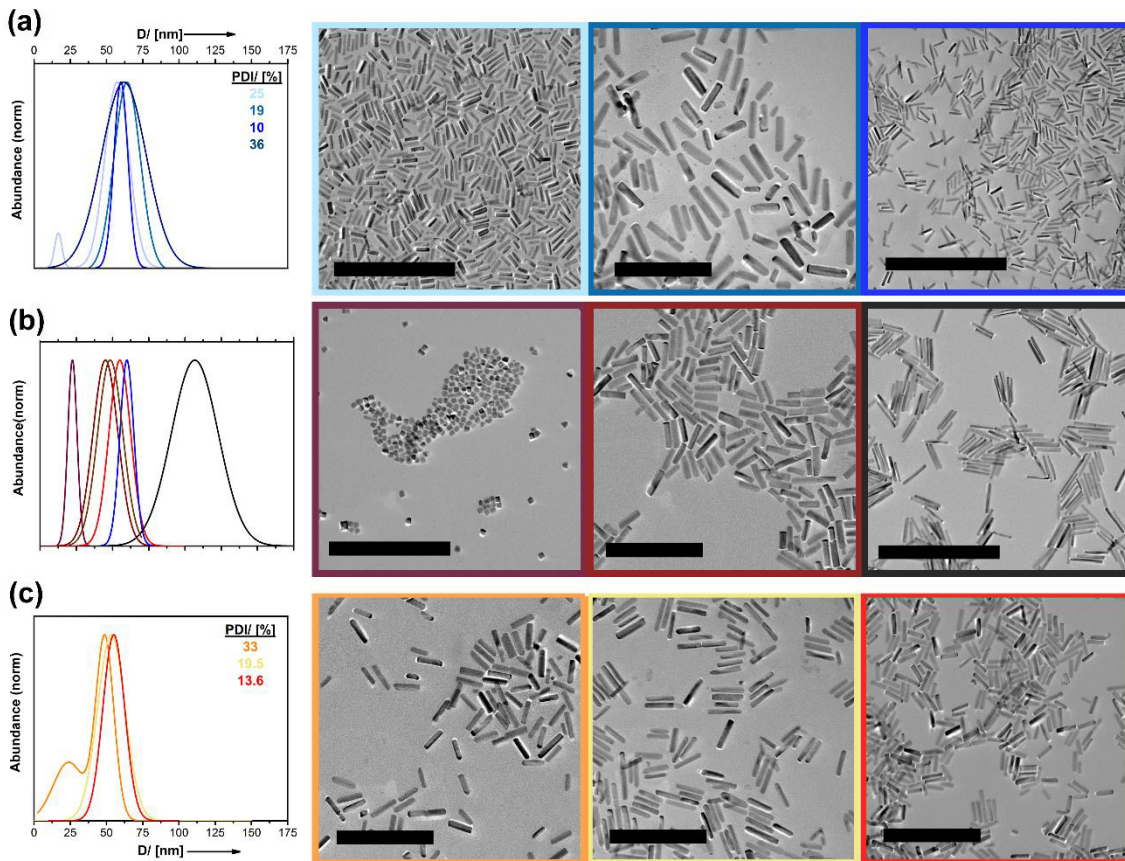


Abbildung 4.50: Längenverteilungsfunktion der ZnO-Nanorods und ihre entsprechenden TEM-Aufnahmen mit a) Veränderung des Polydispersitätsindex (PDI) bei Nanopartikeln mit einem Aspektverhältnis von 4.5 (mit linker Spalte ursprüngliche Synthesemethode (hellblau, Skala = 500 nm), Mitte verbesserte Methode (taubenblau Skala = 200 nm) und rechte Spalte nach der Auftrennung mittels Dichtegradientenzentrifugation (blau, Skala = 200 nm)) b) Verschiedene Aspektverhältnisse von $D_c = 1.3$ bis $D_c = 7.6$ ($D_c = 22$ nm Skala = 200 nm und Skala = 500 nm). c) ZnO-Nanorods mit Aspektverhältnis 3.3 (mit linker Spalte ursprüngliche Synthesemethode (orange, Skala = 200 nm), Mitte verbesserte Methode (gelb Skala = 200 nm) und rechte Spalte nach AUC Auftrennung (blau Skala = 200 nm)). (Abbildung aus ^[173]).

Die Analogie des Partikelwachstums zur Polymerchemie erklärt allerdings nicht, warum die Nanopartikel bevorzugt in die kristallographische *c*-Richtung und nur bedingt in die *a*,*b*-Richtung wachsen. Des Weiteren ist die Beschleunigung des ZnO-Wachstums ohne weitere Nukleationen ab $t = 80$ min nicht geklärt. Beide Punkte können durch die innere Anisotropie der Partikel erklärt werden.

ZnO in der Wurtzit-Struktur weist kein Inversionszentrum auf und gehört damit zu den polaren Kristallklassen. Die polare Achse liegt im hexagonalen Kristallsystem in Übereinstimmung mit der kristallographischen *c*-Achse, welche die Hauptwachstumsrichtung von ZnO ist. Daraus folgt, dass die Rods ein Dipolmoment zwischen den Zn²⁺- und O²⁻-terminierten Oberflächen aufweisen, welches linear mit dem Abstand zwischen den Flächen der Pole korreliert. Das Aspektverhältnis wird demnach das Dipolmoment beeinflussen. Unter Berücksichtigung dieses Dipolmomentes liegt es nahe, dass das schnellere Wachstum der Rods bevorzugt vor der Bildung weiterer neuer Rods abläuft. Das elektrische Feld, welches aufgrund des dipolaren Charakters der Rods entsteht, kann intermolekular mit dem Feld anderer Partikel wechselwirken, da Cyclohexan als Öl-Phase das elektrische Feld kaum abschirmt. Somit geht der Bildungsmechanismus von amorphen Spezies aus, die als Monomer-Einheiten dienen, welche hauptsächlich in Richtung der *c*-Achse an die entstehenden ZnO-Partikel anbauen.

Damit ist es möglich, das Aspektverhältnis der Rods über die Anzahl der Monomereinheiten, also die Konzentration der amorphen Spezies in Lösung, zu steuern. Die Konzentration kann wiederum über die Zugabe-Rate des Precursors gesteuert werden, sodass eine Vielzahl an unterschiedlich langen Nanorods zugänglich sind. In Abbildung 4.50 sind die TEM-Aufnahmen von Nanopartikel mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen und Polydispersitäten gezeigt. Die Partikel weisen Längen von 68 nm und 53 nm bei Dispersitäten von 18.8% und 17.8% auf. In den ursprünglichen Synthesen war es nicht zuverlässig möglich, Dispersitäten unter 20% zu erlangen. Obwohl die verbesserten Synthesebedingungen hauptsächlich an reinen ZnO-Nanopartikeln untersucht wurden, konnten erste Experimente zeigen, dass es auch auf dotierte ZnO-Materialien wie Eu@ZnO übertragbar ist.

Die Untersuchung des Wachstumsmechanismus hat zu einem besseren Verständnis über die kritischen Schlüsselstellen während der Synthese geführt. Zusätzlich sind nun Nanorods mit geringeren Dispersitäten für dispersitätsabhängige Self-Assembly-Untersuchungen zugänglich, da zwischen den Synthesedurchführungen gewechselt werden kann.

4.2.1.2. Nanopartikel mit verschiedenen Polydispersitäten

Nicht nur die Untersuchung von Nanopartikeln mit verschiedenen Aspektverhältnissen, sondern auch die Untersuchung unterschiedlicher Polydispersitäten bei gleichbleibender Länge ist von Interesse beim Self-Assembly. Die Polydispersität ist eine wichtige Größe für weitere Untersuchungen, weshalb zunächst auf die Angabe des Polydispersitätsindex (PDI) und die Berechnung eingegangen wird.

Der PDI (Formel (29)) wurde in Anlehnung an die Polymerchemie gewählt, allerdings nicht als dimensionslose Zahl, sondern als Prozentangabe und berechnet sich wie folgt:

$$\text{PDI} = \frac{\text{Standard Abweichung der Länge}}{\text{arithmetisches Mittel der Länge}} \cdot 100\% \quad (29)$$

Formel (29): Berechnung des Polydispersitätsindex in Prozent.

Im Allgemeinen wurden für die Bestimmung der Längenverteilung 100-150 Nanopartikel in TEM-Aufnahmen ausgezählt und die Standardabweichung sowie der Mittelwert berechnet.

Bislang sind durch die ursprüngliche Synthese Nanopartikel mit Längen von 20 nm - 100 nm und einem PDI > 20% verfügbar, bei der verbesserten Synthese mit einem PDI < 20% sollte dieser Längenbereich prinzipiell auch verfügbar sein. Einen deutlich höheren PDI >> 20% zu realisieren, ist ohne geringen Aufwand möglich. Hierzu werden zwei oder mehrere Partikellängen bekannter Dispersität und ähnlicher Länge miteinander vermischt. Jedoch bleibt zu klären, ob bei einer Mischung der Nanopartikel die Gewichtung der vorliegenden Längen korrekt dargestellt werden kann.

Die Längenverteilungen einer Nanopartikeldispersion mit einer künstlich erzeugten Dispersität sind in Abbildung 4.51b zu sehen.

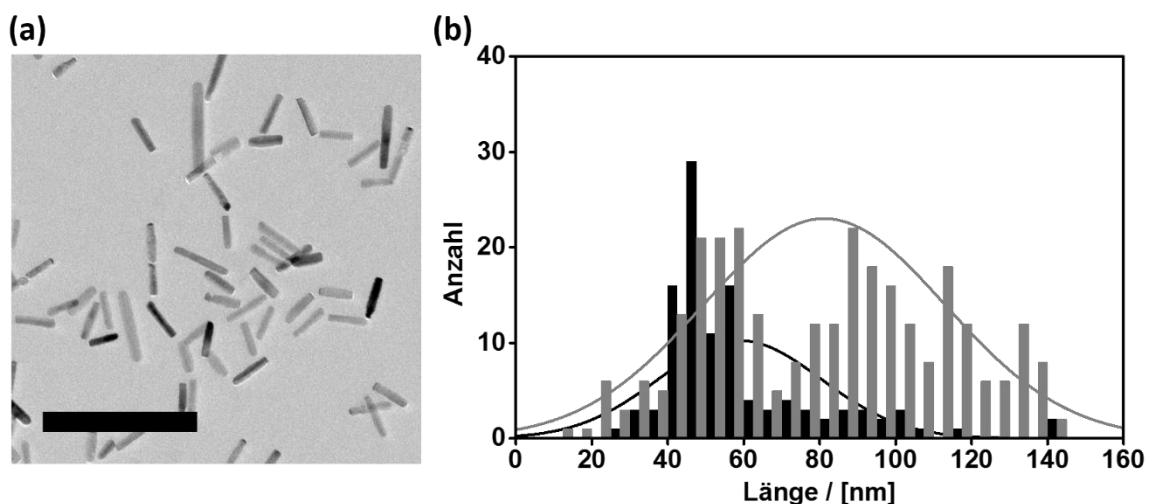


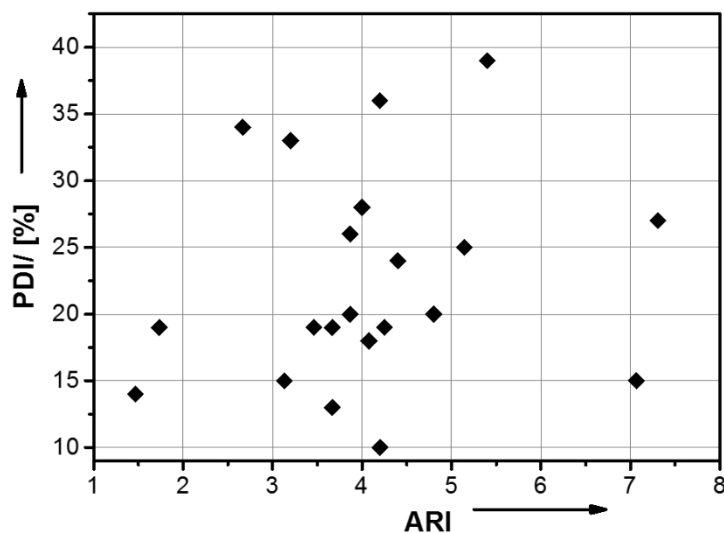
Abbildung 4.51: a) TEM-Aufnahme von ZnO-Nanorods mit künstlich erzeugter Polydispersität. (Skala = 200 nm)
b) Längenverteilungskurven der Probe, die nach unterschiedlichen Kriterien bestimmt wurden: Aus neu erstellten TEM-Aufnahmen (schwarz) bzw. aus bestehenden Verteilungen berechnet (grau) wurden.

Bei künstlichen Dispersitäten kann die Bestimmung des PDIs auf zwei Wegen geschehen. Zum einen kann von der gemischten Nanopartikel-Dispersion eine neue TEM-Aufnahme

angefertigt und diese ausgezählt werden. Zum anderen kann aus den bereits bestehenden Verteilungen die neue Verteilung aus dem Verhältnis der eingesetzten Partikelvolumina berechnet werden. Die beiden Wege habe zur Folge, dass die bestimmten Dispersitäten um 3% voneinander abweichen, die mittlere Länge sich aber um 20 nm unterscheidet. Aus diesem Grund wurde im Weiteren die Dispersität für künstliche Dispersionen über eine neue elektronenmikroskopische Aufnahme bestimmt, da die mittlere Länge ebenfalls exakt bestimmt werden soll.

Im Vergleich zur Verbreiterung ist die Verringerung des PDIs wesentlich schwieriger zu erreichen, aber über post-präparative Methoden wie Gradientenzentrifugation realisierbar. Im nächsten Abschnitt 4.2.2 wird näher auf die (Gradienten)-Zentrifugation eingegangen. An dieser Stelle ist anzumerken, dass Werte von 10.4% als PDI erreicht wurden. Die entsprechende TEM-Aufnahme ist in Abbildung 4.50a zu sehen.

Es wird deutlich, dass die W/O-Emulsionssynthese eine gute Möglichkeit darstellt, Partikel



mit variierenden Aspektverhältnis-Index (ARI, engl. *aspect ratio index*) und konstantem PDI herzustellen. Abbildung 4.52 zeigt eine Übersicht der zugänglichen Nanopartikel. Es ist deutlich, dass das Aspektverhältnis bei gleichbleibendem PDI geändert werden kann. Auch die Möglichkeit den PDI bei nahezu konstantem ARI zu variieren, wird eröffnet.

Abbildung 4.52: Auftragung des PDI gegen den ARI der verfügbaren Nanopartikel aus verbesserter und ursprünglicher W/O-Emulsionssynthese, sowie nach der Auftrennung mittels Zentrifugation. (Abbildung aus ^[173]).

Aufgrund der Auswahl unterschiedlicher Nanopartikel

ist es vorstellbar, eine systematische Studie mit diesen Parametern in Bezug auf das Self-Assembly durchzuführen.

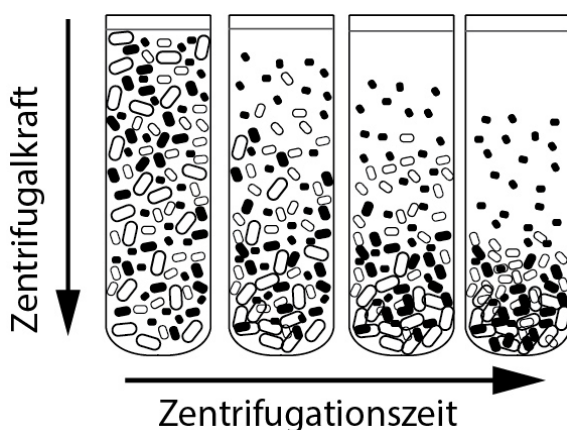
4.2.2. Die Auftrennung von anisotropen ZnO-Nanopartikeln mittels Zentrifugation

Die Synthese von Nanopartikeln wird nie zu perfekt monodispersen Bausteinen für das Self-Assembly führen. Ein gewisser Grad an Polydispersität bezüglich Größe und Form wird immer existieren, da nur ein gewisser Grad an struktureller Perfektion möglich ist. Um diese synthesespezifischen Nachteile zu überwinden, können post-präparative Methoden angewandt werden. Zu den zahlreichen Möglichkeiten gehören zum Beispiel Feld-Flussfraktionierung^{[232] [233] [234]}, Gel-Permeations-Chromatographie,^{[235] [236] [237]} Gel-Elektrophorese^{[238] [239]} und Zentrifugation. Die Trennung der Nanorods wurde in dieser Arbeit mittels klassischer Zentrifugation und der Dichtegradientenzentrifugation untersucht. Bei der Durchführung der Dichtegradienten-Zentrifugationsexperimente wirkte Rose Rosenberg von der Universität Konstanz unterstützend mit.

Die postpräparative Auftrennung von ZnO-Nanorods ist deutlich herausfordernder als von sphärischen Nanopartikeln, da viele Berechnungen auf sphärischen Partikeln beruhen. Weiterhin kann die Separation von ZnO nicht mit größenabhängigen Absorptionsbanden wie es bei Gold-Nanopartikel der Fall ist, nachverfolgt werden.

4.2.2.1. “Klassische” Zentrifugation

Es wurde überprüft, ob es die Zentrifugation ohne zusätzliche Detektionseinheiten erlaubt, die Nanorods zuverlässig aufzutrennen, um diese als Bausteine mit geringer Polydispersität für das Self-Assembly verwenden zu können. Die Zentrifugation beruht auf der Zentrifugalkraft, die während der Auftrennung linear mit der Partikelmasse skaliert, weshalb



große Nanopartikel schneller sedimentieren. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 4.53 dargestellt.

Für die Zentrifugation wurden Nanopartikel mit nominellen Längen von 50 nm, 70 nm und 100 nm verwendet. Die Bezeichnung nominell verweist auf das Maximum in den Längenverteilungskurven. Die

Abbildung 4.53: Schematische Darstellung der Auftrennung der Nanopartikel nach ihrer Masse während des Zentrifugationsvorgangs.

Die Polydispersität wurde mithilfe von TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.54) vor und nach der Auftrennung bestimmt. Die jeweiligen

Längenverteilungen sind in Abbildung 4.55 gezeigt.

Die untersuchten Nanopartikel zeigen in der TEM-Aufnahme vor der Zentrifugation eine bimodale Verteilung. Es liegen Nanorods mit Längen von 51 nm und sphärische Partikel 12 nm vor. Im Histogramm ist dies lediglich durch eine Verbreiterung der Verteilungskurve zu erkennen. Die Dispersität beträgt $PDI = 23\%$. Für die nominell 70 nm langen Rods ist die durchschnittliche Länge 69 nm bei einem PDI von 18.8%. In diesem Fall sind ebenfalls kleinere Partikel, die jedoch nur wenige Nanometer umfassen, in der TEM-Aufnahme zu sehen. Diese kleinen Partikel fehlen in der Aufnahme von 100 nm langen Nanorods, allerdings ist die Dispersität durch längere oder kürzere Partikel ($PDI = 27.3\%$) deutlich erhöht. Die durchschnittliche Länge beträgt 95 nm.

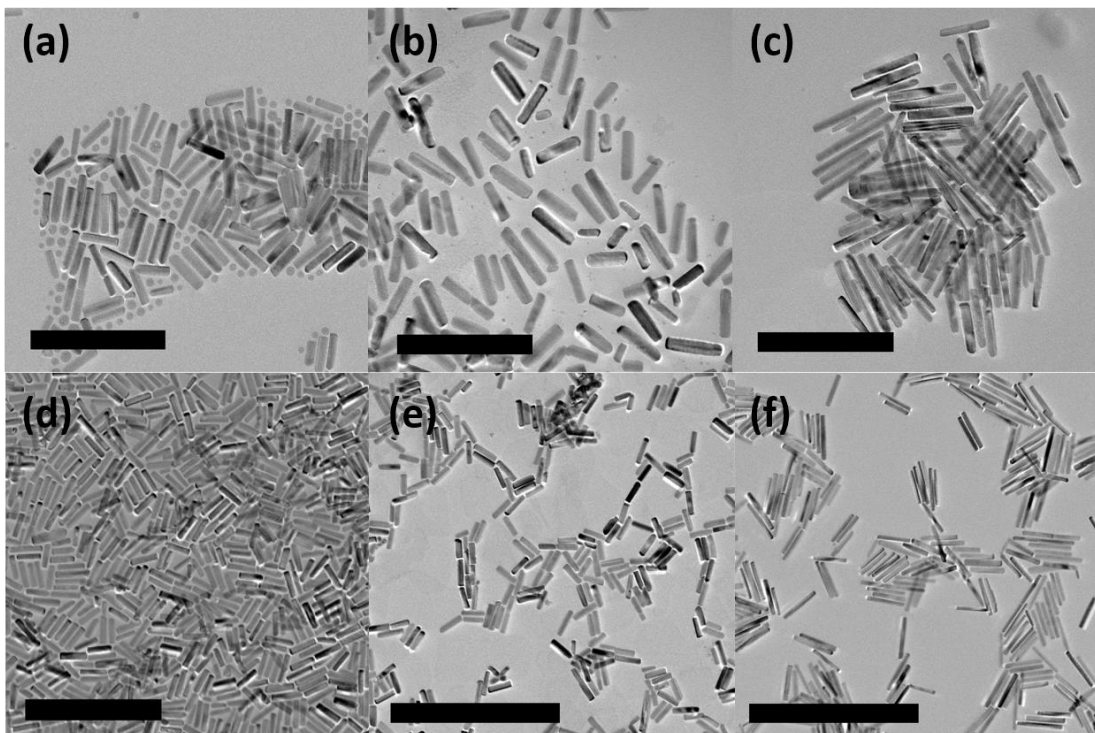


Abbildung 4.54: TEM-Aufnahmen vor (a-c) und nach (d-f) der Zentrifugation mit Längen von 50, 70 und 100 nm. (Skala = 200 nm a-d), Skala = 500 nm e-f)).

Die Rotationsgeschwindigkeit zur Auftrennung betrug für kurze Nanopartikel 5.0 k rpm und wurde mit zunehmende Größe der Partikel auf 3.5 k rpm bzw. 2.5 k rpm reduziert. Die kürzesten Nanopartikeln benötigten mit 40 min die längste Zentrifugationszeit. Diese konnte auf 30 min bei 70 nm bzw. 20 min bei 100 nm verkürzt werden. Dabei wurde das Zusammenspiel von Größe, Zeit und Geschwindigkeit deutlich. Lange Partikel sedimentieren bereits bei niedrigen Geschwindigkeiten, wohingegen kurze Nanopartikel eine doppelt so hohe Geschwindigkeit und Zeit benötigen.

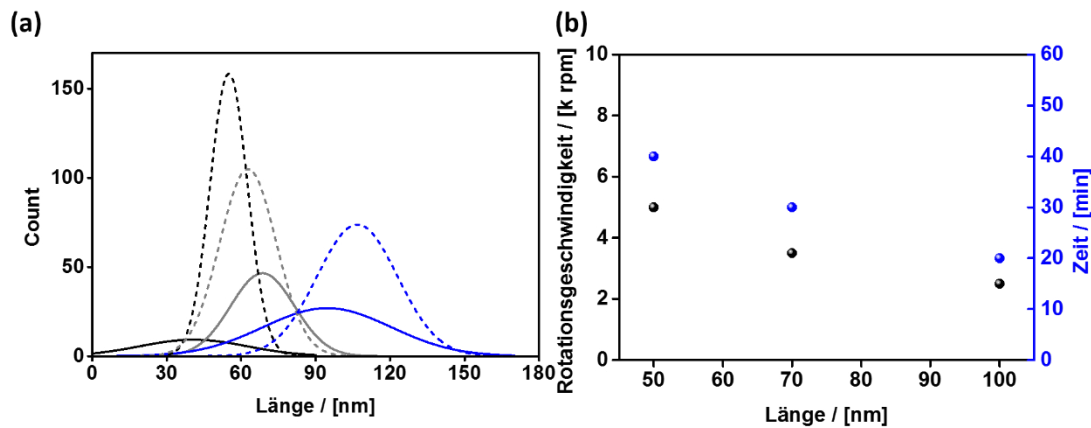


Abbildung 4.55: a) Längenverteilung von Nanopartikeln mit 50 nm (schwarz), 70 nm (grau) und 100 nm (blau) vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) der Zentrifugation. Die Verteilungskurven wurden aus den Histogrammen entnommen. b) Gewählte Parameter zur Auftrennung der Nanopartikel mittels Zentrifugation.

In den TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.54d- e) ist eine verringerte Polydispersität für die Nanopartikel mit 50 nm und 70 nm zu erkennen. Die Dispersität hat sich im ersten Fall durch eine Abtrennung der sphärischen Partikel um 9.5% verbessert. Im zweiten Fall haben die kleinen Nanopartikel keinen so starken Einfluss auf die Dispersität, da sie deutlich kleiner sind und weniger häufig auftreten. Der Wert hat sich daher nur um 0.6% verbessert. Die größte Verbesserung wurde mit 12.1% bei den längsten Nanopartikeln erzielt. Durch die Auftrennung wird die gemittelte Länge tendenziell größer, da die langen und somit schweren Nanopartikel schneller sedimentieren und dadurch als erstes abgetrennt werden. Die Trennleistung sollte mit der Anzahl der Wiederholungen zunehmen, jedoch waren die nach der Zentrifugation erhaltenen Mengen für weitere Anwendungen zu gering.

4.2.2.2. Dichtegradientenzentrifugation

Bei der Dichtegradientenzentrifugation kann zwischen der Zonenzentrifugation und der isopyknischen Zentrifugation unterschieden werden. Die Partikel sedimentieren, bis sie im Dichtegleichgewicht mit dem umgebenden Medium vorliegen. Bei ersterer Methode (Abbildung 4.56a) werden die Partikel aufgrund ihres Gewichts bzw. der Länge getrennt. Während der isopyknische Zentrifugation (Abbildung 4.56b) sammeln sich die Partikel an ihrem jeweiligen isopyknischen Punkt (Punkt gleicher Dichte) und werden somit aufgrund ihrer Dichte aufgetrennt. Die schematische Darstellung in Abbildung 4.56b verdeutlicht dies.

Die zu trennenden ZnO-Nanorods haben ungefähr die gleiche Dichte, aber aufgrund der Größe unterschiedliche Massen, sodass die Trennung auf der Sedimentationsgeschwindigkeit beruht. Daher sollte die Auftrennung mittels

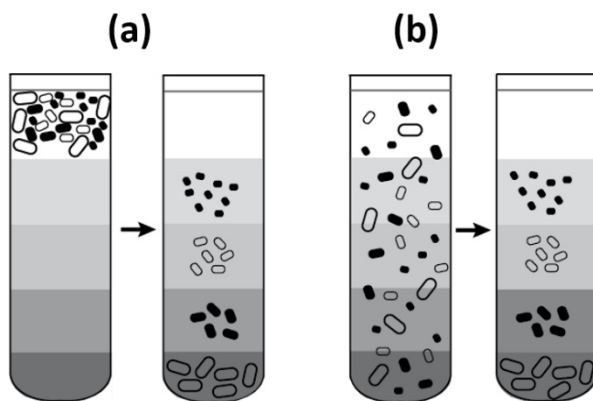


Abbildung 4.56: Schematische Darstellung der Dichtegradientenzentrifugation. a) Zonenzentrifugation aufgrund des S-Koeffizienten der Partikel b) isopyknische Zentrifugation aufgrund der Dichte der Partikel.

Zonenzentrifugation erreicht werden. Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich für die Auftrennung unterschiedlich langer Gold-Nanopartikeln angewandt und diskutiert. Da es sich bei Gold-Nanopartikel um ein vielfach untersuchtes Modellsystem handelt, sind entsprechende Parameter (Medium, Dichte, Konzentration etc.) literaturbekannt.^{[240] [241]} Zudem bieten Gold-Nanopartikel den Vorteil, dass die Auftrennung durch längenabhängige Verschiebungen des Absorptionsmaximum nachverfolgt und in einem wässrigen Medium durchgeführt werden kann. Für ZnO-Nanorods sind diese Parameter noch nicht etabliert. Ein erster Ansatz wird hier gezeigt.

Die Parameter Zeit und Geschwindigkeit können durch die Bestimmung des Sedimentationskoeffizienten (S-Koeffizienten) genauer eingestellt werden, um so eine bessere Trennleistung zu erzielen. Die Bestimmung des S-Koeffizienten erfolgt mittels der analytischen Ultrazentrifugation. Der S-Koeffizient hängt von der Masse und Form des Teilchens und den Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln und Dispersionsmedium und damit von Temperatur, Viskosität und Dichte des Mediums ab.^[242]

Der S-Koeffizient wurde aus einer Dispersion mit 0.059 wt% ZnO-Nanopartikeln in Cyclohexan für 50 nm, 70 nm und 100 nm lange Rods über eine Interferenz-RAYLEIGH Einheit bei 3 k rpm bestimmt. Weitere experimentelle Details sind Kapitel 7.4.7 zu entnehmen. Die S-Koeffizienten wurden am Maximum der Verteilung entnommen und betragen je nach Größe der Nanopartikel 2060 S (50 nm), 2929 S (70 nm) und 2828 S (100 nm). Aus der erhaltenen Verteilung der S-Koeffizienten kann mithilfe der SVEDBERG-Gleichung eine Partikelgrößenverteilung, wie in Abbildung 4.57a gezeigt, berechnet werden.

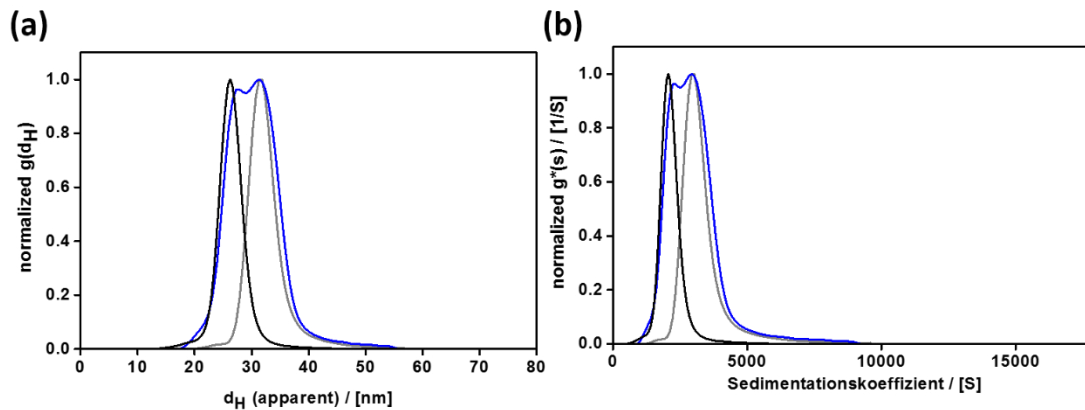


Abbildung 4.57: Sedimentations-Zentrifugation mit a) Größenverteilung und b) Sedimentationskoeffizienten-Verteilung der Nanopartikel mit 50 nm (schwarz), 70 nm (grau) und 100 nm (blau) Länge.

Für die nominellen Partikellängen von 50 nm, 70 nm und 100 nm wurden sphärische Äquivalentdurchmesser bestimmt. Diese entsprechen der Hälfte der Länge der Nanopartikel. Der Äquivalentdurchmesser beträgt 26 nm bei Nanopartikeln mit 50 nm Länge, 32 nm bei 70 nm Länge und für die längsten Nanopartikel (100 nm) wurden 27 nm und 32 nm als Äquivalentdurchmesser aufgrund einer bimodalen Verteilung bestimmt. Aus den schmalen Verteilungskurven ist ersichtlich, dass die Partikel eine geringe Dispersität aufweisen. Für mögliche Self-Assembly-Bausteine ist es jedoch unabdingbar, dass die Dispersität auf $\approx 10\%$ verringert wird. Die auslaufenden Banden sollen im Folgenden abgetrennt werden und somit nur in einer schmalen Bande resultieren.

Das Gradientensystem sollte einige Bedingungen erfüllen, so sollte die Dichte des zweiten Lösungsmittels als Gradientenmedium $\rho_{\text{Gradient}} \gg \rho_{\text{Cyclohexan}}$, die Nanopartikel ausreichend stabil, die Lösungsmittel mischbar, und die Zentrifugentubes beständig gegenüber diesen Lösungsmitteln sein. In Cyclohexan sind die P3P stabilisierten ZnO-Nanopartikel ausreichend stabil. Die Dichte dieses Lösungsmittels beträgt 0,77 g/mL, daher wurden als mögliche Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff ($\rho = 1,59$ g/mL), Chloroform ($\rho = 1,49$ g/mL), und Dichlormethan ($\rho = 1,33$ g/mL) in die nähere Betrachtung genommen. Jedoch wurde CCl_4 aufgrund seiner toxischen Eigenschaften und Umweltbedenklichkeit ausgeschlossen. Die Stabilität der ZnO-Nanopartikel wurde kontrollweise in 10 wt%, 30 wt% und 50 wt% Cyclohexan/Chloroform- sowie Cyclohexan/DCM-Gradienten untersucht. Hierbei ergab sich nach 24 h, eine hinreichende kolloidale Stabilität in 10 wt% und 30 wt% Gradienten. Bei der Verwendung eines 50 wt% Gradienten ist eine ausreichende Partikelstabilität über 24 h nicht gewährleistet. Die Menge an sedimentierten Nanopartikeln ist im Cyclohexan/DCM-Gradienten deutlich höher als im Cyclohexan/Chloroform-Gradienten. Da die Zentrifugationszeiten wesentlich kürzer als 24 h sind, wurde aufgrund der geringeren

Sedimentationsmenge der Cyclohexan/Chloroform-Gradient für weitere Experimente gewählt. Die kommerziell erwerblichen Zentrifugentubes weisen auch über den getesteten Zeitraum eine ausreichende Inertheit gegenüber den chlorierten Lösungsmitteln auf. Das geeignete Gradientenmedium (Cyclohexan/Chloroform) und die Menge an maximal aufzutrennenden ZnO (50 mg) konnte identifiziert werden. Die Menge an ZnO-Paste wird durch das Probenvolumen (0.3 mL) bedingt, in dem die Nanopartikel redispergiert werden.

In Ermangelung an Literaturwerten wurden die Parameter der Gradientenzentrifugation systematisch variiert. Aufgrund des zuvor ermittelten Sedimentationskoeffizienten kann die Winkelgeschwindigkeit (ω) und die Zeit (t) in Abhängigkeit von der Länge des verwendeten Zentrifugentubes optimiert werden. Die Länge d der Nanopartikel im Gradienten wird über die Parameter ρ , S , ω und t berechnet. Dieser Zusammenhang zwischen Sedimentationskoeffizient und dem hydrodynamischen Äquivalentdurchmesser der Partikel ist über Formel (30) und (31) gegeben.

$$S = \frac{\ln\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}}\right)}{\omega^2 \cdot t} \quad (30)$$

Formel (30): Berechnung des Sedimentationskoeffizienten S . Distanz des Tubes bis zum Boden: r_{\max} , Distanz des Tubes von Beginn: r_{\min} , Winkelgeschwindigkeit ω , Zeit t .

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot S}{\rho_P - \rho_{LM}}} \quad (31)$$

Formel (31): Berechnung der Länge d der Nanopartikel. S : Sedimentationskoeffizient, η : Viskosität, ρ_P : Dichte der Nanopartikel, ρ_{LM} : Dichte des Gradientenlösungsmittels.

Die Auftrennung wurde mit 70 nm langen Nanorods in einem Gradientensystem von 10 wt%, 20 wt%, 40 wt% und 60 wt% Cyclohexan/Chloroform durchgeführt. Die Ausgangsdispersität der Probe betrug 19.5%.

In Abbildung 4.58 sind TEM-Aufnahmen der Nanopartikel, die aus der größenabhängigen Auftrennung in die verschiedenen Gradienten resultieren, zu sehen. Die korrespondierenden Längenverteilungen sind in Abbildung 4.59a gezeigt.

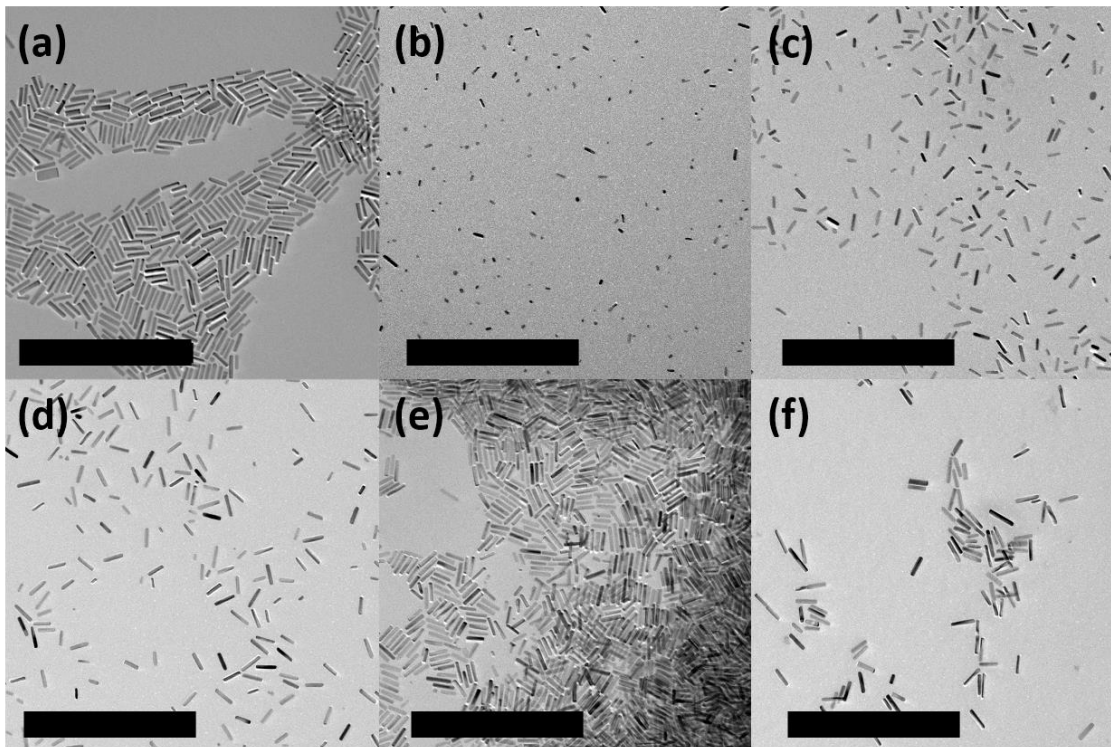


Abbildung 4.58: TEM-Aufnahmen von ZnO-Nanopartikeln nach einer Auftrennung mit einem Gradienten. a) ZnO-Nanopartikel vor der Zentrifugation, Gradient entnommen aus b) 10 wt%, c) 20 wt%, d) 40 wt% e) 60 wt% und f) Bodensatz. (Skala = 500 nm).

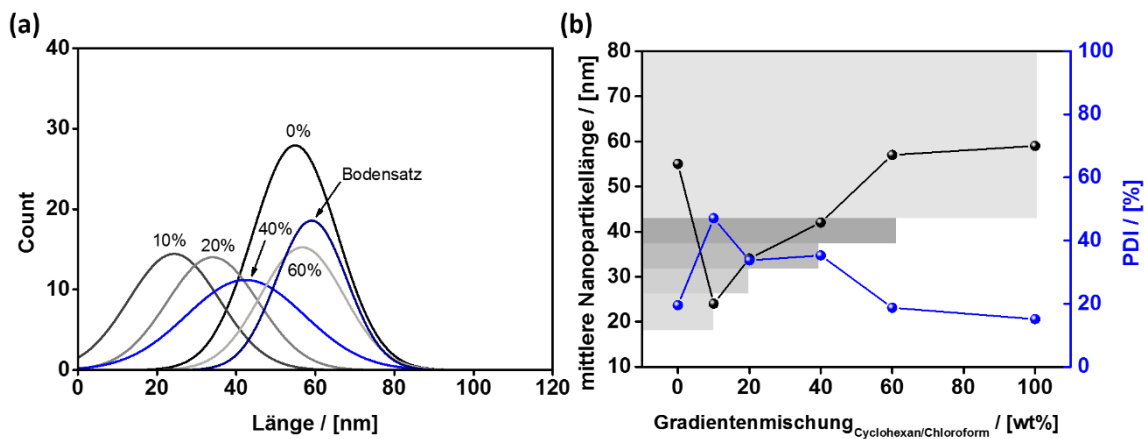


Abbildung 4.59: a) Längenverteilung der Nanopartikel nach der Auftrennung in einem Gradientensystem mit 10-20-40-60wt%. Die Längen wurden aus TEM-Aufnahmen extrahiert. b) Zusammenhang von Gradienten, mittlere Nanopartikellänge aus den Verteilungskurven und errechneten PDI. 0 wt% stellt die Ausgangsprobe dar und 100 wt% entspricht dem Bodensatz, 10 wt%, 20 wt%, 40 wt% und 60 wt% stehen für die Gradientenmischung. Die Balken in Graustufen stellen die theoretisch berechneten Längenbereiche der Nanopartikel dar.

In den TEM-Aufnahmen ist eine größenabhängige Auftrennung zu sehen, jedoch kommt es zu Verschleppungen der Nanopartikel in angrenzende Gradienten. Bei einer erfolgreichen Auftrennung nach der Größe ist eine Verringerung des PDI-Wertes zu erwarten, dies konnte

nicht für alle Gradienten ermittelt werden. In den ersten Gradienten (10 wt%, 20 wt% und 40 wt%) liegt der PDI zwischen 34% und 47%. Die Erhöhung des PDI wird nicht durch zerstörte Nanopartikel-Fragmente hervorgerufen, sondern beruht darauf, dass die Auftrennung der Nanopartikel erst im 60 wt%-Gradienten und Bodensatz stattfindet. Dort beträgt der PDI 18% und 15%. Es wäre anzunehmen, dass die Nanopartikel zu schnell sedimentieren, also die Geschwindigkeit bzw. die eingestellte Zentrifugationszeit zu hoch ist, aber hier liegt vielmehr ein praktisches Problem beim Erstellen des Gradienten vor.

Bei etablierten Systemen können automatisierte Vorgänge verwendet werden, sodass eine Vermischung der Gradienten verhindert wird. Des Weiteren liegen größere Dichteunterschiede zwischen den einzelnen Zonen vor, was ein einfacheres Aufschichten ermöglicht. Um einen Vermischen der Zonen entgegenzuwirken, wurde der Gradient invers aufgeschichtet. Das bedeutet, dass mit der geringsten Dichte begonnen wurde und sukzessiv die dichteren Gradienten unterschichtet wurden. Eine Alternative stellt das vorsichtige Einfrieren des jeweiligen Gradienten dar, um anschließend den nächst leichteren Gradienten aufzutragen und einzufrieren. Bei beiden Vorgehensweisen benötigt das Gradientensystem anschließend 15 min bis es eingestellt ist, sodass die Probe aufgetragen werden kann.

Eine weitere Herausforderung stellt die Entnahme der aufgetrennten Nanopartikel dar, denn im Gegensatz zu farbigen Gold-Nanopartikel haben ZnO-Nanopartikel keine größenabhängige Farbe, daher muss das Volumen basierend auf der Sedimentationsstrecke und dem dazugehörigen Sedimentationsort entnommen werden. Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 24 nm, 34 nm, 42 nm und 56 nm konnten den Gradienten 10-20-40-60wt% entnommen werden (Abbildung 4.59b). Lediglich im 10 wt% Gradienten entspricht die Berechnung der zu erwartenden Länge der entnommenen Partikellänge. Für alle weiteren Gradienten ist die erhaltene Länge zu groß. Trotzdem ist zu erkennen, dass die Auftrennung nach der Größe prinzipiell möglich ist.

Die Methodik wurde durch Anpassen der Öffnungsgröße der Kanüle beim Aufschichten der Gradienten verbessert. Dies resultiert in weniger Blasen und Verwirbelungen während dem Aufschichten. Weiterhin konnte durch die Verwendung einer dünneren Kanüle ein Absinken der Probe bis in den 2. und 3. Gradienten (Abbildung 4.60a) verhindert werden. Nach der Zentrifugation ist zu erkennen, dass die Lösung im 3. und 4. Gradienten deutlich trüber ist als in den drüber liegenden Gradienten (Abbildung 4.60b). Ebenso liegen einige Nanopartikel als Bodensatz vor. Die Evaluation der Nanopartikel aus den entnommenen Gradienten nach dem Volumen zeigt, dass sie nach der Größe getrennt wurden. Im 20 wt% Gradienten befinden sich hauptsächlich Nanopartikel mit 40 nm Länge (PDI = 35%) und einige kleinere Nanopartikel. Jedoch weist der 40 wt% Gradient im Vergleich zur Ausgangsdispersität eine

10% Verbesserung auf. Die TEM-Aufnahme der Nanopartikel aus dem 40 wt% Gradient mit einer Hauptlänge von 58 nm sind in Abbildung 4.60c gezeigt. Die TEM-Aufnahmen der anderen Gradienten sind im Anhang 20 hinterlegt. Im letzten Gradienten liegen Partikel mit 58 nm Länge und einem PDI von 20% vor. Dies spiegelt sich in einer Verschmälerung der Verteilungskurve (Abbildung 4.60f) wider.

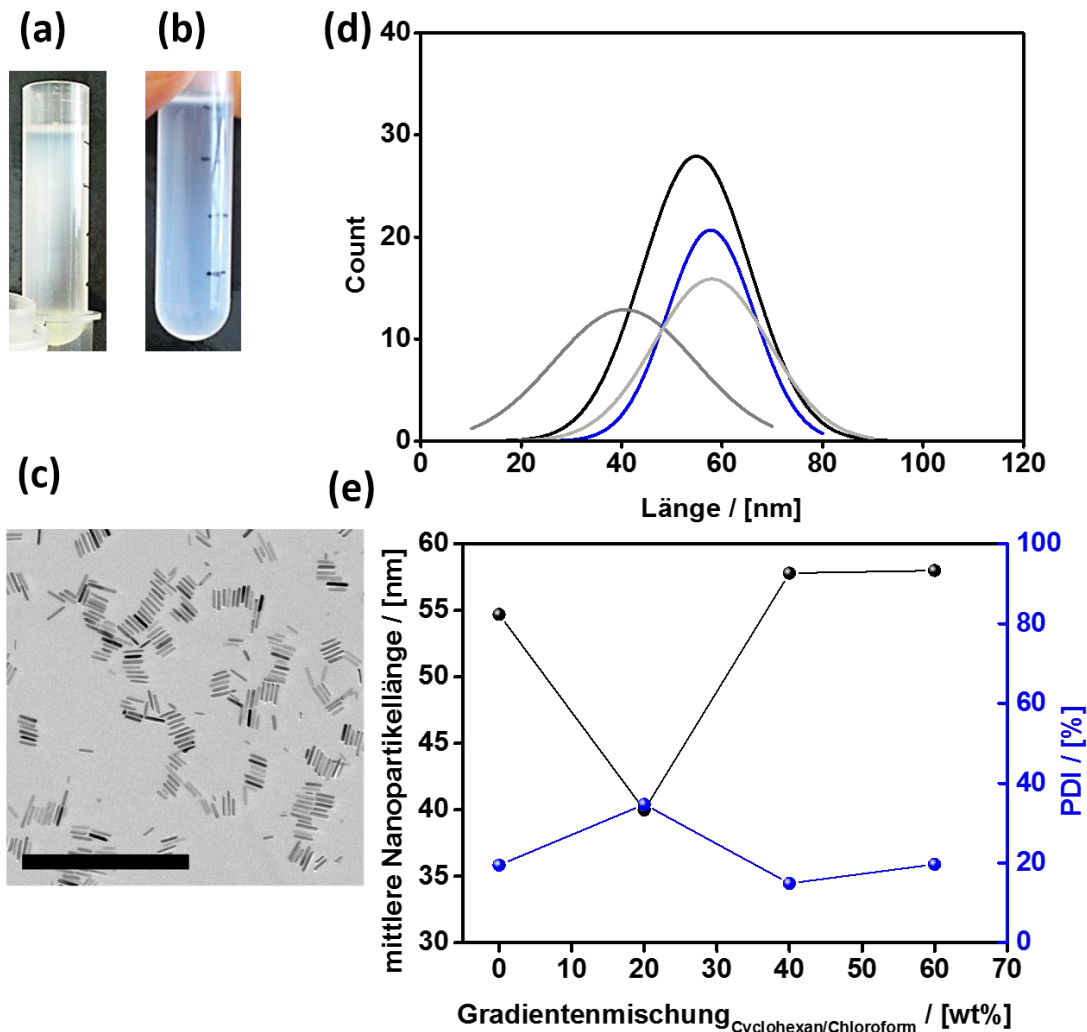


Abbildung 4.60: Verbesserte Gradientenzentrifugation. Digitale Aufnahmen des Tubes a) vor und b) nach der Zentrifugation. c) TEM-Aufnahmen der Nanopartikeln aus dem 40 wt% Gradienten (Skala = 500 nm). d) Längenverteilung der Nanopartikel in der Ausgangsprobe (schwarz), 20 wt% (dunkelgrau), 40 wt% (blau) und 60 wt% (hellgrau) Gradienten. Längen wurden aus den TEM-Aufnahmen entnommen. e) Zusammenhang von Gradientenmischung und mittleren Nanopartikel-Länge, sowie PDI.

Der Durchbruch in der Gradientenpräparation gelang durch inverses Aufsichten unter Verwendung einer Kanüle mit geringem Öffnungsdurchmesser. Weiterhin wird nach dem Aufsichten eine dünne gefrorene Cyclohexan-Scheibe auf den letzten Gradienten

aufgelegt, wodurch einem Absinken der Nanopartikel beim Auftropfen entgegengewirkt wird. Das Ergebnis der Auftrennung ist Abbildung 4.61 zu entnehmen.

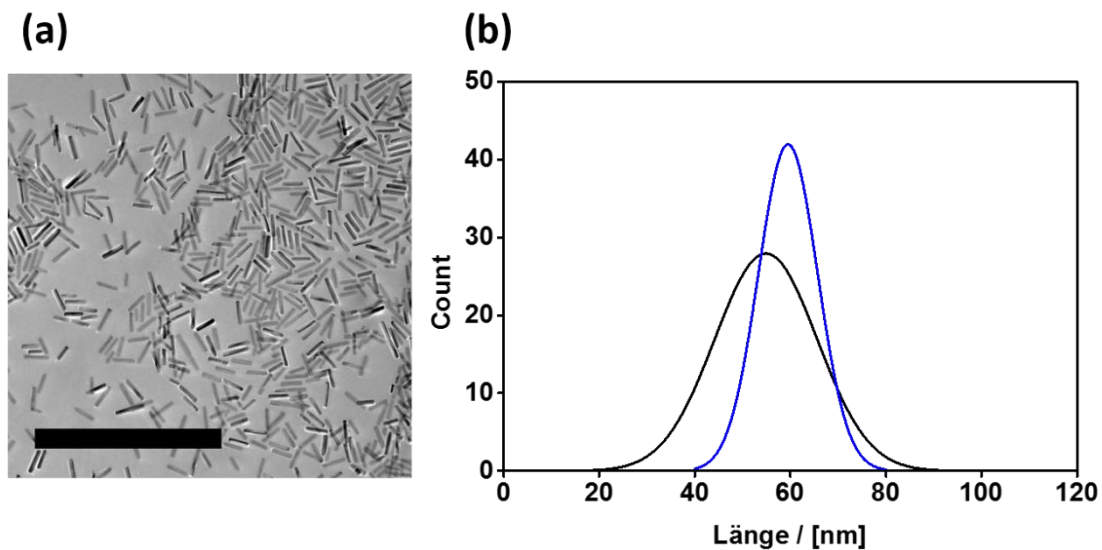


Abbildung 4.61: a) TEM-Aufnahme der Nanopartikel aus dem 40 wt% Gradienten nach der Zentrifugation. (Skala = 500 nm) b) Längenverteilungen der Nanopartikel vor der Zentrifugation (schwarz), und blau mit optimalen Gradientenbedingungen.

Die Hauptlänge aus dem 40 wt% Gradient beträgt 59 nm bei einer Dispersität von 10.4%. Die Verteilungskurve ist an den Randbereichen deutlich schmaler geworden, wodurch das Prinzip der größenabhängigen Auftrennung sehr gut verdeutlicht wird. Nachdem die erfolgreiche Auftrennung von ZnO-Nanorods mit einer Länge von 70 nm mithilfe der Zonenzentrifugation gelang, sollte das verwendete Verfahren auch auf Partikel anderer Größe angewandt werden. Hierfür mussten Parameter wie Sedimentationskoeffizient, das Gradientensystem, die Winkelgeschwindigkeit und die Zeit für andere Nanopartikel neu berechnet und optimiert werden.

ZnO-Nanopartikel mit einer Länge von 50 nm wurden als weiteres Beispiel verwendet. Die Auftrennung unter gleichen Bedingungen (10-20-40-60wt% Gradient, 6000 rpm, 1 h) führt dabei zu Dispersitäten von 34% (20 wt%), 28% (40 wt%) und 23% (60 wt%). Der 10wt%-Gradient wurde nicht betrachtet, da sich dort nur die kleinsten Partikel ansammeln. Die PDI-Werte zeigen, dass eine Optimierung der Parameter erfolgen muss. Da die Nanopartikel allgemein kürzer sind, sedimentieren diese im Zentrifugalfeld langsamer und befinden sich zum Teil am Ende der Zentrifugation noch im vorherigen Gradienten, was in einer verbreiterten Verteilungsfunktion resultiert. Ein weiterer entscheidender Faktor ist die exakte Entnahme der einzelnen Gradienten. Die Größe der Nanopartikel wird in Größenbereiche eingeteilt, die innerhalb einer Gradientenzone auftreten können. Um diese feinere

Abtrennung zu erhalten, muss nun nicht nach dem Volumen eines eingesetzten Gradienten, sondern nach der berechneten Sedimentationsstrecke entnommen werden. Dies wird in Abbildung 4.62 schematisch dargestellt. Aus der Sedimentationsstrecke bzw. Ort, Zeit und Tubellänge kann die exakte Größe der Nanopartikel an einem beliebigen Ort im Tube berechnet werden und anschließend danach entnommen werden.

Unter Anpassung des Gradienten 30-40-50-60wt% (Chloroform/Cyclohexan) und der Zeit (40 min) konnte eine Dispersität von 33%, 16%, 14% und 15% für die einzelnen Fraktionen erhalten werden. Das Prinzip der Entnahmemöglichkeiten ist in Abbildung 4.62 dargestellt.

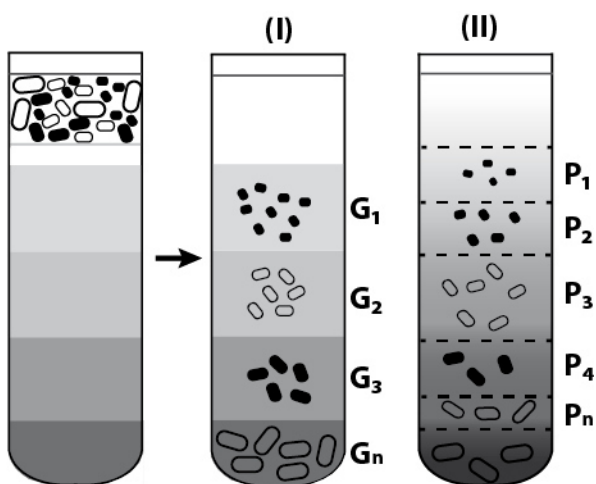


Abbildung 4.62: Schematische Darstellung der Entnahmooptionen nach der Gradientenzentrifugation. (I) Entnahme nach dem Volumen des Ausgangsgradienten (G_1 - G_n). (II) Entnahme nach der berechneten Sedimentationsdistanz unterschiedlich langer Nanopartikeln (P_1 - P_n).

Es wird deutlich, dass all diese Maßnahmen zu einer verfeinerten Methode für die Größenseparation von farblosen Nanopartikel führen. Ein großer Nachteil bei den Berechnungen der Sedimentationsdistanz und des Sedimentationsverhaltens bleibt bestehen, denn die Berechnung gilt streng genommen für sphärische Nanopartikel. Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis ungleich 1 erfahren während einer Zentrifugation unter *Steady-State*-Bedingungen gemittelte ortsabhängige Sedimentationskoeffizienten, welche abhängig von der Masse, dem Durchmesser und dem Aspektverhältnis

der Nanorods sind. Daraus folgt, dass Nanorods mit gleicher Masse aber unterschiedlichen Aspektverhältnissen aufgetrennt werden können. Dies wurde beispielsweise näher in der Arbeit von Xiong *et al.* für Gold-Nanorods untersucht.^[243] Aus der Literatur kann entnommen werden, dass die Sedimentationsrate für große sphärische Partikel größer ist als für kleine dicke Nanorods und lange dünne Nanorods^[243], die jeweils ähnliche Massen haben, da Form und Größe den Reibungskoeffizienten eines Partikels bedingen. In Hinblick auf hier untersuchten Nanorods bedeutet es, dass Breite und Länge die Auftrennung beeinflussen. Basierend auf dem „langem Ellipsoid Modell“ für Gold-Nanorods wurde die Auftrennung berechnet und durchgeführt.^[243] Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.63 gezeigt. Die Ausgangsprobe der Nanopartikel besitzt eine durchschnittliche Länge von 66 nm bei einer Dispersität von 20%. Aus dem Volumen des 60 wt%-Gradienten konnten 65 nm lange

Nanopartikel mit PDI = 14% extrahiert werden. Die geringste Dispersität der Nanorods mit 13% liegt bei einer gleichbleibenden Länge von 66 nm im Volumen des 80 wt%-Gradienten vor. Vergleicht man die Breite der Nanopartikel in den verschiedenen Gradienten so fällt auf, dass die Breite von anfangs 14 nm geringfügig abnimmt je dichter der Gradient wird. Im 80 wt%-Gradienten haben die Partikel eine mittlere Breite von 12 nm. Es wird verdeutlicht, dass das Aspektverhältnis bei ungefähr gleichbleibender Masse die Sedimentation verändert.

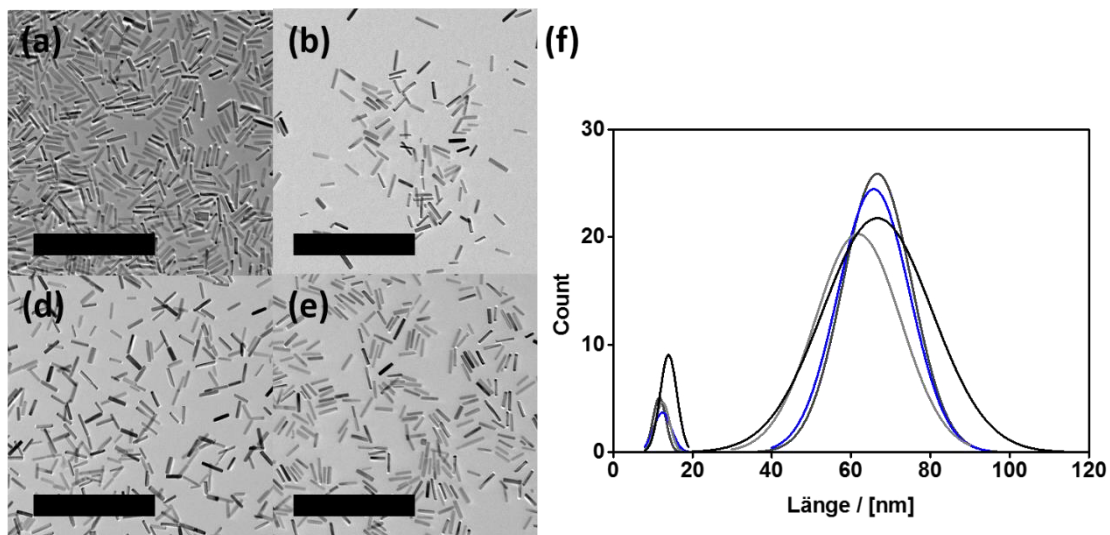


Abbildung 4.63: Zentrifugation von 50 nm langen ZnO-Nanopartikeln unter Berücksichtigung des „langen ellipsoid Modells“. a)-e) TEM-Aufnahmen der Ausgangsverbindung und der Gradienten 40 wt%, 60 wt% und 80 wt% (Skala = 500 nm). f) Längen- und Breitenverteilung von ZnO-Nanopartikeln vor der Zentrifugation (schwarz) und nachdem sie aus den Gradienten 40 wt% (grau), 60 wt% (blau) und 80 wt%(hellgrau) entnommen wurden.

Es konnte demonstriert werden, dass sich die bekannten Modelle und Techniken der Gradientenzentrifugation erfolgreich auf farblose anisotrope ZnO-Nanopartikel übertragen lassen. Anhand von Nanorod-Proben zweier verschiedener Längen konnte durch eine Optimierung der Prozessparameter und eine gute Probenpräparation ohne optische Hilfsmittel eine deutlich verringerte Dispersität erreicht werden. Die minimale erhaltene Dispersität von $\approx 10\%$ genügt den hohen Anforderungen für Self-Assembly-Anwendungen.

4.2.3. Self-Assembly mittels Verdampfungsmethoden

Eine verbreitete Methode zur Herstellung geordneter Strukturen ist die durch Verdampfen induzierte Self-Assembly (EISA, evaporation induced self assembly). EISA kann entweder durch Aufbringen eines Tropfens auf ein horizontales Substrat oder in einem nahezu geschlossenen Gefäß mit aufgestelltem Substrat über eine Kapillare ablaufen. Beim EISA

wird das Lösungsmittel verdampft, wodurch eine spontane Anordnung von individueller Partikeln in eine geordnete Struktur über einen längeren Zeitraum stattfindet. Die EISA-Methode wurde ursprünglich für geordnete mesoporöse Materialien entwickelt, aber auch um Superstrukturen zu bilden.^{[244] [245] [246] [247]} Für Gold-Nanopartikel wurde diese Methode ebenfalls häufig zur Ausbildung geordneter Strukturen verwendet.^[248]

Das Self-Assembly während des Verdampfens beruht darauf, dass Agglomeration während der Anordnung durch die Stabilität der eingesetzten Dispersion verhindert wird. Die Agglomeration ist jedoch eine Funktion der Zeit und hängt zusätzlich von weiteren Faktoren wie der ursprünglichen Konzentration der zu verdampfenden Dispersion ab. Die Trocknungsrate, ein ebenso wichtiger Parameter, wird von der Länge, der Konzentration und der Wechselwirkungen sowie der Stabilität der Nanopartikel bestimmt. Diese Faktoren bestimmen die Anordnung und müssen für das jeweilige System etabliert werden. Des Weiteren ist es wichtig zu entscheiden, ob die Nanopartikel parallel oder senkrecht zum Substrat angeordnet werden sollen, denn dies bestimmt die späteren Anwendungsgebiete.^[249] Eine parallele Anordnung begünstigt lichtemittierende Anwendungen oder Lichteinfang, wohingegen bei einer hohen Nanostrukturierung senkrecht zum Substrat ein begünstigter Ladungstransport stattfinden kann wie er für Solarzellen benötigt wird.^{[249] [250]}

Eine Publikation von Schäfer *et al.* dient als Anhaltspunkt für das Self-Assembly mittels EISA, um im Folgenden die Ausbildung von geordneten Strukturen für Nanopartikel mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen und Polydispersitäten, sowie das Auftreten von Defekten zu untersuchen. Schäfer *et al.* stellten 2014 am Beispiel der Filmbildung von smektischen geordneten ZnO-Nanorods den Einfluss der Ausgangskonzentration einer Partikeldispersion auf die Packungsdichte des gebildeten Films vor.^[170] Die Methode scheint sehr gut auf das vorliegende System übertragbar zu sein, da hier horizontale ZnO-Nanopartikelfilme durch Verdampfen von unterschiedlich konzentrierten Dispersionen unter verschiedenen Trocknungsbedingungen erhalten wurden. Eine Technik war das Verdampfen eines Lösungsmitteltröpfens mittels Drop-Casting, wobei eine gesättigte Atmosphäre durch Erhitzen eines Lösungsmittelreservoirs unter einer Petrischale erreicht wurde oder unter Umgebungsbedingungen unter einer Petrischale. In der Publikation wird der Phasenübergang zu geordneten Strukturen durch sehr langsames Verdampfen (gesättigte Atmosphäre) über 12 h bei geringer Nanopartikel-Konzentration erzielt, sodass die Anordnung gleichzeitig an mehreren Stellen beginnt. In diesem Fall (Fall 1) entstehen teilweise geordnete Strukturen mit dazwischenliegenden ungeordneten Flächen. Im Falle einer höheren Verdampfungsrate (Umgebungsbedingungen), ist die Zeit für die Nanopartikel nicht ausreichend, um einen Phasenübergang zu vollziehen, sodass bei lokal hoher

Konzentration (Fall 2a) im Tropfen geordnete Bereiche und bei niedriger Konzentration radiale Anordnungen (Fall 2b) entstehen. Im Allgemeinen liegen bei niedrigen Dispersionskonzentrationen geordnete Flächen im μm -Bereich vor.^[170]

4.2.3.1. Etablieren der Self-Assembly-Parameter

Das Self-Assembly wurde auf gereinigten Silicium-Wafern (1.5 cmx2.0 cm) durch Drop-Casting einer gering konzentrierten ZnO-Nanopartikel-Dispersion ($5.3 \cdot 10^{-3}$ wt% ZnO) unter den drei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Es kam zur Ausbildung von kreisförmigen Flecken mit andersfarbigen Rändern (Abbildung 4.64). Diese Erscheinung kann einer Kaffee-Ring-Struktur zugeschrieben werden.

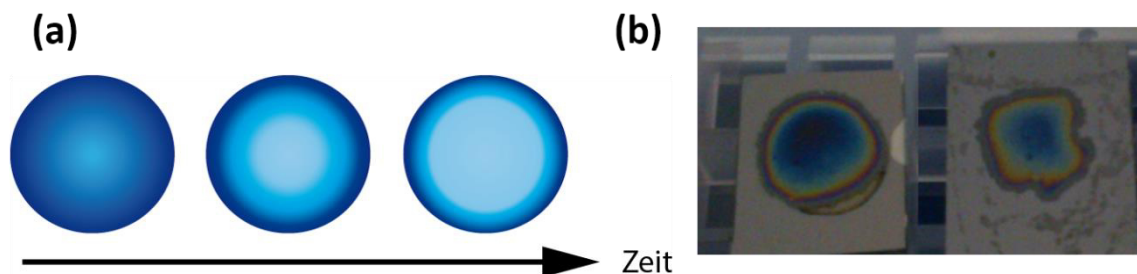


Abbildung 4.64: a) Schematische Darstellung der Kaffee-Ring-Struktur Ausbildung im Verlauf der Zeit. b) Digitale Aufnahmen von Kaffee-Ring-Strukturen, die durch Drop-Casting in gesättigter Atmosphäre erhalten wurden.

Diese charakteristische Struktur kommt durch den Transport der Nanopartikel an die Phasengrenze des statischen Tropfens zu Stande. Die Kontaktlinie des Lösungstropfens haftet an das Substrat aufgrund von Oberflächenunebenheiten an. Wenn nun der Tropfen durch Verdampfen kleiner wird, zieht sich die äußere Kontaktlinie nicht in das Innere zurück, sondern wird dort festgehalten. Dies induziert einen Kapillarfluß des Lösungsmittels von innen nach außen, sodass Nanopartikel an die Kontaktlinie getragen werden und sich dort abscheiden. Die abgeschiedenen Partikel verstärken den Haftungseffekt, sodass nahezu alle Partikel nach außen transportiert und abgeschieden werden und in dunkleren Ringen resultieren.

Die gebildeten Strukturen wurden mittels SEM näher untersucht, um zu überprüfen, ob es zur Ausbildung geordneter Strukturen kommt, wie anhand der schimmernden Erscheinung im Inneren des eingetrockneten Tropfens vermutet werden kann. Die Untersuchung mittels SEM ergibt, dass für das Verdampfen unter einer gesättigten Atmosphäre (Abbildung 4.65b) kein vollständig dicht geordneter Film erhalten wird. Die Partikel sind lose zu einem Netzwerk

angeordnet und haben eine geringe lokale Ordnung von wenigen Nanopartikeln, die sich entlang ihrer *c*-Achsen anordnen.

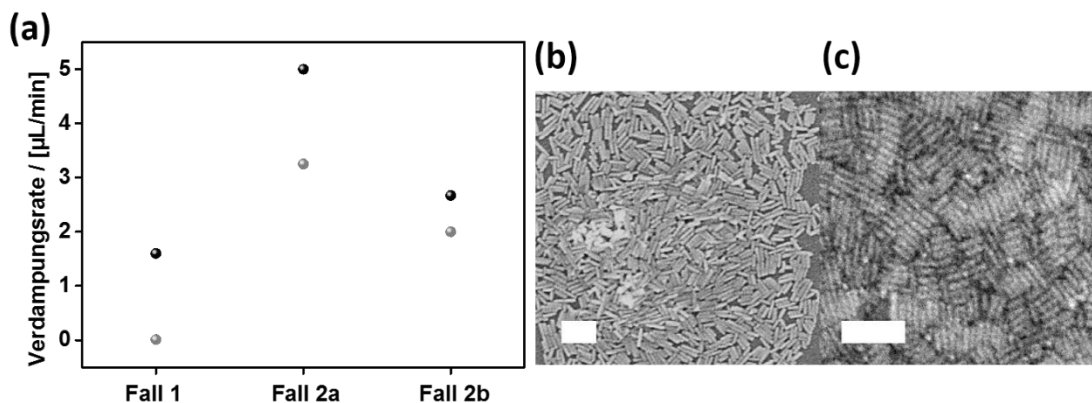


Abbildung 4.65: a) Verdampfungsraten bei verschiedenen Bedingungen. Fall 1: gesättigte Atmosphäre, verdünnte Partikeldispersion, Fall 2a: verdünnte Partikeldispersion unter einer Petrischale zur Vermeidung von Luftverwirbelungen, Fall 2b: hochkonzentrierte Partikeldispersion unter einer Petrischale. In grau sind literaturbekannte Verdampfungsraten angegeben. SEM-Aufnahmen von Partikelfilmen, die nach b) Fall 1 und c) Fall 2b hergestellt wurden. (Skala = 200 nm).

Das langsame Verdampfen in einer geschlossenen gesättigten Atmosphäre resultiert in Filmen aus Nanopartikel, die sich entlang ihrer Längsachse anordnen. Die Nahordnung betrifft zwar nur wenige Nanopartikel, aber ist soweit ausgeprägt, dass eine wurmförmige Anordnung vorliegt. In Bezug auf flüssigkristalline Anordnungen liegt eine nematische Phase vor. Eine smektische Anordnung wird nicht erreicht, da das Verdampfen der Dispersion zu schnell erfolgt. Abbildung 4.65a zeigt die ermittelten Verdampfungsraten in Abhängigkeit der verschiedenen Bedingungen im Vergleich zur Literatur.^[170] Alle Experimente weisen eine zu schnelle Verdampfungsraten auf, die im vorliegenden Fall 1,3, 1,5 und 177 Mal schneller abläuft als erwartet. Das schnelle Verdampfen verhindert die Ausbildung von hoch geordneten Strukturen. Um dies zu verhindern, muss die Verdampfungsraten reduziert werden.

Die Verdampfungsraten kann durch Modifizierung des EISA-Prozesses geändert werden, indem das Verdampfen in einem geschlossenen Gefäß nur über eine Kapillare erfolgt. Das Substrat ist währenddessen nicht horizontal ausgerichtet, sondern steht schräg in einem Gefäß. Im Folgenden wird daher die ideale Substratausrichtung im Gefäß ermittelt. Außerdem übt die Beschaffenheit des Substrats Einfluss auf den Kontaktwinkel und damit auf die Benetzungseigenschaften der Flüssigkeit aus.

Es wurden der Kontaktwinkel der ZnO-Nanopartikel-Dispersion auf verschiedenen Substratoberflächen untersucht, da dieser den Verdampfungsprozess beeinflusst. Wenn das Lösungsmittel verdampft, sammeln sich Nanopartikel an der Grenzfläche von Lösungsmittel, Substrat und Luft. Die Partikel werden durch den Kapillarfluss zum Meniskus getragen, um durch den Lösungsmittelverlust an der Kontaktlinie den Kontaktwinkel zu erhalten. Dieser Vorgang wird schematisch in Abbildung 4.66 dargestellt.

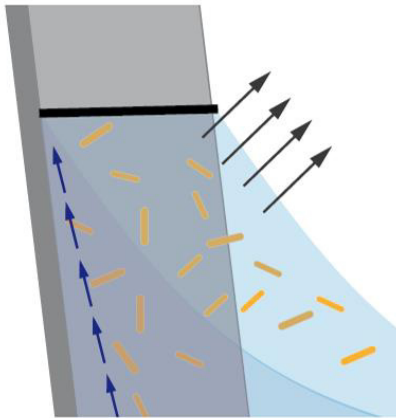


Abbildung 4.66: Schematische Darstellung des Kapillarflusses beim Verdampfen des Lösungsmittel während des EISA-Prozesses. Blaue Pfeile zeigen den Kapillarfluss an, die schwarzen Pfeile symbolisieren das Verdampfen des Lösungsmittels.

Je nach Winkel des Substrats im Lösungsmittel wirken die Kapillarkräfte unterschiedlich. Ein 90° -Winkel zwischen Lösungsmittel und Substrat ist für das Self-Assembly weniger günstig als ein Winkel von 35° bis 40° . Ist der Winkel zu steil, liegen die Partikel sowohl ungeordnet zueinander als auch in mehreren Partikellagen vor (Abbildung 4.67b und c). Die Partikel scheinen am Substrat keinen Halt (bzw. Haftung) zu finden und rutschen ab. Diese Beobachtung der Haftung kann durch den Reibungswinkel und die Kohäsion beschrieben werden. Die Kohäsionskräfte sorgen für einen Zusammenhalt der Nanopartikel in der Flüssigkeit und resultieren in einer Oberflächenspannung am Substrat. Eine weitere Größe – der Reibungswinkel – gibt bei körnigen Materialien an, wie stark diese belastet werden können, ohne abzurutschen. An einem Beispiel aus der Natur kann dies nachvollzogen werden. Ein Haufen trockener Sand ist nur bis zu einem Winkel von 30° aufschüttbar und stabil, bevor er wieder abrutscht.^[251] Ähnlich einem Sandberg verhält es sich mit den Nanopartikeln in der Dispersion. Bis zu einem Winkel von 40° können die Partikel gut an das Substrat anhaften, ohne den kritischen Schüttwinkel zu übersteigen, daher werden für alle weiteren Untersuchungen die Substrate mit einem Winkel von $< 40^\circ$ im Lösungsmittelgefäß eingesetzt.

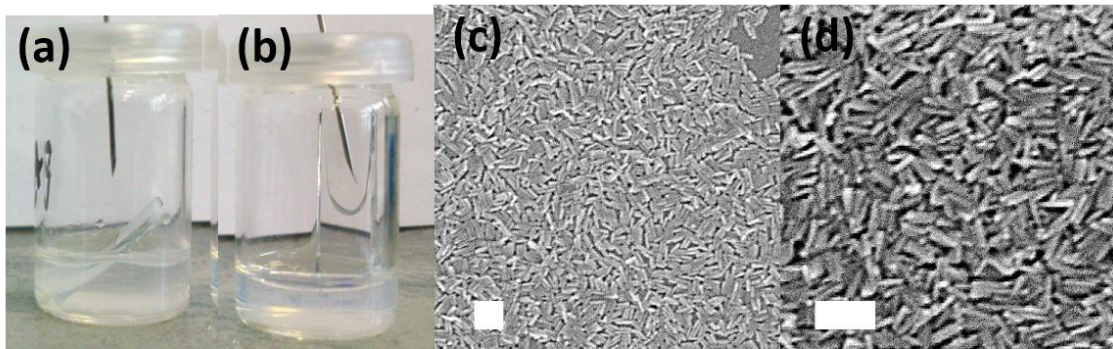


Abbildung 4.67: a) und b) digitale Aufnahme des Set-Ups mit einem Winkel von a) 37° und b) 90° des Substrats. c) und d) SEM-Aufnahme eines Nanopartikelfilms der auf ein Substrat mit 37° bzw. 90° abgeschieden wurde. (Skala = 200 nm).

Im Folgenden wurden ITO- (engl. *indium doped tin oxide*) und FTO- (engl. *fluorine doped tin oxide*) beschichtete Glassubstrate und Silicium-Wafer im EISA eingesetzt und das Self-Assembly-Verhalten bei langsamem Verdampfen des Lösungsmittels untersucht. Die Substratoberflächen weisen unterschiedliche Rauheit auf. Die Rauheit einer Oberfläche setzt sich aus dem quadratischen Mittelrauwert der Oberfläche (RMS-roughness, engl. *root mean squared roughness*) zusammen und kennzeichnet als Standardabweichung der Oberfläche vom Mittelwert, wie glatt das Substrat ist. Die Rauheit bzw. Unebenheiten haben einen Einfluss auf die Haftung der Nanopartikel und somit auf die Anordnung. In Abbildung 4.68 ist zum einen der RMS-Wert der verschiedenen Oberflächen und zum anderen die Anzahl an benachbarten Nanopartikeln gezeigt. Die FTO-Substrate weisen die höchste Rauheit, gefolgt

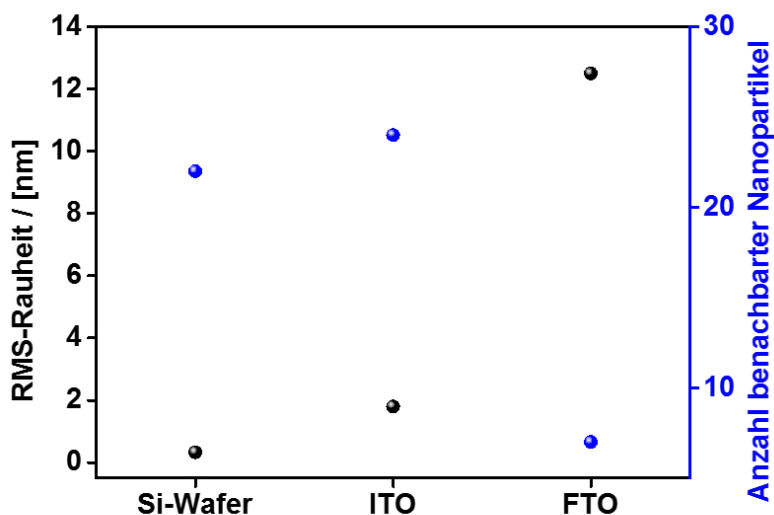


Abbildung 4.68: Verwendete Substrate und ihre Rauheit im Zusammenspiel mit der Anzahl von benachbarten Nanopartikeln mit gleicher Orientierung. Die Anzahl an benachbarten Nanopartikeln wurde aus SEM-Aufnahmen ermittelt.

von ITO- Substraten und Silicium-Wafern auf.

Geordnete Strukturen werden auf den ITO-Substraten erhalten, wie der SEM-Aufnahme zu entnehmen ist (Abbildung 4.69a). Kleine Bereiche mit Nanopartikeln, die ein nematisches Strukturmotiv enthalten, können identifiziert werden. Die Nanopartikel sind mit ihren

Längsseiten zueinander orientiert. Bei einer sieben Mal höheren Substratoberflächenrauheit, wie sie beim FTO vorliegt, werden keine strukturierten Bereiche ausgebildet. Stattdessen liegen Blasen mit 145 nm im Durchmesser vor, um welche sich die Nanopartikel anordnen. An den Blasen wird vermutlich das Self-Assembly induziert, da sie als Startpunkte fungieren. Die Ordnung reicht von diesen Blasen ausgehend nur einige wenige Nanopartikel weit. Die restlichen Nanopartikel unterliegen jedoch nur einer zufälligen Anordnung.

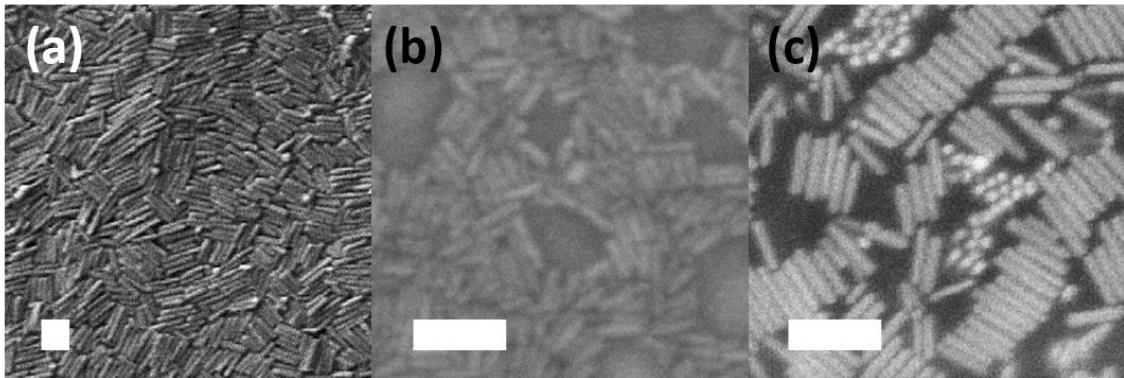


Abbildung 4.69: SEM-Aufnahmen des Self-Assembly auf verschiedenen Oberflächen. a) ITO-Substrat (Skala = 100 nm) b) FTO-Substrat (Skala = 200 nm) und c) Si-Wafer als Substrat (Skala = 200 nm).

Mit Si-Wafern als Substrat liegt eine glatte Oberfläche mit einem RMS-Rauheitswert von 0.34 nm entlang der [111]-Ebene des Siliciums vor. Die Anordnung ist vielversprechend, da hier neben nematischen Strukturen auch wurmförmiges Assembly festgestellt werden. Allerdings erscheinen auch kleine helle Punkte in den SEM-Aufnahmen. Diese können Nanorods zugeordnet werden, die senkrecht zum Substrat ausgerichtet sind, sodass eine Draufsicht entlang der Längsachse erfolgt. Die senkrechte Anordnung ist hier nicht erwünscht. Aufgrund dieser Erkenntnisse werden zukünftige Untersuchungen auf ITO-Substraten durchgeführt.

Die Nanopartikelabscheidung unter Verwendung von ITO-Substraten wird in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Cyclohexan als verwendetes Lösungsmittel ist zunächst ideal, da es einen hohen, aber nicht zu hohen Siedepunkt aufweist und somit gut verdampft. Das Fehlen eines Dipolmoments ist ebenfalls vorteilhaft, da dadurch keine gerichtete Interaktion mit Nanopartikeln vorliegt. Der Einfluss der verwendeten Lösungsmittel wird am Beispiel von Ethanol, Aceton, Acetonitril und Diethylenglykol (DEG) betrachtet. Die Dipolmomente und Siedepunkte der Lösungsmittel sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften von Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Dipolmoment / [10^{-30} Cm]	Siedepunkt / [°C]
Cyclohexan	0.00	80
Ethanol	5.77	78
Aceton	9.54	56
Diethylenglykol	9.97	244
Acetonitril	11.5	81

Das Self-Assembly erfolgt ausgehend von einer ZnO-Nanopartikel-Dispersion mit Cyclohexan und einem Co-Solvens in einem Reservoir mit Kapillare. Die SEM-Aufnahmen der entstandenen Filme sind in Abbildung 4.70 gezeigt.

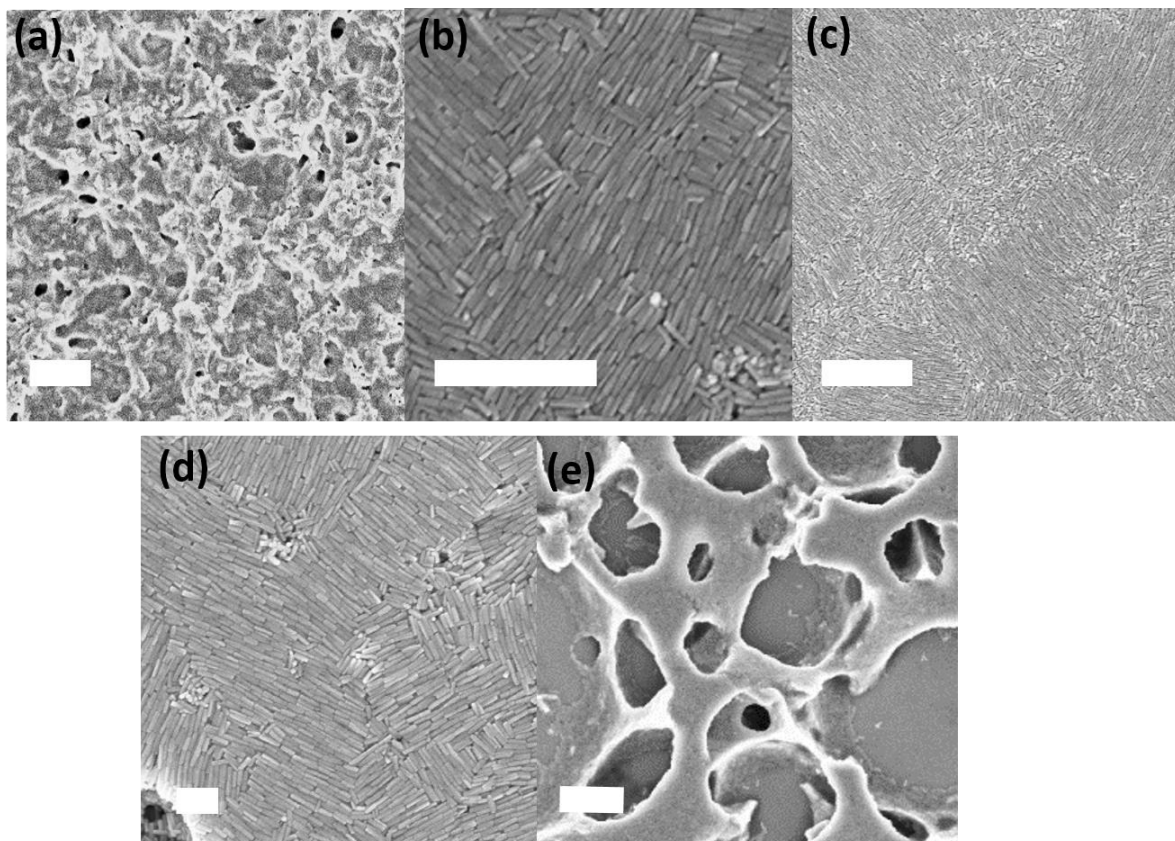


Abbildung 4.70: Einfluss des Lösungsmittels auf das Self-Assembly von ZnO-Nanorods. a) Ethanol (Skala = 2 μm), b) Cyclohexan (Skala = 1 μm), c) Aceton (Skala = 1 μm), d) Acetonitril (Skala = 200 nm) und e) Ethylenglykol (Skala = 1 μm).

Die entstandenen Filmstrukturen folgen in Bezug auf die Größe des Dipolmoments keinem offensichtlichen Trend. Dennoch kann ein geringer Zusammenhang mit den funktionellen Gruppen des Lösungsmittels beobachtet werden. Für Lösungsmittel mit Hydroxy-Gruppen (-OH) wie Ethanol und Ethylenglykol werden löchrige bis poröse Filme erhalten (Abbildung 4.70a und d). Die Interaktion des Alkohols mit dem Tensid P3P über Wasserstoffbrücken führt zu einem Einschluss des Lösungsmittels, sodass das Verdampfen langsam erfolgt und die Struktur geformt wird. Für Ethanol als Lösungsmittel ergeben sich Filme, bei denen die Partikel miteinander verklebt sind und eine löchrige Struktur bilden. Es ist keine weitreichende Ordnung der Nanopartikel zu erkennen. Beim Self-Assembly mit Ethylenglykol entstehen ebenfalls keine Domänen, sondern Bereiche mit großen löchrigen Anteilen, sodass man den Film als poröse Struktur ansehen kann. Wird Aceton als Co-Solvens zugegeben, sind erste geordnete Bereiche zu erkennen (Abbildung 4.70c), allerdings liegen daneben Domänen mit breiten ungeordneten Bereichen vor. Da Acetonitril nicht mit Cyclohexan mischbar ist, wird hier das Co-Solvens in Dispersion eingesetzt. Es kann angenommen werden, dass die Nitril-Gruppe keine starken Wechselwirkungen mit dem Tensid eingeht, da die Nanopartikel einen geordneten Film ergeben. Es wurde eine ähnlich gute Ordnung erreicht wie bei dem Self-Assembly ausgehend von einer Cyclohexan-Nanopartikeldispersion. Für Cyclohexan als Lösungsmittel weisen die Nanopartikel eine lokale Ordnung, aber keine weitreichende Fernordnung auf, sodass Domänen entstehen, da hier beim Lösungsmittel weder eine funktionelle Gruppe noch ein Dipolmoment vorliegen.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass ITO als Substrat mit einer Rauheit von 1.3 nm am besten geeignet ist, um geordnete Partikelfilme zu erreichen. Zudem sollte das Substrat in einem Winkel von $< 40^\circ$ in das Medium eintauchen und das Lösungsmittel langsam über eine Kapillare verdampfen. Weiterhin ist es wichtig, dass äußere Einflüsse wie starke Änderungen im Luftdruck und Erschütterungen vermieden oder gar ausgeschlossen werden.

4.2.3.2. Allgemeine Untersuchung der Filmbildung

Für spätere Auswertungen ist es wichtig, die Filmbildung in seiner allgemeinen Entstehung und Erscheinung zu verstehen, weshalb hierfür elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden. Die in Cyclohexan dispergierten Partikeln (50 nm) wurden in ein Glasgefäß mit ITO-Substrat gegeben und anschließend über eine Kapillare bis zur Trockenheit verdampft. Der Set-Up mit Gefäß, Substrat und Kapillare wurde aufgebaut wie in Abbildung 4.67a gezeigt. Im Verlauf des Verdampfens des Lösungsmittels ändert sich die Konzentration der Nanorods und damit ihre Abscheidungsverhalten. Es können die folgenden

Zonen auf dem Substrat identifiziert werden, welche in Abbildung 4.71a schematisch dargestellt sind und durch SEM-Aufnahmen bestätigt wurden (Abbildung 4.71b und c).

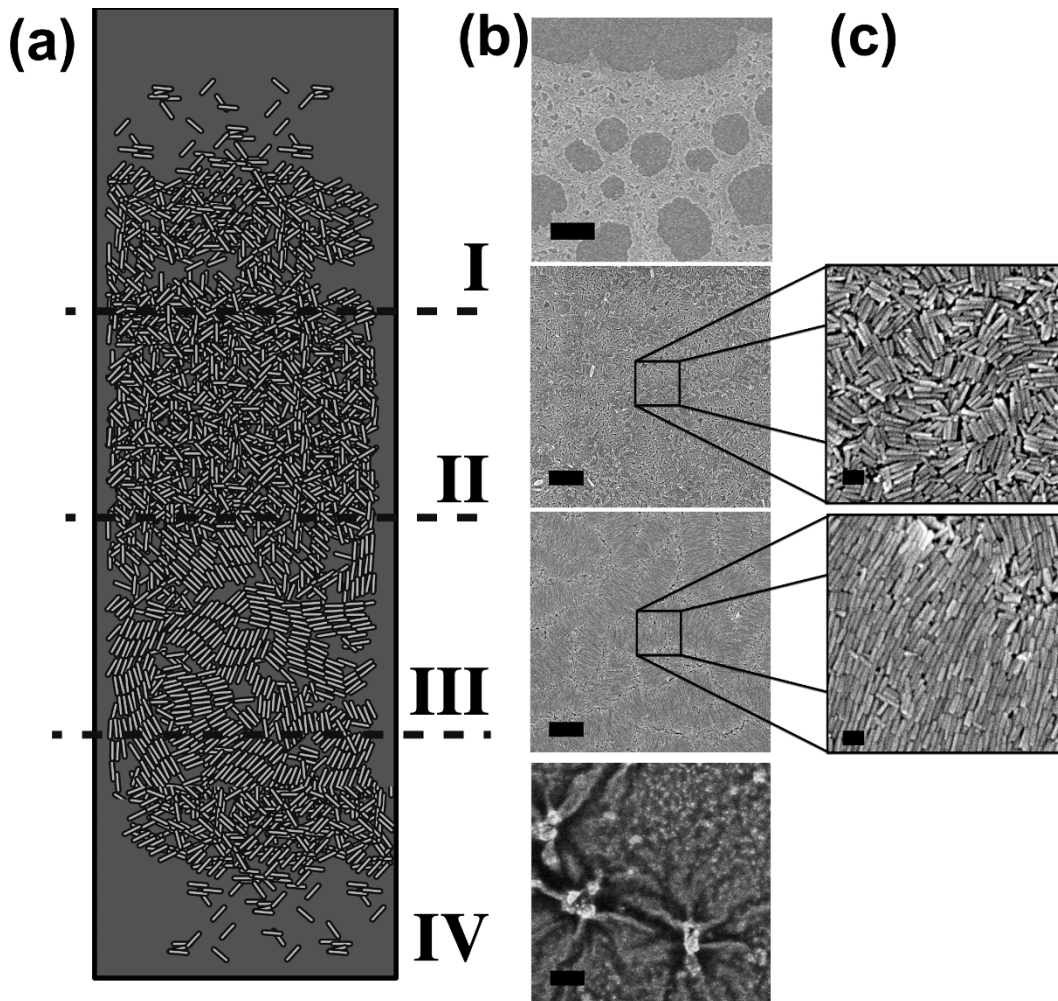


Abbildung 4.71: a) Schematische Darstellung der verschiedenen Abscheidungs-zonen im EISA-Prozess. b) und c) SEM-Aufnahmen der entsprechenden Zonen in zwei verschiedenen Vergrößerungen. (b) Skala = 1 µm, c) Skala = 100 nm) (Abbildung aus ^[173]).

Es gibt vier markante Zonen (I-IV) auf dem Substrat. In Zone I nimmt die Partikeldichte in Verdampfungsrichtung auf dem Substrat zu. Zunächst treten nur einzelne Partikel an der Verdampfungsline auf, die sich zunehmend dichter anordnen, jedoch nur ein loses Netzwerk bilden. Die Partikeldichte ist zu niedrig für ein geordnetes Netzwerk. Die treibende Kraft hierbei sind attraktive Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln.

In Zone II ist zum ersten Mal die Partikeldichte hoch genug, dass sich geordnete Strukturen ausbilden. Die Ordnung weist charakteristische Merkmale einer nematischen Ordnung auf. Im Verlauf des Verdampfens werden die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln stärker und führen zu geordneten Strukturen. Zusätzlich erhöht sich der Meniskus durch das verdampfende Lösungsmittel, sodass die zwischen den Partikeln wirkenden Kapillarkräfte

erhöht werden und sich die Partikel als Film abscheiden. Die höchste strukturelle Ordnung tritt im Verlauf von Zone III auf. Das Auftreten einer smektische Ordnung kann beobachtet werden und steht im Zusammenhang mit theoretischen Vorhersagen, die Bates und Frenkel im Jahr 2000 getroffen haben.^[252] Das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen wurde als Funktion der Partikellänge in Monte-Carlo-Simulationen untersucht. Dies führte zum Ergebnis, dass bei Dichten unterhalb des Phasenübergangs ein starker Zusammenhang von Position und Orientierung der Partikel auftritt, woraus eine Ausbildung von Partikelreihen resultiert, bei der sich die Partikel Seite an Seite anordnen.^[252] Experimentell konnte dieses Verhalten auch von Nikoobakht *et al.* an Gold-Nanorods beobachtet werden.^[132] Die starken Kapillarkräfte und die VAN-DER-WAALS-Kräfte entlang der *c*-Achse der Rods führen zu einer parallelen Anordnung der Partikel. Dies wurde im Abschnitt 2.1.6.2 näher beschrieben.

In Zone IV ist die Dichte der Partikeln weiterhin hoch, allerdings werden zunehmend Verunreinigungen und Tensid abgeschieden, sodass die hohe Ordnung der Zone III verloren geht. In der SEM-Aufnahme sind Tensid-Ansammlungen durch helle Bereiche gekennzeichnet, da es dort zu starker elektrostatischen Aufladung kommt, weil die Elektronen aus organischen Material nicht abfließen können.

Es wurde überprüft, ob das Anordnungsverhalten auch auf Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis ≈ 1 übertragen werden kann. Dazu wurden SEM-Aufnahmen der verschiedenen Zonen angefertigt (Anhang 21). Auch für kleine Nanopartikel mit 30 nm Länge zeigen SEM-Aufnahmen, dass sich die Zonen I-IV unabhängig von der Länge der Partikel ausbilden. Es treten im Bildungsverlauf isotrope, wurmförmige und nematische Phasen auf. Auf diesen Beobachtungen beruhend werden im Folgenden alle weiteren Untersuchungen im Bereich der Zone III durchgeführt, sodass immer im gleichen Bereich ausgewertet wird.

Für Partikelabscheidungen ist bekannt, dass selbstreinigende Effekte während des Abscheidens auftreten können.^{[253] [254]} Um dies auszuschließen wurden Größenverteilungen der Nanopartikel vor und aus Zone III nach dem Self-Assembly verglichen. Die Größenverteilung ist in Abbildung 4.72a gezeigt.

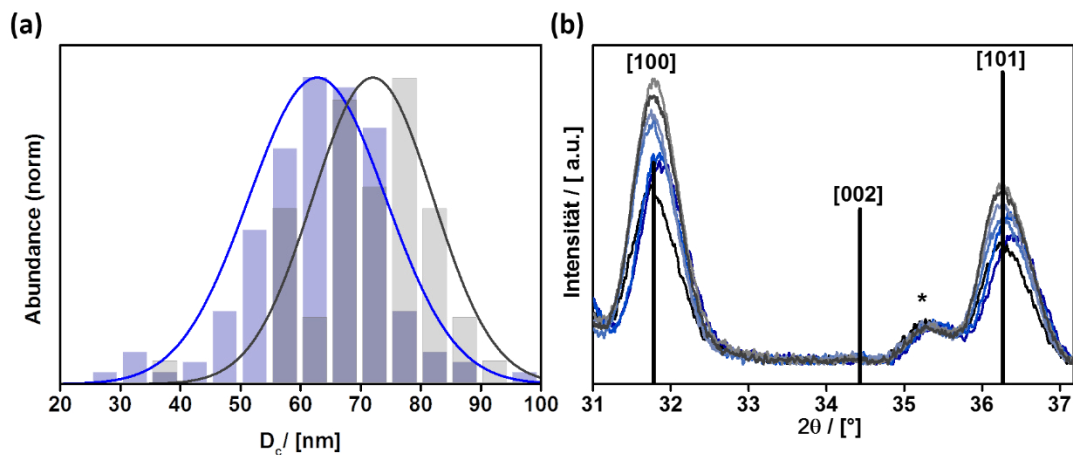


Abbildung 4.72: a) Größenverteilung der Nanopartikel während des Self-Assemblies. Die Größenverteilung vor dem Self-Assembly ist in blau und die in Zone III in grau dargestellt. b) PXRD von verschiedenen Positionen über die Zonen I-IV verteilt. * kennzeichnet einen Reflex des Substrats. Pattern: ZnO Referenz (ICCD: 00-005-0664). (Abbildung aus ^[173]).

Die Größenverteilung ist in Zone III zu leicht größeren Partikeln mit $\Delta D_c = + 9$ nm verschoben. Vor dem Self-Assembly liegt die Hauptlänge bei 63 nm, während dem Abscheiden bei 72 nm. Dies weist darauf hin, dass kleinere Nanopartikel in den frühen Zonen I und II abgeschieden werden. Dennoch kann die Größenverteilung als annähernd konstant angesehen werden.

Wichtige Eigenschaften von Nanopartikelfilmen sind die Filmdicke und die erreichte Ordnung. Um diese zu ermitteln, können PXRD-, SAXS-Messungen und SEM-FIB-Schnitte (FIB, focused ion beam) vorgenommen werden.

Der erste Eindruck, dass die Nanopartikel sich parallel zum Substrat anordnen, konnte mittels PXRD-Daten (Abbildung 4.72b) bestätigt werden. Hierzu wurden auf dem Substrat an verschiedensten Stellen in den verschiedenen Zonen Messspots definiert und vermessen. Bei allen Diffraktogrammen ist kein [002]-Reflex vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass Nanopartikel horizontal zum Substrat orientiert sind. Außerdem nehmen die Intensitäten der Reflexsignale [100] und [101] von Zone I bis IV zu. Dies kann als Hinweis gewertet werden, dass die Schichtdicke leicht zunimmt. Der Verlauf der Schichtdicke konnte mittels SEM-FIB Schnitten an verschiedenen Messstellen in den Zonen nachvollzogen werden.

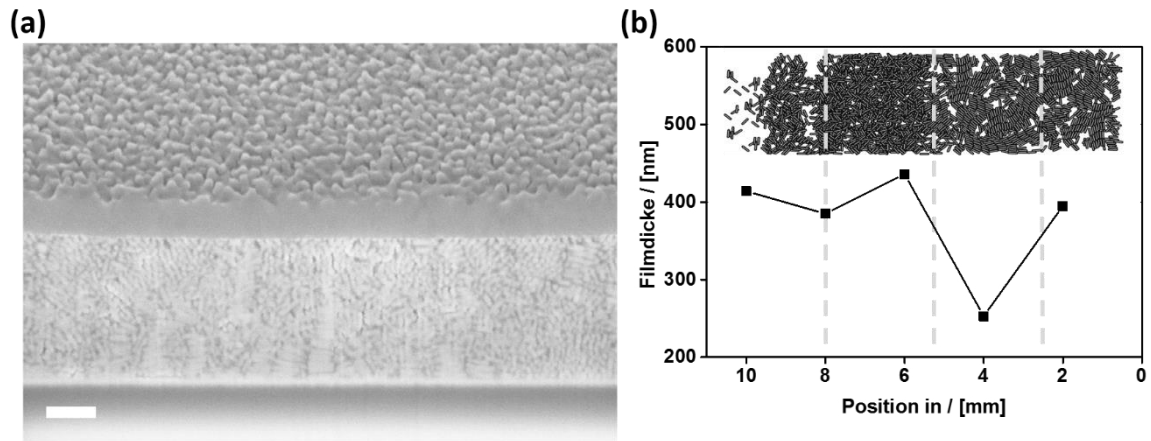


Abbildung 4.73: a) SEM-Aufnahme eines FIB-Schnitts durch den angeordneten Film. In grau ist der aufgesputterte Titanfilm als Kontrast zu den ZnO-Nanopartikeln zu erkennen. (Skala = 200 nm). b) Schichtdicke in Abhängigkeit der Position auf dem Film. Die Position korrespondiert zu den Zonen auf dem Film. Der Film ist als schematische Darstellung in die Auftragung eingefügt. (Abbildung modifiziert aus ^[173]).

In Abbildung 4.73a ist ein FIB-Schnitt entlang der Verdampfungsrichtung des Films zu sehen. Die Partikel bilden einen Film mit einer Dicke von ungefähr 450 nm aus. Weitere FIB-Schnitte zeigen, dass die Filmdicke nicht konstant über das gesamte Substrat ist, sondern von 250 nm bis 450 nm variiert. Es wird ersichtlich, dass sich die Partikel parallel zum Substrat anordnen. In dieser parallelen Anordnung lagern sich die Partikel zu Stapeln mit bis zu 300 nm Höhe. Damit wird deutlich, dass die hohe Ordnung nicht über die komplette Fläche und Tiefe des Substrats erhalten ist, aber dennoch über weite Abschnitte.

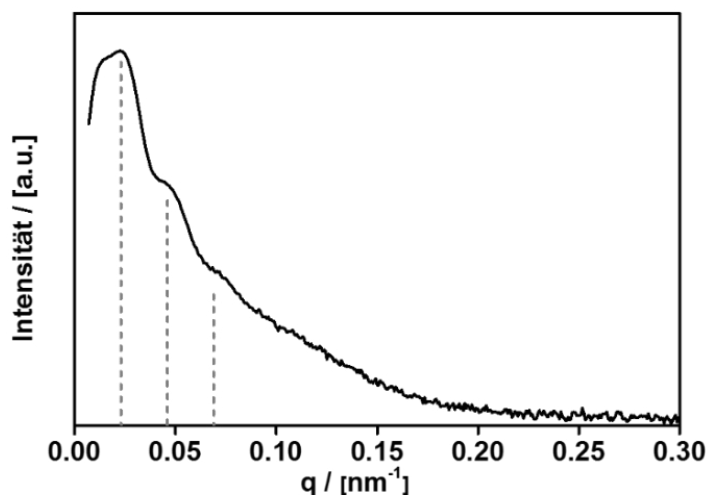


Abbildung 4.74: SAXS Daten aus Zone III eines Partikelfilms mit lamellaren Referenzpattern von Rods mit 15 nm Breite als Balkendiagramm. (Abbildung aus ^[173]).

SAXS-Messungen liefern weitere Informationen über die Ordnung der Partikel. Hierzu muss der hergestellte Film vom Substrat abgelöst werden, um diesen in Transmission vermessen zu können. Die Messungen (Abbildung 4.74) zeigen, dass ein Reflexmuster, das charakteristisch für eine lamellare Packung von Nanorods von einer Breite von 15 nm ist.

4.2.4. Das Self-Assembly-Verhalten in Abhängigkeit der Nanopartikellänge

Für das Self-Assembly von Nanopartikeln mit unterschiedlicher Länge wurden Nanopartikel verwendet, die zuvor über die ursprüngliche W/O-Emulsionssynthese hergestellt wurden (vergleiche Kapitel 4.1). Die Längen (die Aspektverhältnisse) betragen 30 nm (1.7), 50 nm (3.2) und 70 nm (4.8) mit Dispersitäten von 14.3%, 15% und 25%. Die kürzesten Partikel weisen eine fast quasi-sphärische Form auf. Die entsprechenden TEM-Aufnahmen der Nanopartikel und Verteilungskurven der Länge sind im Anhang 22 und Anhang 23 hinterlegt. Die Nanopartikelfilme wurden hergestellt, indem jeweils Nanopartikeldispersionen mit $1.6 \cdot 10^{-3}$ wt% ZnO in Cyclohexan auf ITO-Substrate abgeschieden wurde. SEM-Aufnahmen der gebildeten ZnO-Partikelfilme aus dem Zonenabschnitt III sind in Abbildung 4.75a -c) gezeigt. Die Quantifizierung der Ordnung der Filme erfolgt zunächst durch eine optische Auswertung der SEM-Aufnahmen. Die Auswertung gelingt leichter, indem die unbearbeiteten SEM-Aufnahmen in dem Programm *ImageJ* mit dem Plugin *OrientationJ*-Analysis bearbeitet werden (Abbildung 4.75d -g)).^{[255] [256]} Die visuelle Auswertung erfolgt über die eingefärbten Domänen der einzelnen Partikelbereiche. In den Aufnahmen werden Bereiche von Nanopartikeln mit gleicher Orientierung in derselben Farbe eingefärbt. Das Farbspektrum kann hierbei die Ausrichtung der Nanorods im Bereich $\pm 90^\circ$ darstellen.

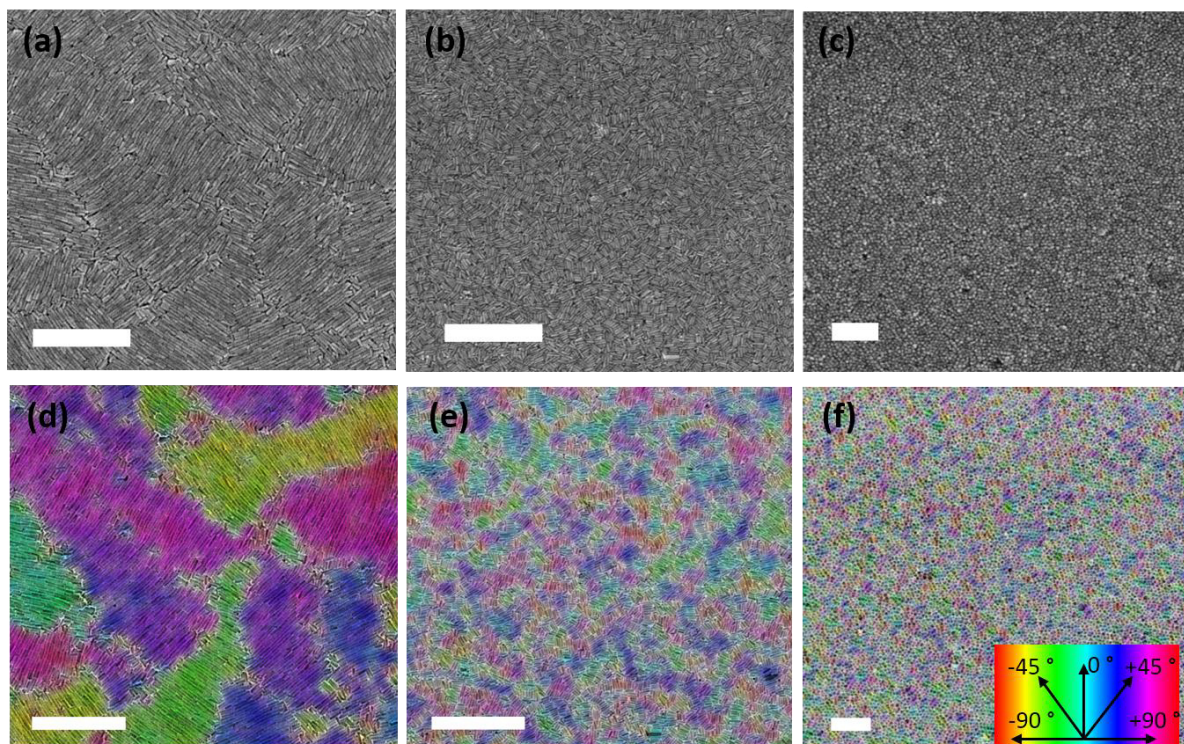


Abbildung 4.75: a)-c) Unbearbeitete SEM-Aufnahmen und d)-f) kolorierte SEM-Aufnahmen von ZnO-Nanorods mit einer hohen Polydispersität ($> 20\%$) und einem ADI von a) 4.8 (Skala = $1 \mu\text{m}$) b) 3.2 (Skala = $1 \mu\text{m}$) und c) 1.7 (Skala = 200 nm). (Abbildung aus ^[173]).

Für das größte Aspektverhältnis ($ARI = 4.8$) werden die größten Domänen erhalten. Domänen werden als Bereiche mit Nanopartikeln gleicher Orientierung und Ausrichtung bezeichnet. Die Domänen können einen fließenden Übergang zu einer anderen Orientierung haben oder durch „Risse“ zueinander abgegrenzt sein. Es werden Domänen über mehrere μm -Ausdehnung erreicht. Bei einem ARI von 3.2 sind die Domänen ein wenig kleiner. Die Anordnung erfolgt nur in a,b -Richtung der Nanopartikel. Dies bedeutet, dass sich die Partikeln Seite-an-Seite anordnen. Ein weiteres orientiertes Wachstum der Domäne in Richtung der c -Achse der Nanopartikeln findet nicht statt, da die Partikel eine zu hohe Polydispersität aufweisen. Die Partikel bilden eine wurmförmige Struktur aus. Die Domänengröße wird kleiner je kleiner der ARI ist, sodass bei $ARI = 1.7$ ein glasähnlicher Zustand erreicht wird. Die farbigen Bereiche sind weniger spezifisch. Die Domänengröße für $ARI = 1.7$ beträgt maximal 50 nm, was bedeutet, dass nicht mehr als 2-4 Nanopartikel dieselbe lokale Orientierung aufweisen. Die Partikel besitzen nur eine lokale Ordnung und keine spezifischen Domänen und somit keine Fernordnung. Die lokale Ordnung ist sehr gut an einer Abbruchkante des Partikelfilms zu beobachten (Anhang 24). Die Partikel sind in der obersten Lage orientiert und bilden ein Raster, allerdings nur in der ersten Schicht. Aufgrund der fehlenden Fernordnung wird von glasähnlichen Festkörpern und nicht von Superstrukturen gesprochen. Bei PbTe-Quantenpunkten kann das Phänomen des Glaszustandes durch Drop-Casting erzielt werden und Einfluss auf die resultierenden elektronischen Eigenschaften nehmen.^[257]

Die Auswertung basierend auf den visuellen Eindrücken der SEM-Aufnahme ist nicht ausreichend, obwohl dies oft praktiziert wird. Daher ist es erstrebenswert, ein allgemeingültiges Anwendungsprotokoll für die Auswertung zu etablieren. In den eingefärbten Bildern sind weitere Hinweise als sekundäre Informationen hinterlegt, die bisher nicht genutzt wurden. Ein erster Schritt in diese Richtung wurde in dieser Arbeit zusammen mit Dr. S. Helfrich vom BioImaging-Center der Universität Konstanz erreicht, indem ein selbstgeschriebenes Skript (*Particle Orientation Analysis*) für *ImageJ* erstellt wurde, das den orientierten Flächenanteil (OAF, engl. *oriented area fraction*) des Films berechnet.^{[173] [258]} Die Berechnung ist unabhängig von der Domänengröße oder Domänenorientierung. Die ausgegebenen Werte können als Qualitätsfaktor des Self-Assemblys gewertet werden. Jedoch ist hierbei zu beachten, dass die Auswertung lokal sehr begrenzt abläuft, da SEM-Aufnahmen nur einen lokalen Ausschnitt des zu untersuchenden Materials zeigen und somit ist die statistische Validität begrenzt. Aus der Superstruktur werden nur 2D-Informationen extrahiert, obwohl diese als 3D-Struktur vorliegen.

Für die gezeigten SEM-Aufnahmen (Abbildung 4.75) wurden bei einem Aspektverhältnis von 1.7, 3.2, und 4.8 folgende OAF-Werte bestimmt: 73%, 60%, 64%. Die Werte sind für alle Filme relativ hoch, jedoch erscheint der OAF-Wert bei einem Aspektverhältnis von 1.7 zu hoch im Vergleich zu der SEM-Aufnahme. Um die OAF-Werte besser einschätzen zu können,

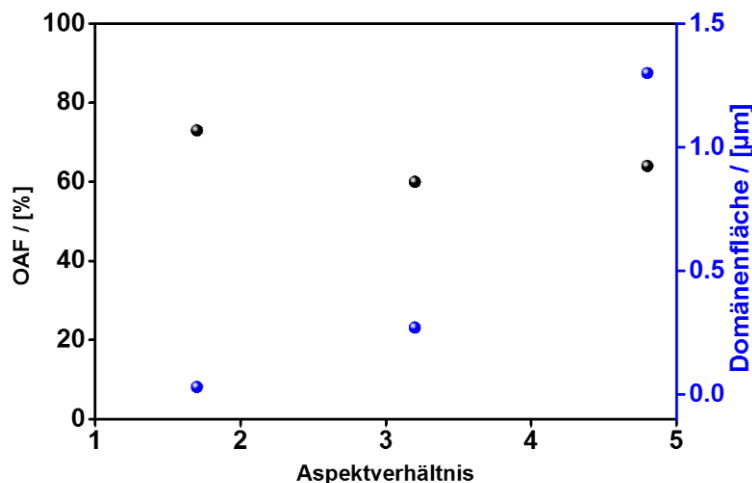


Abbildung 4.76: Darstellung der OAF (schwarz) und Domänenfläche (blau) in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses.

wurden daher in Abbildung 4.76 OAF-Wert und Domänengröße der hergestellten Filme bei verschiedenen Aspektverhältnissen gegenüber gestellt. Die Domänengröße, die durch das Vermessen der kolorierten Flächen ermittelt wurde, nimmt mit zunehmenden ARI zu, jedoch ändert sich der OAF-Wert nicht in dem selben Ausmaß.

Dies ist auf Ungenauigkeiten bei der Berechnung des OAF-Werts im Plugin zurückzuführen, da für die OAF-Berechnung die Kantenlängen der Nanopartikel erkannt werden müssen. Die Kantenlänge bei quasi-sphärischen Partikeln werden in den SEM-Aufnahmen nicht eindeutig erkannt, sodass es zu Abweichungen kommt, daher ist die Angabe des OAF mit 73% etwas zu hoch.

SAXS-Techniken bieten sich als weitere unabhängige Analyseverfahren an, da sie über einen globaleren Untersuchungsbereich verfügen. Jedoch ergeben sich Schwierigkeiten, da die Probe zum einen eine ausreichende Transmission aufweisen muss, zum anderen müssen die Nanopartikel kurz genug sein. Wenn Partikel mit Ausdehnungen von $D_c > 20$ nm vorliegen, ergibt sich eine hohe Periodizität, sodass die Signale im ultrakleinen Winkelbereich detektiert werden müssen. Diese ultrakleinen Winkel können nicht mit einem herkömmlichen SAXS aufgezeichnet werden. Damit dies funktioniert, muss ein großer Abstand zwischen Probe und Detektor vorhanden sein und eine hohe Strahlungsdichte wie zum Beispiel bei Synchrotron-Strahlung vorliegen. Die hergestellten Nanopartikelfilme sind zwar nicht sehr dick, allerdings müssen sie für eine Vermessung im SAXS auf ein transparentes Substrat aufgebracht werden, sodass keine Einschränkung in der Dicke vorliegt. GI-SAXS-Messungen (grazing incidence-SAXS) sind hierfür eine Alternative, standen aber im Rahmen dieser

Arbeit nicht zur Verfügung. Die Auswertung der Ordnung wird daher auf eine semiquantitative Auswertung im nächsten Abschnitt ausgeweitet.

4.2.5. Eine semiquantitative Beschreibung von Überstrukturen

Eine weitere Möglichkeit das Self-Assembly neben OAF und visueller Einschätzung zu beurteilen, stellt die winkelabhängige Intensitätsfunktion (ADA, engl. *angular domain analysis*) dar. Diese Funktion kann durch Bearbeiten der Aufnahmen in *ImageJ* und dem Plugin *OrientationJ* mit dem Unterpunkt *Distribution* erhalten werden, sodass sich daran eine semiquantitative Auswertung anschließt. In Abbildung 4.77 ist die winkelabhängige Intensitätsfunktion für die eingefärbten SEM-Aufnahmen aus Abbildung 4.75 zu sehen.

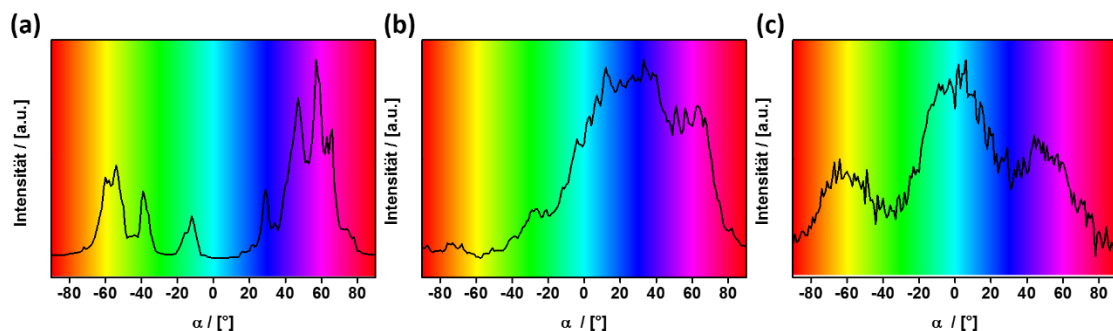


Abbildung 4.77: Winkeldomänen-Analyse von ZnO-Nanorods mit einem Aspektverhältnis von a) 4.8 b) 3.2 und c) 1.7. Die ADA-Funktion wurde aus den SEM-Aufnahmen aus Abbildung 4.75 ermittelt.

Die ADA-Funktion ermöglicht eine qualitativere Auswertung. Für Nanopartikelfilme mit den größten Domänen werden schmale, scharfe Signale erhalten (Abbildung 4.75e). Die Signale sind markant, sobald definierte Domänen auftreten. Sind die Domänen weniger oder gar nicht ausgeprägt, so wird die ADA ohne definierte Signale über den gesamten Winkelbereich von $\pm 90^\circ$ gestreut. Der Zusammenhang von Domänengröße und ADA-Signaltbreite wird genutzt, um eine qualitativere Auswertung zu etablieren. Hierzu wird die Signaltbreite des ADAs als Ordnungsparameter Ω des Systems definiert.

Zu Grunde liegt eine Betrachtungsweise aus dem Bereich der Flüssigkristalle. Dort können Moleküle mit einer stäbchenförmigen Geometrie in verschiedenen Phasen angeordnet sein (siehe Kapitel 2.1.6.4). Die einfachste Phase ist die nematische Phase, in der die Moleküle in einer Vorzugsrichtung in der Orientierung ausgerichtet sind.^[259] Dies wird mit dem Ordnungsparameter S (Formel (32)) beschrieben, der auf den gemittelten Legendre-Polynomen beruht.

$$S = \left\langle \frac{3 \cdot \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad (32)$$

Formel (32): Ordnungsparameter S . θ : Winkel zwischen Vorzugsorientierung (lokalen Direktor) und einem stäbchenförmigen Molekül; die spitzen Klammern zeigen einen Durchschnitt über die Orientierungsverteilung aller untersuchten Moleküle an.

Für $S = 0$ gilt, dass es keine Vorzugsorientierung gibt, also eine isotrope Phase vorliegt. Das andere Extrem mit $S = 1$ beschreibt, dass alle Moleküle parallel zueinander ausgerichtet sind. In der Arbeit von Sekar *et al.* wurde diese Definition für Nanopartikel angewendet.^[260] Der Vergleich von ADA-Funktion und dem Ordnungsparameter S und Ω zeigt, dass die ADA-Funktion eine vereinfachte Methode ist, um die Qualität der Ordnung zu überprüfen, denn S basiert auch auf einer Verteilungskurve.

Zur weiteren Betrachtung des Self-Assembly-Prozesses bleibt der Zusammenhang zwischen der Orientierung benachbarter Domänen zu untersuchen. Die einzelnen Nanopartikel können eine Änderung in der Ausrichtung erfahren und so Störstellen, die sich zu Defekten ausweiten, verursachen. Im weiteren Abscheidungsverlauf können daraus Domänengrenzen entstehen. Ein einfacher Zusammenhang besteht zwischen Domänengröße und Defekten. Je kleiner die Domänen, desto mehr Defekte sind aufgetreten. Daher ist es von großer Bedeutung, die Art und Weise, wie diese entstehen und vorliegen, zu untersuchen, um gezielt in das Self-Assembly eingreifen zu können. Weiterhin müssen die auftretenden Defektypen definiert werden.

4.2.6. Der Einfluss von Defekten auf das Self-Assembly

In der klassischen Festkörperchemie treten in Festkörpern 0D-, 1D-, 2D-, und 3D- Defekte auf. Diese können Einfluss auf das Kristallwachstum nehmen und somit die Qualität der Materialien beeinflussen. 0D-Defekte beschreiben Punktdefekte, 1D-Defekte sind Liniendefekte, 2D-Defekte beziehen sich auf Flächendefekte und 3D auf Raumdefekte. Dieses Konzept kann auf die mittels Self-Assembly gebildeten Filme übertragen werden. In den in Abbildung 4.78a -c) gezeigten SEM-Aufnahmen können Liniendefekte, die sich durch den Einbau einer zusätzlichen Halbebene aus Nanorods kennzeichnen, erkannt werden. Hierbei wird das geordnete Self-Assembly der Rods durch eine Versetzungsebene gestört. In Abbildung 4.78b können die gebildeten Domänen als Analogon zu 2D-Flächendefekten mit Korngrenzen oder Zwillingsgrenzen im Festkörper gesehen werden. Im Material

entstandene Poren und Löcher können als Raumdefekte beschrieben werden. Diese Poren sind durch Rods aufgespannt, die entlang der Krümmung der Pore angeordnet sind, sodass sie dadurch ausgerichtet werden und dies die Orientierung der Domäne bestimmt. Die Poren weisen unterschiedlich große Durchmesser auf.

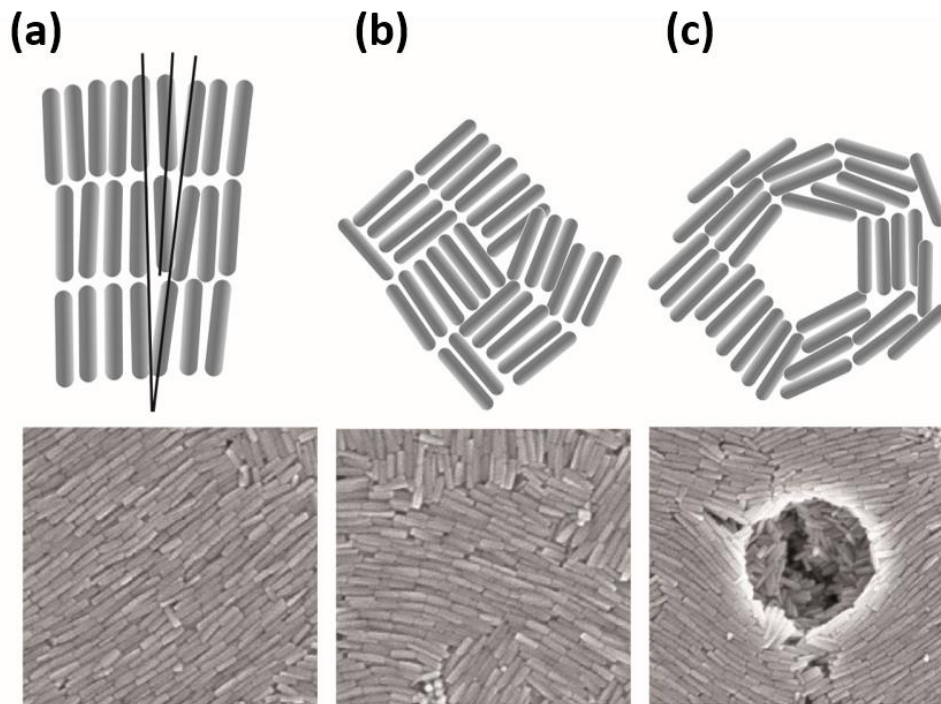


Abbildung 4.78: Schematische Darstellung von Defekten und deren Auftreten im Self-Assembly von ZnO-Nanorods, sowie entsprechende SEM-Aufnahmen. a) Liniendefekt in Form von Versetzungen (1D), b) Flächenfehler in Form von Korn- und Zwillingsgrenzen (2D), c) Raumdefekte in Form von Clustern und Poren (3D).

Obwohl Raumdefekte ebenfalls Domänenabbrüche erzeugen können, haben diese einen deutlich geringeren Einfluss auf das Domänenwachstum. Flächendefekte sind beim Self-Assembly entscheidend für das Domänenwachstum, da sie dazu führen, dass die Domäne entweder weiterwächst oder abbricht. 2D-Defekte können durch die kolorierten SEM-Aufnahmen genauer betrachtet werden. Neben den bekannten 0-3D-Defekten konnten weitere Defekte identifiziert werden. Hierzu werden 2D-Defekte in den kolorierten SEM-Aufnahmen näher betrachtet. Es gibt drei verschiedene Situationen wie diese Defekte vorliegen (Abbildung 4.79). Die Ausgangssituation für die Defekttypen (I) und (III) wird durch Chaos (II) bestimmt. Kennzeichnend für Chaos (II) ist, dass keine Orientierung bei den Nanopartikeln vorliegt. Der chaotische Bereich kann entweder mit einer kleinen Änderung in der Orientierung von $\Delta\beta < 30^\circ$ weiterwachsen (I) oder eine neue Domäne (III) wird ausgebildet ($\Delta\beta = 90^\circ$). In den SEM-Aufnahmen sind wachsende Domänen so eingefärbt, dass ähnliche Farben aus dem Farbspektrum aneinander angrenzen.

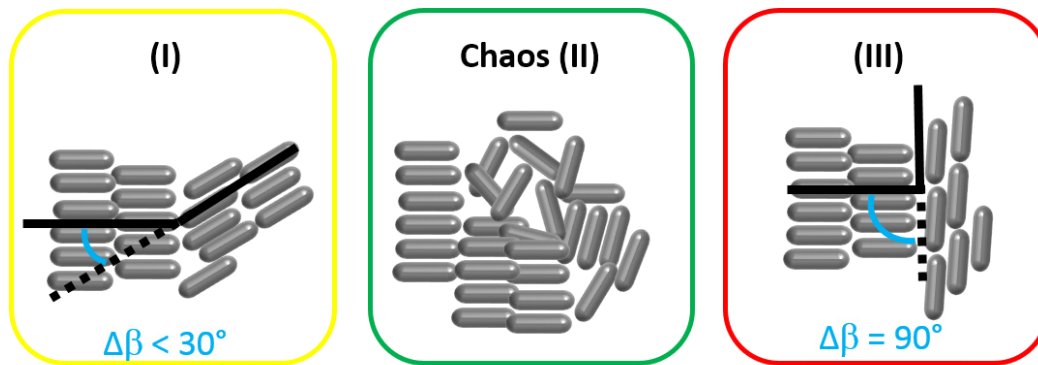


Abbildung 4.79: Schematische Darstellung der möglichen Defekttypen, welche die Domänenbildung beim Self-Assembly beeinflussen. Defekttyp (I) mit $\Delta\beta < 30^\circ$ und Defekttyp (III) mit $\Delta\beta = 90^\circ$ wird durch einen gelben beziehungsweise roten Rahmen dargestellt, Chaos (II) in grün.

Für Typ (III) liegen die Nanopartikel in Winkeln um 90° zueinander und bauen dadurch eine neue angrenzende Domäne auf. In den SEM-Aufnahmen (Abbildung 4.80) ist dies durch Farben, die komplementär zueinander sind, gekennzeichnet. Im Zusammenhang mit klassischen Defekten spiegelt dies Korngrenzen wider. Im Winkelbereich $30^\circ < \Delta\beta < 90^\circ$ ist der Orientierung der Nanopartikel kein Defekttyp zugeordnet.

Die SEM-Aufnahmen der in Abbildung 4.80a -c) gezeigten Filme wurden mit Nanopartikeln aus der verbesserten Synthese (PDI $< 20\%$) mit 50 nm, 70 nm und 100 nm hergestellt. Der PDI beträgt 19% außer bei den Nanopartikeln mit 100 nm; dort ergibt sich ein PDI von 26% aufgrund synthetischer Bedingungen. TEM-Aufnahmen und Längenverteilungskurven zu diesen Nanopartikeln sind im Anhang 25 und Anhang 26 hinterlegt.

Für Filme mit einem ARI = 4.8 liegen verschiedene Defekte vor, welche die Bildung eines geordneten Films weniger stark behindern als bei ARI 3.1 und 7.1. In der Aufnahme (ARI = 4.8) sind viele ähnliche Farbübergänge zu beobachten und demnach mehr Defekte des Typs (I), der ein weiteres Domänenwachstum erlaubt, vorhanden.

Bei ARI = 3.1 treten die Defekttypen (I) und (III) sehr oft nebeneinander auf. Der chaotische Zustand ist für eine bessere Übersichtlichkeit nicht markiert. Jedoch zeigt die Auswertung, dass sich aus dem Chaos-Bereich die Domänen öfters mit Typ (I) fortpflanzen, obwohl zunächst eine 50% Wahrscheinlichkeit ausgehend aus dem Chaos-Bereich besteht. In diesem Fall mit einem ARI 3.1 tritt Typ (I) öfters als Typ (II) auf. Bei dem größten ARI von 7.1 überwiegen die Defekte von Typ (II). Für lange Nanopartikel sind die chaotischen Bereiche selten, da Defekte sofort fortgesetzt werden. Um eine bessere Aussage über das Auftreten der Defekte treffen zu können, wurden die markierten Defekte statistisch ausgewertet.

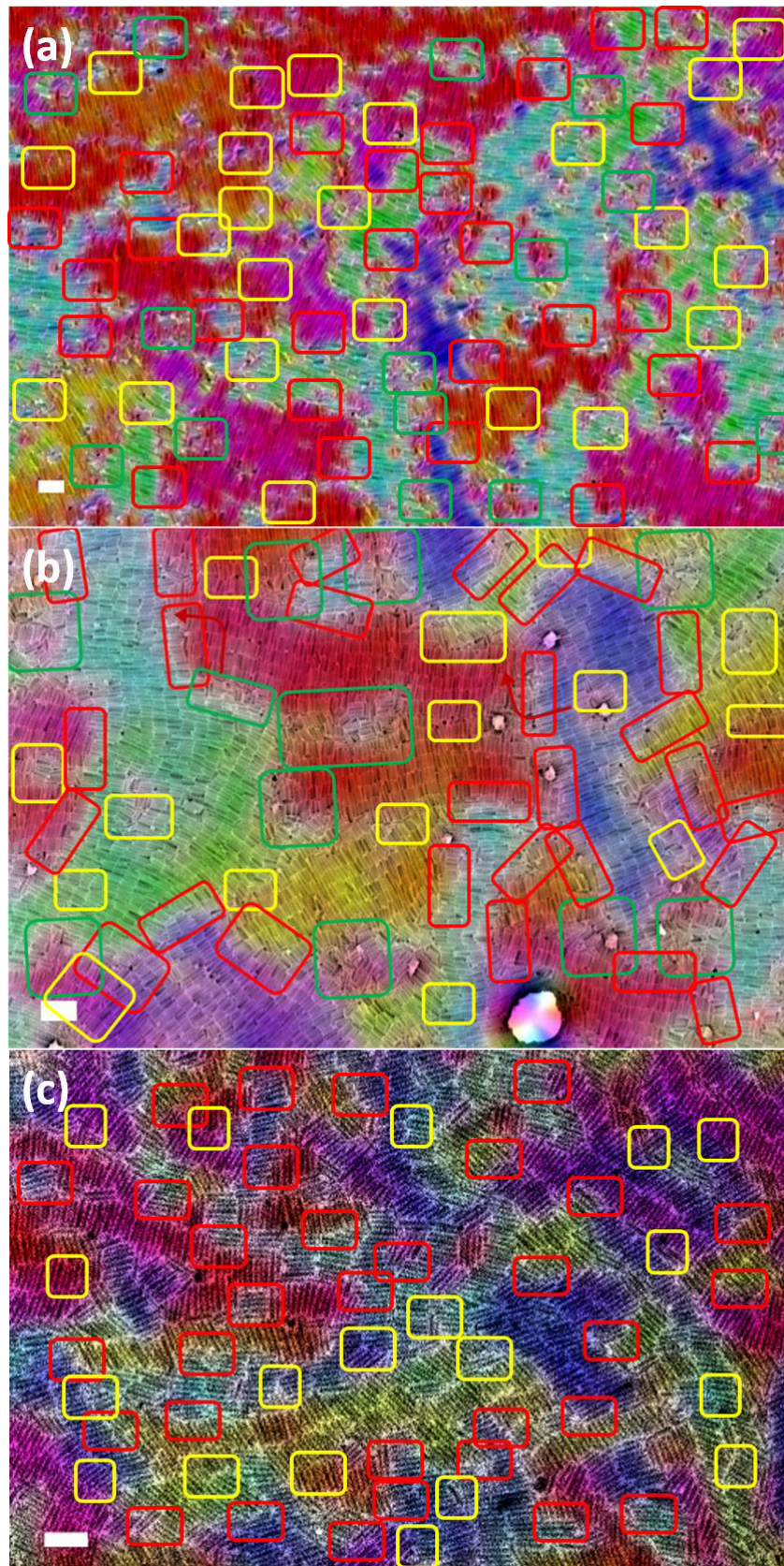


Abbildung 4.80: Defektanalyse von Typ (I) und (III) für Filme mit Nanopartikel verschiedener Längen a) ARI = 3.1 (Skala = 200 nm), b) ARI = 4.8 (Skala = 200 nm) und c) 7.1 (Skala = 200 nm). Defekttypen sind durch farbige Rahmen markiert. Defekt Typ (I) und (III) in Gelb bzw. Rot und Typ (II) in Grün. (Abbildung modifiziert aus ^[173]).

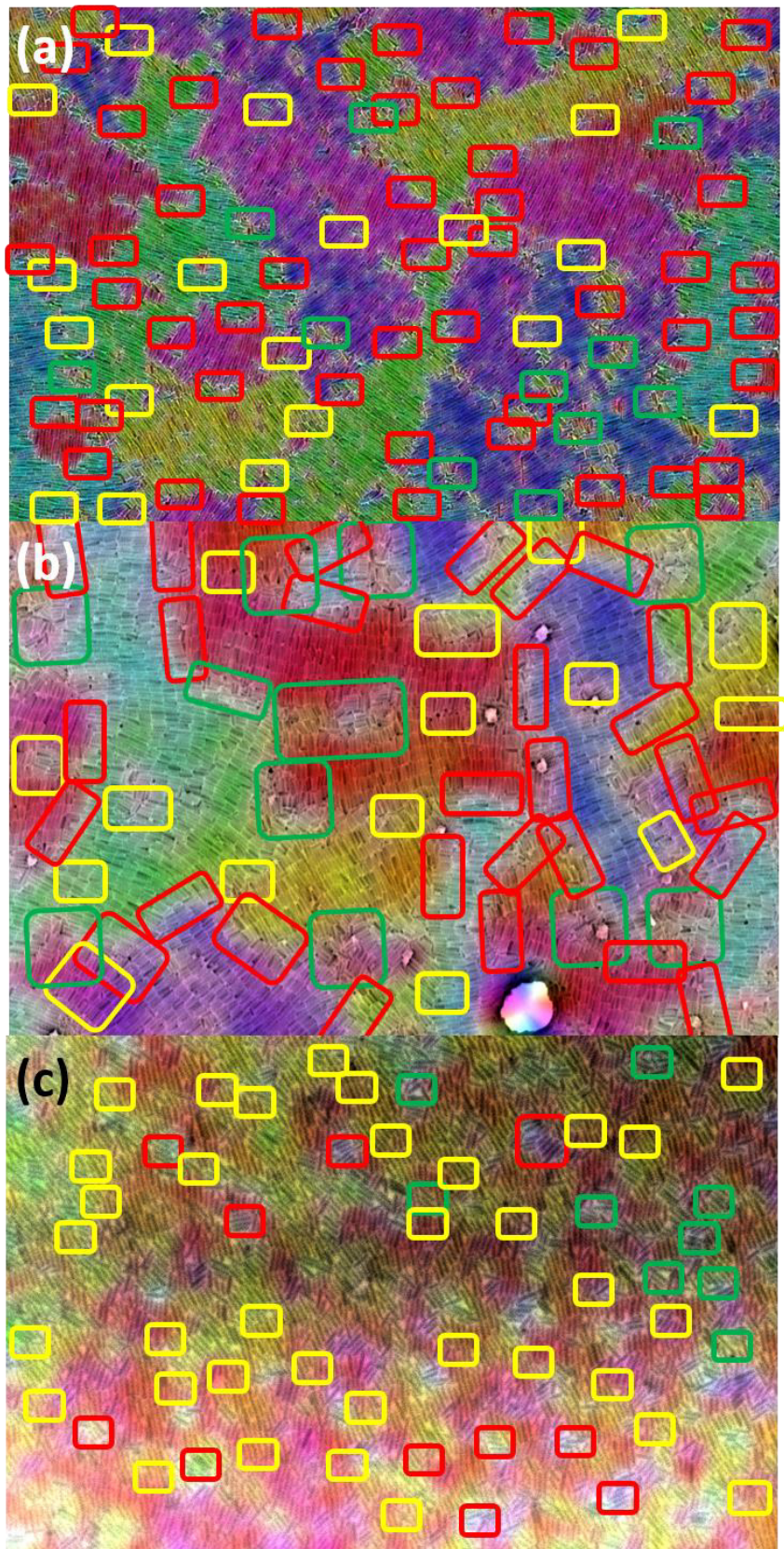


Abbildung 4.81: Defektanalyse von Filmen mit konstantem $ARI = 4.2$ und variablem PDI. a) 25%, b) 19% und c) 10%. Defekttypen sind durch farbige Rahmen markiert. Defekt Typ (I) und (III) in Gelb bzw. Rot und Typ (II) in Grün.

Die statistische Auswertung der Defekte in Abhängigkeit von PDI und ARI ist in Abbildung 4.82a und b) gezeigt. Bei einer konstanten Länge (ARI = 4.2) und variierendem PDI kann entnommen werden, dass die Anzahl von Typ (I) oder (III) mit dem PDI korreliert. Die untersuchten SEM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.81 gezeigt.

Bei einem geringen PDI tritt vermehrt Typ (I) auf, wodurch ein weiteres Wachstum und eine höhere Ordnung innerhalb der Filme ermöglicht wird. Für einen hohen PDI überwiegen Typ (III) Defekte und begünstigen somit das Entstehen von neuen Domänengrenzen und Domänen.

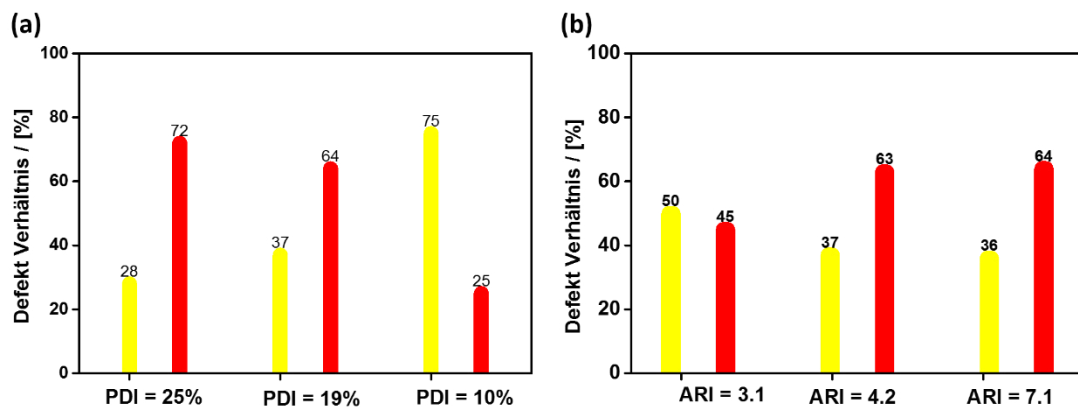


Abbildung 4.82: Statistische Analyse der auftretenden Defekttypen in Abhängigkeit von a) PDI und b) ARI, wobei jeweils der andere Parameter konstant gehalten wurde. Das Balkendiagramm in Gelb kennzeichnet das Auftreten von Defekt (I) und in Rot den Defekt Typ (III). (Abbildung modifiziert aus ^[173]).

Bei konstantem PDI (19%) und veränderlichem ARI ist die Tendenz für das Auftreten von bestimmten Defekttypen nicht eindeutig. Höher werdender ARI resultiert in einem geringen Auftreten von Defekt Typ (I). Eine Art Plateau von Typ (III) wird festgestellt aufgrund der längeren Nanopartikel, die schon bei kleinen Abweichungen in der Orientierung zu Störstellen führen. Mithilfe der ADA-Funktion kann die Art der Defekte in den SEM-Aufnahmen aus Abbildung 4.80 eindeutiger zugeordnet werden.

Wie schon zuvor tritt bei definierten Domänen eine scharfe Verteilung der ADA mit wenigen Maxima auf. Bei einer hohen Intensität der ADA-Funktion kann dieser eine Farbe im Spektrum zugeordnet werden und mit dem eingefügten Abschnitt der Komplementärfarben verglichen werden. Ist der Bereich schmal, liegen die Domänen vermehrt im Typ (I) vor. Für Abbildung 4.83a ist die Intensität nur an wenigen Stellen hoch, sodass man davon ausgehen kann, dass überwiegend Defekte des Typs (I) auftreten. Im zweiten Fall (Abbildung 4.83b) liegen beide Defekttypen nebeneinander vor, dadurch wird die eindeutige Zuordnung der

Defekttypen nicht möglich. Im letzten Fall liegen überwiegend Defekte im Typ (III) vor, sodass die Verteilung breit ist und viele Bereiche mit Komplementärfarben abgedeckt werden.

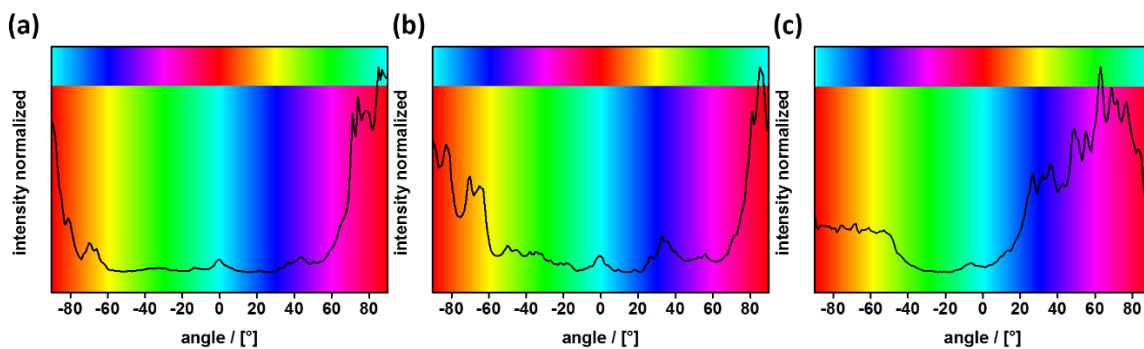


Abbildung 4.83: ADA-Analyse der SEM-Aufnahmen aus Abbildung 4.80. a) 50 nm b) 70 nm und c) 100 nm.

Diese Art der Auswertung stellt eine Verbesserung zu der visuellen Beurteilung dar, jedoch ist immer noch keine klare Identifizierung der Defekte und neu angrenzenden Domänen möglich. Kleine Farbänderungen und somit minimale Winkeländerungen der Nanopartikelorientierung werden nicht immer als solche erkannt und damit nicht das Angrenzen einer neuen Domäne. Abhilfe kann das Schreiben eines weiteren Plugins schaffen, da mithilfe der Bildbearbeitung Farbabweichungen definiert werden können und diese in der Auswertung mit Winkeländerungen zusammenhängen. Im Abschnitt 4.2.8 wird darauf näher eingegangen.

4.2.7. Die Bedeutung der Dispersität für das Self-Assembly

Theoretische Arbeiten auf dem Gebiet der Partikelanordnung mit verschiedenen Polydispersitäten sind noch nicht fortschrittlich genug, um ARI, PDI und Defekte in den Zusammenhang zu setzen. Daher können diese experimentellen Ergebnisse als ein wichtiger Beitrag für die Entwicklung von theoretischen Modellen gesehen werden. Mit der entwickelten Methode zur semiquantitativen Auswertung für das Self-Assembly kann eine systematische Untersuchung von Nanopartikeln mit unterschiedlichen Dispersitäten erfolgen. Es wird erwartet, dass der PDI das Self-Assembly beeinflusst, indem bei geringem PDI die größten geordneten Partikelflächen entstehen. Durch den verringerten PDI wird eine deutlich höhere lokale und globale Ordnung erwartet.

Es wurden Nanopartikelfilme aus Nanorods mit ARI = 3.1, 4.2 und 7.1, welche einen auf 15-20% verringerten PDI besitzen, durch Verdampfen der Dispersion hergestellt. Die in *ImageJ* bearbeiteten SEM-Aufnahmen der selbstangeordneten Filme sind in Abbildung 4.84 gezeigt.

Die Probe mit dem höchsten ARI-Wert (Abbildung 4.84c) zeigt nicht mehr die kleinsten Domänen, sondern Domänen, die im Größenbereich von Mikrometern liegen. Die dazugehörige ADA-Funktion zeigt ein relativ breites Signal mit vielen kleinen Nebensignalen. Hauptsächlich treten Defekte des Typs (I) auf. Der Vergleich mit dem Film (ARI = 4.2) zeigt, dass eine geringere Polydispersität die Filmbildung nur geringfügig beeinflusst. Die Domänenausdehnung umfasst in beiden Fällen Mikrometer.

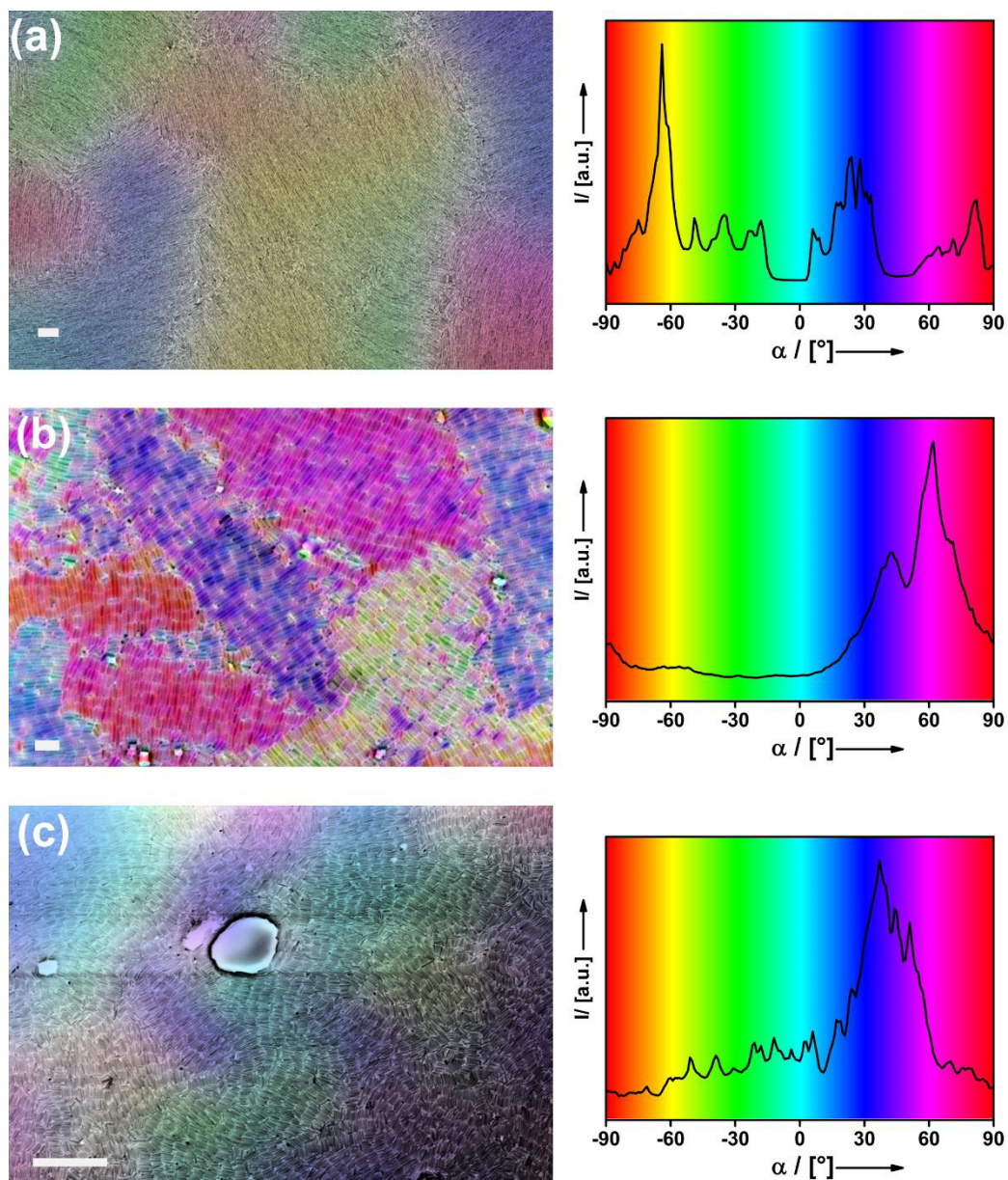


Abbildung 4.84: Bearbeitete SEM-Aufnahmen der angeordneten Filme und die dazugehörige ADA-Funktion für niedrigeren PDI und mit ARI = 3.1 (Skala = 50 nm) a), 4.2 (Skala = 200 nm) b), 7.1 (Skala = 1 μm) c). (Abbildung aus ^[173]).

Ein visueller Vergleich der SEM-Aufnahmen in Abbildung 4.84b und Abbildung 4.75a zeigt, dass im Gegensatz zu den Filmen mit einer hohen Polydispersität der Anteil von Typ (III)-

Defekten geringer wurde. Die entsprechende ADA-Funktion bestätigt dies durch das Auftreten nur noch eines markanten Signals (Abbildung 4.84b). Für $ARI = 3.1$ ist der Effekt des PDIs auf die Domänengröße wesentlich drastischer, wie der Vergleich mit der SEM-Aufnahme aus Abbildung 4.75f zeigt. Die ADA-Funktion (Abbildung 4.77b) zeigt eine sehr breite ADA-Funktion und wird definierter, obwohl noch einige Nebenmaxima auftreten. Der vorherrschende Defektyp ist (I), was in der Ausbildung von größeren Domänen resultiert.

Die optische Auswertung und ADA-Funktion der selbstangeordneten Filme wird durch die Berechnung von OAF und S gestärkt, da auch dort ein Zusammenhang zwischen PDI und den Parametern besteht. Dies kann Abbildung 4.85 entnommen werden.

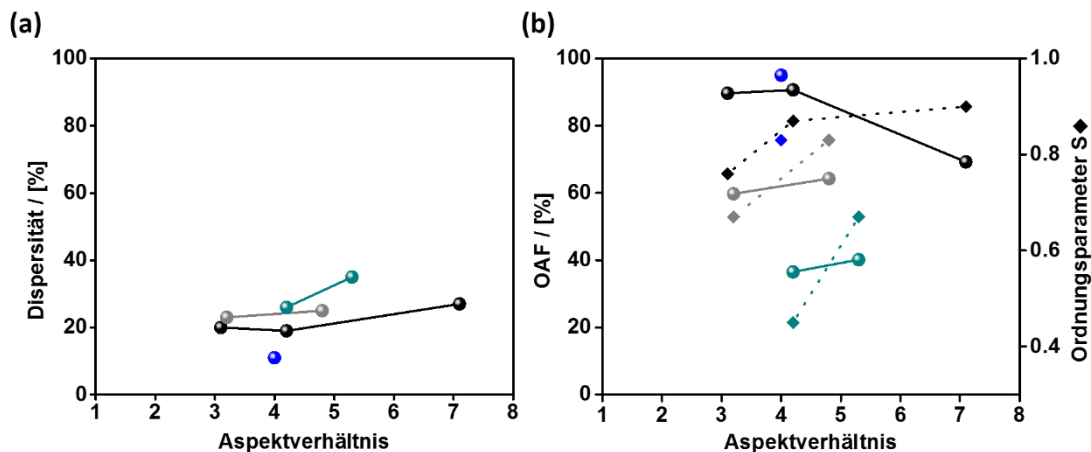


Abbildung 4.85: a) Diagramm zu Dispersität und Länge der verwendeten Partikel. b) Vergleich von ermittelter OAF und Ordnungsparameter S. Es wurden Nanopartikel aus der ursprünglichen Synthese (blau), verbesserten (grün), mittels AUC aufgetrennter (hellgrün) und künstlich gemischter (rot) verwendet. Werte für S sind als Rauten dargestellt.

Eine Verringerung des PDIs resultiert in einer signifikant höheren Ordnung im Self-Assembly. Bei relativ hohen PDI-Werten bilden sich nur für höhere ARI geordnete Filme. Für moderate PDI-Werte werden Ordnungen um die 50% - 60% erreicht. Mit abnehmender Polydispersität nimmt der OAF-Wert für die Partikelfilme um bis zu 59% zu. Dieser Trend kann auch über den Ordnungsparameter S festgestellt werden, indem Werte von nahezu 1 erreicht werden. Darüber hinaus kann gefolgert werden, dass eine sehr gute Syntheseführung sowie Auftrennung von signifikanter Bedeutung sind. Allerdings werden bei quasi-sphärischen Nanopartikel ($ARI = 1$) keine hohen Ordnungen erzielt, denn für quasi-sphärische Nanopartikeln ist es entropisch begünstigt, mehrere Orientierungsrichtungen einzunehmen.

Aufgrund der großen Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten der ARI- und PDI-Werte wurde der Fokus auf eine Serie an selbst angeordneten Filmen aus Nanopartikeln mit $ARI \approx 4.2$ und stark variierendem PDI hergestellt, um das dispersitätsabhängige Anordnungsverhalten von Nanopartikeln besser zu verstehen. Die SEM- Ausschnitte der Filme mit $PDI = 10\%$, 19% , 25% und 36% und $ARI \approx 4.2$ sind in Abbildung 4.86 gezeigt. Um eine bessere Übersicht der sich mit dem PDI veränderten ADA-Funktionen zu geben, wurden diese für alle Partikelfilme mit $ARI \approx 4.2$ in Abbildung 4.87 zusammengefasst.

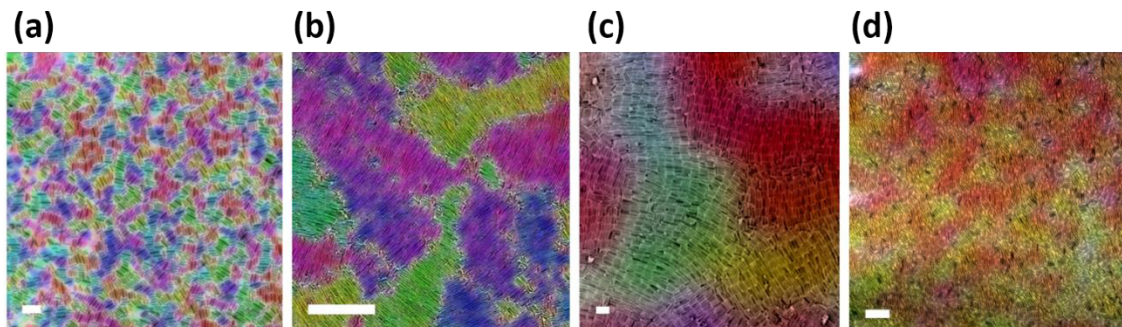


Abbildung 4.86: Bearbeitete SEM-Aufnahmen von Filmen mit $ARI \approx 4.2$, der PDI variiert von $PDI = 36\%$ (a), 25% (b), 19% (c), 10% (d). (Skala sind für a), c) und d) = 200 nm und b) = $1\text{ }\mu\text{m}$). (Abbildung aus ^[173]).

Eine hohe künstliche Dispersität ($\approx 36\%$) führt zur Bildung von Filmen mit sehr kleinen Domänen. Diese Beobachtung spiegelt sich in der ADA-Funktion (Abbildung 4.87) wider, welche über die gesamte Breite eine hohe Intensität zeigt. Die hohe Intensität der ADA-

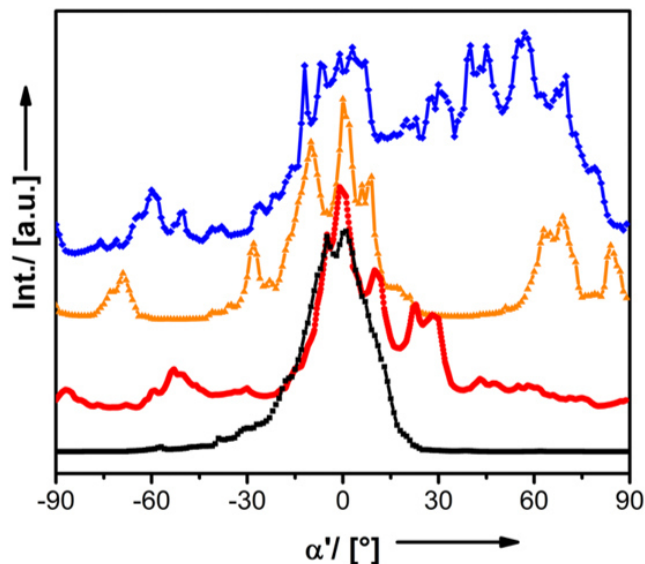


Abbildung 4.87: ADA-Funktion von Filmen mit $ARI \approx 4.2$ bei denen der PDI variiert von $PDI = 36\%$ (blau), 25% (gelb), 19% (rot), 10% (schwarz). (Abbildung aus ^[173]).

Funktion beschreibt auch das Auftreten von vielen Typ (III) Defekten, die eine Ausbildung von größeren Domänen verhindern. Wird der PDI um 11% verringert, treten deutlich größere Domänen auf. Es liegen erste Domänen im μm -Bereich mit einer geringen Fernordnung vor. Die Domänen grenzen sich noch deutlich voneinander ab, da viele Defekte des Typs (III) vorliegen. Dies ist ebenfalls der ADA-Funktion zu entnehmen, welche voneinander unterscheidbare Maxima zeigt.

Für einen PDI = 19% ist die Verbesserung im Domänenwachstum nicht mehr so markant. Es treten vermehrt Defekte des Typs (I) auf und somit eine weitreichendere Fernordnung. Für einen PDI von 10% ist die Mehrheit der Partikel in die gleiche Richtung ausgerichtet, sodass eine ADA-Funktion mit nur einem Maximum entsteht. Die auftretenden Defekte des Typs (III) beeinflussen das Domänenwachstum nicht signifikant. Dies ist sowohl den eingefärbten SEM-Aufnahmen (Abbildung 4.86d) als auch dem leicht verbreiterten Signal der ADA-Funktion zu entnehmen.

Durch die erhaltenen Parameter sollte es nun möglich sein, einen Parameterraum zu entwickeln, der anzeigt, welcher ARI und PDI gewählt werden muss, um eine bestimmte Ordnung zu erhalten. Zur Auswertung wurde die Angabe der ungeordneten Fläche als weiterer Parameter definiert. Die ungeordnete Fläche (DAF = disordered area fraction)

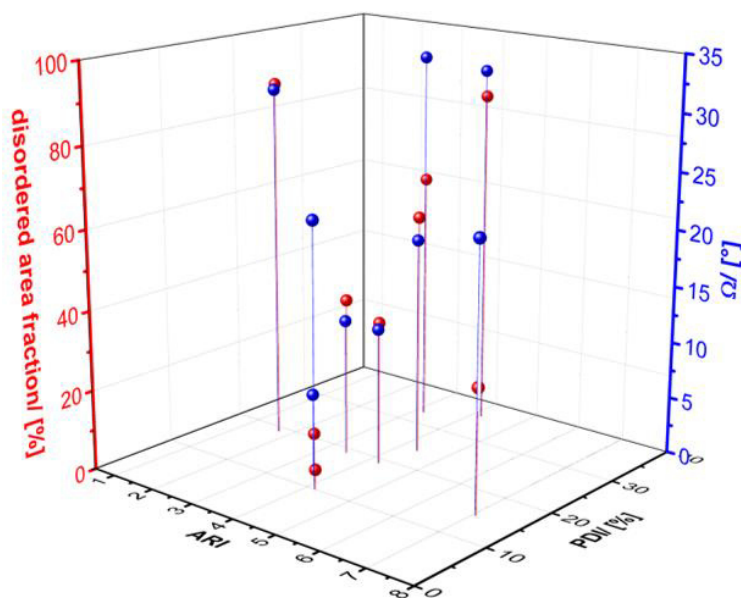


Abbildung 4.88: Darstellung von zwei unabhängigen Ordnungsparametern als Funktion von ARI und PDI. (Abbildung entnommen aus ^[173]).

berechnet sich aus der Differenz von Gesamtfläche und orientierter Fläche OAF ($DAF=100-OAF$). Je kleiner dieser Wert ist, desto höher ist die Ordnung. Die ADA-Funktion, aus welcher sich der Parameter Ω , der die Signalbreite beschreibt, ableiten lässt, wird in diesem Zusammenhang einer Signal-Analyse unterzogen. Ist Ω klein, so liegt eine hohe Ordnung vor.

DAF und Ω sind in Abbildung 4.88 in Abhängigkeit von ARI und PDI aufgetragen. Es bestätigt sich die Annahme, dass die höchste Ordnung für mittlere ARI und geringe PDI erzielt werden. Dennoch ist ein höherer PDI nicht zwingend für eine schlechte Ordnung verantwortlich, solange der ARI in einem moderaten Bereich liegt. Über die Parameter ADA, OAF, DAF und Ω kann zusammenfassend eine erste Qualitätskontrolle erfolgen. Zukünftig wird eine hohe Nachfrage an einer quantitativen und automatisierten Auswertung von SEM-Aufnahmen bestehen, da partikelbasierte Materialien und Technologien auf solche Erkenntnisse zurückgreifen werden.

4.2.8. Automatisierte Auswertung von geordneten Strukturen

Die Etablierung einer automatisierten Auswertungsmethode, mit welcher zuverlässige und quantitative Informationen aus herkömmlichen SEM-Aufnahmen erhalten werden, ist von großer Wichtigkeit, da SEM-Techniken sehr häufig als Analytikmethode zur Untersuchung von Self-Assembly-Prozessen genutzt werden. Im Rahmen einer Kooperation mit Dr. S. Helfrich vom Biolmaging-Center der Universität Konstanz wurde ein Plugin dies bezüglich erarbeitet. Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse, stellen dahingehend erste Erfolge dar.

Ein möglicher Lösungsansatz liegt in der Entwicklung eines Plugins für *ImageJ*, welches eine automatische Farbausählung vornimmt und Schwellenwerte für die Farbänderungen festlegt. In dieser Farbänderung ist ein Winkel definiert, da der Einfärbung der SEM-Aufnahmen ein doppeltes Farbspektrum zu Grunde liegt. Erste Ergebnisse konnten mittels dem „*Extended Particle Orientation Analysis*“-Skript erhalten werden.^[261] Für die automatisierte Auszählung wird die Domänengröße anhand des eingefärbten Bereichs bestimmt und anschließend eine Verteilung der aneinandergrenzenden Domänen anhand der Farbabweichung berechnet.

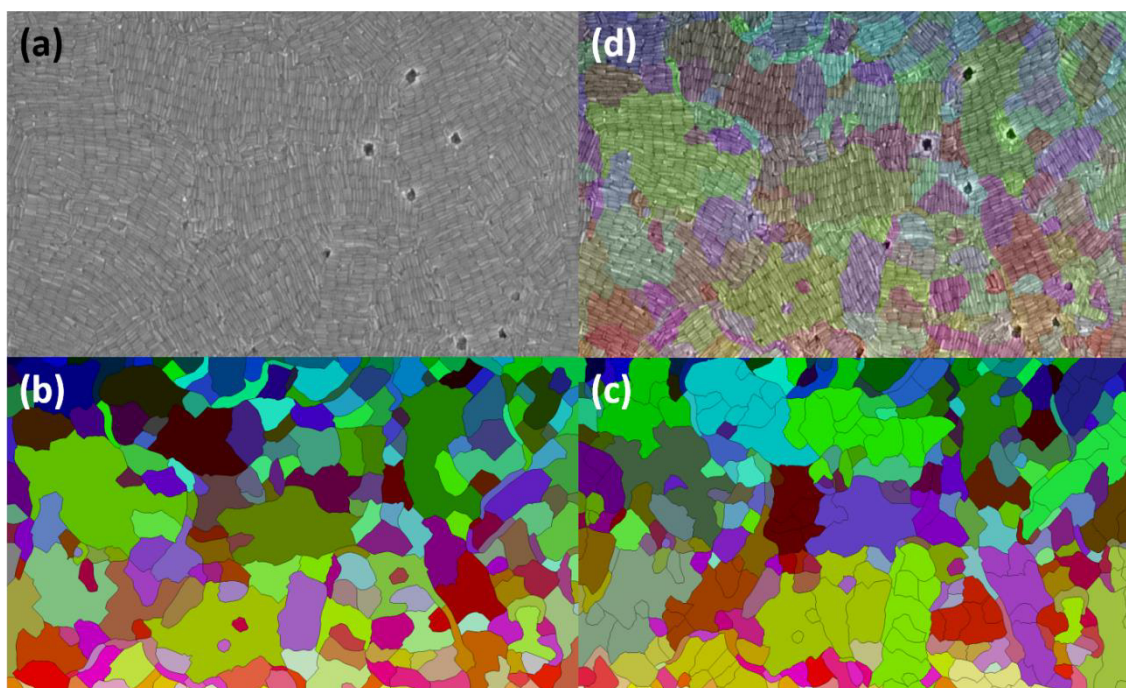


Abbildung 4.89: Bearbeitungsschritte mit dem Plugin „*Extended Particle Orientation Analysis*“ bei einem Self-Assembly-Film mit 70 nm langen Nanopartikeln. a) Unbearbeitete SEM-Aufnahme, b) Domänenausgabe nach der ersten Parametereingabe c) Ausgabe aus b) wird mit *MorphoLibJ* bearbeitet d) Overlay aus finaler Domänenbearbeitung und a).

Hierzu wird für die Bildanalyse ein Toleranzparameter für die Farbänderung eingegeben und ein Raster entsprechend der Nanopartikelgröße eingerichtet. Das Raster bestimmt die Feinheit mit der die Bildpunkte untersucht werden. Das Raster, welches angelegt wird, sollte eher zu klein gewählt werden, da so eine hohe Empfindlichkeit während der Berechnung gewährt wird. Da es zum Teil zu erheblichen Fehlern in der Erkennung der Domänen kommen kann, muss anschließend das bestehende Plugin „*MorphoLibJ*“ verwendet werden, um durch das Plugin fälschlicherweise eingefärbte Domänen manuell zu korrigieren. Dies passiert als Folge des zu klein gewählten Rasters, welches aufgrund einer höheren Genauigkeit verwendet werden sollte. Zum Schluss muss das Plugin zur Berechnung der Statistik neu angewählt werden. Die Reihenfolge der Bearbeitung der SEM-Aufnahmen ist in Abbildung 4.89a -d) dargestellt. Ausgehend von der Originalaufnahme a) ist das zu kleine Raster gezeigt b), welches manuell in die größeren Domänen zusammengeführt c) wird. Die Abbildung 4.89d zeigt das zusammengesetzte Raster im Transparenzmodus, welches über die Originalaufnahme gelegt wurde.

Die Bildevaluation der Domänengröße und Winkeländerungen wurde für die Nanopartikelfilme aus Abbildung 4.80 durchgeführt und die halbautomatische Auswertung dieser ist in Abbildung 4.90 gezeigt.

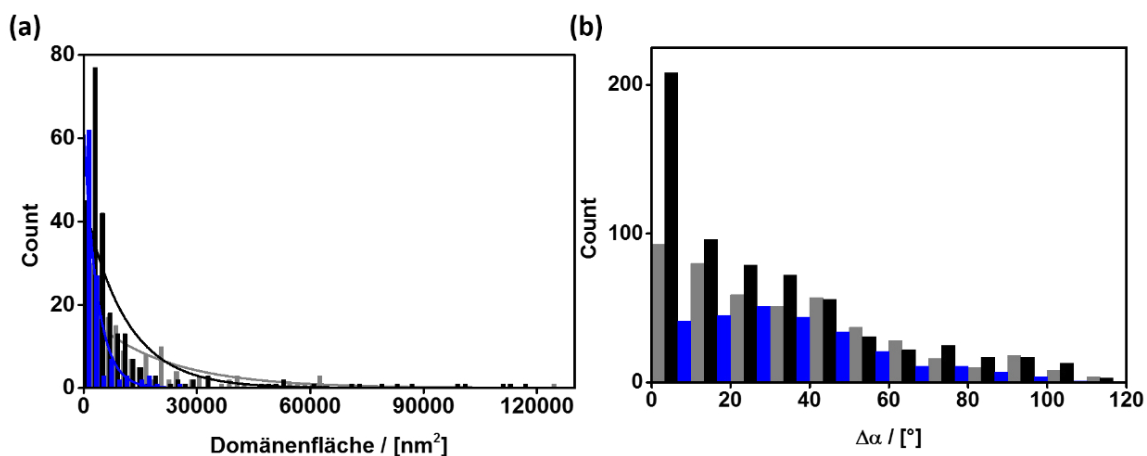


Abbildung 4.90: Statistische Auswertung mit dem Plugin „*Extended Particle Orientation Analysis*“. a) Flächen der Domänen. b) Winkelabweichungen zwischen den Domänen. Es wurden Nanopartikelfilme aus Abbildung 4.80 untersucht. Die Nanopartikel mit Längen von 50 nm, 70 nm und 100 nm sind in grau, schwarz und blau dargestellt.

Abbildung 4.90a ist zu entnehmen, dass unabhängig von der Nanopartikellänge sehr viele kleine Domänen im Größenbereich von 15 000 nm² existieren. Für Partikel mit 100 nm treten keine Flächen >30 000 nm² auf. Filme aus Partikeln mit einer Länge von 50 nm weisen neben vielen kleineren Domänen auch viele Größere bis zu einer Fläche von 60 000 nm² auf. Ein ähnlicher Verlauf tritt auch bei Verwendung von Nanopartikeln mit 70 nm auf. Allerdings

liegen neben sehr vielen kleinen Domänen auch einige wenige Domänen mit sehr großem Flächenanteil vor. Die größten Domänen haben eine ungefähre Fläche von 120 000 nm². Für die Entstehung der großen Domänen muss der Defektyp (I) mit einer hohen Anzahl von kleinen Winkeländerungen häufig auftreten. Abbildung 4.90b zeigt dies für die diskutierten Nanopartikel (70 nm), da ein Maximum bei sehr kleinen Winkeldifferenzen vorhanden ist. Bei 50 nm liegen beide Defektypen gleichermaßen vor, was an einer großen Anzahl von kleinen Winkeländerungen sowie Änderungen im Bereich von 90° erkennbar ist. Die längsten Nanopartikel definieren einen anderen Extremfall, wobei fast nur Typ (III) Defekte auftreten und somit viele Winkeländerungen mit $\Delta\alpha > 30^\circ$ vorkommen. Dies ist auch einem Maximum im Verlauf zu entnehmen.

Die Auswertung der selbstangeordneten Filme zeigt, dass dieses geschriebene Plugin für *ImageJ* einen ersten Erfolg in der halbautomatischen Auswertung darstellt. Allerdings wurden einige Schwächen identifiziert, die in Zukunft verbessert werden müssen. In der Winkelabweichung liegt bis jetzt noch keine Gewichtung in Bezug auf die Länge der Nanopartikel und der betrachteten Domänenkante vor. Die Auswertung (Anhang 27) der SEM-Aufnahmen aus Abbildung 4.75 verdeutlicht, dass für wenig definierte Domänen die halbautomatische Auswertung nur bedingt funktioniert. Die Kantenlänge der Nanopartikel wird oft nicht eindeutig erkannt. Daher zeigt die Berechnung für kleine Domänen signifikante Abweichungen. Abhilfe würde die Umwandlung der Nanorods in den SEM-Aufnahmen in einzelne Vektoren in *ImageJ* bringen, sodass die Vektoren die Kanten der Nanopartikel widerspiegeln.

Die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methodik stellt einen wichtigen Schritt in die automatisierte Auswertung und Beurteilung von Self-Assemblies dar. Unter Anwendung der Auswertungsmethoden konnten die Einflüsse von Aspektverhältnis und Polydispersität der verwendeten Partikel auf die Ausbildung verschiedener Defektypen in assemblierten Filmen beschrieben werden.

4.2.9. Die Herstellung von flexiblen geordneten Filmen

Nachdem das Nano-Engineering von Morphologie, Größe und Form der Nanopartikel in dieser Arbeit ausführlich behandelt wurde, soll auf mögliche anwendungsbezogene nanotechnologische Aspekte dieser Materialien eingegangen werden. Metalloxid-Halbleiter wie ZnO werden bereits in einer Vielzahl von Anwendungen wie zum Beispiel Photodetektoren, Photodioden, Gassensoren und aufgrund ihrer piezoelektrischen

Eigenschaften in Nanogeneratoren eingesetzt.^{[262] [263] [264]} In Zukunft wird der Wunsch nach flexiblen, tragbaren Funktionsmaterialien, die beispielsweise am Körper getragen werden können, zunehmen. Alle diese dehnbaren flexiblen Materialien benötigen für ihre spätere Funktion dünne leitfähige Beschichtungen. Die angeordneten Filme mit ZnO-Nanopartikeln, welche mehrheitlich in eine Richtung orientiert sind, könnten in diesem Kontext interessant werden.

Dafür muss eine Übertragung des angeordneten Nanopartikelfilms von dem starren ITO-Substrat auf ein flexibles Substrat bewerkstelligt werden. Eine einfache Transfermethode stellt das Andrücken einer stark haftenden Oberfläche an die zu übertragende Nanopartikelfilm-Oberfläche dar und das anschließende Abziehen des Nanopartikelfilms. Als flexible haftende Materialien können Polydimethylsiloxan (PDMS)-Verbindungen dienen. Allerdings wird ein PDMS-Film erst durch die Reaktion von Hydroxyl-terminierten Polydimethylsiloxan (PDMS-1) mit einem Quervernetzer (Poly(dimethylsiloxan-co-methylhydroxysiloxan)) und Katalysator (Zinn(II)-2-ethylhexanoat) zu einem Material mit solchen Eigenschaften. Es gilt zunächst ein Verhältnis von Quervernetzer und PDMS-1 zu etablieren, sodass flexible PDMS-Filme erhalten werden.

Die Herstellung der PDMS-Materialien erfolgt in einer Gießform, in der über 24 h das Lösungsmittel aus dem flüssigen Material ausdampft. Anschließend wird das Material bei 120 °C für 6 h unter Stickstoff ausgehärtet. Ein geeignetes Verhältnis von Quervernetzer zu PDMS-1 wurde für $2.17 \cdot 10^{-3}$ wt% Quervernetzer ermittelt. Digitale Aufnahmen der hergestellten PDMS-Filme sind in Anhang 28 gezeigt. Ein PDMS-Film mit einer Dicke von 0.3 mm bietet eine ausreichend gute Hafteigenschaft und Reißfestigkeit. Die PDMS-Filmdicke wurde über die Füllhöhe in der Gießform eingestellt. Der Transfer des ZnO-Films erfolgte nicht durch Andrücken des PDMS-Films, sondern indem die festen Substrate mit ZnO-Filmen in die Gießform gelegt und mit PDMS übergossen wurden. Die Filme konnten nach der Aushärtung von den Substraten abgezogen und ausgeschnitten werden. Die Strukturierung des Originalfilms spiegelt sich auf dem ZnO@PDMS-Film wider (Abbildung 4.91a) und Anhang 28.

Um den erfolgreichen Übertrag des ZnO-Films auf das flexible PDMS-Material zu überprüfen, wurden SAXS- und Photolumineszenz-Untersuchungen durchgeführt. Das SAXS-Spektrum in Abbildung 4.91c zeigt zwei Reflexe, welche den Abständen 4.5 nm und 3.4 nm zugeordnet werden können. Diese Werte entsprechen den Abständen zwischen einzelnen Nanopartikeln im Film, daher wird von einer erfolgreichen Übertragung unter Strukturerhalt ausgegangen.

Mithilfe von Photolumineszenz-Messungen wird nicht die abgebildete Struktur auf dem PDMS-Film überprüft, sondern ob ZnO-Nanopartikel tatsächlich übertragen wurden und damit ein charakteristisches Photolumineszenz-Signal hervorrufen. In Abbildung 4.91d sind die Photolumineszenz-Spektren eines reinen PDMS-Films und des ZnO@PDMS-Films, sowie eines PDMS-Films auf den eine ZnO-Dispersion aufgetropft wurde, zu sehen. Der reine PDMS-Film zeigt kein Photolumineszenz-Signal im Bereich der ZnO-Lumineszenz bei 375 nm. Hingegen weist der ZnO@PDMS-Film die charakteristische Emission der nahen Bandkantenemission im UV-Bereich bei 374 nm auf. Ein PDMS-Film auf den eine ZnO-Dispersion getrocknet ist, zeigt ein deutlich schwächeres Photolumineszenz-Signal bei 374 nm. Dies spricht für eine geringere Menge an Nanopartikeln auf diesem Film.

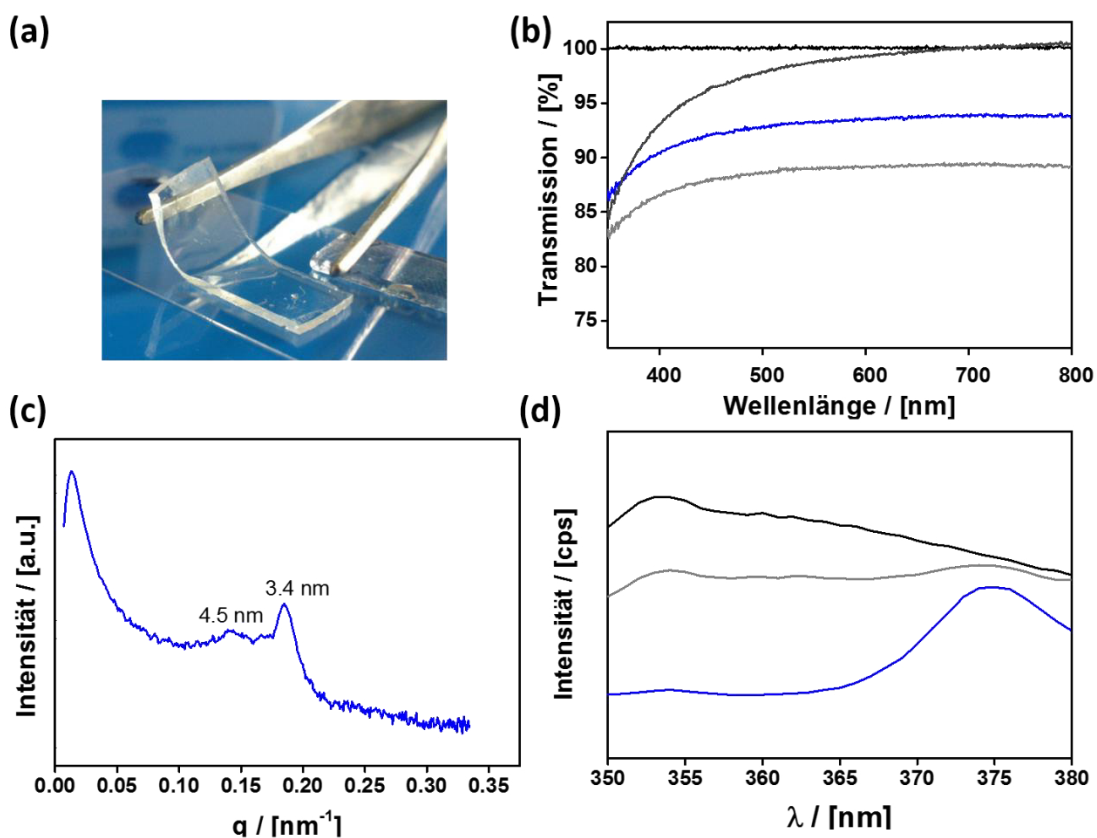


Abbildung 4.91: Untersuchung des ZnO-PDMS-Films. a) digitale Aufnahme eines ZnO@PDMS-Films b) UV/VIS- c) SAXS- und d) Photolumineszenz-Messung des ZnO@PDMS-Films (blau ZnO@PDMS, grau: ZnO aufgetropft, dunkelgrau: PDMS Film als Referenz).

Die transparenten Eigenschaften der Filme geben ebenfalls Auskunft über den Transfer von ZnO-Nanopartikel auf den PDMS-Film, daher wurden diese mittels UV/VIS spektroskopischen Messungen untersucht (Abbildung 4.91b). Aufgrund von messtechnischen Ursachen wird zur Messung eine Polymethylmethacrylat-(PMMA) - Halterung benötigt, die somit als Referenz mit einer 100% Transmission über den gesamten

sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums dient. Die PDMS-Filme werden auf die PMMA-Halterung angebracht und vermessen. Der reine PDMS-Film zeigt im Bereich von 450 nm - 800 nm eine Transmission > 96%, für kleinere Wellenlängen fällt der Wert bis auf 85% ab. Durch das Übertragen des ZnO-Nanopartikelfilms auf den PDMS-Film, reduziert sich die Transparenz um weitere 3%, sodass im sichtbaren Bereich eine Transmission von 93% vorliegt. Der Vergleich vom ZnO@PDMS-Film mit einem PDMS-Film auf den eine ZnO-Dispersion aufgetropft wurde, zeigt, dass durch den geordneten Film eine höhere Transmission erzielt wird. Ungeordnetes ZnO auf PDMS führt zu einer durchschnittlichen Transmission von 89% im sichtbaren Bereich. Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass nicht nur die Struktur des ZnO-Films auf den PDMS-Film übertragen wurde, sondern auch ZnO-Nanopartikel.

Ein großer Nachteil bei dieser Art der Filmübertragung besteht darin, dass die Partikel voneinander durch Tensid abgeschirmt werden, wodurch ein direkter Kontakt der Nanopartikel untereinander verhindert wird, welcher für elektronische Anwendungen zwingend notwendig wäre. Deshalb wurde das Verhalten beim Erwärmen untersucht, um das Tensid thermisch entfernen zu können. Die Untersuchung erfolgt mittels thermogravimetrischen Messungen (TGA).

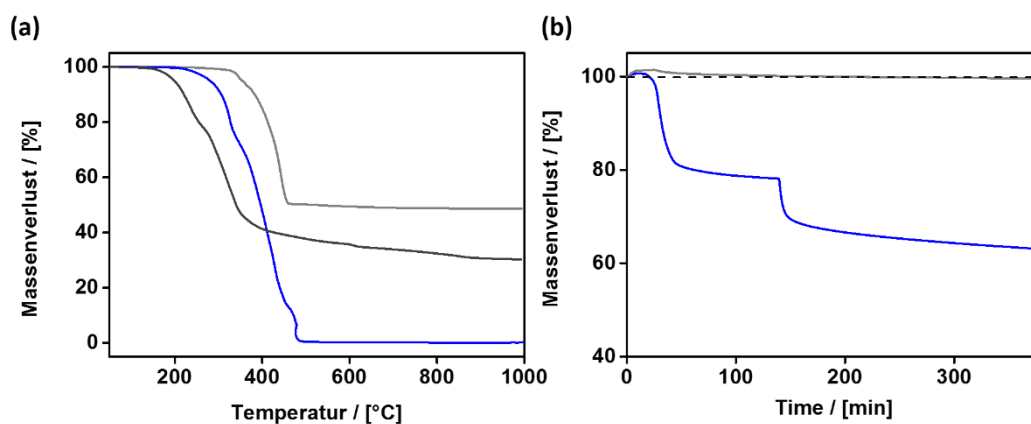


Abbildung 4.92: a) TGA-Analyse von PDMS-Film (hellgrau) und P3P (blau) unter Sauerstoffatmosphäre, PDMS-Film unter Stickstoffatmosphäre (grau). b) DSC-Messung von PDMS und P3P bei 290 °C für 380 min.

Zunächst wurden geeignete Zersetzungsbedingungen des Materials ermittelt. In der thermogravimetrischen Analyse (Abbildung 4.92a) zeigt sich, dass das PDMS-Material unter einer Sauerstoff- temperaturbeständiger ist als unter einer Stickstoffatmosphäre. Unter Sauerstoffatmosphäre beginnt die Zersetzung des Materials bei 333 °C statt bei 195 °C. Die Zersetzung des Tensids beginnt unter Sauerstoff ab 270 °C. Dadurch ergibt sich ein kleines Temperaturfenster, indem das Tensid entfernt werden kann, das flexible Material aber erhalten bleibt. Bei einer Temperatur von 290 °C und über 3 h erfährt der PDMS-Film keine

Massenverluste, wohingegen 45% des Tensids entfernt werden kann. Nach knapp 50 min kommt es zu einem ersten Massenverlust von 19%, nach 2 h werden weitere 14% in einer zweiten Stufe zersetzt. Eine Verlängerung der Zeit führt zu keiner Verbesserung, da eine Versprödung des PDMS- Materials auftritt und somit die flexiblen Eigenschaften verloren gehen. Das vollständige Entfernen des Tensids ist mit diesem Verfahren nicht möglich, weshalb von einer möglichen Anwendung im Bereich der Elektronik abgesehen werden muss oder eine Technik zur vollständigen Entfernung des Tensids etabliert werden muss. Untersuchungen in diesem Bereich stehen noch aus.

4.2.10. Das Self-Assembly-Verhalten von binären Nanopartikelmischungen

Viele Self-Assembly-Studien befassen sich mit der Anordnung von Nanopartikeln mit nur einer Form oder Größe, da die Verwendung von binären Nanopartikelmischungen einen weiteren Parameter darstellt und somit die Komplexität des Systems erhöht. Die Anordnung von unterschiedlich großen sphärischen Nanopartikeln führt zu binären Strukturen, die Ähnlichkeiten zu bestehenden Kristallgittern haben. So kann mit unterschiedlich großen sphärischen PbTe/Ag₂Te-Nanopartikeln eine Superstruktur, die eine Natriumchlorid-Struktur abbildet, erreicht werden. Weiterhin führt diese Anordnung zu einer verbesserten Leitfähigkeit im Vergleich zu ungeordneten Strukturen.^{[265] [266]} Das Self-Assembly mit binären Nanopartikelmischungen, die von der sphärischen Form abweichen, gestaltet sich wesentlich schwieriger, da unterschiedliche Geometrieeffekte berücksichtigt werden müssen. In solch einem Fall werden die Geometrien oft nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip gewählt. Dies wurde beispielsweise bei rhombischen und tripodalen Nanoplättchen aus Gadoliniumoxid oder Gadoliniumfluorid beim Self-Assembly ausgenutzt.^[267] Neben den experimentellen Arbeiten wird versucht mittels Simulation gewisse Designregeln für das Self-Assembly zu bestimmen. Mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen konnte bereits gezeigt werden, dass die Transformation beliebiger Nanopartikelgeometrien in Bezug auf ihre Polygonfacetten, Verzerrung, Elongation und Kappen zu drastischen Änderungen des Self-Assembly-Prozesses führt.^[268]

Binäre Nanopartikelmischungen mit geometrischen Ähnlichkeiten und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen wurden angefertigt und im Anordnungsverhalten untersucht. Eine Dispersion aus Nanorods und quasi-sphärischen Nanopartikeln wurde im EISA-Prozess verdampft. Die SEM-Aufnahmen der erhaltenen Filme sind in Abbildung 4.93a und b) gezeigt. Wenn Prismen und quasi-sphärische Nanopartikel im Verhältnis von 1:2 oder 2:1 vorliegen, werden unabhängig von der untersuchten Position auf dem Substrat keine dichten Filme

ausgebildet. Die 60 nm langen Prismen werden von den kleineren Nanopartikeln umgeben, ohne dass sich eine regelmäßige Struktur ausbildet. Die Zugabe von quasi-sphärischen Nanopartikeln verhindert die Ausbildung von Strukturen mit hoher Ordnung, da es für diese Nanopartikel entropisch weniger günstig ist, eine definierte Ausrichtung einzugehen. Wird das Verhältnis zugunsten der längeren Nanopartikel verändert, so werden dichte Filme ohne lokale Ordnung ausgebildet.

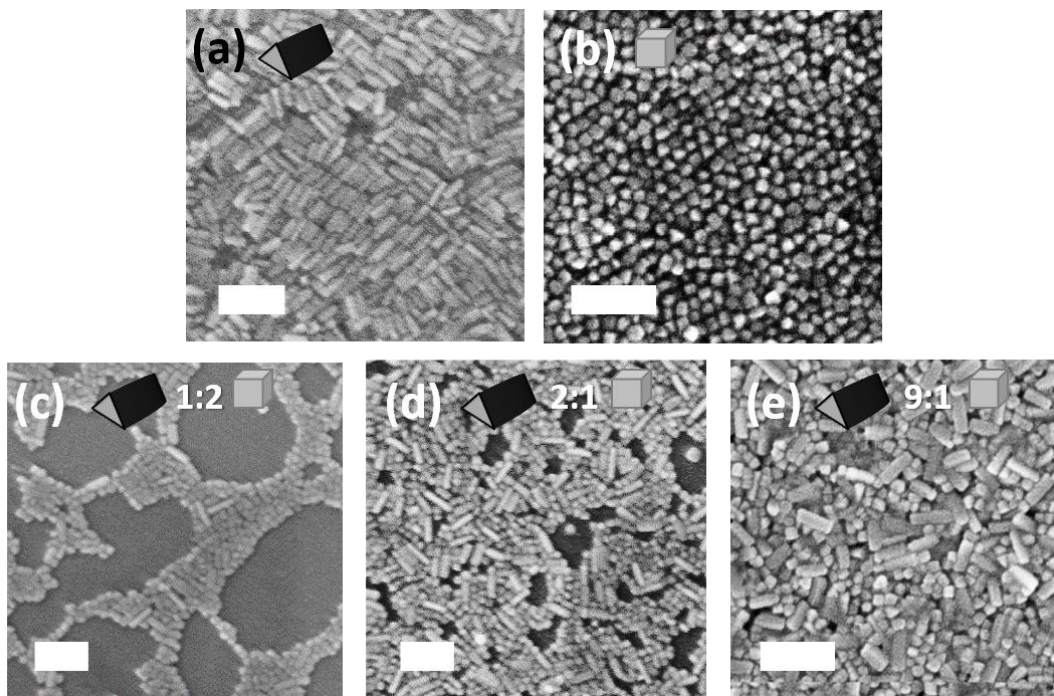


Abbildung 4.93: SEM-Aufnahmen von selbstangeordneten Nanopartikeln ausgehend von binären Dispersionen mit Prismen und quasi-sphärischen Nanopartikeln. a) ZnO-Prismen mit 60 nm b) quasi-sphärische Nanopartikel mit 30 nm Länge. c)-e) Verschiedene Verhältnisse von Prismen und quasi-sphärischen Nanopartikeln. (Skala jeweils = 200 nm).

Werden statt den quasi-sphärischen Nanopartikeln Rods und Prismen gemischt, also Partikel ähnlicher Geometrie, sollte es zur Ausbildung von dichteren Filmen kommen. In Abbildung 4.94a -c) sind SEM-Aufnahmen von binären Nanopartikelfilmen gezeigt.

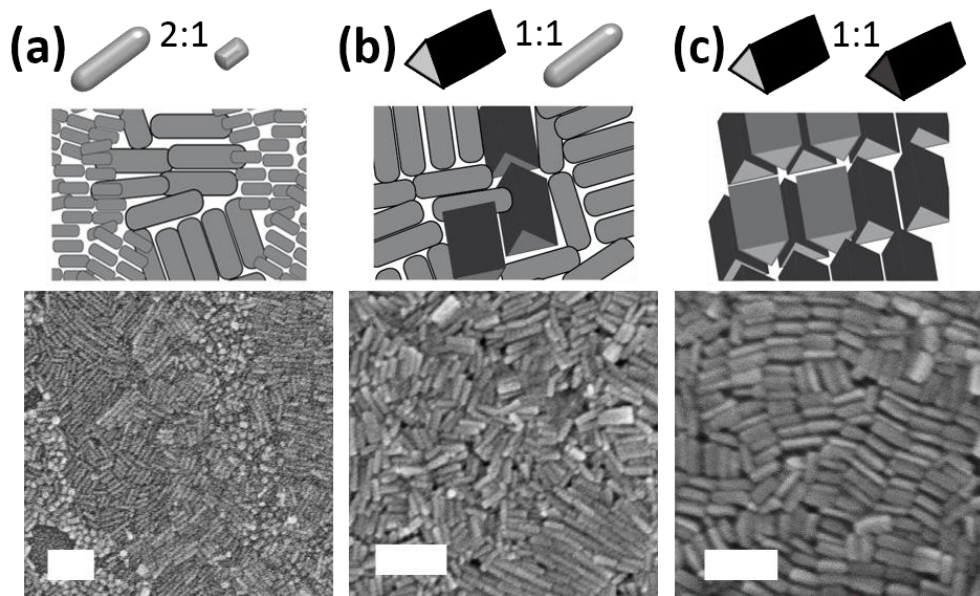


Abbildung 4.94: SEM-Aufnahmen und schematische Darstellung der angeordneten Nanopartikel ausgehend von binären Mischungen. Es wurden a) 60 nm und 30 nm Rods und quasi-sphärische Rods, b) 60 nm Rods und Prismen, sowie c) 60 nm ZnO-Prismen und Eu@ZnO Prismen gemischt. (Skala für alle Aufnahmen = 200 nm).

Die SEM-Aufnahmen der Filme aus Abbildung 4.94 wurden semiquantitativ ausgewertet, die entsprechenden bearbeiteten SEM-Aufnahmen der Filme, sowie OAF und ADA-Funktion sind in Abbildung 4.95 zu sehen.

Eine lokale Ordnung wird erzielt, wenn eine binäre Partikeldispersion, welche verschiedene Aspektverhältnisse aber die gleiche Form aufweist, verwendet wird. Bei Nanorods mit einem Längenverhältnis von 60 nm zu 30 nm kommt es zum Teil zu einer konzentrischen Phasenseparierung der Nanopartikel. In den einzelnen Bereichen weisen die Nanopartikel jedoch eine Nahordnung auf. Die geordneten Bereiche umfassen einige Nanopartikel.

Werden Rods und Prismen mit der gleichen Länge im Verhältnis 1:1 gemischt und assembliert, entstehen kleine geordnete Bereiche, wobei die Rods die Struktur dirigieren. Wird die geometrische Ähnlichkeit noch weiter erhöht, indem Prismen mit gleichem Aspektverhältnis eingesetzt werden, die sich allerdings durch die Dotierung unterscheiden, so läuft das Self-Assembly unter Ausbildung einer lokalen Ordnung ab. Die Nanopartikel bilden lokal eine Art dichteste Packung aus Prismen, sodass alternierend die Partikel auf der Fläche oder Kante angeordnet sind.

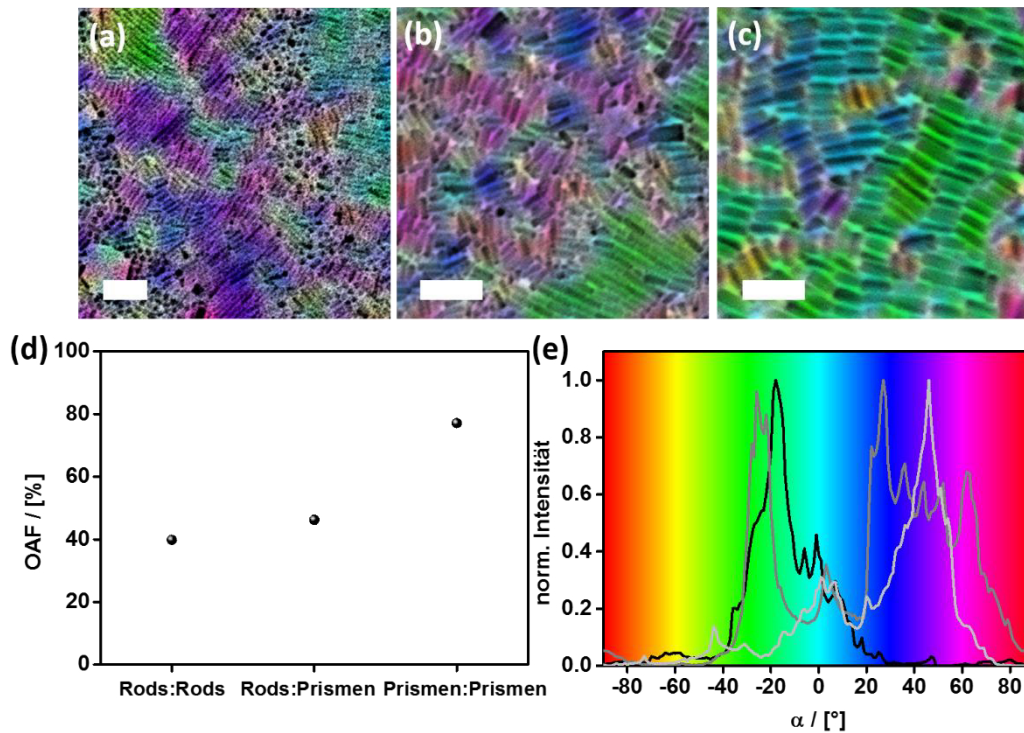


Abbildung 4.95: Bearbeitete SEM-Aufnahmen der binären Nanopartikelfilme. a) Lange und kurze Rods im Verhältnis 2:1, b) Rods und Prismen im Verhältnis 1:1 und c) dotierte und undotierte Prismen im Verhältnis 1:1. (Skala = 200 nm). d) Berechneter OAF-Wert e) ADA-Funktionen für die Filme aus a-c). Hellgraue ADA-Funktion entspricht a), graue b) und schwarz c).

Dieses Anordnungsverhalten wird durch den zunehmenden OAF-Wert bestätigt, wenn sich Partikel ähnlicher in der Geometrie werden. Der OAF-Wert steigt von 39% auf 77% an. Die zuvor definierten Defektypen können bei der Anordnung von Prismen identifiziert werden. Lagern sich die Prismen mit kleinen Winkeln zueinander an, so wachsen die Domänenflächen weiter. Die korrespondierende ADA-Funktion zeigt nur ein breites Signal.

Diese Untersuchungen zeigen, dass für ein tieferes Verständnis weitere systematische Studien erfolgen müssen. Denkbar wäre damit die Herstellung von binären Superstrukturen, die ihre funktionellen Eigenschaften zum einen durch die Partikelbausteine und zum anderen durch ihren binären Aufbau erhalten.

4.2.11. Die Herstellung von porösen, hoch geordneten Nanopartikelfilmen

Ein spannender Untersuchungspunkt ist die Kombination Porosität und Ordnung. Der Einsatz von porösen geordneten Materialien kann für spätere Anwendungen (Katalyse, Trennungsmethoden) von Interesse sein. Im Folgenden ist zu untersuchen, ob mittels des EISA-Prozesses geordnete und poröse Nanopartikelfilme hergestellt werden können. Die Porosität kann durch den Einsatz eines Templates oder Co-Solvens hervorgerufen werden.

Zur Filmherstellung wurden 1.5 mL einer $1.2 \cdot 10^{-3}$ wt% ZnO-Dispersion in Cyclohexan mit Ethylenglykol als Co-Solvens versetzt und bis zur Trockenheit eingedampft. SEM-Aufnahmen der porösen Filmausschnitte sind in Abbildung 4.96 zu sehen. Die Poren haben Durchmesser von 0.5-3 μm , wobei der Durchschnitt bei 1.2 μm liegt. Die Porenwände haben eine durchschnittliche Breite von ca. 200 nm - 600 nm, die aus einzelnen Partikelagglomeraten aufgebaut sind. Die Nanopartikel in den Agglomeraten haben keine Vorzugsrichtung. Die Partikel zwischen Substratkontakt und unterster Nanopartikelschicht liegen allerdings geordnet vor, da sie hier in Richtung ihrer *c*-Achse aneinander gereiht vorliegen und damit die Pore aufspannen.

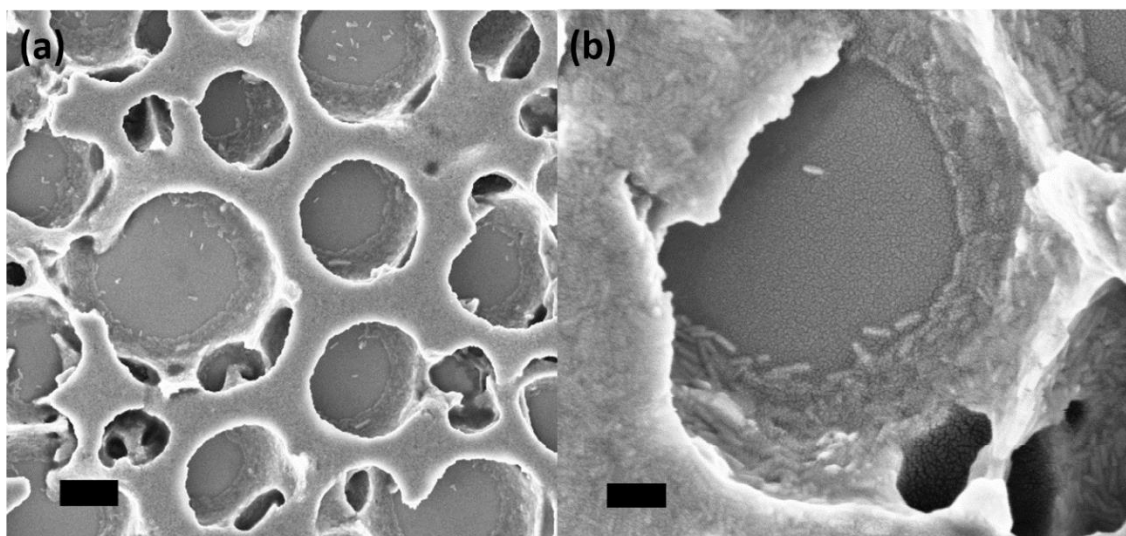


Abbildung 4.96: SEM-Aufnahme der porösen Filme von ZnO-Nanorods mit 70 nm Länge. a) Überblick der Poren (1 μm) b) Ausschnitt einer Porenwand (Skala = 200 nm).

Es wird angenommen, dass der Filmbildungsmechanismus wie in Kapitel 4.2.3.2 beschrieben abläuft, allerdings liegt das viskose, nicht mit dem Lösungsmittel mischbare Co-Solvens als zweite Phase vor und fungiert als Templat. Die kreisrunden Poren kommen durch die Glykol-Verbindung, welche das Substrat zunächst tropfenförmig benetzt, zustande. Die Tropfen dienen als Keime für weitere Anlagerungen der Nanopartikel. Sobald sich eine Nanopartikellage an die Tropfen angelagert hat, erfolgt das Verdampfen des Lösungsmittels

erschwert über diese Poren. Auf den SEM-Aufnahmen ist zu sehen, dass ein großer organischer Bestandteil (P3P und Ethylenglykol) für den Aufbau der Poren verantwortlich ist, da es zu einer starken elektrischen Aufladung der Probe in den SEM-Aufnahmen kommt. Es ist daher zu untersuchen, ob durch das Entfernen des organischen Materials das poröse Netzwerk kollabiert. Aus diesem Grunde wurden die Materialien kalziniert, um ihre Beständigkeit zu überprüfen und den Einfluss auf die Poren zu ermitteln. Das Kalzinieren erfolgte 4.5 h lang bei 450 °C. Die SEM-Aufnahme (Abbildung 4.97) zeigt, dass die Porenstruktur intakt bleibt und das organische Material größtenteils entfernt wurde. Die Porendurchmesser vor und nach dem Kalzinieren wurden ermittelt und sind in Abbildung 4.98 gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Poren insgesamt um 0.6 µm größer wurden. Dies wird auf die schmalere Porenstege zurückgeführt, da diese 24% schmaler (≈ 450 nm) wurden und somit der Durchmesser zunimmt. Die Abnahme des Porenstegs erfolgt nicht homogen, sondern nur im oberen Stegbereich. Am Porenboden ist nun mehr als eine Nanopartikelreihe am Substrat zu erkennen.

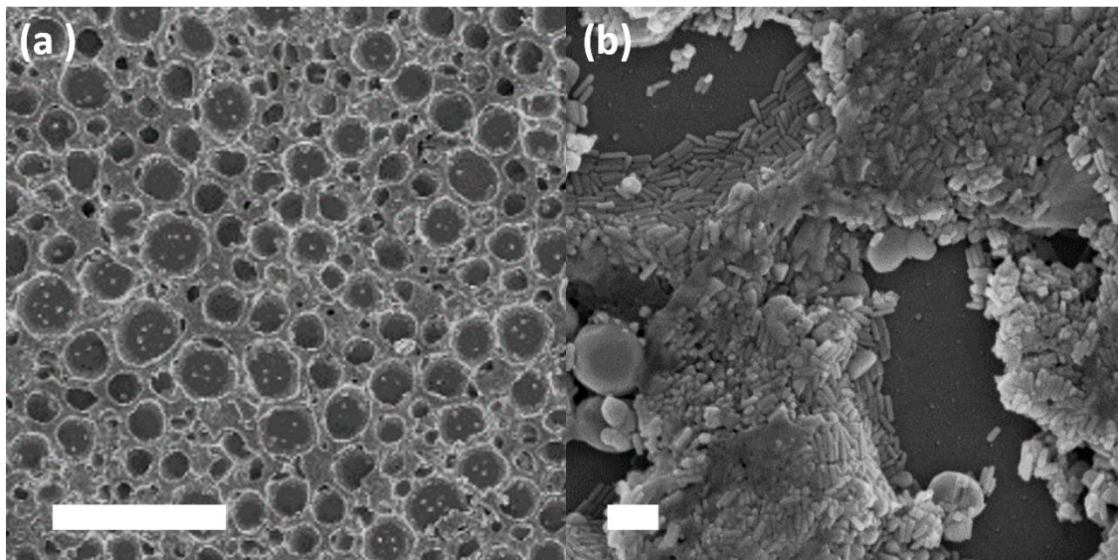


Abbildung 4.97: SEM-Aufnahme des kalzinierten porösen Films mit ZnO-Nanopartikeln von 70 nm Länge. a) Übersicht der kalzinierten Poren (10 µm). b) Ausschnitt der Porenwand (Skala = 200 nm).

Durch das Kalzinieren wird verdeutlicht, dass die Poren nur aus Partikelagglomeraten aufgebaut sind. Geordnete Bereiche wurden noch nicht erreicht. Um dies zu erreichen, wurde

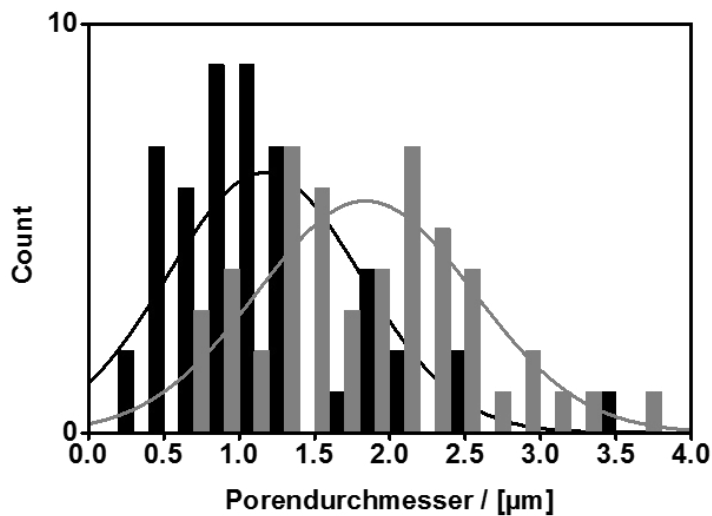


Abbildung 4.98: Histogramm der Porendurchmesser-Verteilung des porösen Films vor (schwarz) und nach (grau) dem Kalzinieren.

die Menge an Co-Solvens angepasst. Zudem wurde Glykol durch mehrmaliges Aufnehmen in die Pipette als kleine Tröpfchen im Lösungsmittel suspendiert. Die Konzentration der Dispersion betrug $1.45 \cdot 10^{-3}$ wt% ZnO in Cyclohexan. Dies führt zu Filmen mit sehr hoher Ordnung und einer Porenstruktur wie es in den SEM-Aufnahmen in Abbildung 4.99 zu sehen ist. Es entstehen hoch geordnete poröse Bereiche, die sich über einige 100 µm ausdehnen.

Die glatten Bereiche in den SEM-Aufnahmen stellen geordnete Bereiche von Nanopartikeln dar. Die porösen Bereiche sind nicht mehr aus kreisrunden Poren aufgebaut, sondern bilden ein poröses Netzwerk aus. Das Netzwerk besteht aus Poren unterschiedlichster Größe von 0.1-1.0 µm. Physisorptionsmessungen wären an dieser Stelle hilfreich, da somit eine Bestimmung von allen vorhandenen Poren, die nicht nur an der Oberfläche liegen, erhalten werden könnte. Die Quantifizierung der Ordnung der Filme wurde mittels der zuvor etablierten Methoden bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass Poren in der Auswertung eine Schwierigkeit darstellen, da diese Löcher keine Orientierung haben und somit als radiale Einfärbung auftreten (Anhang 29). Abhilfe kann hier das Maskieren dieser Poren schaffen.

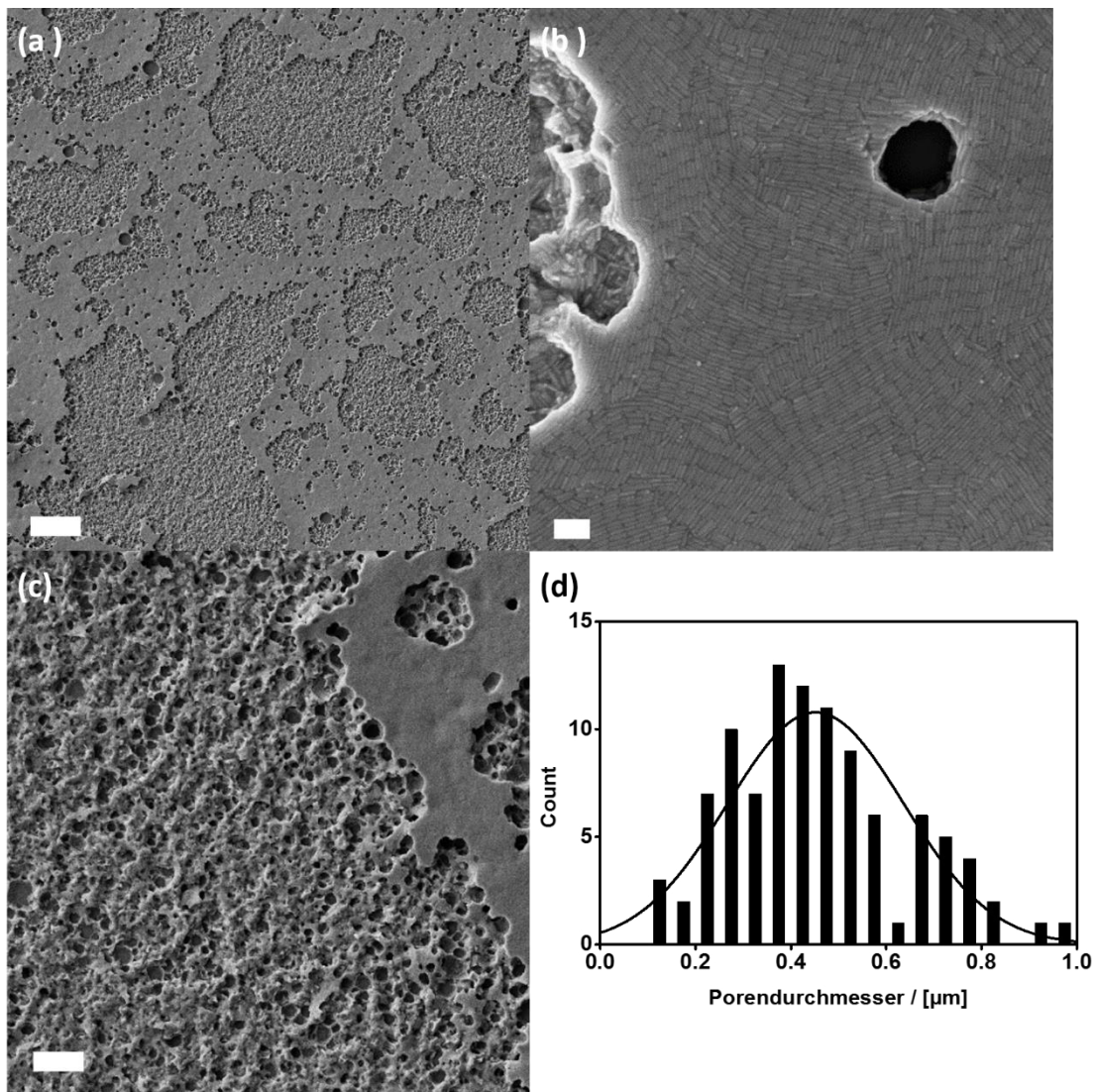


Abbildung 4.99: SEM-Aufnahme eines hoch geordneten porösen ZnO-Films. a) Übersicht des Films mit porösen und geordneten Bereichen. (Skala = 10 μm) b) hochporöser Bereich (Skala = 2 μm) c) Ausschnitt über einen geordneten Bereich des Films. (Skala = 200 nm) d) Histogramm und Verteilung des Porendurchmessers des porösen geordneten Films.

Es konnte eine OAF von 81% errechnet werden. Falls die Poren nicht zur Berechnung des OAF-Werts maskiert wurden, wird ein Wert mit 52% berechnet, der zu klein ist. Ein Vergleich von porösen geordneten Filmen mit homogen geordneten Filmen ergibt, dass die Ordnung auch für komplexere Nanopartikelfilme sehr hoch ist. In beiden Fällen werden OAF Werte von >80% erreicht.

Zum jetzigen Zeitpunkt konnte noch keine Anwendung etabliert werden, bei der die Kombination von hoher Ordnung und Porensystem von Vorteil ist. Dennoch wäre es vorstellbar, dass diese Materialien beispielsweise in katalytischen Anwendungen Potential durch eine gute Leitfähigkeit und hohe Oberfläche aufgrund der Ordnung und der Porenstruktur besitzen.

Zusammenfassend ist eine Übersicht in Abbildung 4.100 gegeben über geordnete und nicht-

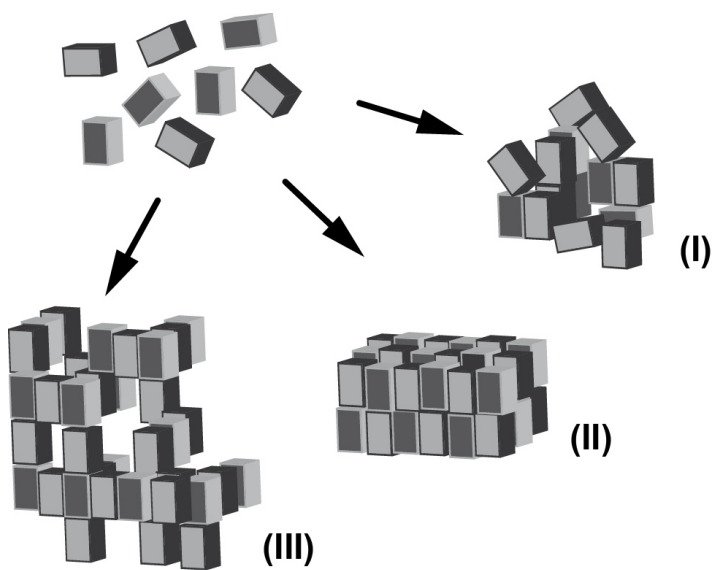


Abbildung 4.100: Schematische Darstellung des Self-Assemblys von Nanopartikelbausteinen. Die Rechtecke symbolisieren Nanorods und sind zweifarbig dargestellt für eine übersichtlichere Darstellung. Die angeordneten Bereiche in den Filmen können in verschiedenen Zuständen vorliegen. (I) Isotrope Bereiche ohne Nah- und Fernordnung, (II) geordnete Filme mit Defekten, aber einer Nah- und Fernordnung, (III) poröse geordnete Strukturen.

geordnete Nanopartikel-Filmstrukturen, die mithilfe des EISAs zugänglich sind. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter sind drei Typen zugänglich. Neben ungeordneten Phasen mit höchstens einer Nahordnung konnten geordnete Phasen mit Fernordnung, sowie poröse geordnete Nanopartikelfilme erhalten werden. Die Übertragung dieses Schemas auf binäre Mischungen bietet einen interessanten Ansatzpunkt für künftige Studien.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese von dotierten und undotierten ZnO-Halbleiter-Nanopartikeln unter Morphologiekontrolle in einer W/O-Emulsionssynthese behandelt. Die gezielte Kontrolle der Morphologie (Größe und Form) von Nanopartikeln gelang über die Aufklärung des Bildungsmechanismus der ZnO-Nanopartikel, sowie den Einsatz von oberflächenspezifischen Additiven. Des Weiteren konnten derart hergestellte Nanopartikel im Self-Assembly eingesetzt werden, sodass eine Methode zur semiquantitativen Auswertung der Anordnungen der Nanopartikel in elektronenmikroskopischen Aufnahmen entwickelt werden konnte. Außerdem wurde in Abhängigkeit von Aspektverhältnis und Polydispersität der Nanopartikel ein Parameterraum für die Vorhersage des zu erwartenden Anordnungsverhaltens etabliert.

Zu Beginn der Arbeit war die W/O-Emulsionssynthese von dotierten ZnO-Nanopartikeln nur bei einer Dotierung mit Li^+ -Ionen unter Erhalt der Nanorod-Ausbildung möglich, wohingegen die Dotierungen mit Fremdionen wie Mn^{2+} - und Cr^{3+} -Ionen keine Formkontrolle zeigten, weil die Dotierung einen Einfluss auf die Formkontrolle hat.

In einer systematischen Studie über die Auswirkungen von Fremdionen auf die gebildete ZnO-Nanopartikelmorphologie wurde in Kapitel 4.1 gezeigt, dass beim Zusatz von Fremdionen (z.B. Mn^{2+} , Cu^+) mit einem Ionenradius ähnlich dem Ionenradius des Zn^{2+} -Ions im ZnO-Gitter (Ionenradius = 0.74 \AA), wesentlich kleinere Nanopartikel als bei reinen ZnO-Materialien erhalten werden. Die polaren Oberflächen des ZnO werden durch die Fremdionen mit ähnlichem Ionenradius aufgrund des stärkeren Interaktionspotentials stärker abgeschirmt, sodass ein eingeschränktes Wachstum entlang der c-Wachstumsrichtung der ZnO-Nanopartikel vorliegt. Sind die Ionenradien der Fremdionen größer (Eu^{3+} , La^{3+} , Na^+) oder kleiner (Al^{3+} , Li^+) im Vergleich zu den Zn^{2+} -Ionen konnten ähnlich lange Nanopartikel erhalten werden wie bei der Herstellung von ZnO-Nanorods. Dieser Trend wurde für die W/O-Emulsionssynthese etabliert und verläuft entgegen der erwarteten Annahme, dass je ähnlicher die Ionenradien von Fremdionen und Zn^{2+} -Ionen sind, die Morphologie weniger stark beeinflusst wird. Für Mn^{2+} -dotierte ZnO-Nanopartikel ist es daher bisher nicht möglich Nanorods wie beim ZnO zu erhalten, obwohl Maßnahmen ergriffen wurden, um die amorphe Phase zu stabilisieren.

Am Beispiel von Eu^{3+} -dotierten ZnO-Nanopartikeln wurde die Möglichkeit der Form- und Größenkontrolle während der W/O-Emulsionssynthese demonstriert. Die Ergebnisse über die Anisotropie der Nanopartikel und ihre Photolumineszenz-Eigenschaften am Beispiel von

Eu@ZnO wurden in einem Fachjournal veröffentlicht.^[172] Es konnte gezeigt werden, wie sich in einem Konzentrationsbereich von 0.03 at% \leq 2 at% der morphologische Effekt von Eu³⁺-Ionen auf die Form der resultierenden Nanopartikel auswirkt. So wurden bei geringen Konzentrationen Stäbchen und bei hohen Konzentrationen hexagonale Plättchen erhalten. Bei einer Konzentration von \leq 0.7 at% der Eu³⁺-Ionen war es möglich, über die Zugabe der Precursormenge pro Zeit das Aspektverhältnis der Eu@ZnO-0.7-Nanorods von 0.6 bis 1.4 einzustellen. Die Polydispersität für die Nanopartikellängen lag in einem Bereich von 12% - 18%. Neben der Größenkontrolle gelang die Formkontrolle bei Eu@ZnO-Nanopartikeln durch Zugabe von Additiven, sodass durch die spezifische Interaktion der Additive mit den entstehenden ZnO-Oberflächen Eu@ZnO-Nanopartikel als hexagonale Plättchen und Hohlkugeln synthetisiert wurden. Durch Variation der Kinetik konnten anstelle von hexagonalen Eu@ZnO-Nanorods trigonale Eu@ZnO-Prismen erhalten werden. Die Veränderung der Nanopartikelform bezieht sich nur auf den Kristallhabitus und nicht auf die Kristalltracht. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass kommerzielle Additive zu einem gewissen Umfang die Morphologiekontrolle erlauben, aber die Modifizierung der Kristalltracht womöglich erst durch maßgeschneiderte Additive bei ZnO-Nanopartikeln möglich sein wird.

Der Einbau der Eu³⁺-Fremdionen in ZnO-Nanopartikel konnte durch spektrometrische Elementanalysen (ICP-OES), elektronenmikroskopische (TEM und SEM) Untersuchungen, Röntgenbeugung, sowie spektroskopische (Photolumineszenz- und UV/VIS-) Methoden nachgewiesen werden. TEM-Aufnahmen und Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigten die hohe Kristallinität der dotierten Nanopartikel-Materialien. Anhand der Photolumineszenz-Messungen konnte ermittelt werden, dass sich zum einen durch Dotierung mit Eu³⁺-Ionen die lokale Kristallsymmetrie des ZnO-Wirtsgitter kaum verändert und weiterhin in nicht verzerrter Form vorliegt. Die Eu@ZnO-Nanopartikel wiesen zum anderen die charakteristische rote Emission der Eu³⁺-Ionen bei 614 nm auf. Die Eu@ZnO-Nanorods können als mögliche Alternative für toxische und umweltbedenkliche CdSe-Nanopartikel in Betracht gezogen werden, weil neben guten optischen Eigenschaften mit einer Quantenausbeute von 6.6% eine geringe Zytotoxizität in HeLa-Zellen über 48 Stunden festgestellt wurde. Die Emissionseigenschaften der Nanopartikel blieben auch nach der Aufnahme in die Zellen erhalten, somit konnte ein Material, das als kostengünstiger Bio-Marker im Life-Science-Bereich zu Verfügung steht, hergestellt werden. Eu³⁺-dotierte Nanopartikel mit solchen definierten Formen und Größen bei hoher Kristallinität konnten bislang in der Literatur nicht hergestellt werden und wurden hier präsentiert. Anhand der Eu@ZnO-Nanopartikel wurde die Vielseitigkeit der W/O-Emulsionssynthese aufgezeigt.

In Kapitel 4.2 wurde die Aufklärung des Bildungsmechanismus von ZnO-Nanorods vorgenommen, sowie der Einfluss von Polydispersität und Aspektverhältnis der ZnO-Nanorods im Self-Assembly untersucht.

Der Bildungsmechanismus und das Wachstum der Nanorods wurden durch eine Analogie aus der Polymerchemie erklärt. Der Vorgang der Kettenwachstumspolymerisation konnte auf den Wachstumsmechanismus von ZnO-Nanopartikeln übertragen werden. Der metallorganische Heterokuban-Precursor $[\text{MeZnO}^i\text{Pr}]_4$ geht durch Hydrolyse in amorphe ZnO-Aggregate über, die als Analogon der Monomereinheiten in der Emulsion vorliegen. An diese lagern aktive Spezies bzw. die entstehenden kristallinen Nanorods in Richtung der c -Achse an. Es konnte gefolgert werden, warum die Bildungsreaktion bzw. die Umwandlung zu kristallinen Nanopartikeln nach 80 Minuten beschleunigt abläuft, denn der dipolare Charakter der ZnO-Nanorods begünstigt die Anlagerung von weiteren Monomereinheiten gegenüber der Entstehung von neuen Keimen. Mittels UV/VIS- und IR- spektroskopischen Untersuchungen, DLS-Messungen und TEM-Aufnahmen konnte dieser Mechanismus nachverfolgt werden. Durch Veränderung der Precursorkonzentration konnte die Anzahl der Monomereinheiten variiert und darüber die Länge eingestellt werden. Das Unterdrücken einer frühzeitigen Hydrolyse des Precursors in amorphe Spezies verringerte die Polydispersität um $\approx 5\%$. Mit diesem Wissen wurden 50 nm - 100 nm lange ZnO-Nanopartikel hergestellt, die Dispersitäten von 15% - 19% aufweisen.

Eine Möglichkeit zur weiteren post-synthetischen Optimierung der Polydispersität für anisotrope ZnO-Nanopartikel ohne optische Absorptionsbande in organischen Lösungsmitteln war bisher nicht verfügbar. Daher wurde durch Versuche mit einem Dichtegradienten über Ultrazentrifugation die Verringerung der Polydispersität vorgenommen, indem die Parameter Gradientensystem, die Zentrifugationszeit und -geschwindigkeit, sowie die Präparation des Gradienten und die Entnahme für ZnO-Nanopartikel etabliert wurden. Als geeignetes Gradientensystem wurde Cyclohexan und Chloroform identifiziert, da so eine gute Dispergierbarkeit der Nanopartikel gewährleistet war und sich gute Dichteunterschiede für die Auftrennung ergaben. Zwei Möglichkeiten wurden für ein erfolgreiches Aufsichten des Gradienten ermittelt: Das inverse Aufsichten durch die vorherigen Gradientenvolumina hindurch oder durch Einfrieren des vorherigen Gradienten und Auftragen des nächsten Gradienten und wiederholten Einfrieren. Die Nanopartikel wurden auf ein gefrorenes Cyclohexan-Plättchen aufgetragen, da somit ein Absinken der Nanopartikel in die ersten Gradienten verringert und damit die Trennleistung erhöht wurde. Die Entnahme der Nanopartikel ohne optische Absorptionsbanden gelang sehr gut durch die Berechnung der Sedimentationsstrecke durch zur Hilfenahme eines langen Ellipsoid-Modells.^[243] Die Gradientenzentrifugation führte zu einer Verringerung der

Polydispersität auf $\approx 10\%$ bei Nanopartikeln mit einer Länge von 70 nm, für weitere Nanopartikel mit 50 nm Länge wurden Polydispersitäten von 13% erreicht.

Durch die Vielzahl zugänglicher Nanopartikel mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen und Polydispersitäten konnten Self-Assembly-Untersuchungen durchgeführt werden. Wesentliche Erkenntnisse, die erhalten wurden, betreffen zum einen das Auftreten von bestimmten Defekten im Self-Assembly, die das Ausbilden von größeren Anordnungen verhindern und zum anderen der Polydispersitätseinfluss der Nanopartikel auf die entstehende Anordnung. Außerdem wurde die Entwicklung einer Methode zur semi-quantitativen Auswertung erbracht.

Die parallel zum Substrat angeordneten Nanopartikelfilme wurden mithilfe von SEM, SEM-FIB-Aufnahmen und Röntgenuntersuchungen (SAXS und PXRD) beurteilt. Auf den mittels EISA angeordneten Filmen wurden verschiedene Defekte identifiziert, die in unterschiedlichem Ausmaß von Aspektverhältnis und Polydispersität abhängen und die großflächige Anordnung von Nanorods verhindern. Die Defekte traten auf, wenn sich die Orientierung der Nanopartikel zwischen zwei Nanopartikeldomänen ändert. Für die Auswertung wurden drei Defekttypen definiert. Defekttyp (I) beschreibt eine kleine Ablenkung der Nanopartikel, der Einschluss von ungeordneten Nanopartikelbereichen wird mit Defekttyp (II) bezeichnet und Ablenkungen von $> 90^\circ$ der Nanopartikel ist definiert als Typ (III). Große geordnete Bereiche sind durch Minimierung der Defekte des Typs (III) zu erreichen. Dieser hängt am stärksten von der Polydispersität ab und unterstreicht somit die Wichtigkeit einer kontrollierten Reaktionsführung und post-präparative Auftrennung für den Erhalt qualitativ hochwertiger Filme während des Self-Assemblies.

Die Beurteilung der Anordnungsqualität im Self-Assembly erfolgte bislang über visuelle Eindrücke der analytischen Ergebnisse oder zeitintensive Berechnungen, jedoch ist es essentiell, zuverlässige und quantitative Aussagen über Strukturen zu erhalten, um diese objektiv bewerten zu können. Die schnelle Auswertung und Bearbeitung der Anordnungen in den SEM-Aufnahmen wurden durch Verwendung des Bildbearbeitungs- und Bildverarbeitungsprogramms *ImageJ* bewerkstelligt. Zum einen durch die Verwendung des bestehenden Plugins „*OrientationJ*“ und zum anderen durch das Erstellen eines neuen Plugins „*Particle Orientation Analysis*“, das in Zusammenarbeit mit dem BioImaging-Center der Universität Konstanz entwickelt wurde. Das Plugin „*Particle Orientation Analysis*“ gibt einen Wert für die orientierte Fläche (OAF) des angeordneten Films aus. Der OAF-Wert ist unabhängig von der Orientierung der Nanopartikel und Größe der geordneten Bereiche und stellt eine Einschätzung der Qualität der Anordnung dar. Die höchste Ordnung bei einem

OAF-Wert von 95% wurde bei Nanopartikeln mit einer Polydispersität von 10% und einem Aspektverhältnis von 4.2 erreicht.

Zusammen mit dem Plugin „*OrientationJ*“ konnte eine Methode zur semiquantitativen Auswertung erhalten werden. „*OrientationJ*“ ermöglicht das Erstellen einer Verteilungsfunktion der Winkel in Bezug auf die orientierten Nanopartikel (ADA- Funktion, engl. *angular domain analysis*), sodass die auftretenden Defekte im Self-Assembly in den Zusammenhang mit der ADA-Funktion gebracht wurden. Außerdem konnte über die Breite der Verteilungsfunktion der Ordnungsparameter Ω definiert werden. Je kleiner Ω ist, desto höher ist die Ordnung im angeordneten Film. Aus den verwendeten Parametern (Ω , ADA, OAF, DAF) konnte ein Parameterraum eingegrenzt werden, indem das Self-Assembly gut funktioniert. Zusammenfassend kann für größere Aspektverhältnisse die Dispersität geringfügig höher ($\approx 20\%$) sein, sodass immer noch geordnete Strukturen ausgebildet werden. Jedoch ist eine sehr niedrige Dispersität ($< 13\%$) generell günstiger für sehr hohe Ordnungen (OAF $> 90\%$). Die Untersuchung der Anordnung von anisotropen Nanopartikeln in Abhängigkeit ihrer Polydispersität wurde erstmalig durchgeführt. Die Ergebnisse sind zukunftsweisend, denn theoretische Arbeiten können zu diesem Zeitpunkt das komplexe Zusammenspiel von Aspektverhältnis und Polydispersität der Nanopartikel, sowie das Auftreten von Defekten noch nicht ausreichend beschreiben, weshalb diese Ergebnisse als Vorarbeiten und erste Grundlagen auf diesem Gebiet gewertet werden können. Die Erkenntnisse sollten auch auf andere Nanopartikelsysteme übertragbar sein. In der Publikation „*Order and Defects in Ceramic Semiconductor Nanoparticle Superstructures as a Function of Polydispersity and Aspect Ratio*“ wurden diese Ergebnisse veröffentlicht.^[173]

Weiterhin wurde ein anderes neues Plugin „*Extended Particle Orientation Analysis*“ für *ImageJ* erstellt, das eine automatisierten Erkennung der Art der Defekte, der Ordnung und Güte vornimmt. Dies geschieht durch eine statistische Ausgabe der Größe jedes geordneten Bereiches und der Abweichung in Grad zwischen den einzelnen Domänen. Vorteilhaft hierbei ist, dass Toleranzwerte festgelegt werden können, sodass auch kleinere Unterschiede festgehalten werden. Diese Auswertungsmethoden sind allgemein gültig, sodass sie ebenfalls auf andere Nanopartikelsysteme übertragen werden können, jedoch ist dies zum jetzigen Zeitpunkt nur bei Nanopartikeln mit Kantenlängen > 50 nm möglich. Die Bewertung von Überstrukturen aufgrund von (elektronen)-mikroskopischen Aufnahmen auf einem hohen Niveau wird zukünftig an Bedeutung zunehmen, daher stellen diese Methoden einen bedeutenden Schritt in diese Richtung dar.

6. Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, *Engineering and Science* **1960**, 22-23.
- [2] N. Kumar, S. Kumbhat, *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology*, Wiley, **2016**.
- [3] A. Kreimeyer, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 3386-3388.
- [4] Y. Y. Liu, X. Y. Wang, Y. Cao, X. D. Chen, S. F. Xie, X. J. Zheng, H. D. Zeng, *Journal of Nanomaterials* **2013**, 2013, 4.
- [5] T. Minami, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 1314-1321.
- [6] X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles, J. L. Goldman, *Nature* **2003**, 425, 274-278.
- [7] C. Klingshirn, *physica status solidi (b)* **2007**, 244, 3027-3073.
- [8] S. M. Moghimi, A. C. Hunter, J. C. Murray, *The FASEB Journal* **2005**, 19, 311-330.
- [9] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics* **2005**, 98, -.
- [10] C. Lizandara-Pueyo, S. Dilger, M. R. Wagner, M. Gerigk, A. Hoffmann, S. Polarz, *CrystEngComm* **2014**, 16, 1525-1531.
- [11] K. Kumar, M. Chitkara, I. S. Sandhu, D. Mehta, S. Kumar, *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 588, 681-689.
- [12] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 958-960.
- [13] G.-S. Wang, Y.-Y. Wu, X.-J. Zhang, Y. Li, L. Guo, M.-S. Cao, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2, 8644-8651.
- [14] Y.-B. Hahn, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2011**, 28, 1797.
- [15] S. Xu, Z. L. Wang, *Nano Research* **2011**, 4, 1013-1098.
- [16] Web of Science, **2017**.
- [17] Z. Lin, *Evaporative Self-assembly of Ordered Complex Structures*, World Scientific, **2012**.
- [18] J. McLellan, Y. Lu, X. Jiang, Y. Xia, in *Nanoscale Assembly: Chemical Techniques* (Ed.: W. T. S. Huck), Springer US, Boston, MA, **2005**, pp. 187-216.
- [19] A. Singh, R. D. Gunning, S. Ahmed, C. A. Barrett, N. J. English, J.-A. Garate, K. M. Ryan, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 1562-1569.
- [20] M. G. C. Klingshirn, A. Hoffmann, B. Meyer, A. Waag, *Physik Journal* **2006**, 5, 33-39.
- [21] D. Lehr, Gro, W. Grunert, S. Polarz, *Nanoscale* **2014**, 6, 1698-1706.
- [22] L. Martínez-Suárez, N. Siemer, J. Frenzel, D. Marx, *ACS Catalysis* **2015**, 5, 4201-4218.

- [23] B. Gulson, M. McCall, M. Korsch, L. Gomez, P. Casey, Y. Oytam, A. Taylor, M. McCulloch, J. Trotter, L. Kinsley, G. Greenoak, *Toxicological Sciences* **2010**, *118*, 140-149.
- [24] E. Bartholomey, S. House, F. Ortiz, *Softw Journal* **2016**, *142*, 03.
- [25] C. Klingshirn, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 782-803.
- [26] A. Moezzi, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, *Chemical Engineering Journal* **2012**, *185–186*, 1-22.
- [27] Y. S. Choi, J. W. Kang, D. K. Hwang, S. J. Park, *IEEE Trans. Electron Devices* **2010**, *57*, 26-41.
- [28] X. Wang, J. Zhou, J. Song, J. Liu, N. Xu, Z. L. Wang, *Nano Letters* **2006**, *6*, 2768-2772.
- [29] M. Opel, S. T. B. Goennenwein, M. Althammer, K.-W. Nielsen, E.-M. Karrer-Müller, S. Bauer, K. Senn, C. Schwark, C. Weier, G. Güntherodt, B. Beschoten, R. Gross, *physica status solidi (b)* **2014**, *251*, 1700-1709.
- [30] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **2001**, *294*, 1488-1495.
- [31] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer Berlin Heidelberg, **2007**.
- [32] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar, *Nano-Micro Letters* **2015**, *7*, 97-120.
- [33] Z. L. Wang, *J. Phys.-Condes. Matter* **2004**, *16*, R829-R858.
- [34] H. Morkoç, Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley, **2008**.
- [35] S. Desgreniers, *Physical Review B* **1998**, *58*, 14102-14105.
- [36] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 550-552.
- [37] A. Ashrafi, C. Jagadish, *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 071101.
- [38] C. Binns, *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, Wiley, **2010**.
- [39] H. Wan, H. E. Ruda, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2010**, *21*, 1014-1019.
- [40] L. V. Podrezova, S. Porro, V. Cauda, M. Fontana, G. Cicero, *Applied Physics A* **2013**, *113*, 623-632.
- [41] W. D. Yu, X. M. Li, X. D. Gao, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 2658-2660.
- [42] B. Liu, H. C. Zeng, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 4430-4431.
- [43] F. Wang, V. N. Richards, S. P. Shields, W. E. Buhro, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 5-21.
- [44] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annual Review of Materials Science* **2000**, *30*, 545-610.
- [45] H. Xu, H. Wang, Y. Zhang, W. He, M. Zhu, B. Wang, H. Yan, *Ceramics International* **2004**, *30*, 93-97.
- [46] C.-H. Lu, C.-H. Yeh, *Ceramics International* **2000**, *26*, 351-357.

- [47] K. V. Gurav, M. G. Gang, S. W. Shin, U. M. Patil, P. R. Deshmukh, G. L. Agawane, M. P. Suryawanshi, S. M. Pawar, P. S. Patil, C. D. Lokhande, J. H. Kim, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *190*, 439-445.
- [48] L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, H. He, D. F. Wang, D. J. Fu, C. Liu, W. F. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 1900-1903.
- [49] L. Guo, Y. L. Ji, H. Xu, P. Simon, Z. Wu, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14864-14865.
- [50] L. Spanhel, M. A. Anderson, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 2826-2833.
- [51] M. S. Tokumoto, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 568-574.
- [52] B. Kumari, S. Sharma, N. Singh, A. Verma, V. R. Satsangi, S. Dass, R. Shrivastav, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 18216-18229.
- [53] Y. L. Zhang, Y. Yang, J. H. Zhao, R. Q. Tan, P. Cui, W. J. Song, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, *51*, 198-203.
- [54] T. J. Boyle, S. D. Bunge, N. L. Andrews, L. E. Matzen, K. Sieg, M. A. Rodriguez, T. J. Headley, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3279-3288.
- [55] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2003**, *42*, 5321-5324.
- [56] C. Lizandara-Pueyo, M. W. E. van den Berg, A. De Toni, T. Goes, S. Polarz, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16601-16610.
- [57] J. Joo, S. G. Kwon, J. H. Yu, T. Hyeon, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1873-1877.
- [58] M. Niederberger, N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*, Springer London, **2009**.
- [59] C. Lizandara-Pueyo, S. Siroky, M. R. Wagner, A. Hoffmann, J. S. Reparaz, M. Lehmann, S. Polarz, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 295-304.
- [60] C. Lizandara-Pueyo, M. C. Morant-Minana, M. Wessig, M. Krumm, S. Mecking, S. Polarz, *Rsc Advances* **2012**, *2*, 5298-5306.
- [61] G. M. Dalpian, J. R. Chelikowsky, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 226802.
- [62] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 071101.
- [63] J. Anderson, G. V. d. W. Chris, *Reports on Progress in Physics* **2009**, *72*, 126501.
- [64] B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, C. Soci, D. Yu, D. Wang, *Nano Letters* **2007**, *7*, 323-328.
- [65] G. Brauer, J. Kuriplach, C. C. Ling, A. B. Djurišić, *Journal of Physics: Conference Series* **2011**, *265*, 012002.
- [66] H. Qiu, B. Meyer, Y. Wang, C. Wöll, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 236401.
- [67] V. Kumar, S. Som, V. Kumar, V. Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, E. Coetsee, H. C. Swart, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *255*, 541-552.
- [68] G. L. Kabongo, G. H. Mhlongo, B. M. Mothudi, K. T. Hillie, H. C. Swart, M. S. Dhlamini, *Materials Letters* **2014**, *119*, 71-74.

- [69] Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 12234-12241.
- [70] Y. Yang, Y. Jin, H. He, Q. Wang, Y. Tu, H. Lu, Z. Ye, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 13381-13394.
- [71] E. Della Gaspera, M. Bersani, M. Cittadini, M. Guglielmi, D. Pagani, R. Noriega, S. Mehra, A. Salleo, A. Martucci, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 3439-3448.
- [72] A. Panwar, K. L. Yadav, *Materials Letters* **2015**, *142*, 30-34.
- [73] A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 253106.
- [74] P. V. Korake, A. N. Kadam, K. M. Garadkar, *Journal of Rare Earths* **2014**, *32*, 306-313.
- [75] A. Layek, S. Banerjee, B. Manna, A. Chowdhury, *RSC Advances* **2016**, *6*, 35892-35900.
- [76] R. Viswanatha, S. Sapra, S. Sen Gupta, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 6303-6310.
- [77] J. A. Gaj, J. Kossut, *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, **2011**.
- [78] M. Jain, *Diluted Magnetic Semiconductors*, World Scientific **1991**.
- [79] M. B. Saira Riaz, Syed S. Hussain, Shahzad Naseem, *International Conference on Advanced Computer Science and Electronics Information* **2013**.
- [80] Z. Yang, *Applied Physics A* **2013**, *112*, 241-254.
- [81] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Semiconductor Science and Technology* **2002**, *17*, 367.
- [82] A. C. Scott, G. Bryan, *New Journal of Physics* **2008**, *10*, 055004.
- [83] Q. Xu, H. Schmidt, L. Hartmann, H. Hochmuth, M. Lorenz, A. Setzer, P. Esquinazi, C. Meinecke, M. Grundmann, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 092503.
- [84] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, G. A. Gehring, *Nat Mater* **2003**, *2*, 673-677.
- [85] L.-T. Chang, C.-Y. Wang, J. Tang, T. Nie, W. Jiang, C.-P. Chu, S. Arafin, L. He, M. Afsal, L.-J. Chen, K. L. Wang, *Nano Letters* **2014**, *14*, 1823-1829.
- [86] S. Thongjamroom, J. Ding, T. S. Herng, I. M. Tang, S. Thongmee, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.
- [87] R. Vinod, M. J. Bushiri, P. Sajan, S. R. Achary, V. Muñoz-Sanjosé, *physica status solidi (a)* **2014**, *211*, 1155-1161.
- [88] V. A. L. Roy, A. B. Djurišić, H. Liu, X. X. Zhang, Y. H. Leung, M. H. Xie, J. Gao, H. F. Lui, C. Surya, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 756-758.
- [89] B. Honigmann, *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*, Steinkopff, **2013**.
- [90] H. Follner, *Angewandte Chemie* **1973**, *85*, 595-601.
- [91] R. Gaedeke, F. Wolf, G. Bernhardt, *Kristall und Technik* **1979**, *14*, 913-922.

- [92] T. Xu, X. Zhou, Z. Jiang, Q. Kuang, Z. Xie, L. Zheng, *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 192-196.
- [93] N. Nasiri, R. Bo, F. Wang, L. Fu, A. Tricoli, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 4336-4343.
- [94] Y. Gyu-Chul, W. Chunrui, P. Won Il, *Semiconductor Science and Technology* **2005**, *20*, S22.
- [95] H. J. Fan, W. Lee, R. Hauschild, M. Alexe, G. Le Rhun, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, H. Kalt, A. Krost, M. Zacharias, U. Gösele, *Small* **2006**, *2*, 561-568.
- [96] B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, Y. Deng, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1573-1587.
- [97] W. Wang, L. Wang, L. Liu, C. He, J. Tan, Y. Liang, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4997-5004.
- [98] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, S. Fujihara, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2006**, *39*, 63-72.
- [99] P. X. Gao, Z. L. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11299-11305.
- [100] S. Mandal, A. Dhar, S. K. Ray, *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 033513.
- [101] M. I. B. Utama, Q. Zhang, S. Jia, D. Li, J. Wang, Q. Xiong, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2281-2288.
- [102] M. C. Newton, P. A. Warburton, *Mater. Today* **2007**, *10*, 50-54.
- [103] O. Lupan, L. Chow, G. Chai, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *141*, 511-517.
- [104] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.
- [105] L.-C. Chao, P.-C. Chiang, S.-H. Yang, J.-W. Huang, C.-C. Liao, J.-S. Chen, C.-Y. Su, *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 251111.
- [106] J. J. Cheng, S. M. Nicaise, K. K. Berggren, S. Gradečak, *Nano Letters* **2016**, *16*, 753-759.
- [107] L. Liu, K. Hong, X. Ge, D. Liu, M. Xu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 15551-15555.
- [108] X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z. L. Wang, *Science* **2004**, *303*, 1348-1351.
- [109] P. Rai, S. Raj, K.-J. Ko, K.-K. Park, Y.-T. Yu, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *178*, 107-112.
- [110] H.-W. Liang, S. Liu, S.-H. Yu, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3925-3937.
- [111] B. Su, Y. Wu, L. Jiang, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 7832-7856.
- [112] J. Joo, B. Y. Chow, M. Prakash, E. S. Boyden, J. M. Jacobson, *Nat Mater* **2011**, *10*, 596-601.
- [113] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S. C. Tsang, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12540-12541.
- [114] H. W. Jeong, S.-Y. Choi, S. H. Hong, S. K. Lim, D. S. Han, A. Abdel-Wahab, H. Park, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 21331-21338.
- [115] M. Hosni, Y. Kusumawati, S. Farhat, N. Jouini, T. Pauporté, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 16791-16798.

- [116] R. R. Bacsa, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, A. Falqui, B. Machado, W. S. Bacsa, P. Chen, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. Serp, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 875-886.
- [117] A. C. Mendes, E. T. Baran, R. L. Reis, H. S. Azevedo, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* **2013**, *5*, 582-612.
- [118] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418-2421.
- [119] T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [120] C. Fenzl, T. Hirsch, O. S. Wolfbeis, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 3318-3335.
- [121] M. A. Boles, M. Engel, D. V. Talapin, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 11220-11289.
- [122] K. Thorkelsson, P. Bai, T. Xu, *Nano Today* **2015**, *10*, 48-66.
- [123] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzan, *Acs Nano* **2010**, *4*, 3591-3605.
- [124] S.-Y. Zhang, M. D. Regulacio, M.-Y. Han, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 2301-2323.
- [125] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, C. A. Mirkin, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3736-3827.
- [126] H. C. Hamaker, *Physica* **1937**, *4*, 1058-1072.
- [127] K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski, *Small* **2009**, *5*, 1600-1630.
- [128] T. K. Sau, C. J. Murphy, *Langmuir* **2005**, *21*, 2923-2929.
- [129] L. Onsager, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1949**, *51*, 627-659.
- [130] Q. Li, *Anisotropic Nanomaterials: Preparation, Properties, and Applications*, Springer International Publishing, **2015**.
- [131] T. Ming, X. Kou, H. Chen, T. Wang, H.-L. Tam, K.-W. Cheah, J.-Y. Chen, J. Wang, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 9685-9690.
- [132] B. Nikoobakht, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 8635-8640.
- [133] F. Kim, S. Kwan, J. Akana, P. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4360-4361.
- [134] A. Rizzo, C. Nobile, M. Mazzeo, M. D. Giorgi, A. Fiore, L. Carbone, R. Cingolani, L. Manna, G. Gigli, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1506-1512.
- [135] C. T. O'Mahony, R. A. Farrell, T. Goshal, J. D. Holmes, M. A. Morris, in *Thermodynamics - Systems in Equilibrium and Non-Equilibrium* (Ed.: J. C. Moreno-Piraján), InTech, Rijeka, **2011**, p. Ch. 13.
- [136] B. T. Diroll, V. V. T. Doan-Nguyen, M. Cargnello, E. A. Gauding, C. R. Kagan, C. B. Murray, *ACS Nano* **2014**, *8*, 12843-12850.
- [137] B. Kim, M. A. Carignano, S. L. Tripp, A. Wei, *Langmuir* **2004**, *20*, 9360-9365.
- [138] S. Pichler, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, M. Yarema, G. Springholz, D. V. Talapin, W. Heiss, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1703-1712.

- [139] C. S. S. R. Kumar, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**.
- [140] C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**.
- [141] P. W. Atkins, J. De Paula, M. Bär, *Physikalische Chemie: 4. Auflage*, Wiley VCH Verlag GmbH, **2006**.
- [142] G. Jeschke, in *Einführung in die ESR-Spektroskopie* (Ed.: U. Konstanz), Universität Konstanz, **2006**.
- [143] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2005**.
- [144] C. D. Wagner, G. E. Muilenberg, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., **1979**.
- [145] O. Brümmer, *Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*, Vieweg+Teubner Verlag, **2013**.
- [146] J. Nölte, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*, Wiley, **2012**.
- [147] L. Spiess, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg+Teubner Verlag, **2009**.
- [148] C. M. Earnest, A. C. E.-o. T. Measurements, *Compositional Analysis by Thermogravimetry*, ASTM, **1988**.
- [149] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verl., **2006**.
- [150] W. Buckel, R. Kleiner, *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [151] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, **2010**.
- [152] V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*, Springer US, **2008**.
- [153] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie: Eine Einführung für den Praktiker*, Springer Vienna, **2013**.
- [154] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer, **2009**.
- [155] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [156] W. Zhou, Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer New York, **2007**.
- [157] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, Academic Press, **1993**.
- [158] M. Godlewski, M. Leskelä, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **1994**, 19, 199-239.
- [159] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 448-457.

- [160] L. Yang, B. Kruse, S. J. Miklavcic, *J. Opt. Soc. Am. A* **2004**, *21*, 1942-1952.
- [161] L. Yang, B. Kruse, *J. Opt. Soc. Am. A* **2004**, *21*, 1933-1941.
- [162] J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, P. R. Lang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 5020-5025.
- [163] R. Pecora, *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *40*, 1604-1614.
- [164] B. J. Frisken, *Appl. Opt.* **2001**, *40*, 4087-4091.
- [165] G. Ralston, (Ed.: T. U. o. S. Department of Biochemistry, Australia), Beckmann, Beckmann.
- [166] W. Maechtle, L. Börger, *Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles*, Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- [167] C. Lizandara-Pueyo, Universität Konstanz (PhD Thesis: Semiconducting nanocrystals with tailored shapes : zinc oxide as an example), **2011**.
- [168] M. Gerigk, Universität Konstanz (Masterarbeit: Chemische Dotierung von anisotropen Zinkoxid Nanopartikeln), **2013**.
- [169] G. Mohan Kumar, P. Ilanchezhian, J. Kawakita, M. Subramanian, R. Jayavel, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1887-1892.
- [170] S. Schäfer, R. Srikantharajah, M. Klaumünzer, V. Lobaz, M. Voigt, W. Peukert, *Thin Solid Films* **2014**, *562*, 659-667.
- [171] D. F. Martin A. Bates, *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 6193-6199.
- [172] M. Gerigk, P. Ehrenreich, M. R. Wagner, I. Wimmer, J. S. Reparaz, C. M. Sotomayor Torres, L. Schmidt-Mende, S. Polarz, *Nanoscale* **2015**, *7*, 16969-16982.
- [173] M. Gerigk, J. Bahner, T. Kollek, S. Helfrich, R. Rosenberg, H. Cölfen, S. Polarz, *Particle & Particle Systems Characterization* **2017**, *34*, n/a-n/a.
- [174] Y. Zhang, T. R. Nayak, H. Hong, W. Cai, *Current molecular medicine* **2013**, *13*, 1633-1645.
- [175] R. Buonsanti, A. Llordes, S. Aloni, B. A. Helms, D. J. Milliron, *Nano Letters* **2011**, *11*, 4706-4710.
- [176] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**.
- [177] L. Lu, R. Li, T. Peng, K. Fan, K. Dai, *Renewable Energy* **2011**, *36*, 3386-3393.
- [178] B. Panigrahy, M. Aslam, D. Bahadur, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 11758-11763.
- [179] D. Wang, G. Xing, M. Gao, L. Yang, J. Yang, T. Wu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 22729-22735.
- [180] S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. R. Davolos, M. Jafellicci Jr, *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *344*, 280-284.
- [181] E. Wolska, J. Kaszewski, P. Kiełbik, J. Grzyb, M. M. Godlewski, M. Godlewski, *Optical Materials* **2014**, *36*, 1655-1659.
- [182] Y. Yang, Y. Li, C. Wang, C. Zhu, C. Lv, X. Ma, D. Yang, *Advanced Optical Materials* **2014**, *2*, 240-244.

- [183] L. Yang, Y. Tang, A. Hu, X. Chen, K. Liang, L. Zhang, *Physica B: Condensed Matter* **2008**, *403*, 2230-2234.
- [184] A. Cetin, R. Kibar, S. Selvi, P. D. Townsend, N. Can, *Physica B: Condensed Matter* **2009**, *404*, 3379-3385.
- [185] Y. Liu, K. Ai, Q. Yuan, L. Lu, *Biomaterials* **2011**, *32*, 1185-1192.
- [186] G. Ben-Et, D. Tatarsky, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1972**, *49*, 499-500.
- [187] X. Huang, M.-G. Willinger, H. Fan, Z.-l. Xie, L. Wang, A. Klein-Hoffmann, F. Girgsdies, C.-S. Lee, X.-M. Meng, *Nanoscale* **2014**, *6*, 8787-8795.
- [188] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2015**.
- [189] R. Vercaemst, D. Poelman, L. Fiermans, R. L. Van Meirhaeghe, W. H. Laflère, F. Cardon, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1995**, *74*, 45-56.
- [190] R. Vercaemst, D. Poelman, R. L. Van Meirhaeghe, L. Fiermans, W. H. Laflère, F. Cardon, *Journal of Luminescence* **1995**, *63*, 19-30.
- [191] P. Mohanty, B. Kim, J. Park, *Materials Science and Engineering: B* **2007**, *138*, 224-227.
- [192] V. Ischenko, S. Polarz, D. Grote, V. Stavarache, K. Fink, M. Driess, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1945-1954.
- [193] A. Jagannatha Reddy, M. K. Kokila, H. Nagabhushana, C. Shivakumara, R. P. S. Chakradhar, B. M. Nagabhushana, R. Hari Krishna, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *132*, 305-312.
- [194] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Physical Review A* **1991**, *43*, 3161-3164.
- [195] J. S. Reparaz, L. R. Muniz, M. R. Wagner, A. R. Goñi, M. I. Alonso, A. Hoffmann, B. K. Meyer, *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 231906.
- [196] M. R. Wagner, G. Callsen, J. S. Reparaz, R. Kirste, A. Hoffmann, A. V. Rodina, A. Schleife, F. Bechstedt, M. R. Phillips, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*.
- [197] J. Serrano, F. J. Manjón, A. H. Romero, F. Widulle, R. Lauck, M. Cardona, *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 055510.
- [198] H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 561-572.
- [199] X. Zeng, J. Yuan, Z. Wang, L. Zhang, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 4510-4514.
- [200] A. Kumar, J. Kumar, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3788-3795.
- [201] M. Dejneka, E. Snitzer, R. E. Riman, *Journal of Luminescence* **1995**, *65*, 227-245.
- [202] Z. Yongzhe, L. Yanping, W. Lihui, X. Erqing, C. Jiangtao, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42*, 085106.
- [203] Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, X. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 686-694.
- [204] G. Gao, S. Reibstein, M. Peng, L. Wondraczek, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3156-3161.
- [205] W. Jia, K. Monge, F. Fernandez, *Optical Materials* **2003**, *23*, 27-32.

- [206] J. Zhang, A. Thurber, D. A. Tenne, J. W. Rasmussen, D. Wingett, C. Hanna, A. Punnoose, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 4358-4363.
- [207] R. Chen, Y. Q. Shen, F. Xiao, B. Liu, G. G. Gurzadyan, Z. L. Dong, X. W. Sun, H. D. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 18081-18084.
- [208] S. S. Syamchand, G. Sony, *Journal of Luminescence* **2015**, *165*, 190-215.
- [209] R. Wilson, B. J. van Schie, D. Howes, *Food and Chemical Toxicology* **1998**, *36*, 711-718.
- [210] H.-J. Zhang, H.-M. Xiong, Q.-G. Ren, Y.-Y. Xia, J.-L. Kong, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 13159-13165.
- [211] M. R. Smith, R. Wilson, P. A. Hepburn, *Food and Chemical Toxicology* **1998**, *36*, 747-754.
- [212] R. Wilson, M. Smith, *Food and Chemical Toxicology* **1998**, *36*, 743-745.
- [213] J.-h. Li, X.-r. Liu, Y. Zhang, F.-f. Tian, G.-y. Zhao, Q.-l.-y. Yu, F.-l. Jiang, Y. Liu, *Toxicology Research* **2012**, *1*, 137-144.
- [214] K. Bulcar, M. Akyol, G. Akça, A. O. Ayaş, M. Topaksu, A. Ekicibil, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **2014**, *27*, 2631-2637.
- [215] X. Ma, Z. Wang, *Materials Science in Semiconductor Processing* **2012**, *15*, 227-231.
- [216] S. Rani, B. Lal, S. Saxena, S. Shukla, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2017**, *81*, 586-592.
- [217] A. S. Pereira, M. Peres, M. J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 834.
- [218] S. Yang, Y. Zhang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2013**, *334*, 52-58.
- [219] D. Lehr, M. Luka, M. R. Wagner, M. Bulger, A. Hoffmann, S. Polarz, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 1771-1778.
- [220] D. Lehr, Universität Konstanz (PhD Thesis: Funktionale, dotierte ZnO-Materialien aus molekularen Vorstufen), **2015**.
- [221] A. Jillavenkatesa, S. J. Dapkunas, L. H. Lum, *Natl. Inst. Stand. Technol.* **2001**, *960-1*, 1-164.
- [222] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1188-1191.
- [223] M. Y. Ge, H. P. Wu, L. Niu, J. F. Liu, S. Y. Chen, P. Y. Shen, Y. W. Zeng, Y. W. Wang, G. Q. Zhang, J. Z. Jiang, *Journal of Crystal Growth* **2007**, *305*, 162-166.
- [224] M. M. Demir, R. Munoz-Espi, I. Lieberwirth, G. Wegner, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2940-2947.
- [225] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, *16*, 2539-2547.
- [226] Y. Chevalier, M.-A. Bolzinger, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *439*, 23-34.
- [227] M. Krumm, C. L. Pueyo, S. Polarz, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 5129-5136.
- [228] C. L. Pueyo, S. Siroky, S. Landsmann, M. W. E. van den Berg, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, A. Hoffmann, S. Polarz, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4263-4270.

- [229] R. K. Kumar, M. Husain, Z. H. Khan, *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)* **2011**, *6*, 1317-1323.
- [230] S. Shaw, L. Cademartiri, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 4829-4844.
- [231] C. M. Evans, A. M. Love, E. A. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 17298-17305.
- [232] J. Giddings, *Science* **1993**, *260*, 1456-1465.
- [233] P. S. Fedotov, M. S. Ermolin, O. N. Katasonova, *Journal of Chromatography A* **2015**, *1381*, 202-209.
- [234] O. N. Katasonova, P. S. Fedotov, *J Anal Chem* **2009**, *64*, 212-225.
- [235] C. Gautier, R. Taras, S. Gladiali, T. Bürgi, *Chirality* **2008**, *20*, 486-493.
- [236] Z. Aspanut, T. Yamada, L. Lim, T. Takeuchi, *Anal Bioanal Chem* **2008**, *391*, 353-359.
- [237] Y. Shen, M. Y. Gee, R. Tan, P. J. Pellechia, A. B. Greytak, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2838-2848.
- [238] M. Hanauer, S. Pierrat, I. Zins, A. Lotz, C. Sönnichsen, *Nano Letters* **2007**, *7*, 2881-2885.
- [239] F.-K. Liu, F.-H. Ko, P.-W. Huang, C.-H. Wu, T.-C. Chu, *Journal of Chromatography A* **2005**, *1062*, 139-145.
- [240] O. Akbulut, C. R. Mace, R. V. Martinez, A. A. Kumar, Z. Nie, M. R. Patton, G. M. Whitesides, *Nano Letters* **2012**, *12*, 4060-4064.
- [241] S. Li, Z. Chang, J. Liu, L. Bai, L. Luo, X. Sun, *Nano Research* **2011**, *4*, 723-728.
- [242] A. Pingoud, C. Urbanke, *Arbeitsmethoden der Biochemie*, De Gruyter, **1997**.
- [243] B. Xiong, J. Cheng, Y. Qiao, R. Zhou, Y. He, E. S. Yeung, *Journal of Chromatography A* **2011**, *1218*, 3823-3829.
- [244] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 579-585.
- [245] J. Xu, J. F. Xia, Z. Q. Lin, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2007**, *46*, 1860-1863.
- [246] Z. D. Lu, Y. D. Yin, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 6874-6887.
- [247] M. A. Neouze, *J Mater Sci* **2013**, *48*, 7321-7349.
- [248] C. Hamon, S. Novikov, L. Scarabelli, L. Basabe-Desmots, L. M. Liz-Marzan, *Acs Nano* **2014**, *8*, 10694-10703.
- [249] J. L. Baker, A. Widmer-Cooper, M. F. Toney, P. L. Geissler, A. P. Alivisatos, *Nano Letters* **2010**, *10*, 195-201.
- [250] B. T. Diroll, N. J. Greybush, C. R. Kagan, C. B. Murray, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 2998-3008.
- [251] O. Lueger, E. Frey, *Luegers Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften*, Deutsche Verlags-Anstalt, **1909**.
- [252] M. A. Bates, D. Frenkel, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 10034-10041.
- [253] N. R. Jana, *Chemical Communications* **2003**, 1950-1951.
- [254] F. M. van der Kooij, D. van der Beek, H. N. W. Lekkerkerker, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1696-1700.

- [255] D. Legland, I. Arganda-Carreras, P. Andrey, *Bioinformatics* **2016**.
- [256] R. Rezakhaniha, A. Agianniotis, J. T. C. Schrauwen, A. Griffa, D. Sage, C. V. C. Bouten, F. N. van de Vosse, M. Unser, N. Stergiopoulos, *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology* **2012**, *11*, 461-473.
- [257] J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. B. Murray, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3248-3255.
- [258] M. Gerigk, J. Bahner, T. Kollek, S. Helfrich, R. Rosenberg, H. Cölfen, S. Polarz, <https://github.com/bic-kn/ParticleOrientationAnalysis>, **2016**.
- [259] S. K. Ghosh, *Il Nuovo Cimento D* **1984**, *4*, 229-244.
- [260] S. Sekar, V. Lemaire, H. Hu, G. Decher, M. Pauly, *Faraday Discussions* **2016**, *191*, 373-389.
- [261] M. Gerigk, S. Helfrich, unpublished work, Extended Particle Orientation Analysis, **2016**.
- [262] B. A. Albiss, M. A. Al-Akhras, I. Obaidat, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2015**, *95*, 339-348.
- [263] M. Thepnurat, T. Chairuangri, N. Hongsih, P. Ruankham, S. Choopun, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**.
- [264] Z. L. Wang, J. Song, *Science* **2006**, *312*, 242-246.
- [265] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, S. O'Brien, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3620-3637.
- [266] J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. R. Kagan, C. B. Murray, *Nat Mater* **2007**, *6*, 115-121.
- [267] T. Paik, C. B. Murray, *Nano Letters* **2013**.
- [268] J. A. Millan, D. Ortiz, S. C. Glotzer, *Soft Matter* **2015**, *11*, 1386-1396.
- [269] in *Purification of Laboratory Chemicals (Sixth Edition)* (Ed.: C. L. L. Chai), Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**.
- [270] A. Abdelhay, T. Carmen-Mihaela, M. Christophe, M. Cédric, G. Hélène, M. Ghouti, S. Raphaël, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 335101.
- [271] A. Puglisi, S. Mondini, S. Cenedese, A. M. Ferretti, N. Santo, A. Ponti, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 2804-2813.
- [272] S. Toda, A. Sakai, Y. Kojima, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1971**, *27*, 581-592.

7. Anhang

7.1. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångstrom
ADA	<i>Angular domain analysis</i> , winkelabhängige Funktion
ARI	<i>Aspect ratio index</i> , Aspektverhältnis
ATR	<i>Attenuated total reflection</i> , abgeschwächte Totalreflexion
at%	Atomprozent
BSE	<i>Back scattered electron</i> , rückgestreute Elektronen
°C	Celcius
CCD	<i>Charged coupled device</i> , z.B. ladungsgekoppelte Kamera
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> , chemische Gasphasenabscheidung
DAF	<i>Disordered area fraction</i> , Verhältnis der nicht orientierten Fläche
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> , dynamische Lichtstreuung
DMEM	<i>Dulbecco's modified eagle medium</i> , Zellkulturmedium
DMS	<i>Diluted magnetic semiconductor</i> , verdünnter magnetischer Halbleiter
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> , dynamische Differenzkalorimetrie
EELS	<i>Electron energy loss spectroscopy</i> , Elektronenenergieverlustspektroskopie
ED	<i>Electron diffraction</i> , Elektronenbeugung
EDX	<i>Energy- dispersive X-ray spectroscopy</i> , Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS)
EISA	<i>Evaporation induced self assembly</i> , Verdampfungs induziertes Self-Assembly
EPR	<i>Electron paramagnetic resonance</i> , Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)
EuCl ₃	Europiumchlorid
EuSt ₃	Europiumstearat
eV	Elektronenvolt
EXAFS	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i> , Röntgenabsorptionsspektroskopie
FCS	<i>fetal calf serum</i> , Fötale Kälberserum
FED	<i>Field emission display</i> , Feldemissionsbildschirm
FIB	<i>Focused ion beam</i> , fokussierter Ionenstrahl
FITC	<i>Fluorescein isothiocyanate</i> , Fluoreszein

FFT	<i>Fast-fourier transformation</i> , schnelle Fourier-Transformation
FC	<i>Field cooled</i>
h	Stunde
GdAc ₃	Gadoliniumacetat
GdCl ₃	Gadoliniumchlorid
HeLa	Benennung der Epithelzellen eines Zervixkarzinom von <i>Henrietta Lacks</i>
HLB	<i>Hydrophilic lipophilic balance</i> , hydrophile und lipophile Anteile
HRTEM	<i>High resolution transmission electron microscope</i> , hochauflösendes Transmissionselektronen-Mikroskop
ICCD	<i>International centre for diffraction data</i>
ICF	<i>Inter configurational fluctuation</i> , Inter-Konfigurationsfluktuation
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma- optic emission spectroscopy</i> , optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
ITO	<i>Indium tin oxide</i> , Indiumzinnoxid
K	Kelvin
LDH	L-Lactatdehydrogenase
LD ₅₀	Mittlere letale Dosis
LED	<i>Light emitting diode</i> , licht-emittierende Diode
MAS_NMR	<i>Magic angle spinning-NMR-spectroscopy</i> , Drehung im magischen Winkel
[MeZnOR] ₄	Methylzinkalkoxy- Heterokuban
[MeZnO ⁱ Pr] ₄	Methylzink- <i>iso</i> -Propoxy-Heterokuban
[MeZnO ^t Bu] ₄	Methylzink- <i>tert</i> -Butoxy-Heterokuban
MHz	Megahertz
min	Minuten
MnCl ₂	Manganchlorid
µm	Mikrometer
nm	Nanometer
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
OAF	<i>Oriented area fraction</i> , Verhältnis der orientierten Fläche
O/V	Oberfläche zu Volumen Verhältnis
PDI	<i>Polydispersity index</i> , Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
P3P	Polyglyceryl-3-polyricinoleat
Pen	Penicillin
PL	Photolumineszenz

ppm	<i>Parts per million</i>
PXRD	<i>Powder X-ray diffraction</i> , Röntgenpulverdiffraktometrie
RE	<i>Rare earth metal</i> , Seltenerdmetall
RMS	<i>Root mean square roughness</i> , quadratischer Mittelwert der Rauheit
RT	Raumtemperatur
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> , Rasterelektronenmikroskop
SAED	<i>Selected area electron diffraction</i>
SAXS	<i>Small angle X-ray scattering</i> , Röntgenkleinwinkelstreuung
STEM	<i>Scanning transmission electron microscope</i>
Strep	Streptomycin
SQUID	<i>Superconducting quantum interference device</i> , Magnetometer
T	Temperatur
TEM	<i>Transmission electron microscope</i> , Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOPAS	Profil- und Strukturanalyse Software
US	Ultraschall
UV	Ultraviolette Strahlung
VdW	VAN-DER-WAALS
VIS	Visueller Spektralbereich (sichtbarer Bereich des Lichts)
W/O	Wasser-in-Öl
wt%	Gewichtsprozent
ZFC	<i>Zero field cooled</i>
ZnO	Zinkoxid
λ	Lambda, Wellenlänge
ν	Nü, Wellenzahl
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

7.2. Verwendete Chemikalien

Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, mithilfe von Standard-Schlenk Techniken unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach den gängigen Methoden getrocknet und in Schlenk-Gebinden unter Stickstoffatmosphäre gelagert.^[269] Kommerziell erworbene Edukte und Reagenzien wurden ohne weitere Aufarbeitung, soweit nicht anders vermerkt, umgesetzt.

Die kommerziell erhältlichen Chemikalien oder Substrate wurden von gängigen Chemikalienherstellern wie SIGMA ALDRICH und CARL ROTH bezogen, soweit sie nicht nachfolgend aufgelistet sind.

ZnO-Nanopartikel Synthese

P3P Azelis, Deutschland

Reagenzien für die biologischen Untersuchungen

HeLa-Zellen European Collection of Cell Cultures (ECACC)

DMEM medium Gibco, Thermo Fisher Scientific

FCS Biochrom AG, Deutschland

Pen/Strep Gibco, Thermo Fisher Scientific

Alamar Blue Solution BioSource Europe

Ibidi Gefäß für spektroskopische Untersuchungen Ibidi, Martinsried, Deutschland

7.3. Analytische Methoden

Nachfolgend folgt eine Auflistung der analytischen Geräte und Messmethoden, welche zur Aufnahme von Spektren und Diffraktogrammen verwendet wurden.

¹H-, ¹³C- NMR- Spektren wurden mit einem Bruker Avance 400 MHz Spektrometer aufgenommen und in MestreNova ausgewertet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm und relativ zum verwendeten Lösungsmittelsignal angegeben.

HRTEM-Aufnahmen wurden mit einem JEOL JEM 2200FS mit 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Die Nanopartikel-Proben wurden aus kolloidalen Dispersionen auf Kupfer TEM-Grids mit Kohlenstoffbeschichtung und einem Netzabstand von 400 mesh präpariert.

EDX-Analysen wurden an einem JEOL JEM 2200FS Transmissionsmikroskop mit einem EX-230 BU EX-37001 30 mm² Si(Li) Detektor durchgeführt.

SEM-Aufnahmen wurden mit einem Zeiss Cross Beam 1540XB Elektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 4 kV aufgenommen.

PXRD-Untersuchungen wurden an einem D8 Advance von Bruker durchgeführt. Die verwendete Röntgenstrahlung war CuK α Strahlung. An einem Huber G670 Guinier Kamera Diffraktometer wurden mit CuK α Röntgenstrahlung Untersuchungen durchgeführt.

SAXS-Messungen wurden an einem Bruker AXS Nanostar ausgeführt.

EPR-Spektren wurden an einem Magnet-Tech MiniScope MS400 mit einer Temperatureinheit H03 von Magnet-Tech aufgenommen.

UV/VIS-Messungen wurden mit einem Varian Cary 100 Scan Spektrometer mit ULBRICHT-Kugel durchgeführt. UV/VIS-Messungen von Nanopartikel-Dispersionen wurden an einem Genesys 10S von Thermo Scientific durchgeführt.

DLS-Messungen wurden an einem Viscotek 802 DLS mit temperierbarer Probenkammer durchgeführt.

FT-IR-Spektren wurden an einem Perkin Elmer Spektrum 100 Spektrometer mit ATR-Einheit aufgenommen.

RAMAN-Spektren von kalzinierten Materialproben wurden an einer RAMAN-Station 400 von Perkin Elmer aufgenommen.

RAMAN-Messungen wurden an einem SNI Confocal RAMAN-Spektrometer des Typs Monovista CRS 750 HR/BX51EI bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug $487.8 \text{ nm} \pm 0.04\%$ des Lasers.

Photolumineszenz-Messungen wurden an einem Horiba Fluorolog-3 FL3-122 bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Anregungsquelle wurde eine Xenon 450 W Lampe verwendet. Im Anregungs- und Emissionsstrahl wurden Doppelgitter Monochromatoren verwendet, um die Auflösung und Empfindlichkeit der angepassten Wellenlänge zu erhöhen. Die Photolumineszenz wurde auf einer Hamamatsu Photomultiplier Röhre R928P detektiert.

Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde an einem Gerät von Netzsch Jupiter STA 449 F3 Modell durchgeführt. Die Messdaten wurden in Protheus Thermal Analysis ausgewertet und exportiert.

Spritzenpumpen Modelle von KD Scientific Model KS200 und Landgraf, Laborsystem LA10 RS 232 wurden benutzt.

Ultraschall-Lanze Bandelin-Sonoplus TT13/FZ mit einem 19 mm MS73 Lanzenkopf wurde verwendet.

ImageJ/Fiji ist ein Open Source Bildbearbeitungs- und Verarbeitungsprogramm. Die verfügbaren Plugins erweitern das Programm mit einer Vielzahl an Anwendungen und Auswertungsmöglichkeiten. Die bestehenden Plugins sind frei verfügbar und können heruntergeladen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Plugins entwickelt und sind unter <https://github.com/bic-kn/ParticleOrientationAnalysis> hinterlegt.

Plugin: *Particle Orientation Analysis*

Plugin: *Extended Particle Orientation Analysis*

Externe Messungen

Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit anderen Lehrstühlen an der Universität Konstanz oder dem „Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology“ in Barcelona durchgeführt.

Analytische Ultrazentrifuge wurde zur Bestimmung des Sedimentations-Koeffizienten verwendet. Das Gerät war eine Optima XL-I von Beckman- Coulter, Palo Alto, CA, United

States) mit einer RAYLEIGH-Interferenz und UV/VIS Absorption-Optik mit einem 12 mm Titan Doppel-Sektor Mittelstück (Nanolytics, Potsdam, Germany).

Präparative Ultrazentrifuge Optima XL-I 70 von Beckman-Coulter wurde für die Gradientenzentrifugation verwendet. Die Auftrennung wurde in einem Titan Swing-Out Rotor SW-55Ti und dickwandigen Polyallomer Zentrifugen Tubes (13x51 mm) von Beckman-Coulter durchgeführt.

Zytotoxizität- Fluoreszenz Signale von Resurufin bei 590 nm wurden unter einer Anregungswellenlänge von 530 nm mit einem Synergy HT Microplate Reader von Biotek aufgenommen.

Digitale Fluoreszenz-Aufnahmen wurden an einem Leica Confocal Laser Scanning TCS SP5 Mikroskop mit einer Anregungswellenlänge von 405 nm bei 30% UV-Licht Intensität aufgenommen. Die Emission wurde in einem Bereich von 415 nm - 450 nm und 600 nm - 650 nm detektiert. Die Aufnahmen wurden in *ImageJ* bearbeitet.

ICP-OES Experiment wurden an einem Agilent 720/725 Gerät durchgeführt. Die Elementkonzentration wurde anhand der Europium-Emissionslinien (420.5 nm, 397.2 nm und 381.9 nm) bestimmt.

XPS-Messungen wurden an einem VG Microtech, welches mit einer dual anodischen Al/MgK α - Röntgenstrahlung ausgestattet ist und einen zylindrischen halbkugelförmigen Analysator von Omicron (EA 125) durchgeführt.

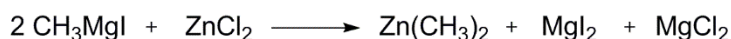
SQUID-Messungen wurden an einem Quantum Design MPMS-XL5 Magnetometer durchgeführt.

Micro-RAMAN-Messungen wurden an einem Horiba Jobin Yvon T64000 Ste-Up mit einer Tieftemperatur gekühlten CCD Kamera aufgenommen. Die Proben wurden mit 350 nm und 407 nm Laser Linie eines Krypton Gas Laser und die Wellenlängen 488 nm und 514 nm mit einem Argon-Ionen Laser angeregt. Die Laser wurden mit einem 10 \times Mikroskop Objektiv fokussiert und die Anregungsenergie war kleiner als 500 μ W, um ein Aufheizen der Probe zu vermeiden.

7.4. Experimentelle Details und zusätzliche Spektren

Der metallorganische ZnO-Precursor wurde, wie in der Literatur beschrieben, hergestellt.^[56] Die Darstellung des Precursors erfolgt über die Synthese von Dimethylzink und anschließender Umsetzung mit einem Alkohol-Derivat zu Alkyl-Zink-Alkoxy-Heterokubanen.

Synthese von Dimethylzink



Schema A 1: Reaktionsgleichung für die Dimethylzink-Synthese.

In einem 3-Halskolben wurden 32.0 g (1.33 mmol) Magnesium-Späne in 500 mL Di-*n*-Butylether vorgelegt. 78.0 mL (1.25 mmol) Iodmethan wurden über einen Zeitraum von ca. 3 h langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 45 °C gerührt. Die Methylmagnesiumiodid Lösung wurde durch Umkanülieren von nicht reagierten Magnesium-Spänen abgetrennt. Für die Umsetzung des GRIGNARD-Reagenz wurden 77.7 g (0.57 mol) getrocknetes Zinkchlorid in 75 mL Di-*n*-Butylether in einem 3-Halskolben vorgelegt. Das Zutropfen der Methylmagnesiumiodid Lösung erfolgte über 3 h. Nach beendeter Zugabe wurde 60 h bei 60 °C gerührt. Die Dimethylzink-Lösung wurde umkondensiert, um die Salze abzutrennen und anschließend destilliert. Das Produkt, eine klare farblose Flüssigkeit wurde bei einer Kopftemperatur von 43 °C erhalten. Die Ausbeute beträgt 75% und wurde mittels ¹H-NMR charakterisiert.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ = -0.59 (s, 3H, -ZnCH₃) ppm.

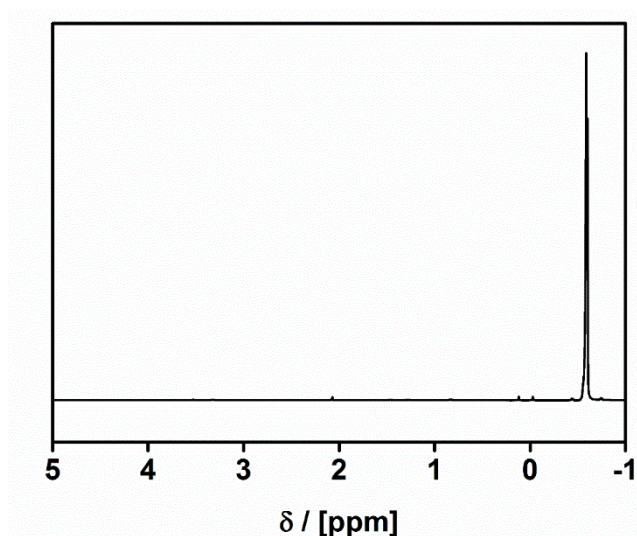
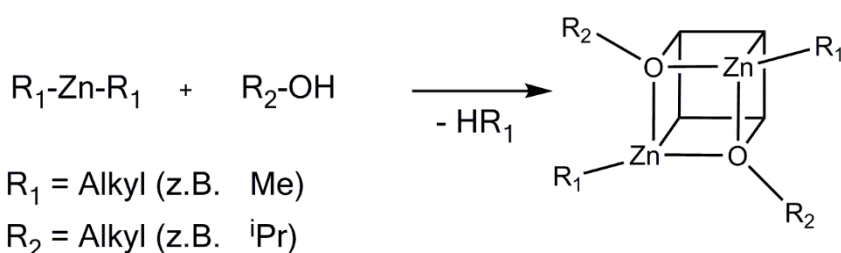


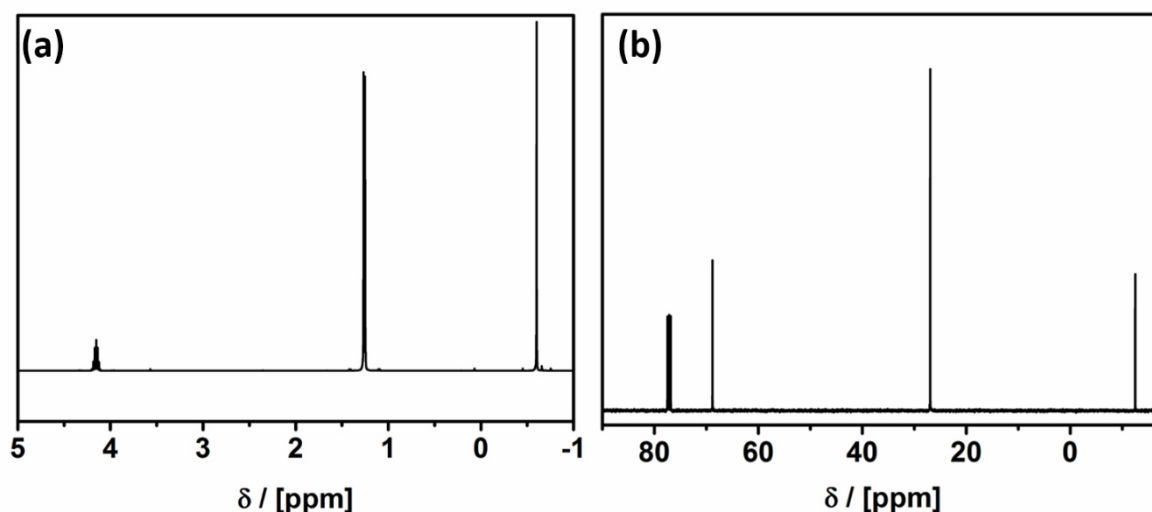
Abb. A 1: 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum von ZnMe₂ in C₆D₆.

Synthese des ZnO-Precursors [MeZnOⁱPr]₄**Schema A 2:** Darstellung von [MeZnOⁱPr]₄.

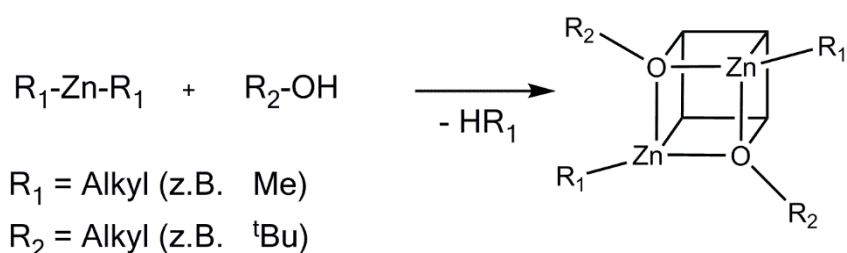
71.7 mmol ZnMe₂ (1.8 M in Toluol) wurden in 30 mL Toluol vorgelegt. Bei -78 °C wurde eine Lösung von 5.5 mL (71.7 mmol) Isopropanol in 10 mL Toluol langsam zugetropft. Das Erwärmen der Reaktionslösung erfolgte langsam über Nacht (≈ 12 h). Anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde in Hexan aufgenommen und die Nebenprodukte mittels Zentrifugation entfernt. Von der überstehenden Lösung wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. [MeZnOⁱPr]₄ wurde in guten Ausbeuten mit kristalliner und farbloser Erscheinung erhalten und mittels ¹H- und ¹³C-NMR charakterisiert. Die Ausbeute beträgt 98%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ = -0.6 (s, 3H, -ZnCH₃), 1.26 (d, 6H, ³J = 6Hz, -OCHCH₃), 4.15 (hept, 1H, ³J = 5 Hz, -OCHCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ = -12.5 (-ZnCH₃), 26.9 (-OCHCH₃), 68.8 (-OCHCH₃) ppm.



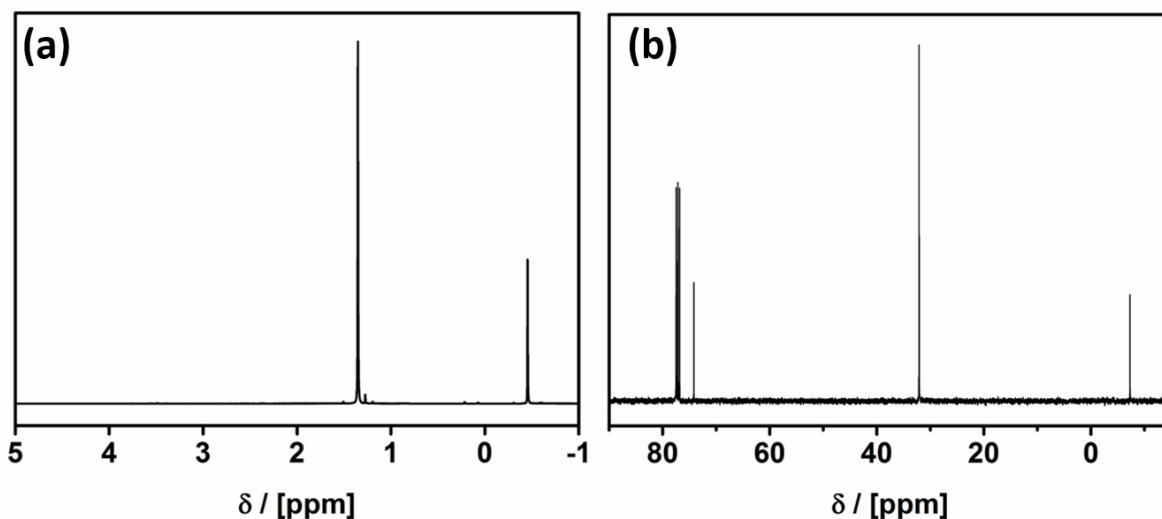
Anhang 1: a) 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum von [MeZnOⁱPr]₄ in CDCl₃. b) 100 MHz ¹³C-NMR-Spektrum von [MeZnOⁱPr]₄ in CDCl₃.

Synthese des ZnO-Precursors [MeZnO^tBu]₄**Schema A 3:** Darstellung von [MeZnO^tBu]₄.

71.7 mmol ZnMe₂ (1.8 M in Toluol) wurde in 30 mL Toluol vorgelegt. Bei -78 °C wurde eine Lösung von 6.2 mL (65.1 mmol) *tert*-Butanol in 10 mL Toluol langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde in Hexan aufgenommen und die Nebenprodukte mittels Zentrifugation entfernt. Von der überstehenden Lösung wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. [MeZnO^tBu]₄ wurde in guten Ausbeuten mit kristalliner und farbloser Erscheinung erhalten und mittels ¹H- und ¹³C-NMR charakterisiert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ = -0.46 (s, 3H, -ZnCH₃), 1.35 (s, 9H, -OCC^tH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ = -7.3 (-ZnCH₃), 32.1 (-OCC^tH₃), 74.2 (-OCH₂CH₃) ppm.



Anhang 2: a) 400 MHz ¹H-NMR-Spektrum von [MeZnO^tBu]₄ in CDCl₃. b) 100 MHz ¹³C-NMR-Spektrum von [MeZnO^tBu]₄ in CDCl₃.

7.4.1. Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln

Allgemeine Synthese von Zinkoxid-Nanorods

Für die Darstellung von ZnO-Nanopartikeln wurde ein molekularer Heterokuban-Precursor in einer Syntheseroute über eine Wasser-in-Öl-Emulsion umgesetzt. In Abb. A 2 ist der Reaktionsaufbau gezeigt.

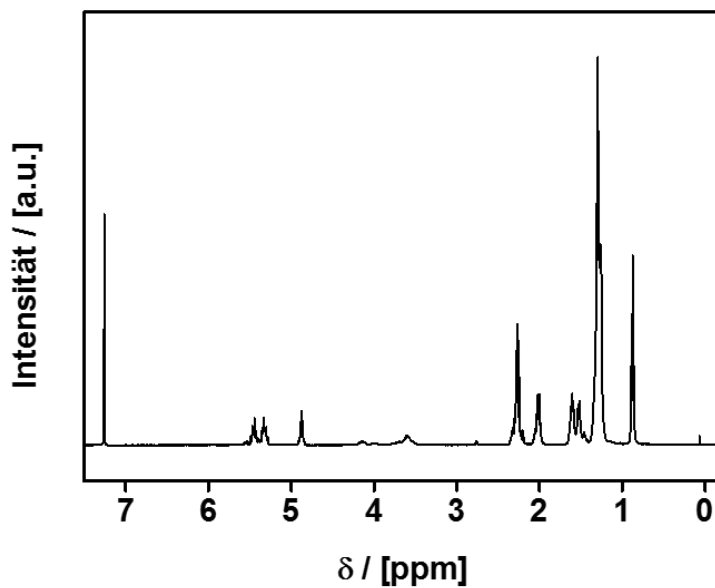


35 mL Cyclohexan, 1.0 mL P3P und 1.5 mL Wasser wurden in einem 250 mL Dreihalskolben vorgelegt und auf eine Ölbadtemperatur von 55 °C erwärmt und wurden einer 65% Ultraschalleinwirkung der gerätespezifischen Leistung ausgesetzt. Nach ca. 15 min wurde eine stabile Emulsion erzielt und 1 g (1.79 mmol) [MeZnO'Pr]₄ Kuban wurde in 10 mL trockenem Cyclohexan gelöst und mit einer Spritzenpumpe zugetropft. Die Zutropfraten wurden je nach gewünschter Länge der Nanopartikel eingestellt. Die Ultraschall-Einwirkung erfolgte weitere 9 h bei 65% der Gerätespezifischen Leistung. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. Die Nanopartikel konnten ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden.

Abb. A 2: Aufbau der Wasser-in-Öl-Emulsionssynthese für ZnO-Nanopartikel.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass das Tensid P3P seine stabilisierenden Eigenschaften im Verlauf der entnommenen Menge aus dem Gebinde verändert. Wenn der „Bodensatz“ in dem Tensid-Gebinde verwendet wurde, konnte keine stabile Emulsion erzielt werden, dies ist jedoch essentiell für das Partikelwachstum. P3P ist ein kommerziell erhältliches Tensid, sodass eine gewisse Molekulargewichtsverteilung vorliegt und demnach diese unterschiedlich schnell sedimentieren können. Daher wird angenommen, dass im Laufe der Zeit sich die verschiedenen P3P-Verbindungen absetzen.

Diese Veränderungen sollten durch NMR spektroskopische Methoden nachgewiesen werden



können, dennoch konnten keine Veränderungen bei einer Tensid-Probe aus einem vollen Gebinde und einem Gebinde mit nur Bodensatz festgestellt werden. Durch Aufmischen des Tensids im Gebinde wird eine instabile Emulsion verhindert und die Synthesen können wie gewohnt durchgeführt werden. Der Verlust der stabilen Emulsion ist vor allem bei längeren Nanopartikeln von

Abb. A 3: ^1H -NMR des verwendeten Tensids Polyglycerin-3-Polyricinoleat.

Bedeutung, da die Zugabe des Precursors über einen wesentlich längeren Zeitraum erfolgt.

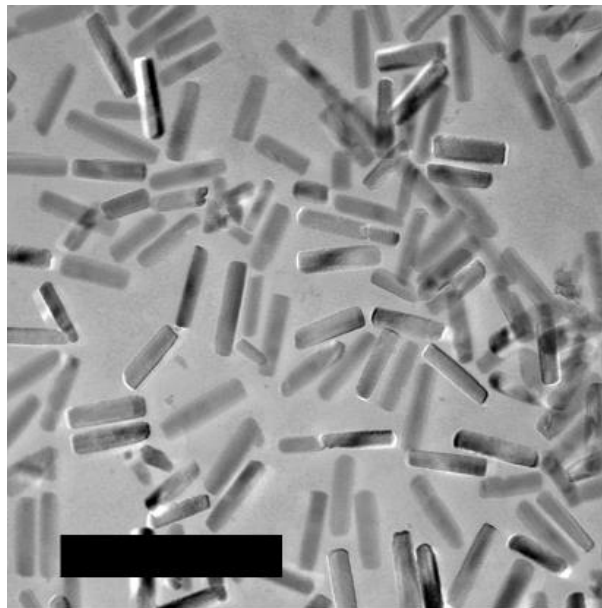
7.4.2. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.1

Synthese von Zinkoxid-Nanorods mit verschiedenen Längen

Die Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln mit verschiedenen Längen erfolgt, wie in 7.4.1 dargestellt, jedoch unter Anpassung einiger Syntheseparameter. Die Syntheseparameter sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Syntheseparameter für die Herstellung von ZnO-Nanorods mit verschiedenen Längen.

Nanopartikellänge / [nm]	Kuban Zutropfrate / [mol/min]	Ölbad Temperatur / [°C]
50	$4.52 \cdot 10^{-5}$	55
70	$5.19 \cdot 10^{-5}$	55
100	$9.25 \cdot 10^{-5}$	55



Anhang 3: TEM-Aufnahme von ZnO-Nanopartikeln mit 70 nm Länge. (Skala = 200 nm).

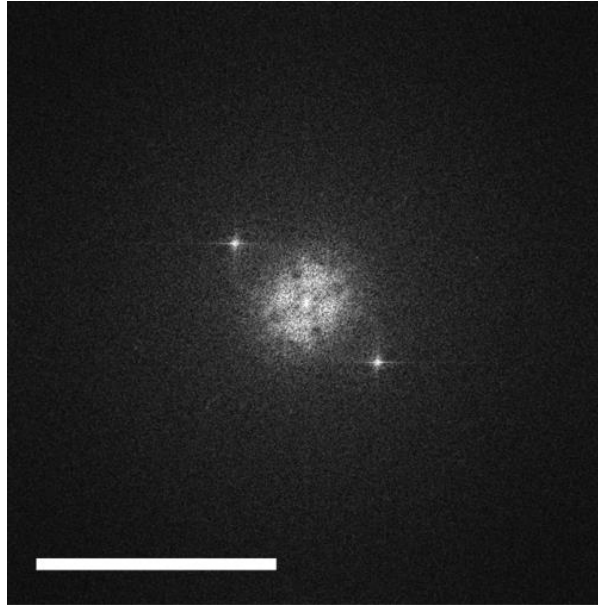


Abb. A 4: FFT-Bild berechnet aus der HRTEM-Aufnahme aus Abbildung 4.2. (Skala = 10 nm^{-1}).

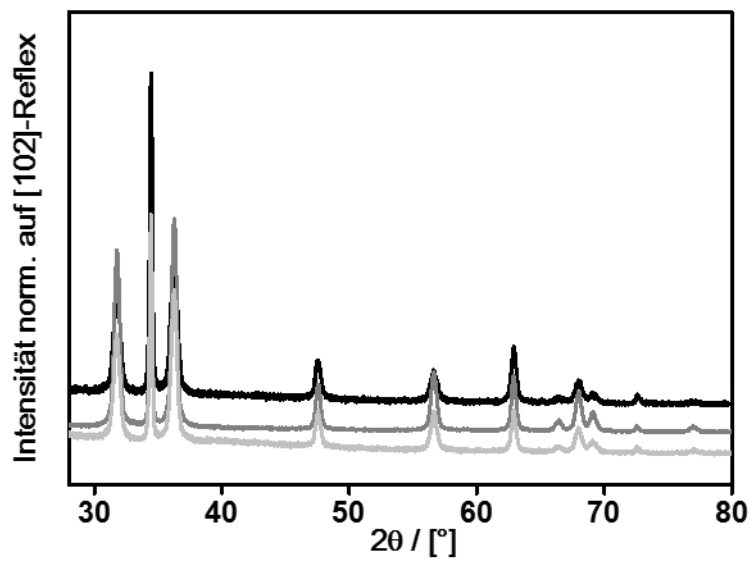
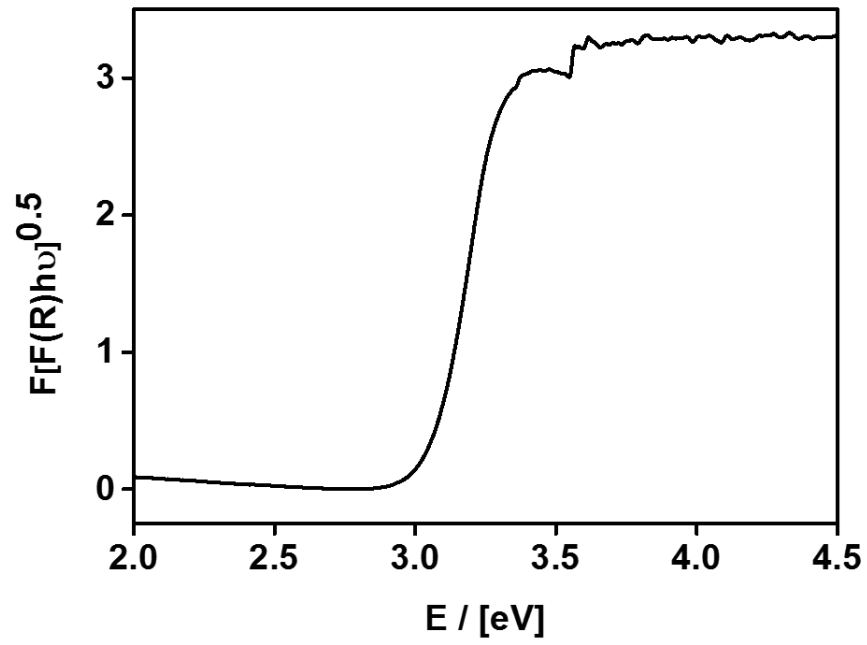


Abb. A 5: PXR-D von ZnO-Nanopartikeln mit 50 nm (schwarz), 70 nm (grau) und 100 nm (hellgrau) Länge. Das Diffraktogramm wurde auf den [102]-Reflex normiert, um die Reflexintensitäten der [100]-, [002]- und [101]-Reflexe im Zusammenhang mit den Längen der Nanopartikel zu zeigen.



Anhang 4: KUBELKA-MUNK Auftragung des UV/VIS-Spektrums von 50 nm langen ZnO-Nanorods.

7.4.3. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.2

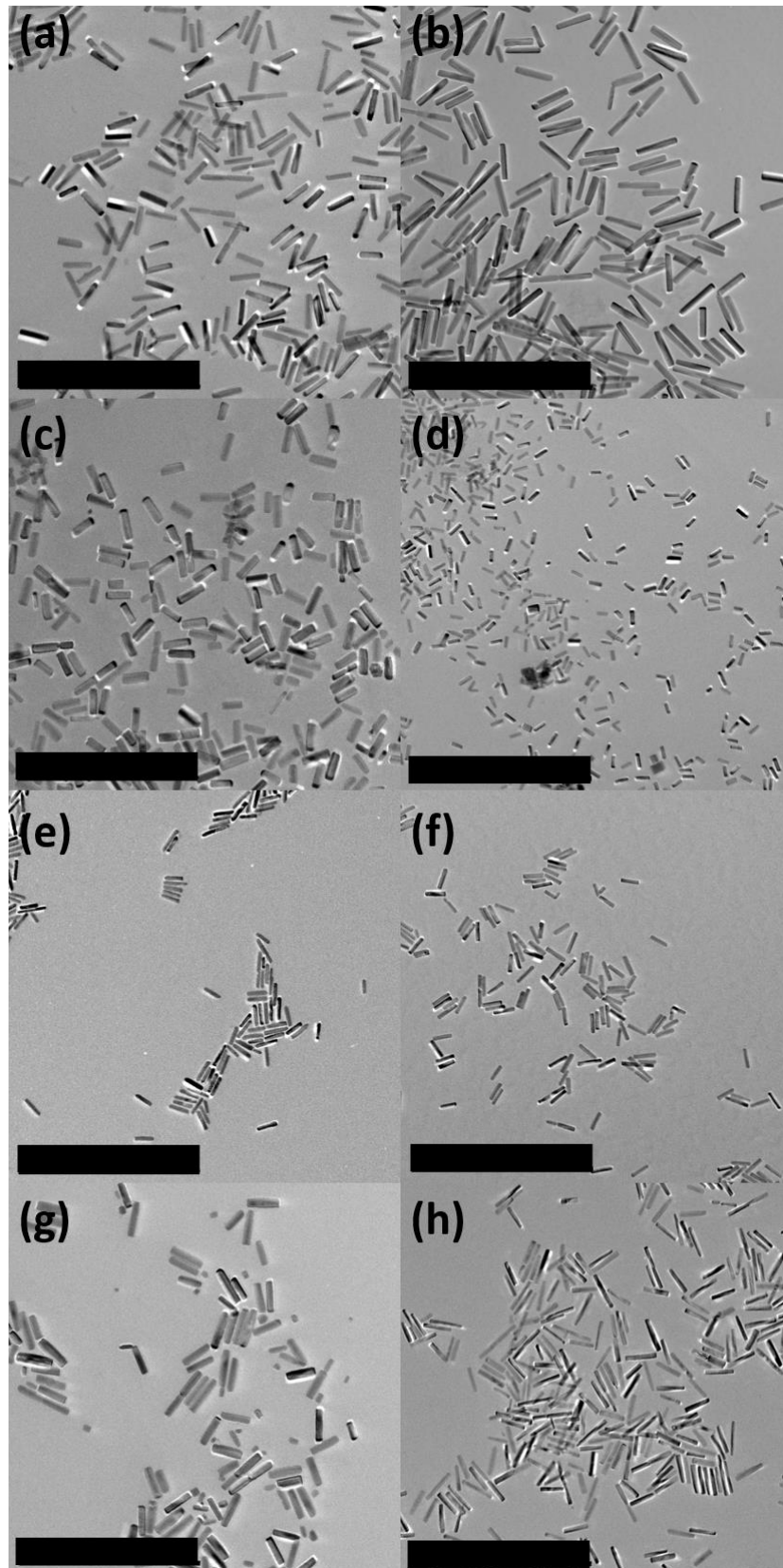
Dotierungssynthesen zur Etablierung einer Systematik

Die Dotierung mit Heteroelementen mit verschiedenen Kationengrößen und Ladungen wurde mit folgenden Metallionen: Lithium, Natrium, Aluminium, Zink, Kupfer, Mangan, Europium und Lanthan durchgeführt, um eine Systematik zwischen Dotierung und entstehender Form zu erhalten.

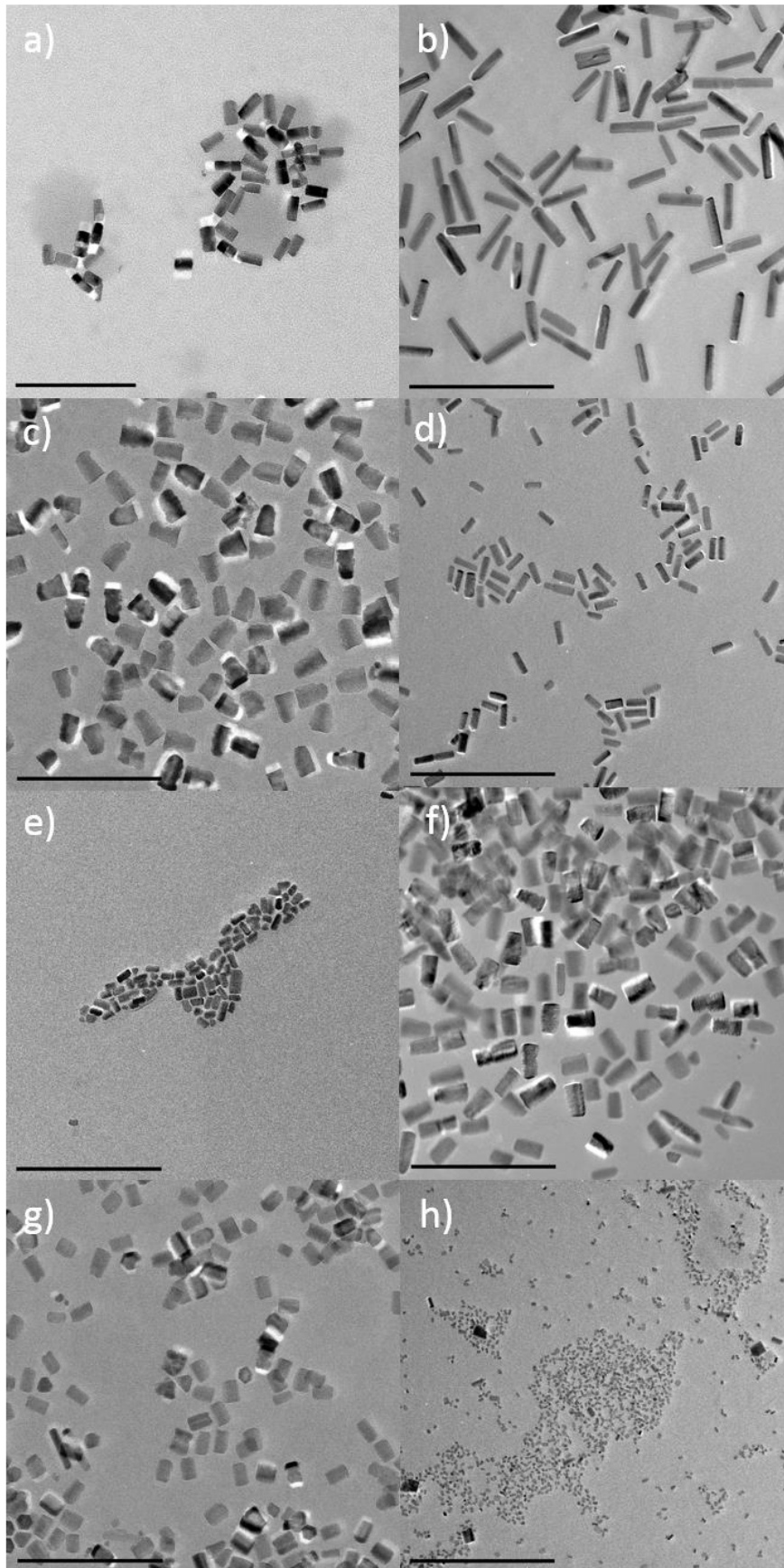
35 mL Cyclohexan, 1.0 mL P3P und 1.5 mL Wasser wurden in einem 250 mL Dreihalskolben vorgelegt und auf eine Ölbadtemperatur von 55 °C erwärmt und 65% Ultraschalleinwirkung der spezifischen Geräteleistung ausgesetzt. Die Dotierungsreagenzien wurden im Wasser gelöst und zum vorgelegten P3P und Cyclohexan zugegeben. Nach ca. 15 min wurde eine stabile Emulsion erzielt und 1 g (1.79 mmol) [MeZnO'Pr]₄ Kuban wurde in 10 mL trockenem Cyclohexan gelöst und mit einer Spritzenpumpe zugetropft. In Tabelle 6 sind die Syntheseparameter hinterlegt. Die Ultraschall-Einwirkung erfolgte weitere 9 h bei 65% der gerätespezifischen Leistung. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. Die Nanopartikel konnten ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden.

Tabelle 6: Dotierungsreagenzien und Syntheseparameter für Heteroelement dotierte ZnO-Nanopartikel.

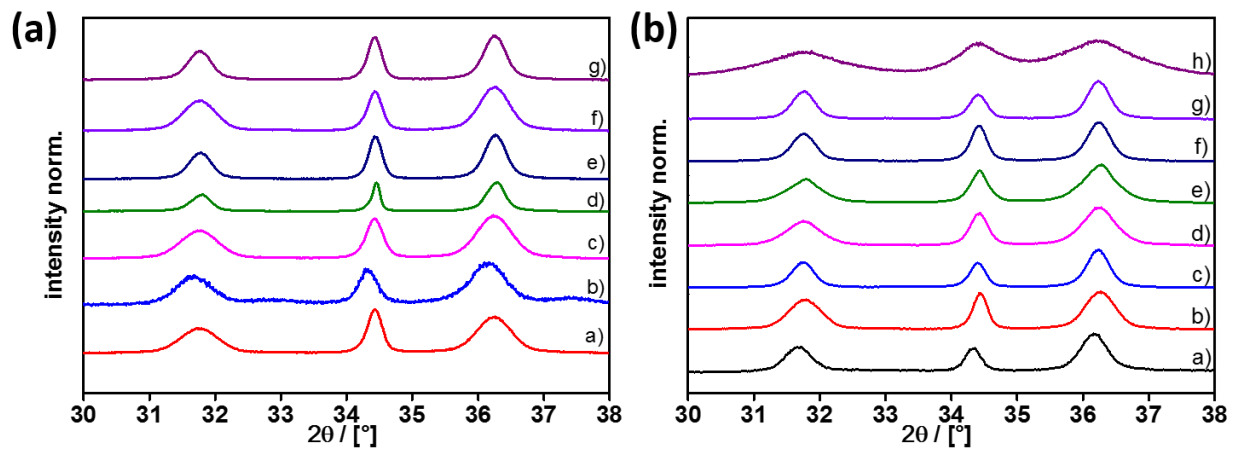
Dotierungskonzentration	Dotierungsreagenz	Kuban Zutropfrate / [mol/min]	Ölbad Temperatur / [°C]
0.03 at% / 0.7 at%	Lithiumstearat	$9.87 \cdot 10^{-5}$ / $9.87 \cdot 10^{-5}$	55
0.03 at% / 0.7 at%	Aluminiumisopropoxid	$9.87 \cdot 10^{-5}$ / $9.87 \cdot 10^{-5}$	55
0.03 at% / 0.7 at%	Kupfer(I)chlorid	$9.87 \cdot 10^{-5}$ / $9.87 \cdot 10^{-5}$	55
0.03 at% / 0.7 at%	Zink(II)chlorid	$9.87 \cdot 10^{-5}$ / $9.87 \cdot 10^{-5}$	55
0.03 at% / 0.7 at%	Mangan(II)chlorid	$9.87 \cdot 10^{-5}$ / $9.87 \cdot 10^{-5}$	55
0.03 at% / 0.7 at%	Europium(III)chlorid	$9.87 \cdot 10^{-5}$ / $9.87 \cdot 10^{-5}$	55
0.03 at% / 0.7 at%	Lanthan(III)chlorid	$9.87 \cdot 10^{-5}$ / $9.87 \cdot 10^{-5}$	55
0.03 at% / 0.7 at%	Natrium(I)chlorid	$8.97 \cdot 10^{-5}$ / $9.87 \cdot 10^{-5}$	55



Anhang 5: TEM-Aufnahmen der Dotierung von M@ZnO mit einer Konzentration von $\chi = 0.03$ für a) Al³⁺, b) Li⁺, c) Cu⁺, d) Zn²⁺, e) Mn²⁺ f) Eu³⁺, g) La³⁺ und h) Na⁺. (Skala = 500 nm).



Anhang 6: TEM-Aufnahmen der M@ZnO-Nanopartikeln mit einer Konzentration von $\chi = 0.03$ für a) Al^{3+} , b) Li^+ , c) Cu^+ , d) Zn^{2+} , e) Mn^{2+} f) Eu^{3+} , g) La^{3+} und h) Na^+ . (Skala = 200 nm).



Anhang 7: PXRD von M@ZnO mit (a) $\chi = 0.03$ und (b) $\chi = 0.7$ at%. a) Al^{3+} , b) Li^+ , c) Cu^+ , d) Zn^{2+} , e) Mn^{2+} f) Eu^{3+} , g) La^{3+} und h) Na^+ .

7.4.4. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.3

Synthese von Eu³⁺-dotierten ZnO-Nanopartikeln

Aufgrund der Ausführlichkeit mit welcher Eu@ZnO-Nanopartikel in dieser Arbeit behandelt werden, wird die Synthese an dieser Stelle nochmals aufgegriffen.

35 mL Cyclohexan, 1 mL P3P und 1.5 mL Wasser, in welchem 0.7 at% Europium(III)chlorid als Dotierreagenz gelöst wurde, wurden für die Emulsion verwendet. Eine stabile Emulsion wurde nach 20 min Ultraschalleinwirkung bei 65% der gerätespezifischen Leistung erreicht. 1 g [MeZnOⁱPr]₄ wurden in 10 mL Cyclohexan gelöst und zugegeben. Die Ultraschall-Quelle wurde insgesamt für 6:15 h betrieben. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt.

In Tabelle 7 sind die verschiedenen Dotierungskonzentrationen angegeben. Die Syntheseparameter zur Veränderung des Aspektverhältnisses sind in Tabelle 9 und für die Formkontrolle sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Synthese von Eu@ZnO-Nanopartikeln mit Europiumchlorid als Dotierungsreagenz mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen

Tabelle 7: Synthesebedingungen für Eu@ZnO Rods mit verschiedenen EuCl₃ Konzentrationen.

Probe	Kuban Zutropfrate / [mol/min]	Ölbad Temperatur / [°C]
0.03 at% EuCl ₃	$1.04 \cdot 10^{-4}$	55
0.7 at% EuCl ₃	$1.00 \cdot 10^{-4}$	55
1.0 at% EuCl ₃	$1.08 \cdot 10^{-4}$	55
1.5 at% EuCl ₃	$1.04 \cdot 10^{-4}$	55
8 at% EuCl ₃	$1.06 \cdot 10^{-4}$	55

Synthese von Eu@ZnO-Nanopartikeln mit Europiumstearat als Dotierungsreagenz

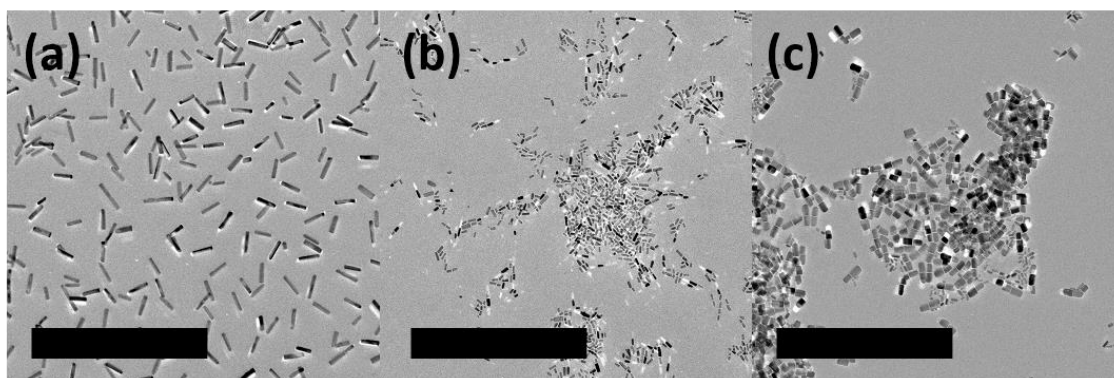
Synthese von Europiumstearat

35 mL Methanol wurden vorgelegt und 0.7174 g Stearinsäure zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren bis zum Rückfluss erhitzt. Die klare Lösung wurde abgekühlt und mit 1.1 mL Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) versetzt und 20 min gerührt. 0.227 g Europium(III)chlorid wurde in 10 mL Methanol gelöst und langsam der klaren Lösung zutropft. Ein farbloser Niederschlag fällt aus und wurde abfiltriert. Das Europiumstearat wurde 2 Mal mit je 10 mL kaltem Methanol gewaschen.

Die Synthese von Eu@ZnO-Nanopartikeln mit Europiumstearat erfolgte durch Verwendung von 35 mL Cyclohexan, 1 mL P3P und 1.5 mL Wasser, in welchem verschiedene Konzentrationen an Europium(III)stearat als Dotierreagenz gelöst wurden. In Tabelle 8 sind die verwendeten Dotierkonzentrationen aufgeführt. Eine stabile Emulsion wurde nach 20 min Ultraschalleinwirkung bei 65% der gerätespezifischen Leistung erreicht. 1 g $[\text{MeZnO}^{\text{Pr}}]_4$ wurden in 10 mL Cyclohexan gelöst und zugegeben. Die Ultraschall-Quelle wurde insgesamt für 6:15 h betrieben. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt.

Tabelle 8: Synthesebedingungen für Eu@ZnO Nanopartikel mit verschiedenen EuSt_3 Konzentrationen.

Probe	Kuban Zutropfrate / [mol/min]	Ölbad Temperatur / [°C]
0.05 at% EuSt_3	$1.04 \cdot 10^{-4}$	55
0.7 at% EuCl_3	$1.00 \cdot 10^{-4}$	55
1.0 at% EuCl_3	$1.06 \cdot 10^{-4}$	55



Anhang 8: TEM-Aufnahmen von Eu@ZnO-Nanopartikeln, welche mit Stearat als Anion synthetisiert wurden. Die Konzentrationen in den Aufnahmen betragen a) 0.05 at% b) 0.7 at% und c) 1 at%. (Skala = 500 nm).

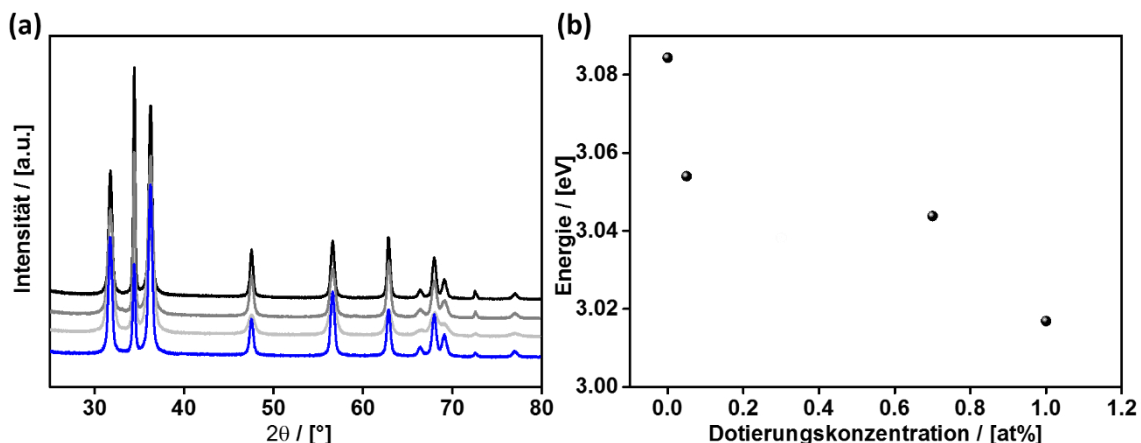


Abb. A 6: a) PXRD von Eu@ZnO-Nanopartikeln, die mit verschiedenen Konzentrationen an Europiumstearat 0.0 at% (schwarz) 0.05 at% (grau), 0.7 at% (hellgrau) und 1.0 at% (blau) hergestellt wurden. b) Verschiebung der Bandlücke in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration. Die Bandlücke wurde mithilfe der Kubelka-Munk-Auftragung aus UV/VIS-Spektren ermittelt. Mit zunehmender Eu^{3+} -Konzentration wird die Bandlücke zu kleineren Energien verschoben bzw. die Absorptionskante wird Rotverschoben.

Synthese von Eu@ZnO-Nanopartikeln mit verschiedenen Aspektverhältnissen

Die Synthese der Eu@ZnO-Nanopartikel mit einer Variation des Aspektverhältnisses wurde mit den in Tabelle 9 aufgeführten Zugaberaten des Precursors durchgeführt. Die Nanopartikelsynthese wurde wie in 7.4.4 erläutert, durchgeführt.

Tabelle 9: Synthesebedingungen für Eu@ZnO Rods mit verschiedenen Längen.

Probe	Kuban Zutropfrate / [mmol/min]	Ölbad Temperatur / [°C]	Eu^{3+} Gehalt
20 nm	$4.72 \cdot 10^{-5}$	55	0.7 at%
30 nm	$7.48 \cdot 10^{-5}$	55	0.7 at%
40 nm	$1.00 \cdot 10^{-4}$	55	0.7 at%

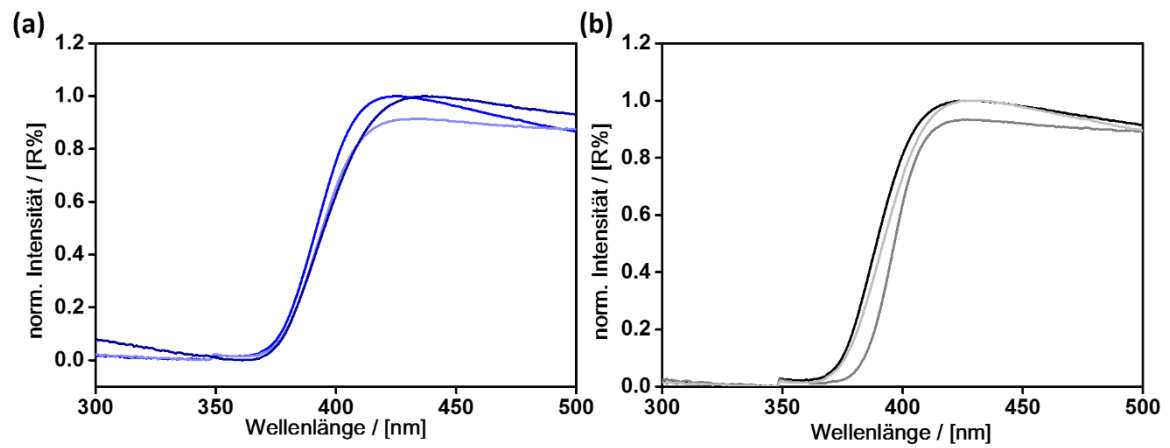


Abb. A 7: UV/VIS-Spektren von a) Eu@ZnO-0.7-Nanopartikeln mit verschiedenen Längen: 20 nm (blau), 30 nm (lila) und 40 nm (dunkelblau) und b) ZnO-Nanopartikel mit verschiedenen Längen: 40 nm (hellgrau), 60 nm (grau) und 80 nm (schwarz).

Synthese von Eu@ZnO-Nanopartikeln mit verschiedenen Formen

Die Synthese der Eu@ZnO-Nanopartikel mit einer Variation der Form wurde mit den in Tabelle 10 aufgeführten Additiven und Syntheseparametern erreicht. Die Nanopartikelsynthese wurde wie in 7.4.4 erläutert, durchgeführt.

Tabelle 10: Syntheseparameter und Additive zur Herstellung von Eu@ZnO mit unterschiedlichen Formen.

Nanopartikel - Form	Eu ³⁺ -Konzentration / [at%]	Kuban Zutropfrate / [mol/min]	Ölbad Temperatur / [°C]	Additive
Rods	0.7	$1.00 \cdot 10^{-4}$	55	1 mL P3P
Plättchen	0.7	$9.87 \cdot 10^{-5}$	50	0.98 g Brij 58, 0.07 g Laurinsäure
Prismen	0.7	$1.53 \cdot 10^{-4}$	40	1 mL P3P
Kugeln	0.7	$1.53 \cdot 10^{-4}$	40	1.01 g Brij 58, 0.085 g Maltitol

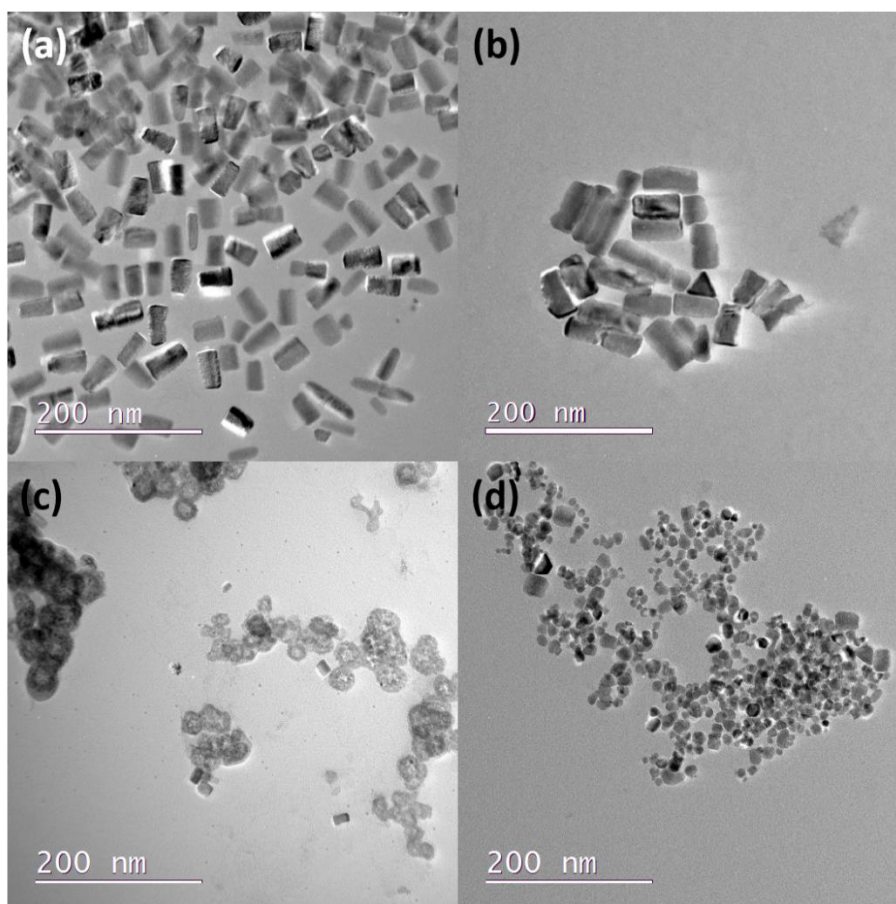


Abb. A 8: TEM-Aufnahmen von Eu@ZnO-Nanopartikel mit 0.7 at% Eu³⁺-Ionen. Nanopartikel mit verschiedenen Formen: a) Nanorods b) Nanoprismen c) Hohlkugeln und d) Plättchen.

Synthese von Zinkoxid-Nanopartikeln mit verschiedenen Formen

Die Synthese von ZnO-Nanopartikeln mit verschiedenen Formen wird wie in 7.4.1 beschrieben durchgeführt, jedoch unter Anpassung einiger Syntheseparameter. Die Parameter (Temperatur, Additive, Precursorkonzentration) können für die entsprechenden Partikelformen variieren und sind entsprechend in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11. Syntheseparameter für die Herstellung von ZnO-Nanopartikeln mit verschiedenen Formen.

Nanopartikelform	Kuban Zutropfrate / [mol/min]	Ölbad Temperatur / [°C]	Additive
Rods	$92.5 \cdot 10^{-6}$	55	1 mL P3P
Plättchen	$78.8 \cdot 10^{-6}$	40	0.98 g Brij 58, 0.07 g Laurinsäure
Prismen	$0.31 \cdot 10^{-3}$	40	1 mL P3P
Kugeln	$0.16 \cdot 10^{-3}$	40	1.01 g Brij 58, 0.085 g Maltitol

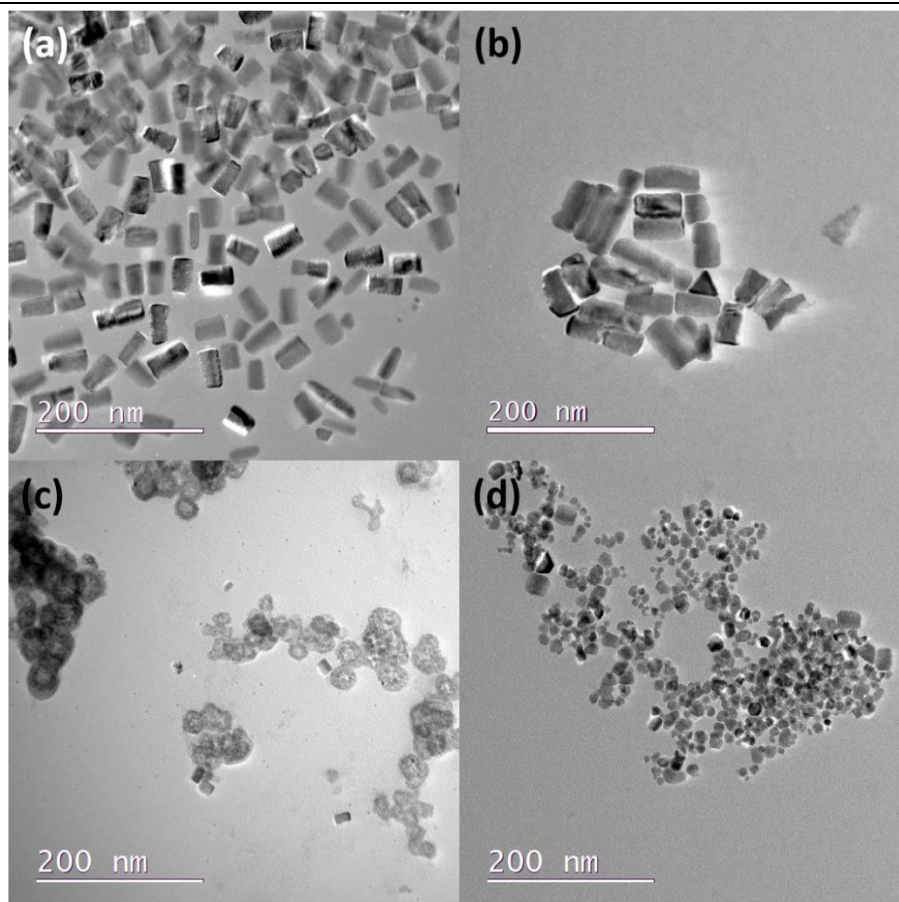
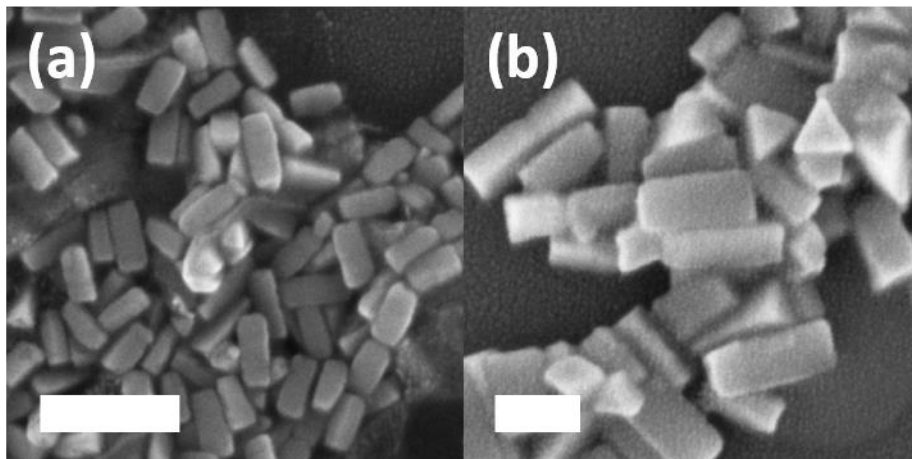


Abb. A 9: TEM-Aufnahmen von ZnO-Nanopartikel mit verschiedenen Formen: a) Nanorods b) Nanoprismen c) Hohlkugeln und d) Plättchen.



Anhang 9: SEM-Aufnahmen von a) Eu@ZnO-Prismen und b) ZnO-Prismen. (Skala = 200, 100 nm).

Nachweise des Einbaus von Europium in Eu@ZnO-Nanopartikel

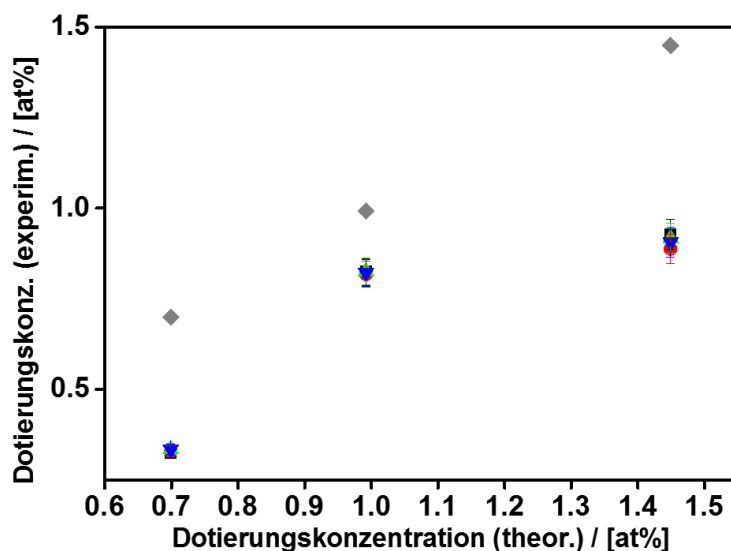
ICP-OES-Messungen

Für die ICP-OES-Messungen wurden die Eu³⁺-dotierten Materialien zunächst 4 h bei 430 °C kalziniert, um die organischen Bestandteile zu entfernen. 0.03 g des kalzinierten Eu@ZnO-Materials wurden in 45 mL 1M Salzsäure gelöst. Die Bestimmung der Europium-Konzentration erfolgte durch eine Kalibration mit 5 Standard- und Blindwertlösungen. Um eine optimale Kalibration zu gewährleisten, wurde der Mengenbereich durch eine semiquantitative Messung auf einer Emissionslinie des Europiums ermittelt. Der Kalibrationsbereich der Probe wurde dementsprechend angepasst. Die Standardlösungen (Tabelle 12) wurden so gewählt, dass Konzentrationen oberhalb und unterhalb des zu erwartenden Bereichs vorliegen.

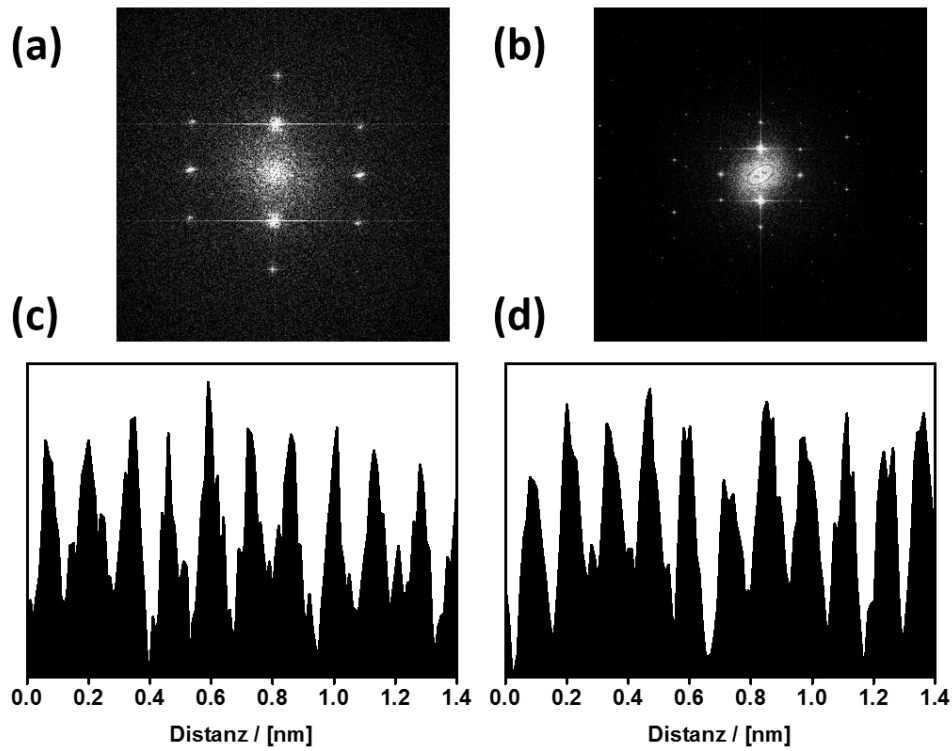
Tabelle 12: Herstellung der Kalibrationsstandard-Lösungen zur Bestimmung von Eu^{3+} in Eu@ZnO -Materialien.

Name Lösungen	Herstellung	Eu^{3+} Gehalt / [mg/L]
Lösung 1	1000 mL Wasser + 10 mL Salpetersäure (65%)	0
Basis	4495.5 μL des Eu^{3+} -Eichstandards von Agilent mit 40.51 mL von Lösung 1 auffüllen	899.1
Standard 1	Ein 250 μL Aliquot von Basis entnehmen und auf 50 mL auffüllen	4.5
Standard 2	Ein 350 μL Aliquot von Basis entnehmen und auf 50 mL auffüllen	6.3
Standard 3	Ein 500 μL Aliquot von Basis entnehmen und auf 50 mL auffüllen	8.9
Standard 4	Ein 750 μL Aliquot von Basis entnehmen und auf 50 mL auffüllen	13.5
Standard 5	Ein 1000 μL Aliquot von Basis entnehmen und auf 50 mL auffüllen	17.9

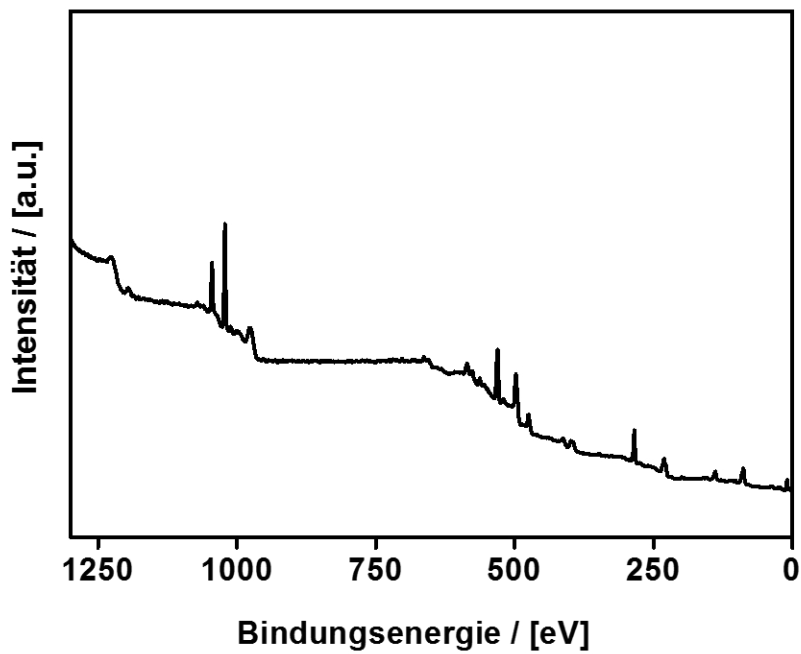
Die Standardlösungen 1-5 wurden vermessen und eine Kalibrationsgerade erstellt. Anschließend erfolgte das Messen einer Blindprobe (Lösung 1) des zu untersuchenden Materials.



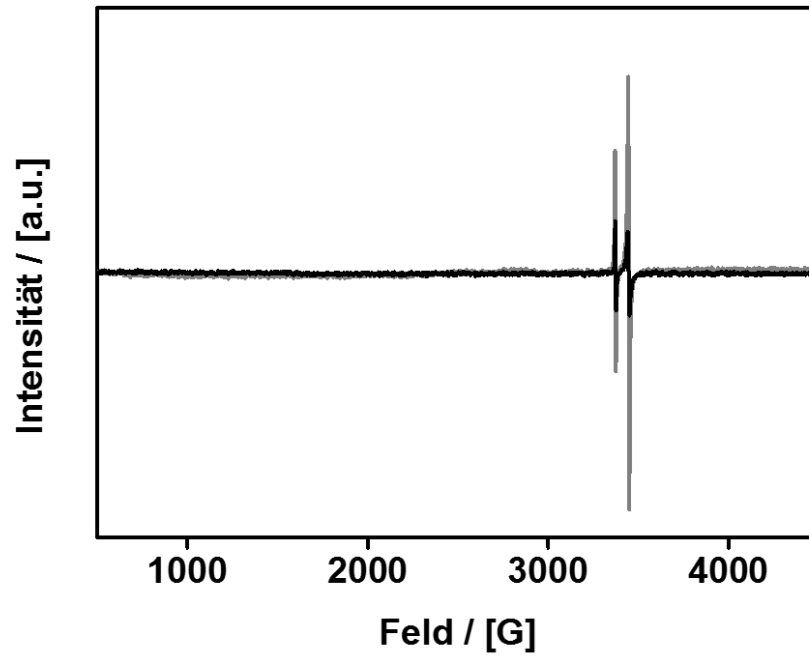
Anhang 10: ICP-OES-Bestimmung des Eu^{3+} -Gehalts von Eu@ZnO -Nanorods bei verschiedenen Anregungswellenlängen: 397.19 nm (rot), 381.97 nm (grün), 412.97 nm (blau), 420.50 nm (schwarz) in grau die theoretisch zu erwartenden Dotierungskonzentrationen von Eu^{3+} im Material.



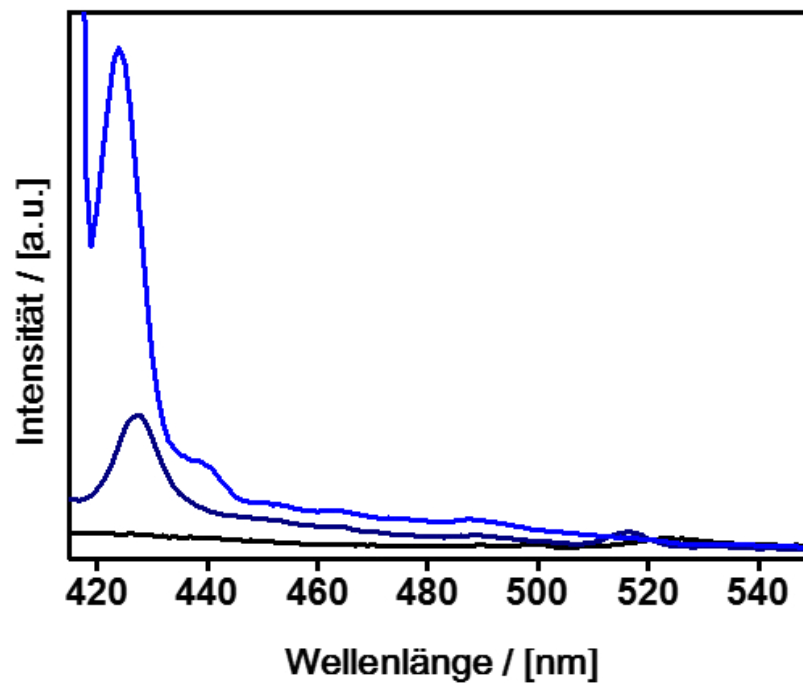
Anhang 11: a) und b) FFT-Bilder bei Eu@ZnO Nanopartikeln und ZnO Nanopartikeln. c) und d) Abstandsprofil der einzelnen Netzebenen bei Eu@ZnO und ZnO Nanopartikeln.



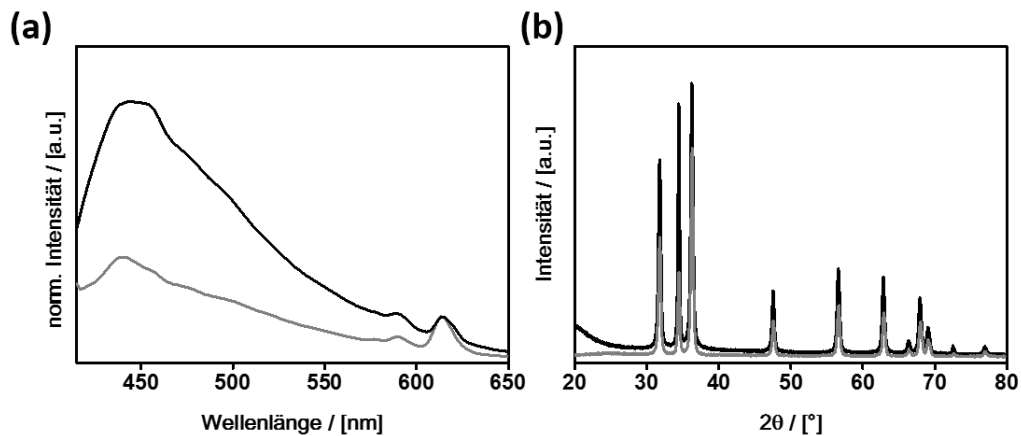
Anhang 12: XPS-Übersichts-Spektrum von Eu@ZnO Material mit 0.7 at% Eu^{3+} .



Anhang 13: EPR-Spektrum von Eu@ZnO (grau) und ZnO (schwarz).



Anhang 14: Photolumineszenz-Spektrum des Tensids P3P bei verschiedenen Anregungswellenlängen 405 nm (blau), 380 nm (dunkelblau) und 325 nm (schwarz).



Anhang 15: a) Photolumineszenz-Spektrum und b) PXRD von Eu@ZnO-0.7 als Paste (schwarz) und nach dem Kalzinieren (grau).

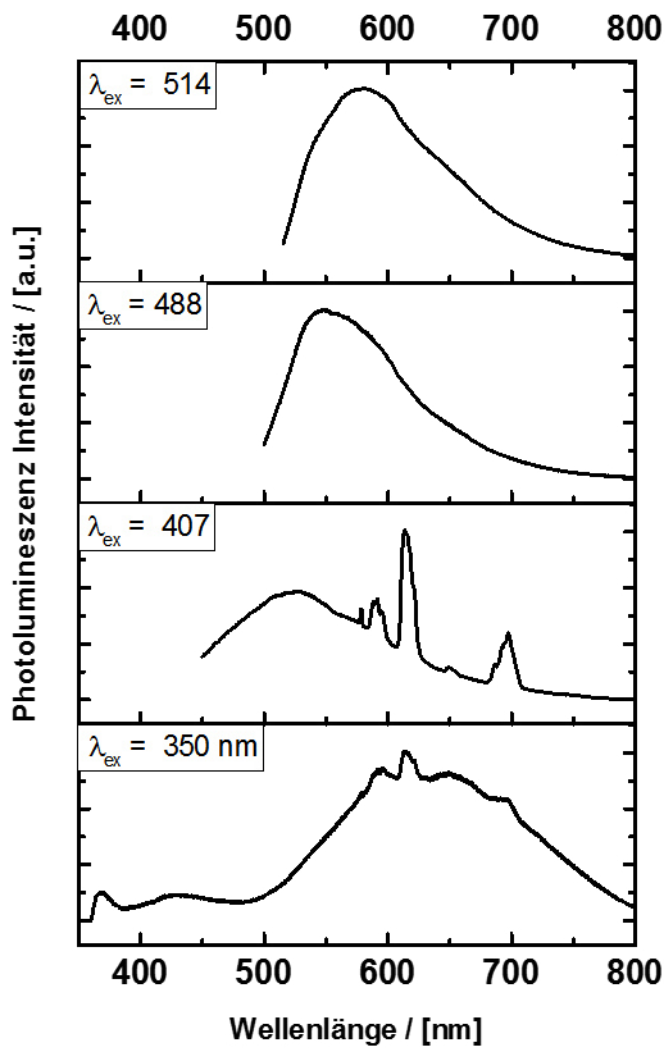


Abb. A 10: Photolumineszenz-Spektren von Eu@ZnO-Nanopartikeln mit 0.7 at% Eu³⁺-Ionen bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

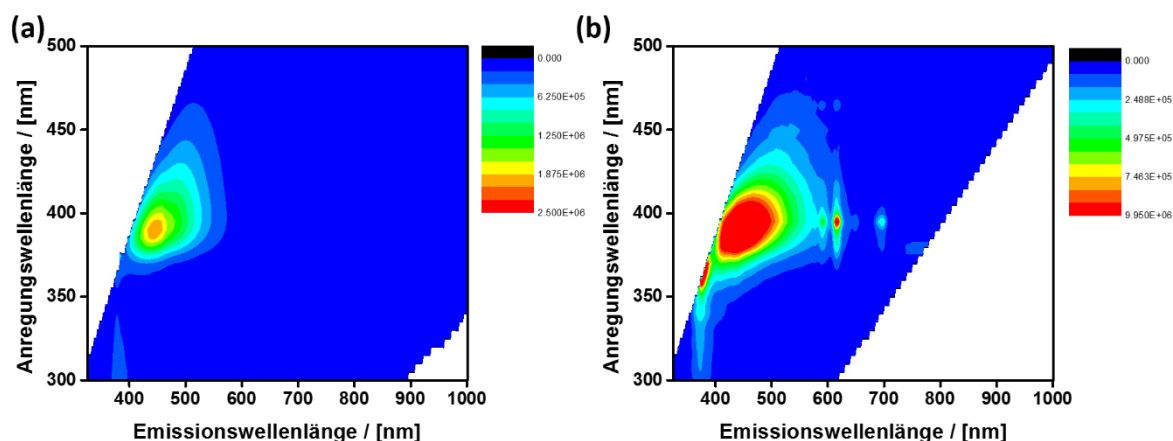


Abb. A 11: 3D-Photolumineszenz-Spektrum von a) ZnO- und b) Eu@ZnO-0.7-Nanopartikeln.

Biologische Untersuchungen von ZnO-Nanopartikeln in Zellen

Zell-Zytotoxizität Test von Eu@ZnO und ZnO-Nanopartikeln

Die Zytotoxizität Bestimmung von HeLa-Zellen gegenüber ZnO-Nanopartikeln wurde in Zusammenarbeit mit Malin Bein aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. U. Groth und Prof. Dr. T. Gaich, Universität Konstanz durchgeführt.

HeLa-Zellen wurden bei 37 °C und 5% CO₂ Atmosphäre in DMEM-Medium mit 10% FCS und 1% Pen/Strep kultiviert. Die Zellen wurden auf 96-Loch-Platten für 24 h inkubiert. Nach 24 h wurden die Substanzen durch serielle Verdünnung mit Nährmedium bis zur gewünschten Konzentration und einem maximalen DMSO Gehalt von 1% verdünnt.

Nach der Inkubationszeit wurde das Lösungsmittel entfernt und die Zellen sofort mit 10 µL AlamarBlue-Lösung verdünnt und in 90 µL DMEM-Medium versetzt. Die weitere Inkubationszeit betrug 90 min bevor das Fluoreszenz-Signal von Resurufin detektiert wurde. Die Lebensfähigkeit der Zellen wurde in Prozent angegeben. Die Kontrollgruppe wurde mit reinem Medium und 1% DMSO unter identischen Bedingungen inkubiert.

Einbringen von Eu@ZnO- und ZnO-Nanopartikeln in HeLa-Zellen für spektroskopische Untersuchungen

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden die HeLa-Zellen mit einer Konzentration von 2×10^4 Zellen pro Well auf Ibidi-Platten inkubiert. Das Nährmedium war DMEM und zusätzlich mit 10% FCS und 1% Pen/Strep versetzt, um Bakterien Wachstum zu verhindern.

Nach 24 h Inkubationszeit bei 37 °C unter 5% CO₂ Atmosphäre wurde das Medium entfernt und die Testsubstanzen (Tabelle 13), welche im Nährmedium dispergiert waren für weitere 24 h inkubiert. Die Fluoreszenz-Aufnahmen wurden ohne weitere Aufreinigung an einem Konfokal-Laser-Scanning-Mikroskop aufgenommen.

Tabelle 13: Konzentration der Testsubstanzen während der Inkubation in die HeLa-Zellen. Die Substanzen wurden auf einer µg-Feinwaage eingewogen.

Substanz	Stammlösung / [µL]	Konzentration / [mg/mL]	Konzentration DMSO / [%]
SiO@ZnO	2.0	$1.951 \cdot 10^{-4}$	0.01
	20.2	$1.951 \cdot 10^{-3}$	0.1
	222	$1.951 \cdot 10^{-2}$	1.0
ZnO	2.0	$1.968 \cdot 10^{-4}$	0.01
	20.2	$1.968 \cdot 10^{-3}$	0.1
	222	$1.968 \cdot 10^{-2}$	1.0
Eu@ZnO	2.0	$1.978 \cdot 10^{-4}$	0.01
	20.2	$1.978 \cdot 10^{-3}$	0.1
	222	$1.978 \cdot 10^{-2}$	1.0
P3P	2.0	$0.814 \cdot 10^{-4}$	0.01
	20.2	$0.814 \cdot 10^{-3}$	0.1
	222	$0.814 \cdot 10^{-2}$	1.0

Synthese von Silika@ZnO-Nanopartikeln

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Publikation von Zhang *et al.* und Aboulaich *et al.* durchgeführt. ^[210] ^[270]

152 mg ZnO-Paste wurden in 10 mL trockenem Toluol dispergiert und 2.5 mL AEAPS (2-Aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan) in 5 mL Toluol gelöst zugegeben. Bei Raumtemperatur wurde 5 min lang gerührt. 3.5 mL 25 wt% TMAH (Tetramethylammonium Hydroxid) in Methanol wurden zugespritzt und auf 85 °C geheizt. Nach 45 min wurde auf

Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht gerührt. Die Partikel wurden jeweils zwei Mal mit 10 mL Toluol, 10 mL Aceton und 10 mL Wasser gewaschen. Die Nanopartikel wurden im Kühlschrank gelagert.

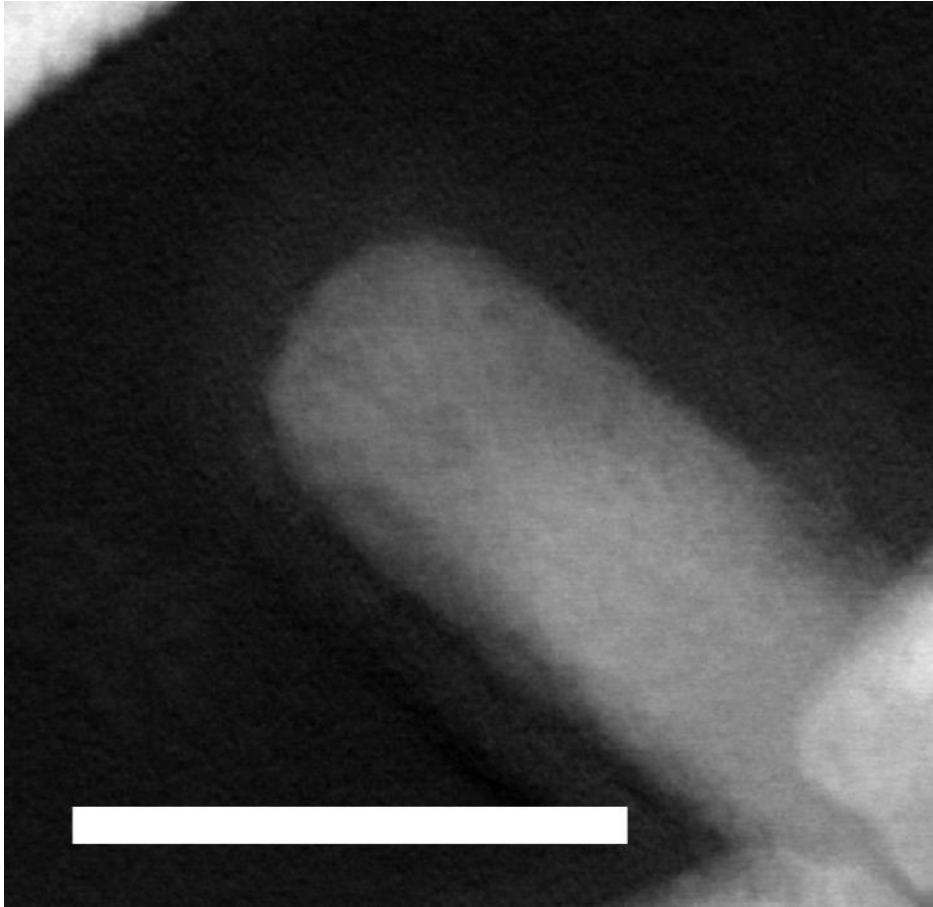


Abb. A 12: DF-TEM-Aufnahme von SiO@ZnO-Nanopartikeln mit einer 10 nm Silikat Hülle. (Skala = 50 nm).

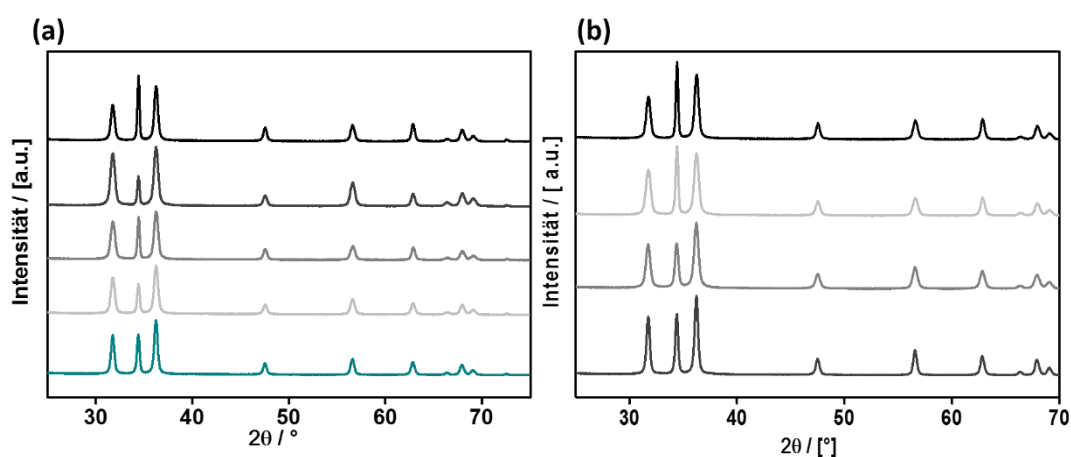
7.4.5. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.4

Synthese von Seltenerdmetall dotierten ZnO-Nanopartikeln

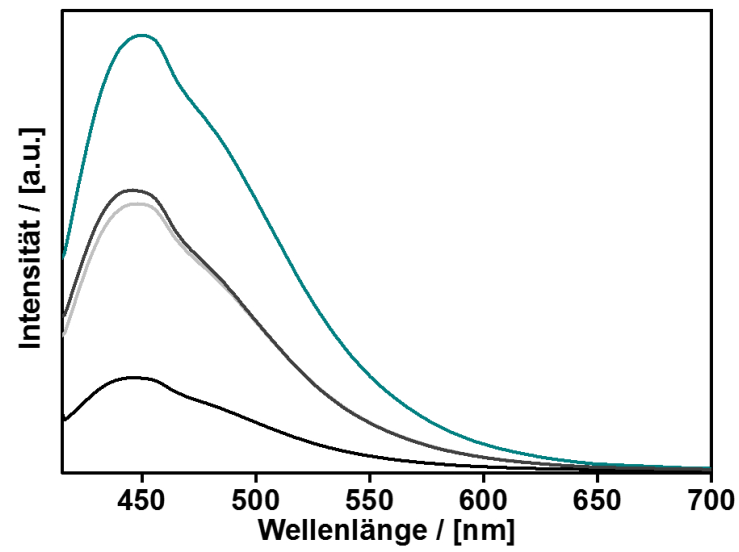
Die Dotierung von ZnO mit weiteren Seltenerdmetallatomen wurde am Beispiel von Gadolinium und Terbium-Ionen durchgeführt. Die Durchführung der Synthesen erfolgte wie in Abschnitt erläutert. Tabelle 14 listet die verwendeten Dotierungsreagenzien und Konzentrationen auf, sowie Syntheseparameter.

Tabelle 14: Dotierungsreagenzien und Konzentration die für die Synthese von Seltenerdmetall dotierten ZnO verwendet wurde.

Dotierungskonzentration	Dotierungsreagenz	Kuban Zutropfrate / [mol/min]	Ölbad Temperatur / [°C]
2.0 at %	Gadolinium(III)chlorid	$1.02 \cdot 10^{-4}$	55
0.015 at%	Gadolinium(III)acetat	$1.07 \cdot 10^{-4}$	55
0.57 at%	Gadolinium(III)acetat	$1.07 \cdot 10^{-4}$	55
1.0 at%	Terbium(III)chlorid	$1.02 \cdot 10^{-4}$	55
0.7 at%	Europium(III)chlorid	$1.01 \cdot 10^{-4}$	55
0.7 at%	Europium(III)stearat	$1.22 \cdot 10^{-4}$	55



Anhang 16: PXRD-Daten von Gd@ZnO und Tb@ZnO-Nanopartikeln mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen. a) Gd@ZnO mit verschiedenen Konzentrationen $\chi = 0.015$ (dunkelgrau), 0.05 (grau), 2.0 (hellgrau) 5.5 (türkis) und ZnO (schwarz). b) Tb@ZnO-Nanopartikeln mit $\chi = 1$ at% (hellgrau), 3 at% (grau) und 4 at% (dunkelgrau) und ZnO (schwarz).



Anhang 17: Photolumineszenz-Spektren von Gd@ZnO mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen $\chi = 0.015$ (dunkelgrau), 0.05 (grau), 2.0 (hellgrau) 5.5 (türkis) und ZnO (schwarz).

7.4.6. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.1.5

Synthese von Zinkoxid Nanopartikeln mit Mn²⁺-Dotierung

35 mL Cyclohexan, 1.0 mL P3P und 1.5 mL Wasser wurden in einem 250 mL Dreihalskolben vorgelegt und auf eine Ölbadtemperatur von 55 °C erwärmt und 65% Ultraschalleinwirkung der Geräte spezifischen Leistung ausgesetzt. Das Dotierungsreagenz wurde zur Emulsion zugegeben (Tabelle 15). Nach ca. 15 min wurde eine stabile Emulsion erzielt und 1 g (1.79 mmol) [MeZnOⁱPr]₄ Kuban wurde in 10 mL trockenem Cyclohexan gelöst und mit einer Spritzenpumpe zugetropft. Die Ultraschall-Einwirkung erfolgte weitere 6:15 h bei 65% der gerätespezifischen Leistung. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt.

Tabelle 15: Dotierungskonzentration und weitere Syntheseparameter für mangandotierte ZnO-Nanopartikel.

Dotierungskonzentration	Dotierungsreagenz	Kuban Zutropfrate / [mol/min]	Ölbad Temperatur / [°C]
1 at%	Manganstearat	$1.12 \cdot 10^{-4}$	55
2 at%	Manganstearat	$1.12 \cdot 10^{-4}$	55
3 at%	Manganstearat	$1.18 \cdot 10^{-4}$	55
8 at%	Manganstearat	$1.12 \cdot 10^{-4}$	55
0.1 at%	Manganchlorid	$1.12 \cdot 10^{-4}$	55
0.01 at%	Manganchlorid	$1.12 \cdot 10^{-4}$	55
0.5 mL	Manganoleat	$1.12 \cdot 10^{-4}$	55
0.2 at%	Manganacetat	$1.12 \cdot 10^{-4}$	55
0.3 at%	Mangansulfat	$1.12 \cdot 10^{-4}$	55

Synthese von Mangan-Dotierungsreagenzien

Synthese von Manganstearat

Die Synthese des verwendeten Manganstearats erfolgte nach der Vorschrift von Puglisis.^[271]

2.84 g Stearinsäure wurden in 15 mL Methanol vorgelegt und auf 60 °C aufgeheizt bis eine klare Lösung entstand. Die Lösung wurde abgekühlt und 1.81 g Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) in 7 mL Methanol hinzugegeben. Nach 20 min

wurden 0.63 g Manganchlorid in Methanol tropfenweise hinzugefügt. Manganstearat fällt als weißer Niederschlag aus und konnte durch Filtration und mehrmaligem Waschen mit kaltem Methanol erhalten werden. Die Ausbeute betrug 2.1 g Manganstearat und das Produkt wurde IR-spektroskopisch und mittels Elementaranalyse überprüft.

IR: $\nu_{\text{asym}} = 1605 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sym.}} = 1481 - 1386 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Deform.}} = 730 - 673 \text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{\text{CH-Valenz.}} = 2967 - 2827 \text{ cm}^{-1}$. (Literatur: $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$: 2955, 2918, 2849, 1560, 1472, 1464, 1435, 718.

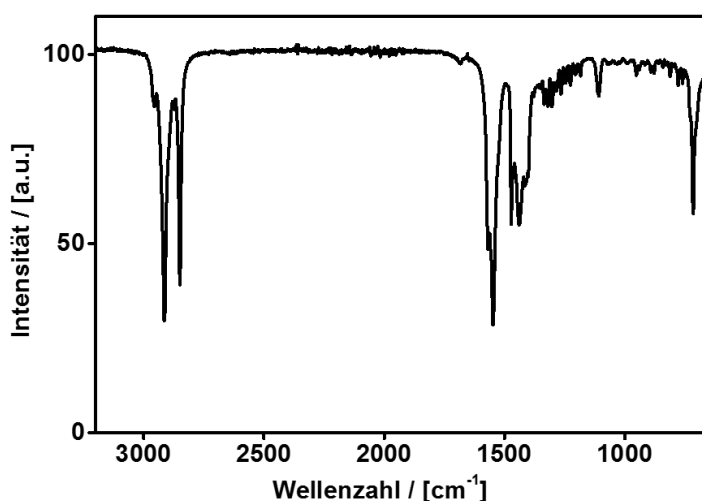


Abb. A 13: IR-Spektrum von Manganstearat.

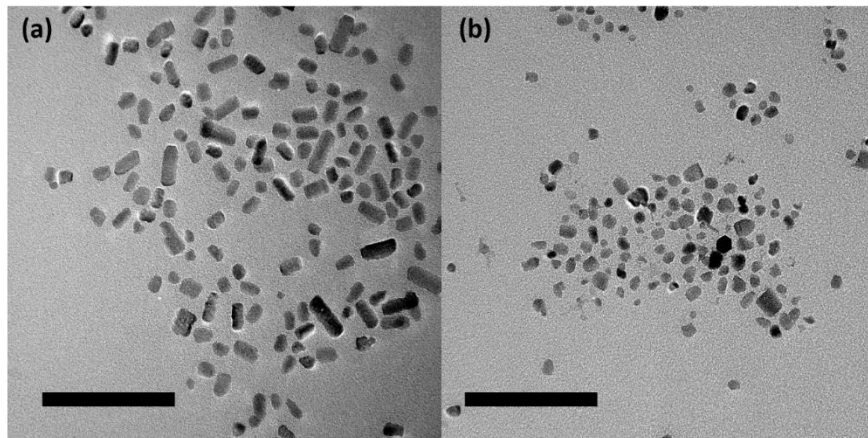
Die IR-spektroskopische Untersuchung (Abb. A 13) zeigt die IR-Schwingungsbanden wie sie in der Literatur beschrieben werden.^[272] Die asymmetrische Streckschwingung der Carboxylgruppe tritt bei $\nu_{\text{asym}} = 1605 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ und die symmetrische Streckschwingung der Carboxylgruppe bei $\nu = 1481 - 1386 \text{ cm}^{-1}$ auf. Im Fingerprint Bereich liegt die Deformationsschwingung der Carboxylgruppe bei $730 - 673 \text{ cm}^{-1}$. Die CH-Valenzschwingung liegt bei $2967 - 2827 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse des Produkts: $\%C(\text{exp}) = 69.5\%$ und $\%H(\text{exp}) = 11.2\%$

$$\%C(\text{theor.}) = 69.5\%, \quad \%H(\text{theor.}) = 11.3\%$$

Die Charakterisierung mittels Elementaranalyse zeigt, dass die Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile im Produkt mit $\%C = 69.5\%$ und $\%H = 11.2\%$ den theoretischen Werten von $\%C = 69.5\%$, $\%H = 11.3\%$ entsprechen.

Bewährte NMR-spektroskopische Untersuchungen sind nicht möglich, da Mangankerne eine zu schnelle Relaxationszeit aufweisen, sodass die NMR-Signale nicht aufgelöst werden können.



Anhang 18: TEM-Aufnahme von Mn@ZnO-Nanopartikeln. a) MnSt₂ als Dotierungsreagenz mit einer Konzentration von $\chi = 1$ at% b) $\chi = 8$ at% (Skala = 100 nm für a) und b). Erst ab einer deutlich geringeren Konzentration von 1 at% werden Mn@ZnO Nanorods erzielt, die eine Größe zwischen 10 nm und 20 nm aufweisen. Die rod-spezifische Form der Nanopartikel ist teils nur bei den längeren Nanopartikeln ausgeprägt. Bei den kleinen Partikeln kann zwischen der Länge und der Breite in den TEM-Aufnahmen nicht unterschieden werden, da die Breite ca. 9 nm beträgt, somit liegen quasi-sphärische Nanopartikel vor. Die Mn@ZnO (1 at%) Nanopartikel sind im Vergleich zu den Li@ZnO-Nanopartikel ($D_c = 55$ nm), die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, um 64% kleiner und nicht wohl-definiert. Wie aus Abb. A 19a zu entnehmen ist, wird deutlich, dass mit zunehmender MnSt₂-Konzentration die Länge geringer wird. Das Nanopartikel-Wachstum wird durch eine zunehmende Fremdatomkonzentration gehemmt, denn Fremdionen führen zu einer Behinderung des Weiteren Wachstums, sodass im Folgenden eine Aktivierungsenergie überwunden werden muss, damit der Einbau und das Wachstum erfolgt. Im Weiteren werden durch Dotieratome Spannungen im Kristallgitter erzeugt. Dies kann insbesondere bei Ionen (Mangan $r = 0.80$ Å) die größer als Zn²⁺ (0.74 Å) sind, zu Spannungen im ZnO-Kristallgitter und einem gehemmten Wachstum führen. Um die energetische Barriere beim Wachstum von Nanopartikeln mit eingebauten Fremdatome zu überwinden, müssen daher die Syntheseparameter für lange anisotrope Nanopartikel entsprechend gewählt werden.

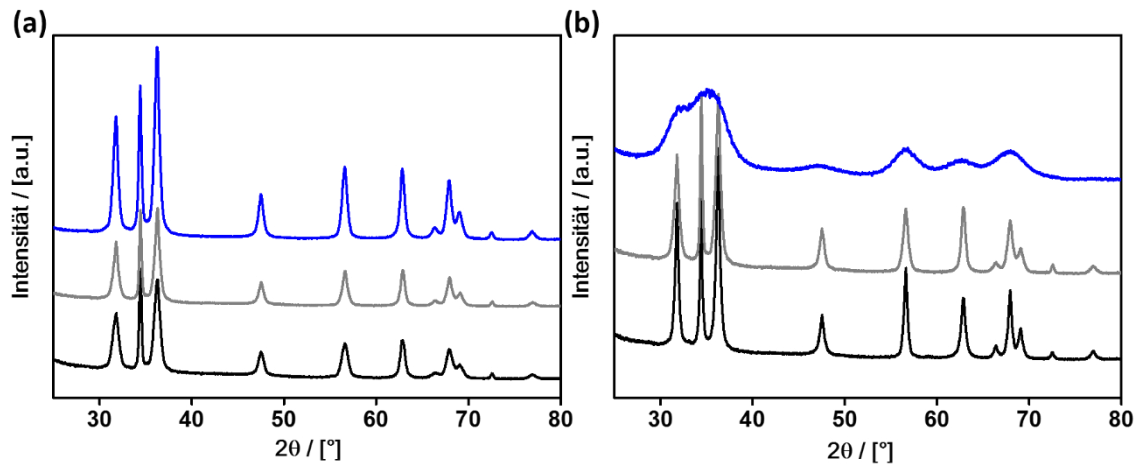


Abb. A 14: PXRD von Mn@ZnO-Nanopartikeln mit a) variierendem Tensid- Volumen 2.0 mL (schwarz), 1.0 mL (grau) und 0.5 mL (blau) und b) variierendes Wasser-Volumen 2.0 mL (blau), 1.0 mL (grau) und 0.5 mL (schwarz).

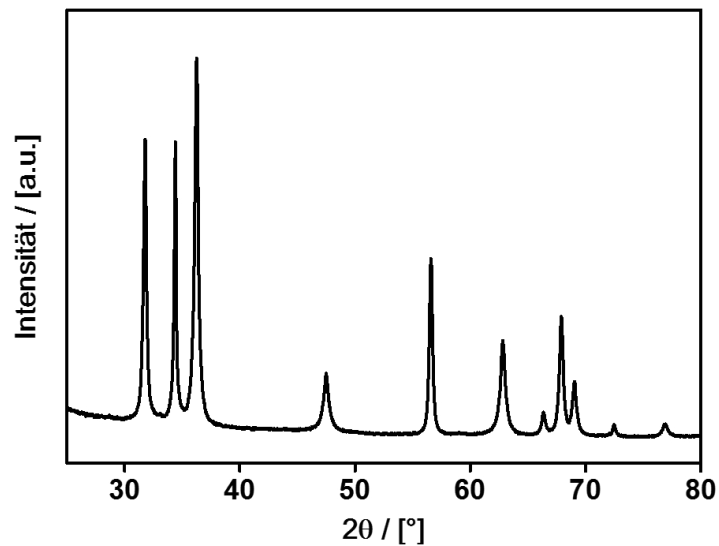


Abb. A 15: PXRD von Mn@ZnO-0.25-Nanopartikeln, die innerhalb der ersten Stunde bei 30°C und anschließend bei 40°C hergestellt wurden.

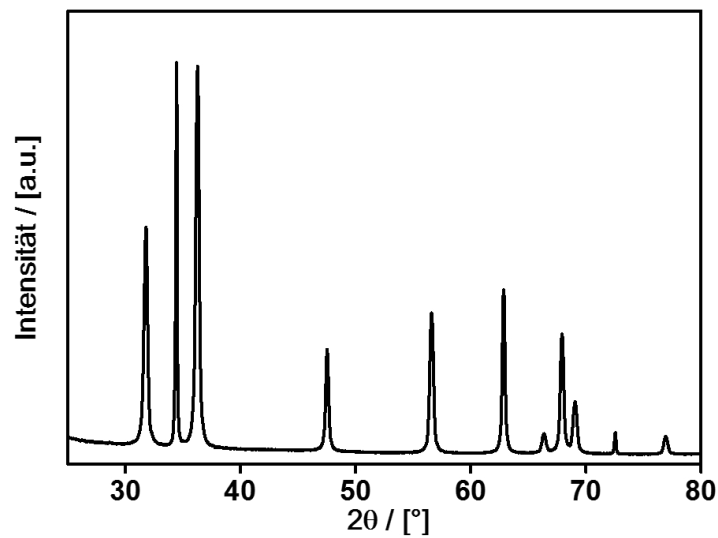
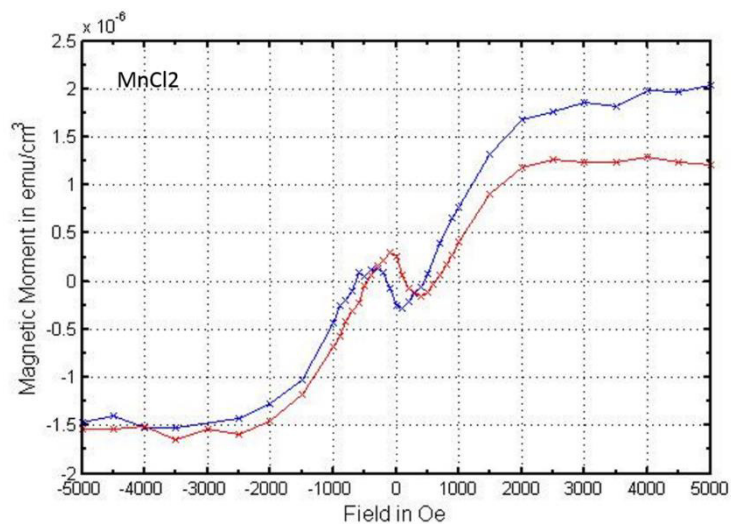


Abb. A 16: PXRD von Mn@ZnO-0.12-Nanopartikeln.

SQUID Untersuchungen

Für die SQUID-Untersuchung wurde 0.038 g ZnO-Probe in eine Gelatine-Kapsel eingewogen. Die Gelatine-Kapsel wurde in einen Plastikstrohhalm mittig fixiert und in die SQUID-Probenhalterung eingebracht.



Anhang 19: SQUID-Messung von Mn@ZnO-0.12-Nanopartikeln.

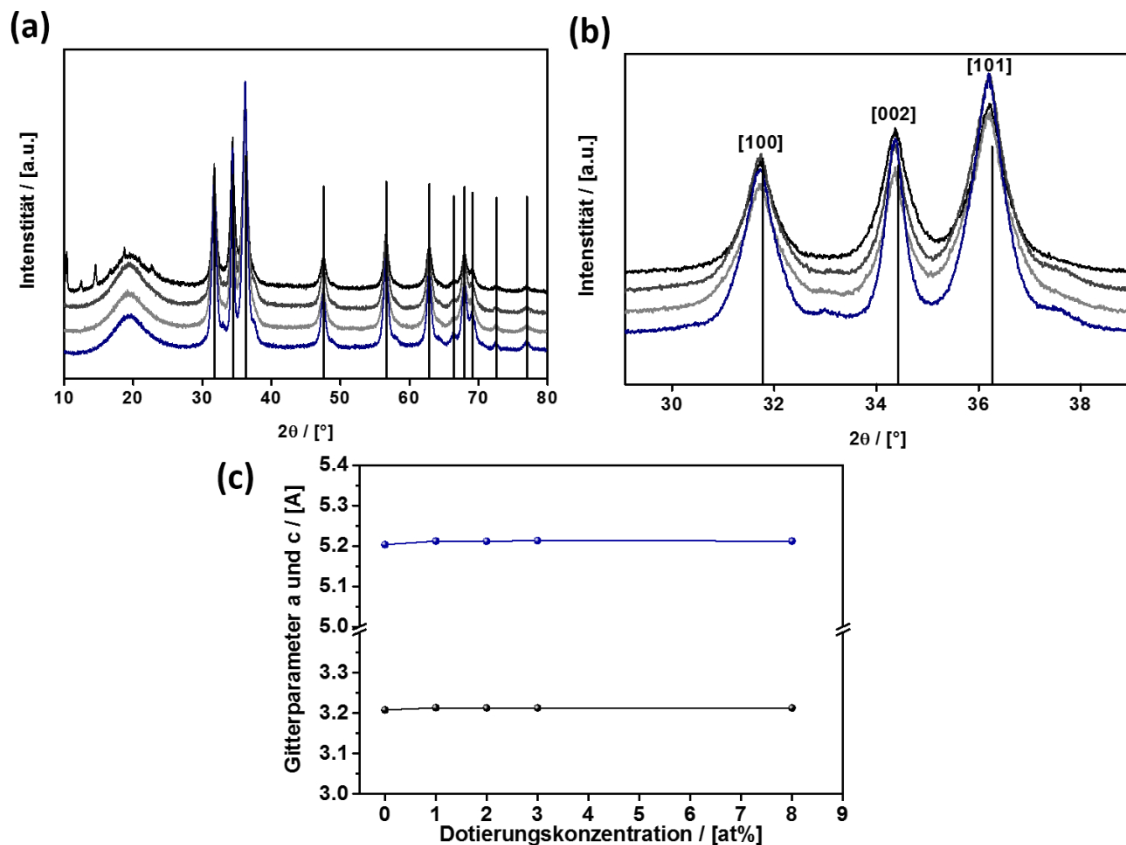


Abb. A 17: PXRD von Mn@ZnO Materialien mit verschiedenen Mangangehalten: $x = 8$ at% (schwarz), 3 at% (dunkelgrau), 2 at% (hellgrau), und 1 at% (dunkelblau). Pattern: ZnO Referenz (ICCD: 00-005-0664). b) Ausschnitt im Bereich $2\theta = 28\text{-}39^\circ$ aus dem PXRD aus a). c) Berechnete Gitterparameter a (schwarz) und c (blau) bei Proben mit unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen. Die röntgenkristallographische Untersuchung zeigt für alle Materialien kleiner 8 at%, dass eine reine, einphasige Wurtzit-Kristallstruktur vorliegt, welches typisch für ZnO ist. Zusätzliche Reflexe können bei einem Dotierungsgehalt von 8 at% für den Bereich $2\theta = 10.0^\circ\text{-}22.59^\circ$ festgestellt werden. Diese Reflexe können weder mischphasigen ZnO-Mangan-Verbindungen noch dem Manganstearat zu geordnet werden. Für geringe Dotierungskonzentrationen sind die Reflexe schmaler und intensiver, was für eine höhere Kristallinität beziehungsweise auch für größere Nanopartikel spricht. Die Betrachtung der ersten drei markanten Reflexe [100], [002] und [101] zeigt, dass mit zunehmender Konzentration die Reflexe im Vergleich zur ZnO Referenz geringfügig zu kleineren Winkeln verschoben werden. Dies kann auf eine Substitution im Kristallgitter hindeuten, da Mangan-Ionen größer als Zink-Ionen sind und so eine Aufweitung der Netzebenenabstände bewirkt, welches sich in der Reflexverschiebung widerspiegelt. Die berechneten Gitterparameter a und c zeigen nur eine sehr geringe Aufweitung, sodass der Einbau keine stärkeren Verzerrungen im Gitter hervorruft.

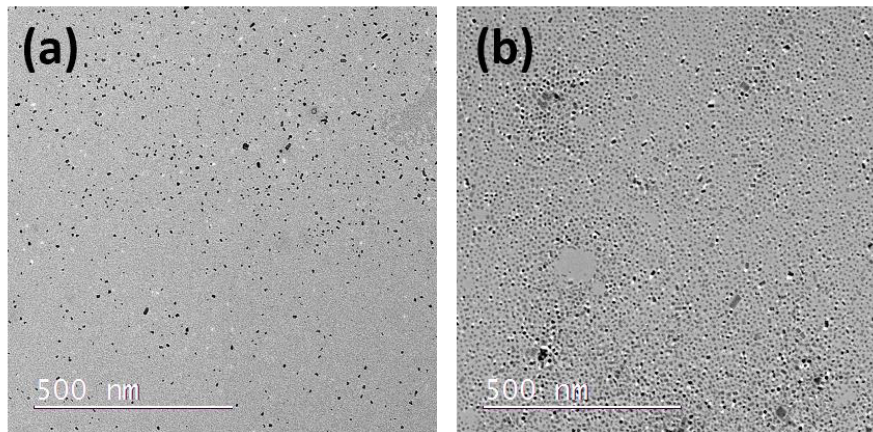


Abb. A 18: : TEM-Aufnahme von Mn@ZnO-Nanopartikeln mit 2 at% (a) und 3 at% (b). (Skala = 500 nm). Die Partikel mit 8 at% haben eine durchschnittliche Größe von 11 nm, wobei kaum eine Ausdehnung in *c*-Richtung vorliegt. Die Form der Partikel weist Ähnlichkeiten zu hexagonalen Plättchen und sphärischen Partikeln auf, aber keine elongierte Form.

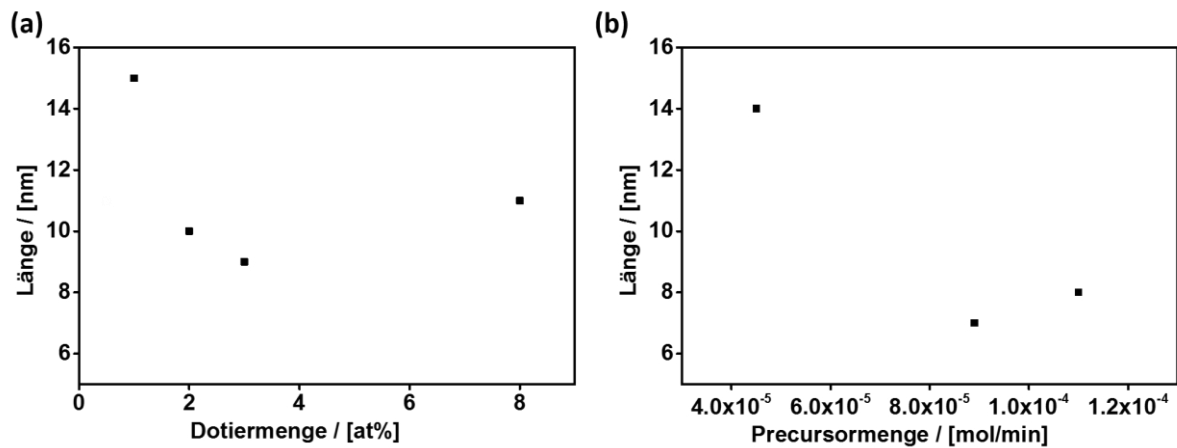


Abb. A 19: a) Länge der Mn@ZnO-Nanopartikel in Abhängigkeit der Mangankonzentration. b) Länge der Nanopartikel in Abhängigkeit der Precursormenge bei 1 at%. Die Längen der Nanopartikel wurden aus TEM-Aufnahmen ermittelt. Die Ausdehnung der Nanopartikel nimmt bei einer langsamen Precursor-Zugaberate zu, jedoch nur geringfügig von 7 nm auf 14 nm.

7.4.7. Experimenteller Anhang zu Kapitel 4.2

Synthese von Zinkoxid-Nanorods mit verbesserter Dispersität für das Self-Assembly

Für die Synthese von weniger dispersen Nanopartikeln wurde die bestehende W/O-Emulsionssynthese wie folgt verändert. Eine stabile Wasser-in-Öl-Emulsion wurde mit 35 mL Cyclohexan, 1.5 mL Wasser und 1.0 mL P3P hergestellt, indem das verwendete Wasser durch einen PTFE-Spritzenfilter mit 0.45 µm Porengröße gegeben wurde. Nach 20 min Ultraschall-Einwirkung wurde der ZnO-Precursor in 10 mL Cyclohexan gelöst und mit einer Spritzenpumpe zugegeben. Während der Zugabe des Precursors wurde ein schwacher Stickstoff-Strom im Kolben und über die Kanülenspitze angebracht, um vorzeitige ZnO-Kristallite zu verhindern. Die Ölbadtemperatur betrug 55 °C. Nach 375 min wurde der Ultraschall abgestellt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Partikellänge wurde durch die Precursorkonzentration verändert und ist in Tabelle 16 hinterlegt.

Tabelle 16: Syntheseparameter für ZnO-Nanorods mit geringer Dispersität und verschiedenen Längen.

Nanopartikellänge / [nm]	Kuban Zutropfrate / [mol/min]	Ölbad-Temperatur / [°C]
50	$8.98 \cdot 10^{-5}$	55
70 ^[1]	$8.98 \cdot 10^{-5}$	55
100	$4.48 \cdot 10^{-5}$	55

[1] Während der Synthese von 50 nm Nanorods wurde das Wasser nicht vorgelegt, sondern gleichzeitig mit einer Rate von 0.5 mL/min zugetropft.

Auftrennung von Nanopartikeln mittels Zentrifugation

Zur Auftrennung der Nanopartikel wurde die analytische und präparative Ultrazentrifuge verwendet. Der Sedimentationskoeffizient wurde für Nanopartikel mit einer Länge von 70 nm bestimmt. Für die hergestellten Gradienten wurden jeweils nach dem verwendeten Massenbruch die Dichte und Viskosität neu berechnet (Tabelle 17), um dies bei der Berechnung von S zu berücksichtigen. Aufgrund dessen wurde die Zeit und Sedimentationsstrecke in der präparativen Gradientenzentrifugation berechnet (Tabelle 18).

Tabelle 17: Berechnete Dichte und Viskosität der Gradientenmischung.

Massenbruch des Cyclohexans	Massenbruch des Chloroforms	Dichte (Gradient) / [kg/m ³]	Viskosität(Gradient) / [0.1 kg/ms]
1.0	0.0	0.7739	0.00898
0.9	0.1	0.8445	0.00862
0.8	0.2	0.9151	0.00827
0.7	0.3	0.9857	0.00791
0.6	0.4	1.0563	0.00756
0.5	0.5	1.1269	0.00720
0.4	0.6	1.1975	0.00684

Die Berechnung der Sedimentationsstrecke der Nanopartikel wird im Folgenden exemplarisch für Nanopartikel mit 70 nm Länge erbracht.

Tabelle 18: Berechnung der Sedimentationszeit, -strecke und Position der Nanopartikel mit 70 nm Länge im Zentrifugationstube.

Gradient	d (nm)	s _{20,w} (S)	t / [h]	t / [s]	r _{max} / [mm]	s _{20,w} (Gradient)	Position im Tube / [mm]
10 wt%	18.0029	868.81691	3.96	14213	80.0	891.5	75.5
	24.6514	1629.02353	2.11	7552	94.1	1671.5	84.3
20 wt%	25.4599	1737.6245	1.98	7076	96.3	1832.2	86.3
	29.8543	2389.23123	1.44	5130	110.7	2519.2	95.1
40 wt%	30.5253	2497.83131	1.38	4904	113.3	2795.2	98.9
	34.8623	3258.03900	1.06	3746	133.2	3645.9	111.7
60 wt%	35.4386	3366.63997	1.02	3623	136.3	4030.4	117.9
	40.7556	4452.64969	0.77	2725	171.8	5330.6	141.9

Die Parameter aus Tabelle 18 berechnen sich wie folgt:

$$\text{Zeit: } t = \frac{k}{s_{20,w}(S) \cdot 3.6 \cdot 10^{-10}}$$

$$r_{\max}: \frac{r_m}{r_{mi}} \cdot e \left(1.5 \cdot 2\pi \cdot \frac{\omega(\text{RPM})}{60} \right)^2 \cdot s_{w,20}(S) \cdot 3.6 \cdot 10^{-10}$$

$$s_{w,20}(\text{Gradient}): s_{20,w}(S) \cdot \left(\frac{\eta_{\text{Cyclohexan}} \cdot (\rho_{\text{NP}} - \rho_{\text{Gradient}})}{\eta_{\text{Gradient}} \cdot (\rho_{\text{NP}} - \rho_{\text{Cyclohexan}})} \right)$$

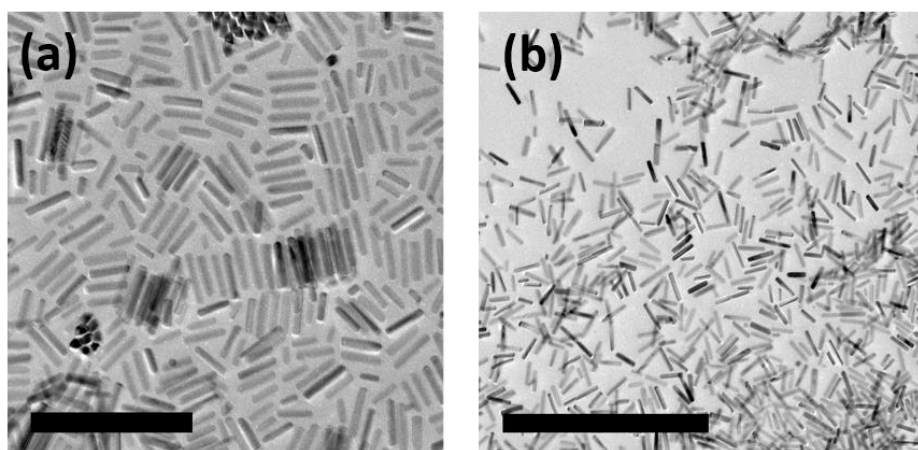
$$\text{Position im Tube: } \frac{r_m}{r_{min}} \cdot e \left(s_{20,w}(\text{Gradient}) \cdot 2\pi \cdot \omega \cdot 1 \cdot 10^{-13} \right)^2 \cdot t$$

In Tabelle 19 sind für eine Gradientenzentrifugation von Nanopartikeln mit unterschiedlicher Länge die einzelnen eingestellten Parameter zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 19: Zusammenfassung der verwendeten Parameter zur Auftrennung der Nanopartikel in der präparativen Zentrifuge.

Nanopartikellänge	Gradient	Zeit	Geschwindigkeit	Temperatur
70 nm	10,20,40,60 wt%	60 min	6000 rpm	25 °C
50 nm	20,40,60,80 wt	40 min	6000 rpm	20 °C

Für die Auftrennung von 70 nm langen Nanopartikeln wurde wie folgt vorgegangen. In dem Zentrifugen-Tube wurde ein 10, 20, 40 und 60 wt% Chloroform/Cyclohexan Gradient aufgeschichtet. Das Aufschichten erfolgte beginnend mit den leichtesten Gradienten, indem der nächst höhere Gradient durch den leichteren hindurch aufgeschichtet wurde. Nach Fertigstellung der Gradienten wurde 10 min gewartet. Anschließend wurde eine dünne Scheibe aus gefrorenem Cyclohexan aufgetragen, auf welche die oberste Schicht bestehend aus 0.3 mL der ZnO-Dispersion mit 1.97 wt% ZnO im 10 wt% Gradienten aufgetragen wurde. Die Zentrifugation wurde bei 25 °C durchgeführt. Die nach Größe aufgetrennten Nanopartikeln wurden aus dem 40 wt% Gradienten entnommen.



Anhang 20: TEM-Aufnahme der Nanopartikel aus der Gradientenzentrifugation mit a) 20 wt% und b) 60 wt% Gradienten. (Skala = 200 nm und 500 nm).

Herstellung von Nanopartikel-Dispersionen mit einer künstlich erzeugten Polydispersität

Sehr hohe Dispersität (> 25%) wurde durch Mischen von zwei Nanopartikel-Dispersionen mit Konzentration von $1.026 \cdot 10^{-3}$ wt% ZnO in Cyclohexan erreicht. Eine Dispersion mit einer Hauptlänge von 70 nm wurde durch Mischen von 50 nm und 100 nm langen Nanopartikel im Verhältnis 1:2 erreicht. Weitere Nanopartikelproben mit anderen Längen und Dispersitäten wurden auf die gleiche Weise hergestellt.

Self-Assembly mittels EISA

Vorbereiten der Substrate für das Self-Assembly

Die ITO beschichteten Glassubstrate wurden jeweils mit Handseifen, destilliertem Wasser, Ethylacetat und Ethanol p.a. im Ultraschallbad 5 min lang gereinigt. Anschließend folgte das Trocknen der Substrate unter einem Luftstrom. Die Substrate wurden zeitnah vor ihrer Verwendung gereinigt.

Präparation der Nanopartikel-Dispersion

Die stabilen Nanopartikel Dispersionen wurden hergestellt, indem 1.026 wt% ZnO-Paste in Cyclohexan dispergiert wurden. Die Dispersion wurde vor der ersten Verwendung im Kühlschrank eingefroren. Unmittelbar vor dem Gebrauch wurde die Dispersion aufgetaut und 5 min im Ultraschallbad behandelt.

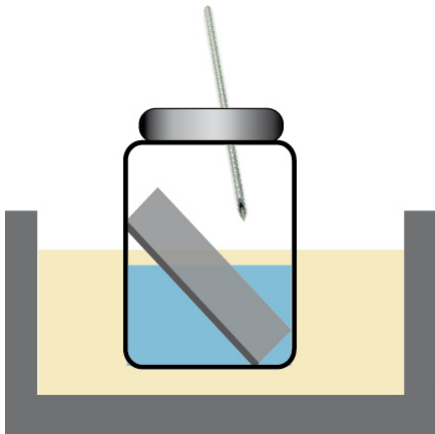
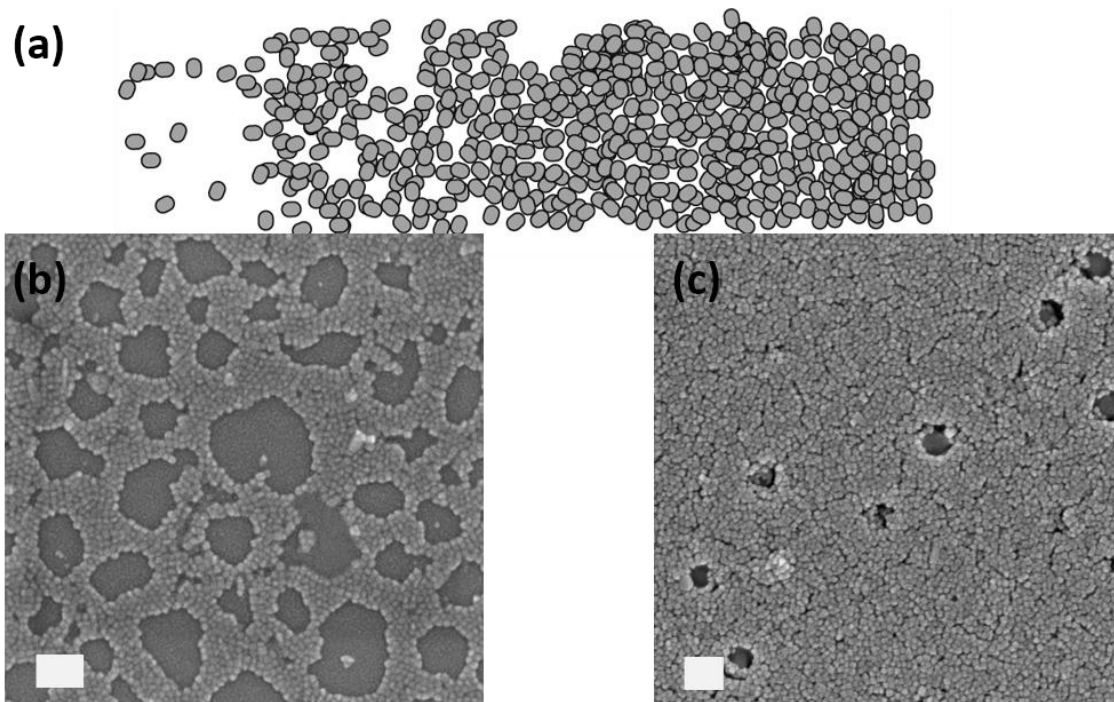


Abb. A 20: Set-Up für das Self-Assembly von ZnO-Nanopartikeln mittels EISA.

Für das Self-Assembly wurden 1.5 mL Dispersion verwendet und in 3 mL Schnappdeckelgläser gefüllt. Das Glassubstrat wurde mit einem Winkel von 37° in das Gefäß eingebracht, sodass die ITO-Beschichtung auf der Oberseite ist. Anschließend wurde das Gefäß verschlossen. Das Verdampfen des Lösungsmittels erfolgte über eine Kanüle. Das

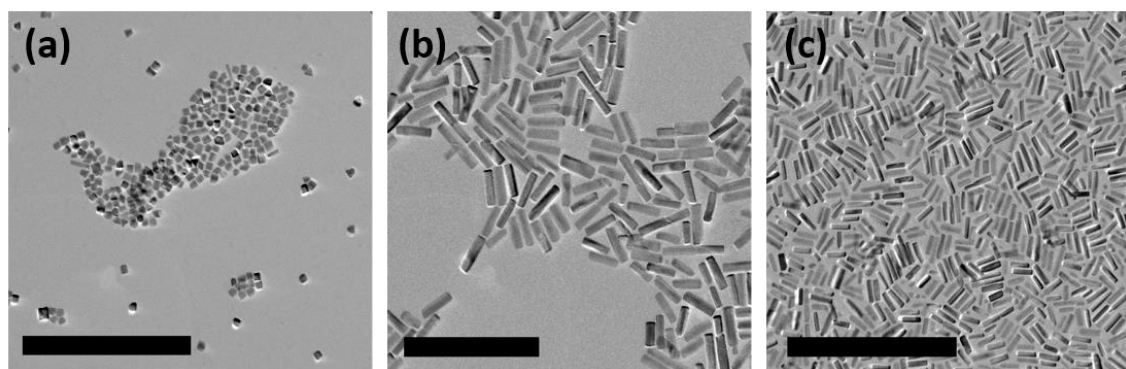
Gefäß wurde bis zum vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels in einem Sandbad bei 35°C gelagert.



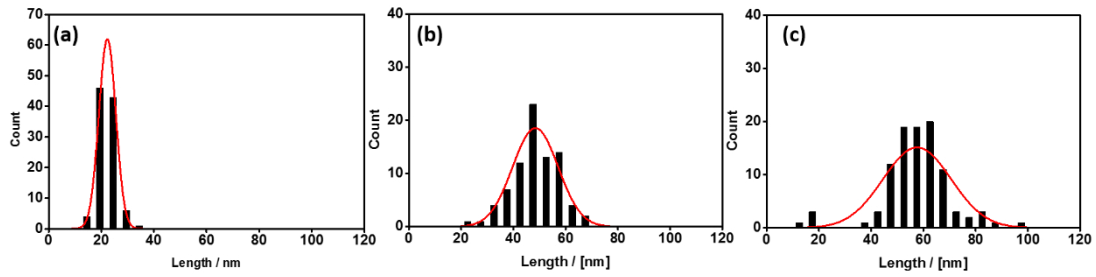
Anhang 21: a) Schematische Darstellung der Filmabscheidung bei Nanopartikeln mit einem Aspektverhältnis von ≈ 1 . b) SEM-Aufnahme aus Zone I (Skala = 200 nm) und c) SEM-Aufnahme aus Zone III (Skala = 200 nm).

Verwendete Nanopartikel beim Self-Assembly

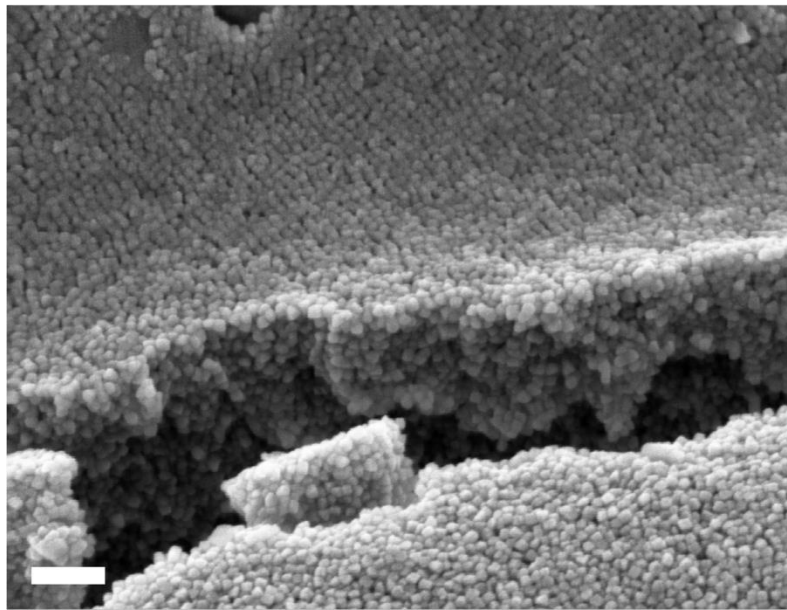
Nanopartikel mit einer hohen Dispersität ($> 20\%$) und mit 30 nm, 50 nm, 70 nm und 100 nm wurden verwendet. Die Nanopartikel wurden wie in 7.4.1 beschrieben, hergestellt. Nanopartikel mit geringeren Dispersitäten ($< 20\%$) wurden mit Längen von 50 nm, 70 nm und 100 nm verwendet. Die Nanopartikel wurden nach 7.4.7 synthetisiert. Noch geringere Dispersitäten ($< 13\%$) konnten durch post-präparative Methoden für Nanopartikel mit 50 nm und 70 nm Länge erzielt werden.



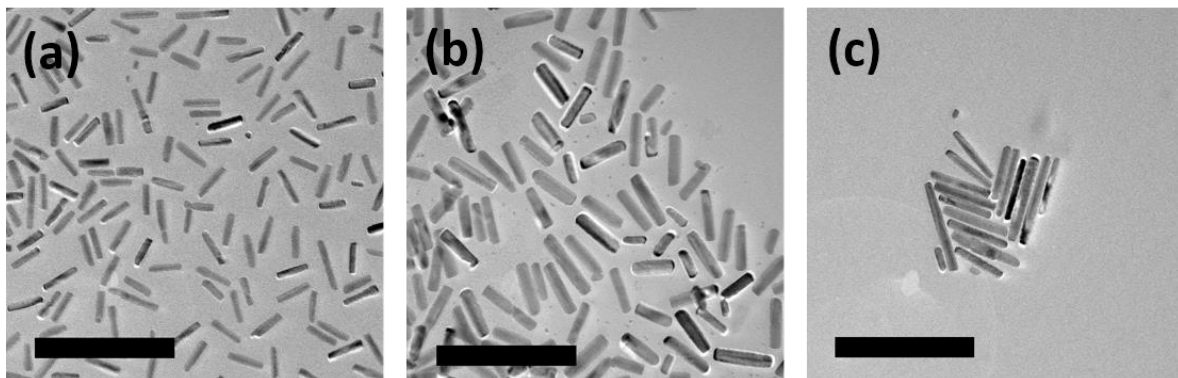
Anhang 22: TEM-Aufnahmen von Nanopartikeln mit 30 nm, 50 nm und 70 nm Länge aus der ursprünglichen Synthese. (Skala = 500 nm).



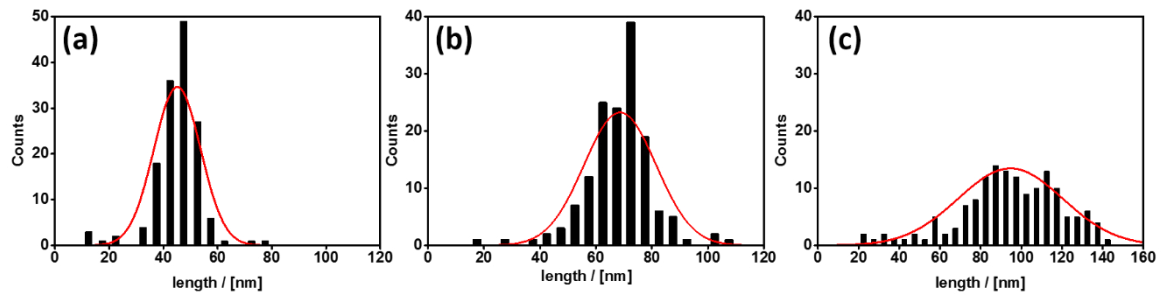
Anhang 23: Verteilungskurven der Nanopartikellänge mit. a) 30 nm, b) 50 nm und c) 70 nm Länge aus der ursprünglichen Synthese.



Anhang 24: Partikelfilm mit glasähnlichen Zustand von quasi-sphärischen Nanopartikeln mit 30 nm Länge. (Skala = 200 nm).



Anhang 25: TEM-Aufnahme von Nanopartikeln mit a) 50 nm, b) 70 nm und c) 100 nm Länge aus der verbesserten Synthese. (Skala = 200 nm).



Anhang 26: Verteilungskurven der Nanopartikellänge mit. a) 50 nm, b) 70 nm und c) 100 nm Länge aus der verbesserten Synthese.

Allgemeine Untersuchung der Filmbildung

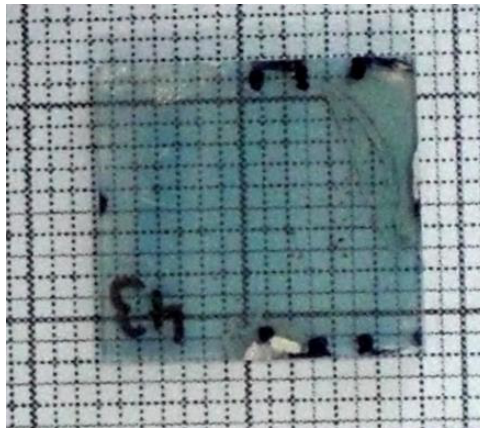


Abb. A 21: Digitale Aufnahme eines Substrats mit Partikelfilm, auf dem die verschiedenen Zonen I-IV am Rand gekennzeichnet wurden.

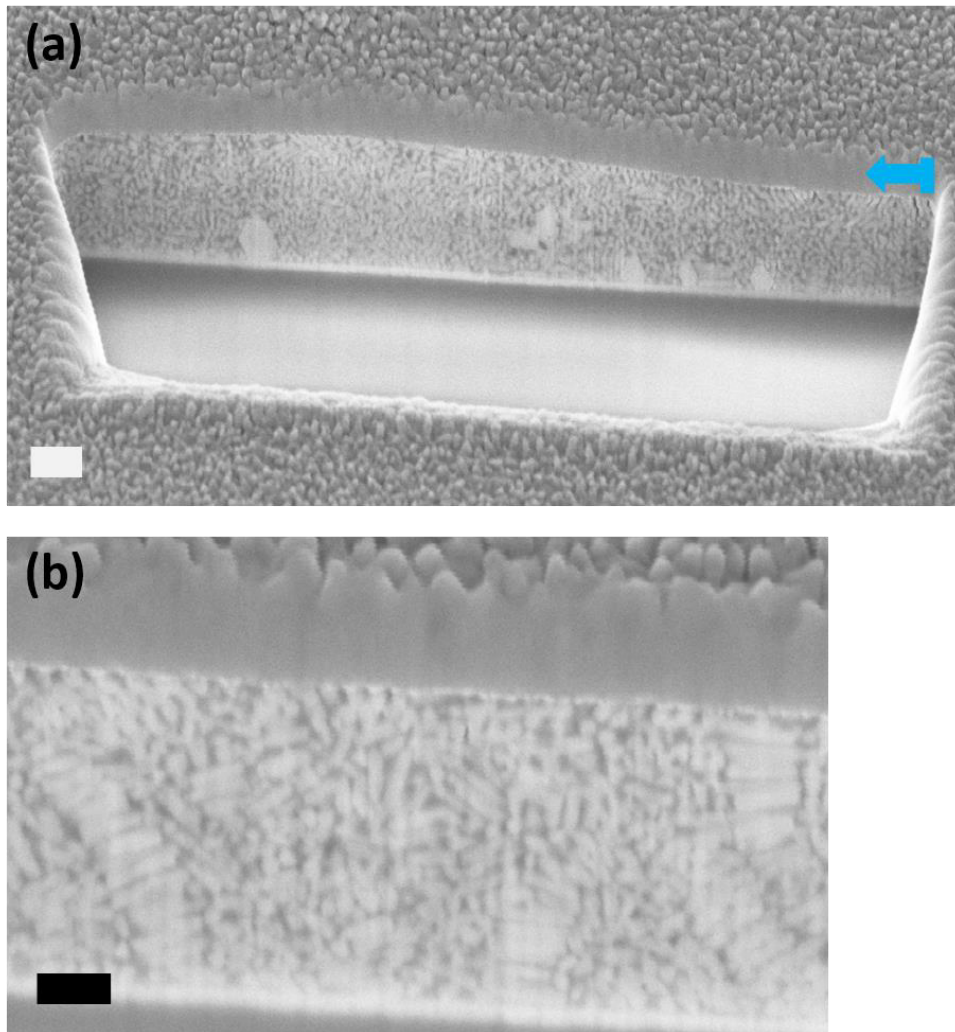
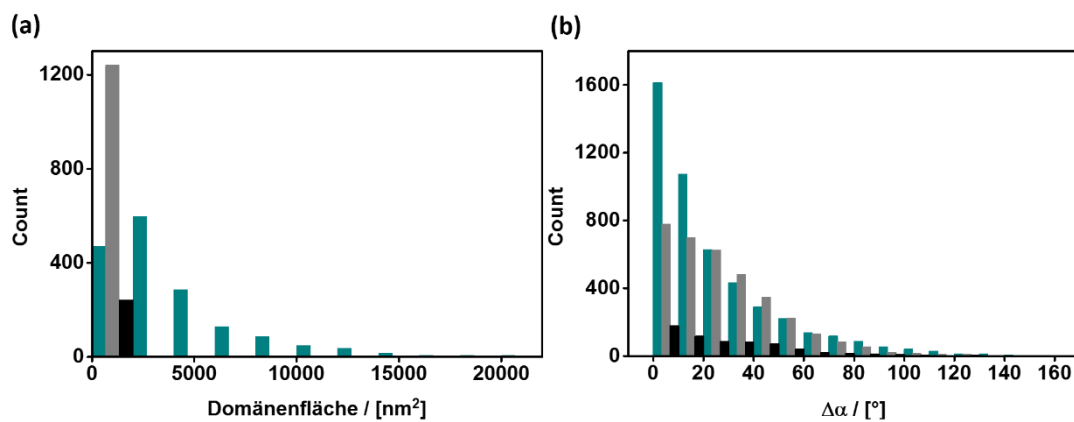


Abb. A 22: a) und b) SEM-FIB-Schnitte von selbstgeordneten Nanopartikelfilmen. Der blaue Pfeil zeigt die Titan-Schicht an, die aufgesputtert wurde, damit ein besserer Kontrast erhalten wird. (a) Skala = 200 nm b) = 100 nm).

Automatisierte Auswertung von geordneten Strukturen

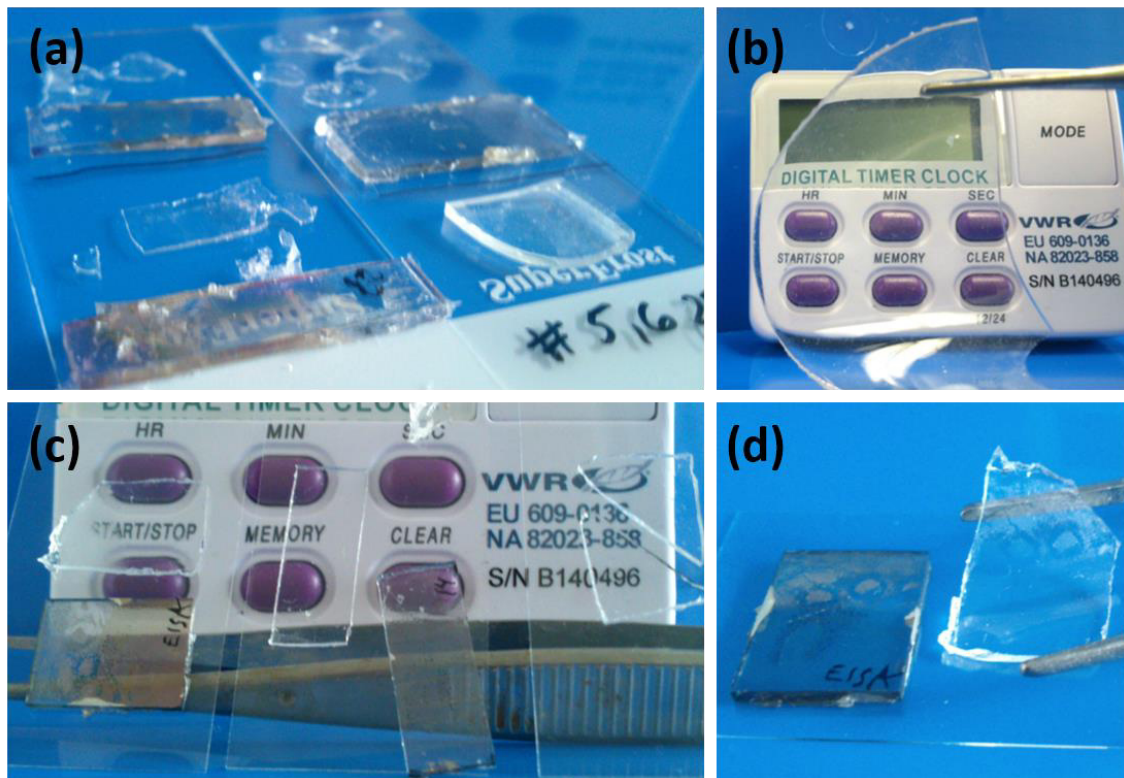


Anhang 27: Statistische Auswertung mit dem Plugin „*Extended Particle Orientation Analysis*“. a) Flächen der Domänen. b) Winkelabweichungen zwischen den Domänen. Grün: 30 nm, grau: 50 nm, und schwarz: 70 nm.

Herstellung von transparenten PDMS-Filmen

7.6 g PDMS (Polydimethylsiloxane) wurden über 60 min in 20.2 g Hexan gelöst. 0.01656 g Linker (Poly(dimethylsiloxane-co-methylhydroxysiloxane)trimethylsilyl terminiert) und 0.02024 g Katalysator (Tin(II)2-ethylhexanoat) wurden jeweils in 2 mL Hexan gelöst und zu der PDMS Lösung zugegeben. Die Mischung wurde 2 min sehr stark geschüttelt und anschließend in eine Gießform gegossen. Die Gießform bestand aus einer Petrischale mit selbstklebender Teflon-Folie am Boden. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Die vorgetrocknete Mischung wurde bei 120 °C in einem Ofen unter Stickstoff Atmosphäre polymerisiert. Nach 6 h kann der PDMS Film aus der Petrischale vorsichtig herausgeschnitten werden.

Für ZnO-PDMS-Filme wurden die Substrate mit den angeordneten Nanopartikelfilmen mit in die Gießform hineingelegt. Die Gießform wurde bis zum Rand mit PDMS aufgefüllt, sodass nach dem Trocknen eine dünne PDMS Schicht über den Substraten vorhanden ist. Der PDMS Film wurde aus der Gießform gelöst und anschließend die Substrate herausgeschnitten. Durch Abziehen des PDMS Films vom Substrat wurde der ZnO-Nanopartikelfilm auf das PDMS übertragen.

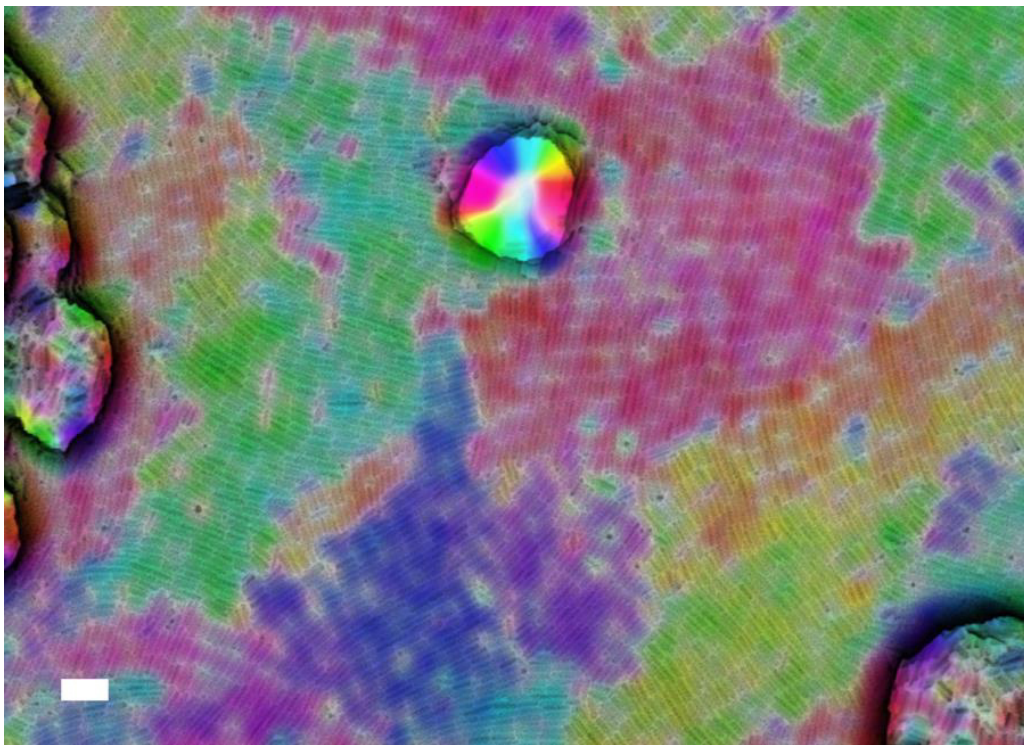


Anhang 28: Digitale Aufnahmen der PDMS-Filme mit unterschiedlichem Katalysator sowie Quervernetzer Verhältnis zum eingesetzten PDMS. a) erste Versuche b) transparenter PDMS Film c) PDMS Filme mit abgelösten ZnO-Film d) Struktur des Films auf dem PDMS-Film.

Herstellung von porösen, geordneten Nanopartikelfilmen via EISA

Es wurden ZnO-Nanopartikel-Dispersionen mit 1.026 wt% ZnO hergestellt. Die Dispersionen wurden vor der ersten Verwendung im Kühlschrank eingefroren und vor Verwendung im Ultraschallbad für 5 min behandelt.

In dem Gefäß wurde 1.5 mL der Nanopartikel-Dispersion vorgelegt und 30 μ L Ethylenglykol zugegeben. Anschließend wurde mehrmals ein kleines Volumen in die Eppendorf-Spritze aufgenommen. Das ITO-Substrat wurde in die Mischung mit einem Winkel von 37° gestellt und verschlossen. Das Verdampfen über eine Kanüle erfolgte bei 35 °C im Sandbad bis zur Trockenheit.



Anhang 29: Bearbeitete SEM-Aufnahme des hoch geordneten porösen Films mit 70 nm langen ZnO-Nanopartikeln. (Skala = 100 nm).

