

Nasschemische Synthese dotierter Zinkoxidnanostäbchen

Effekte der Dotierung mit *3d*-Übergangsmetallen
auf Wachstum, strukturelle, optische
und magnetische Eigenschaften.

Dissertation

zur Erlangung des

naturwissenschaftlichen Doktorgrades

(Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Thomas Büsgen

aus Villingen-Schwenningen

Bonn, 2008

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Referent: Prof. Dr. Michael Giersig
Korreferent: Prof. Dr. Moritz Sokolowski

Tag der Promotion: 28. April 2008

Die Neigung der Menschen, kleine Dinge für wichtig zu halten,
hat sehr viel Großes hervorgebracht.

(Georg Christoph Lichtenberg: *Sudelbücher Heft G*)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Zinkoxid	5
2.2	Dotierung von Halbleitermaterialien	7
2.2.1	Einfluss der Dotierung auf das Kristallwachstum	9
2.2.2	Verdünnte magnetische Halbleiter	15
2.3	Magnetisch gekoppelte Systeme	19
2.3.1	RKKY-Wechselwirkung	19
2.3.2	Superaustausch	20
2.3.3	Doppelaustausch	21
2.3.4	Leitungsbandaustausch	21
2.3.5	Magnetische Polaronen	22
2.3.6	Einfluss von Liganden auf das magnetische Verhalten	25
2.4	Röntgenspektroskopie	26
2.4.1	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie	26
2.4.2	Magnetischer Röntgen-Zirkulardichroismus	28
3	Experimentelles	31
3.1	Verwendete Chemikalien	31
3.2	Synthese	33
3.3	Charakterisierung	35
3.3.1	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	35
3.3.2	Röntgenfluoreszenzanalyse	36
3.3.3	SQUID Magnetometrie	37
3.3.4	Atom-Absorptions-Spektroskopie	38
3.3.5	UV-vis-Absorptionsspektroskopie	39
3.3.6	Photolumineszenzspektroskopie	39
3.3.7	XANES / XMCD	40
4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Nasschemische Synthese dotierter ZnO-Nanostäbchen	41

4.1.1	Synthese reiner ZnO-Nanostäbchen	41
4.1.2	Synthese dotierter ZnO-Nanostäbchen	43
4.1.3	Einfluss der Eduktzugabegeschwindigkeit auf das Wachstum	45
4.1.4	Einfluss des Amins auf das Wachstum	48
4.1.5	Effekt des Lösungsmittels auf das Wachstum	55
4.1.6	Spektroskopische Charakterisierung des Wachstumsprozesses	61
4.1.7	Dotierung mit weiteren Übergangsmetallen	67
4.2	Vertiefende strukturelle Untersuchungen	72
4.2.1	HRTEM	72
4.2.2	XANES	74
4.3	Magnetische Charakterisierung	77
4.3.1	SQUID-Magnetometrie	77
4.3.2	XMCD	79
4.3.3	Interpretation des magnetischen Verhaltens mit einem Kopplungs- mechanismus über magnetische Polaronen	82
4.3.4	Ferromagnetische Kopplung durch zusätzliche n-Dotierung	84
4.4	Abschließende Diskussion der erzielten Ergebnisse	87
5	Zusammenfassung	91
	Literaturverzeichnis	95
A	Probentabellen	105

Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
a	Aktivität
a_0	Bohrscher Atomradius
AAS	Atom-Absorptions-Spektroskopie
Abb.	Abbildung
Ac	Acetat
ACS	<i>American Chemical Society</i> (Standard für Chemikalienreinheit, entspricht p.a.)
Al(OBu) ₃	Aluminiumtri- <i>tert</i> -butylat
Äq	Äquivalent
at%	Atomprozent
BuOH	1-Butanol
Co ₂ (CO) ₈	Cobaltcarbonyl
DAH	1,6-Diaminohexan
DAP	1,3-Diaminopropan
DDA	Dodecylamin
DMS	<i>diluted magnetic semiconductor</i> (verdünnter magnetischer Halbleiter)
DOS	<i>density of states</i> (Zustandsdichte)
E	Energie
E_g	Bandlücke
E_{exc}	<i>exciton binding energy</i> (Exzitonenbindungsenergie)
EDA	Ethylendiamin
EDX	<i>energy dispersive x-ray spectroscopy</i> (Röntgenfluoreszenzspektroskopie)
EELS	<i>electron energy-loss spectroscopy</i> (Elektronen Energieverlust-Spektroskopie)
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
EtOH	Ethanol
EZ	Einheitszelle

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Abkürzung	Bedeutung
FFT	<i>fast fourier transformation</i> (schnelle Fouriertransformation)
g	Erdbeschleunigung
G	freie Enthalpie
Gl.	Gleichung
h	Stunde
h	Höhe
HRTEM	<i>high-resolution transmission electron microscope</i> (hochauflösendes Transmissions-Elektronen-Mikroskop)
k	Boltzmann-Konstante ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
Konz.	Konzentration
l	Länge
L	<i>liquid</i> (flüssige / gelöste Phase)
LB	Leitungsband
LED	lichtemittierende Diode
M	molar
M	Magnetisierung
M_s	Sättigungsmagnetisierung
m^*	effektive Masse
m_e	Elektronenmasse
Me	Metallatom
Me^{2+}	zweifach geladenes Metallkation
MeOH	Methanol
min	Minute
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Mangancarbonyl
mol%	Molprozent
N_A	Avogadro-Konstante ($6.022 \cdot 10^{23}$)
N	Gesamtzahl der Kationenplätze
n	Anzahl an Dotieratomen
n_{O}	Sauerstoffionendichte
n_{Zn}	Zinkionendichte
n_{krit}	kritische Donatordichte
NR	<i>nanorod</i> (Nanostäbchen)
O	Oberfläche
O_i	interstitielles Sauerstoffatom
OA	Octylamin
P	Wahrscheinlichkeit
p	Druck
p.a.	<i>pro analysi</i> (zur Analyse)

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Abkürzung	Bedeutung
p.s.	<i>pro synthesi</i> (zur Synthese)
PL	Photolumineszenz
PLD	<i>pulsed laser deposition</i> (gepulste Laserdeposition)
2-PrOH	2-Propanol
R	universelle Gaskonstante ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
r	Radius
r_{exc}	<i>exciton radius</i> (Exzitonenradius)
r_H	Polaronenradius
S	<i>solid</i> (feste Phase)
S	Sättigungsgrad
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i> (Supraleitendes Quanteninterferometer)
T	Temperatur
T_v	Siedetemperatur
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
THF	Tetrahydrofuran
TM	<i>transition metal</i> (Übergangsmetall)
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOA	Trioctylamin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV	ultraviolett
V	Volumen
V_H	Polaronenvolumen
V_O^+	einfach geladene Sauerstoffleerstelle
V_O^{2+}	zweifach geladene Sauerstoffleerstelle
V_O	Sauerstoffleerstelle (Vakanz)
VB	Vanenzband
v	Molekülvolumen
vis	<i>visible</i> (sichtbar)
wt%	<i>weight percent</i> (Gewichtsprozent)
x	Dotierkonzentration (Anteil der Dotieratome an der Gesamtstoffmenge der Metallionen)
XANES	<i>x-ray absorption near-edge structure</i> (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie)
XMCD	<i>x-ray magnetic circular dichroism</i> (Magnetischer Röntgen-Zirkulardichroismus)
Zn(Et) ₂	Diethylzink
Zn _i	interstitielles Zinkatom
ZnO:TM	Übergangsmetall-dotiertes Zinkoxid

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Abkürzung	Bedeutung
δ_{krit}	kritische Donatorenkonzentration
Δ_o	Ligandenfeldaufspaltung in oktaedrischer Koordination
Δ_t	Ligandenfeldaufspaltung in tetragonaler Koordination
γ	frei Oberflächenenergie (pro Einheitsfläche)
ε_∞	dielektrische Konstante
μ	chemisches Potential
η	Viskosität
λ	Wellenlänge
\emptyset	Durchmesser

Kapitel 1

Einleitung

Aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, haben sich Nanokristalle halbleitender Materialien in jüngster Zeit zu einem Gebiet intensiver Forschungen in der physikalischen und anorganischen Chemie entwickelt [1, 2]. Bereits heute besitzen halbleitende Nanokristalle ein weites Anwendungsspektrum in der Lumineszenzmarkierung von Biomolekülen [3, 4], als nanoporöse Schicht in Solarzellen [5–7] oder elektrolumineszierenden Schichten wie lichtemittierenden Dioden (LEDs). Ein noch größerer Markt eröffnet sich derzeit auf dem Gebiet der Datenverarbeitung. Das Bestreben der Halbleiterindustrie, immer kleinere Schaltkreise und Datenspeicher zu bauen, wird mit den gängigen, sogenannten *top-down*-Methoden wie der Photolithographie bald an seine Grenzen stoßen. Stattdessen werden immer mehr sogenannte *bottom-up*-Methoden zum Einsatz kommen; das bedeutet, dass Nanostrukturen aus elementaren Bestandteilen aufgebaut werden, anstatt sie durch Ätzen dünner Filme herzustellen.

ZnO ist ein interessanter Kandidat zur Realisierung solcher auf Nanopartikeln basierender Anwendungen. Durch seine große Bandlücke stellt ZnO ein System für optisch transparente Elektronik dar. Es findet bereits Verwendung als Frontelektrode von Flüssigkristallbildschirmen und Dünnschicht-Solarzellen [8–11]. Es bestehen auch Überlegungen, ZnO als Trägermaterial für elektrochemische Farbstoff-Solarzellen (GRÄTZEL-Zelle) zu nutzen [5]. Hierbei sind dünne ZnO-Nanodrähte, die auf einem leitenden Substrat aufgewachsen sind, von besonderem Interesse, da der Elektronentransport in ihnen weitaus rascher geschieht als in einer nanoporösen Schicht aus einzelnen Partikeln [12]. Neben der Integration in optische Bauteile sind eindimensionale Nanostrukturen besonders auch für den Einsatz in elektronischen Schaltkreisen vorteilhaft, in denen sie beispielsweise als Verbindungsdrähte oder Sensoren dienen.

Um anisotrope Strukturen tatsächlich im Bereich weniger Nanometer Durchmesser herzustellen, sind Herstellungsverfahren in der Gasphase oder in wässrigen Lösungen nicht geeignet, da die mit solchen Methoden erzeugten Strukturen meist noch im Bereich mehrerer zehn bis hundert Nanometer liegen. Solche Stäbchen verhalten sich oftmals noch wie Volumenmaterial. Zur Synthese homogener ZnO-Nanostäbchen mit Durchmessern unter 10 nm und hohen Aspektverhältnissen sind nichtwässrige Lösungen in Alkoholen

oder Aminen besser geeignet. Liu *et al.* [13, 14] erreichten die Herstellung dünner ZnO-Nanostäbchen durch die Hydrolyse und Kondensation von Zinksalzen in alkoholischen Lösungen mit Ethylendiamin als Ligand. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese sehr homogener ZnO-Nanostäbchen mit Durchmessern unter 10 nm beruht auf der kontrollierten Zersetzung von metallorganischen Zinkverbindungen in langkettigen Aminen, die auf Chaudret *et al.* zurückgeht [15–17].

Eine Herausforderung besteht nun allerdings in der Dotierung solcher Nanostäbchen in nasschemischen Reaktionen. Durch die Einführung von Fremdionen in das Halbleiter-Wirtsmaterial können dessen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. So lässt sich zum Beispiel die Höhe der Bandlücke variieren, die Leitfähigkeit steigern oder zusätzliche optische Übergänge einbringen. Ein in jüngster Zeit mit starkem Interesse verfolgtes Gebiet ist die Dotierung mit magnetischen Ionen, die gelöst im Wirtsmaterial zu sogenannten verdünnten magnetischen Halbleitern (DMS, *diluted magnetic semiconductors*) führen. Die Kombination halbleitender und magnetischer Eigenschaften eröffnet das Gebiet der sogenannten Spintronik, elektronischen Systemen, in denen neben der Ladung eines Elektrons auch dessen Spin zur Informationsverarbeitung und Speicherung genutzt wird.

Der Einbau von Fremdionen führt jedoch unweigerlich zu einer Verzerrung des Wirtskristallgitters durch Unterschiede in den Ionenradien, sodass eine thermodynamische Barriere überwunden werden muss um Dotieratome in das Halbleitermaterial zu integrieren. Bereits die Synthese dotierter, sphärischer Nanopartikel ist mit Schwierigkeiten verbunden, da die Dotieratome von den Nuklei ausgeschlossen werden und bei späterer Adsorption auf den Kristalliten deren Oberflächenenergie erhöhen. Dotierte Nanopartikel sind dadurch weniger stabil als undotierte und tendieren dazu sich wieder aufzulösen, sodass oft geringere Ausbeuten und kleinere Partikel erzielt werden [18]. Das Kristallwachstum wird durch die von den Dotieratomen hervorgerufenen Gitterspannungen gehemmt; die Ausbildung formanistrotroper Nanostrukturen, die oftmals rein kinetisch bedingt ist, wird in den meisten Fällen komplett unterdrückt. Die Aufrechterhaltung des Stäbchenwachstums bei gleichzeitiger Dotierung ist bisher nur in Synthesen unter speziellen experimentellen Bedingungen wie elektrischen Feldern [19], Ultraschallbehandlung [20] oder unter hohen Drücken und Temperaturen in Autoklaven [21] gelungen.

Wünschenswert ist jedoch eine Herstellungsmethode unter Normaldruck und Umgebungsatmosphäre bei gemäßigten Temperaturen, um die Synthese in bestehende Produktionsverfahren integrieren zu können. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand daher darin, einen derartigen nasschemischen Syntheseweg zur Produktion dotierter ZnO-Nanostrukturen zu entwickeln, mit dem, trotz der thermodynamischen Behinderung durch die Dotieratome, das Wachstum in lange, dünne Nanostäbchen aufrecht erhalten wird. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Dotierung mit *3d*-Übergangsmetallen (TM, *transition metal*), da durch sie zusätzlich magnetische Eigenschaften in das Halbleitermaterial eingebracht werden.

Die nasschemische Synthese von dotierten ZnO-Nanostrukturen eröffnet eine einfache und kostengünstige Möglichkeit zur Herstellung größerer Mengen. Die in dieser Arbeit vor-

gestellten Bildungsreaktionen laufen alle bei Normaldruck und mäßig hohen Temperaturen ab (meist zwischen Raumtemperatur und 120 °C). Dies stellt einen produktionstechnischen Vorteil gegenüber Gasphasenreaktionen unter niedrigen Drücken und sehr hohen Temperaturen einerseits und Reaktionen in Lösung in Autoklaven mit erhöhter Temperatur und sehr hohen Drücken andererseits dar. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die Synthese in andere Prozesse zu integrieren. Aufgrund des Verzichts auf toxische Chemikalien ist sogar die Anwendung in biologischen Systemen grundsätzlich möglich. Die Synthese in alkoholischen Medien führt zudem zur Bildung sehr dünner ZnO-Nanostäbchen im Bereich um 10 nm, der mit den oben genannten Methoden nur schwer erschließbar ist.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teile: Im nachfolgenden Kapitel wird eine kurze Einführung in das Materialsystem ZnO und eine Literaturübersicht über den Stand der Technik zur Synthese und Dotierung von Halbleiternanostrukturen gegeben. Des Weiteren werden relevante Theorien zu magnetischen Kopplungen in DMS und die Technik der Röntgenabsorptionsspektroskopie vorgestellt, die im Bereich der Charakterisierung magnetischer Halbleiterpartikel noch nicht zu den Standard-Analysemethoden gehört.

Im daran anschließenden Kapitel 3 erfolgt die Beschreibung des in dieser Arbeit entwickelten Synthesewegs zur Herstellung von hochdotierten ZnO-Nanostäbchen mit großen Aspektverhältnissen. Die Synthese ist ohne die Zuhilfenahme aufwendiger Bedingungen unter Umgebungsatmosphäre und mäßigen Temperaturen realisiert worden und stellt damit eine einfache und kostengünstige Möglichkeit zur Produktion auch größerer Mengen an dotierten ZnO-Nanostäbchen dar. Sie beruht auf der kontrollierten Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von Zinkacetat mit Alkalihydroxiden in alkoholischen Lösungen unter Verwendung eines geeigneten Amins als Ligand, der das Wachstum entlang einer Richtung beschränkt. Die Dotierung erfolgte durch einfache Zugabe des entsprechenden Metallsalzes zur Eduktlösung.

In Kapitel 4 sind die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Morphologie und die physikalischen Eigenschaften der dotierten ZnO-Nanostrukturen dargelegt. Im Einzelnen wurden die Reaktionstemperatur, die Lösungsmittel, die verwendeten Liganden und die Dotierelemente variiert. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag dabei auf der Kontrolle des Einbaus der Fremdatome in das Wirtsgitter bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung des anisotropen Wachstums in lange Nanostäbchen. Vor allem die Dotierung mit 3d-Übergangsmetallionen wurde untersucht, um verdünnte magnetische Halbleitersysteme zu erzielen.

Erste Ergebnisse der gleichzeitigen Dotierung mit Co^{2+} - und Al^{3+} -Kationen zeigen, dass eine Erhöhung der Defektelektronen-Dichte durch eine zusätzliche n-Dotierung zu einem ferromagnetischen Verhalten der TM-dotierten ZnO-Stäbchen führt. Der Ferromagnetismus ist stabil bis zur Raumtemperatur, ein wichtiges Kriterium für den Einsatz solcher Nanostäbchen eines verdünnten magnetischen Halbleitermaterials. Im letzten Kapitel werden die wesentlichen Resultate zusammengefasst und ein Ausblick auf anschließende Arbeiten gegeben.

Kapitel 2

Theoretischer Hintergrund

2.1 Zinkoxid

Zinkoxid ist eine chemische Verbindung, die in der Natur als kristalliner Feststoff ausschließlich in der hexagonalen Wurtzitstruktur vorkommt, wie sie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt ist. Die Zinkatome sind tetraedrisch mit vier Sauerstoffatomen koordiniert, die Sauerstoffatome wiederum tetraedrisch mit vier Zinkatomen. Formal lässt sich die Struktur aus Zn^{2+} - und O^{2-} -Ionen zusammengesetzt sehen, doch weist ZnO neben ionischen, zusätzlich starke kovalente Bindungsanteile auf, da die Zn-3*d*-Elektronen mit den O-2*p*-Elektronen hybridisieren. Die Zn-O-Bindung hat eine Länge von 193 pm, die Gitterkonstanten betragen $a = 325$ pm und $c = 512$ pm. Daraus resultiert ein c/a -Verhältnis von 1.58. Im Gegensatz zur verwandten kubischen Zinkblendestruktur mit Stapelfolge ABCABC, lautet sie in Wurtzit ABAB. Lagen von Zinkatomen in hexagonal dichtester Kugelpackung wechseln sich mit Lagen von Sauerstoffatomen entlang der c -Richtung ab. Dadurch sind die Stirnflächen entweder ausschließlich Zn- oder O-terminiert, während sich auf den Seitenflächen Zn- und O-Atome abwechseln. Aufgrund der fehlenden Inversionssymmetrie (Raumgruppe C_{6v}^4) ist ZnO piezo- und pyroelektrisch; diese Eigenschaften setzt man bereits für Sensoren und Aktuatoren im Nanometerbereich ein [22]. In hexagonalen Kristallsystemen kann die normale MILLER-Indizierung (hkl) mehrdeutig sein. Daher ist eine erweiterte Indizierung ($hkil$) mit der abhängigen Variablen $i = -(h + k)$ gebräuchlich, die auch in dieser Arbeit verwendet wird. Die Gittervektoren h , k und i stehen alle im 120° -Winkel zueinander und spannen eine Ebene auf, auf der der

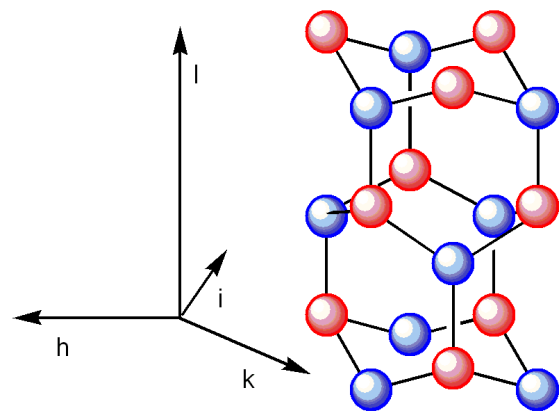


Abbildung 2.1: Schematisches Modell der Wurtzitstruktur. Blaue Kugeln stellen Kationen-, rote Kugeln Anionenplätze dar. Im linken Teil sind die Gittervektoren in der erweiterten MILLER-Indizierung ($hkil$) dargestellt.

vierte Vektor l senkrecht steht. Die c -Richtung fällt mit dem Gittervektor l zusammen, die a -Richtung mit einem der Vektoren h, k, i (vgl. Abb. 2.1).

Tabelle 2.1: Bandlücken (ΔE_g) bei 300 K, Exzitonenbindungsenergien (E_{exc}) und Exziton-Radien (r_{exc}) für gebräuchliche Halbleitermaterialien.

Material	E_g [eV]	Art*	E_{exc} [meV]	r_{exc} [nm]
ZnO	3.37 [23]	d	60 [24]	1.7 [25]
ZnS	3.54 [23]	d	37 [24]	2.5 [26]
ZnSe	2.8 [27]	d	20 [27]	4.5 [27]
ZnTe	2.3 [27]	d	13 [27]	5.5 [27]
GaN	3.44 [27]	d	23 [27]	3.1 [27]
GaP	2.27 [23]	i	10 [28]	
GaAs	1.43 [23]	d	4.2 [23]	13 [27]
GaSb	0.8 [27]	d	2.0 [27]	23 [27]
CdS	2.42 [23]	d	29 [23]	2.7 [27]
CdSe	1.74 [23]	d	15 [23]	5.4 [27]
CdTe	1.44 [23]	d	12 [27]	6.7 [27]
Si	1.11 [23]	i	14.7 [23]	

*) d: direkte, i:indirekte Bandlücke

Unter den gängigen Halbleitermaterialien, deren wichtigste elektronischen Eigenschaften in Tab. 2.1 zusammengestellt sind, nimmt ZnO eine besondere Stellung ein: Seine große Bandlücke von $E_g = 3.37$ eV entspricht einer Wellenlänge von 368 nm; das bedeutet, es ist transparent im gesamten sichtbaren Spektrum, luminesziert aber im nahen Ultraviolettbereich. Damit stellt ZnO eine Möglichkeit zur Herstellung blauer LEDs dar, die neben bereits etablierten roten und grünen LEDs zur additiven Farbmischung zur Erzeugung weißen Lichts benötigt wird [24]. Mit der kurzen Wellenlänge der Lumineszenzstrahlung können zudem sehr kleine Strukturen auf optische Datenträger geschrieben werden. Außerordentlich ist die hohe Exzitonenbindungsenergie des Zinkoxids, das die aller übrigen, in Tab. 2.1 aufgeführten Halbleitermaterialien übertrifft. In optischen Anwendungen ist ZnO daher mit seiner fast dreimal höheren Exzitonenbindungsenergie (E_{exc}) dem sonst oft verwendeten GaN überlegen. Diese liegt nämlich in ZnO mit 60 meV weit über der thermischen Energie von Elektronen bei Raumtemperatur (25 meV), während E_{exc} in GaN nur 23 meV beträgt [24, 27]. Damit ist ein Einsatz in Bauelementen, die auf der Rekombination von Exzitonen basieren, mit ZnO ohne Kühlung möglich. Aus der hohen Exzitonenbindungsenergie resultiert auch eine niedrige Schwellenintensität für die stimulierte Emission. Es konnten bereits erste optisch gepumpte Nanolaser auf Basis des Exziton-Exziton-Streuprozesses in epitaktischen ZnO-Filmen bei Raumtemperatur realisiert werden [29, 30].

Der in Tabelle 2.1 zusätzlich angegebene Exzitonenradius (r_{exc}) ist der mittlere Abstand des Elektronen-Loch-Paares in Volumenmaterial. Dringt man bei der Nanopartikelgröße in Dimensionen nahe oder unter diesen Wert vor, so ist das Exziton energiereicher

als in makroskopischen Systemen, d.h. Absorption und Emission sind in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben. ZnO hat im Vergleich zu anderen Halbleitern einen sehr kleinen Exzitonenradius. Daher ist bei den in dieser Arbeit beschriebenen Nanostäbchen von mindestens 8 nm Durchmesser keine Beeinflussung der optischen Eigenschaften durch die Partikelgröße zu erwarten.

Im Gegensatz zu vielen anderen III-V- und II-VI-Halbleitern ist ZnO nicht toxisch, wie seine Verwendung u.a. in Sonnenschutzmitteln belegt. Dies macht es interessant für Anwendungen in der Biologie oder Medizin, um z.B. bestimmte Moleküle für Fluoreszenzexperimente zu markieren. Solche Biomarker aus Halbleiter-Nanoteilchen sind sehr beliebt, da sie – anders als organische Farbstoffmoleküle – unter dem Einfluss von UV-Licht nicht ausbleichen. Allerdings sind insbesondere kleine Nanopartikel mit einem großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis sehr hydrolyseempfindlich und müssen durch geeignete Stabilisatoren oder zusätzliche Schichten auf den Teilchen vor dem Auflösen in wässrigen Medien geschützt werden.

2.2 Dotierung von Halbleitermaterialien

In der Dotierung liegt noch ein vielseitiges, bisher wenig beachtetes Anwendungspotential von halbleitenden Nanostrukturen. ZnO lässt sich mit vielen anderen Elementen dotieren, um seine Eigenschaften anzupassen: Durch die Dotierung mit divalenten Metallkationen lässt sich z.B. die Größe der Bandlücke einstellen. Cd²⁺-Ionen auf Zn-Plätzen verringern E_g auf ≈ 3.0 eV, während Mg²⁺-Ionen zu einer Aufweitung von E_g bis auf ≈ 4.0 eV führen [31]. Dies hat Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften, wie die Position der Bandkante und Photolumineszenzbanden. Eine weitere Möglichkeit, die Lumineszenz zu manipulieren, besteht in der Dotierung mit Lanthanoidionen wie Eu^{2+/3+} oder Er³⁺, die eigene Lumineszenzbanden aufgrund von intraatomaren $4f$ - $4f$ -Übergängen besitzen.¹

Die intrinsische n-Leitfähigkeit von ZnO, hervorgerufen durch defekt-bedingte Störstellenniveaus, reicht im Allgemeinen nicht für Anwendungen als transparente Elektrode aus. Durch die Dotierung mit trivalenten Metallkationen wie Al³⁺, Ga³⁺ oder In³⁺ als auch mit monovalenten Anionen wie F⁻ kann die Leitfähigkeit allerdings leicht um mehrere Größenordnungen erhöht werden [9,11,32]. Weitaus schwieriger ist die p-Dotierung von ZnO, da diese meist von der natürlichen n-Dotierung kompensiert wird. Gruppe-I-Elemente wie Lithium besetzen neben den Zn-Plätzen auch interstitielle Gitterplätze, auf denen sie wiederum als Elektronendonatoren und nicht als -akzeptoren wirken. Ag⁺- und Au⁺-Ionen haben eine geringe Löslichkeit in ZnO, sodass auch sie nicht genügend Akzeptorniveaus liefern. Der aussichtsreichste Ansatz zur Erzielung einer p-Dotierung ist eine Substitution der Sauerstoffatome durch Gruppe-V-Elemente, doch ist diese mit Schwierigkeiten behaftet: Die Ionenradien von P³⁻ (212 pm), As³⁻ (222 pm) und Sb³⁻

¹Eu³⁺-dotiertes Yttriumoxidsulfid bildet z.B. den roten Luminophor in Farbbildröhren, Eu²⁺ emittiert abhängig vom Wirtsmaterial im gesamten sichtbaren Spektralbereich und wird u.a. als Leuchtstoff in Hochdruckquecksilberlampen oder sogenannten Energiesparlampen eingesetzt.

(245 pm) sind weitaus größer als der von O^{2-} (138 pm), wodurch der Einbau dieser Elemente in ZnO behindert wird. Der Ionenradius von N^{3-} (146 pm) stimmt zwar fast mit dem von Sauerstoff überein, doch neigen die Stickstoffatome dazu, N-N-Komplexe zu bilden, die wiederum eine kompensierende Wirkung auf die p-Dotierung haben [31]. Eine erfolgreiche p-Dotierung wäre von großem technologischen Interesse, da sich dann p/n-Halbleiterbauteile aus ZnO realisieren ließen.

Es existieren viele Berichte über eine erfolgreiche Dotierung von nanoskaligem ZnO, sowohl in Form von dünnen Filmen [33–39] als auch sphärischen Nanopartikeln [18, 40–46]. Von besonderem Interesse ist allerdings die Dotierung länglicher Nanostäbchen bzw. -drähte, da sich die eindimensionale Struktur in einer starken Anisotropie in den physikalischen Eigenschaften widerspiegelt. So wird zum Beispiel die Lumineszenz vorrangig in der Längsrichtung der Nanostäbchen abgestrahlt; bei Dotierung mit magnetischen Elementen fällt die magnetische Vorzugsachse meist mit der Längsachse zusammen. Damit ist die Anordnung der Stäbchen in einem magnetischen Feld und das Auslesen des magnetischen Spins einzelner Stäbchen (z.B. als Datenspeicher) prinzipiell möglich. Solche Nanodrähte eröffnen damit Anwendungen z.B. in elektrischen Schaltkreisen, Speichermodulen oder Nanolasern. In dieser Arbeit wurde daher ein Schwerpunkt auf die Synthese von dotierten ZnO-Nanostäbchen gelegt und die Auswirkung der Dotierung auf die Struktur und die magnetischen Eigenschaften untersucht.

Einige Forschergruppen zeigten bereits das Wachstum dotierter ZnO-Nanodrähte in Gasphasenreaktionen [47–50]. Doch trotz dieser erfolgreichen Synthesen in der Gasphase ist für diese Methode eine Integration in bestehende Herstellungsverfahren oder gar in biologische Systeme aufgrund der extremen Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen und niedrige Drücke) nicht möglich. Die erzielbaren Ausbeuten pro Synthese sind sehr gering, was die Produktion zusammen mit den aufwendigen Herstellungsmethoden sehr kostenintensiv macht. Dagegen sind nasschemische Herstellungsverfahren relativ kostengünstig und können meist ohne großen Aufwand hochskaliert werden. Sie bieten zudem flexible Reaktionsbedingungen zur Integration in andere Systeme wie Polymere, Gläser oder zur Kopplung an Biomoleküle. Die Möglichkeit, die Synthese mittels Mikrofluidik in einem kontinuierlichen Prozess durchzuführen, erlaubt eine großtechnische Anwendung. Während bereits eine große Anzahl an Berichten über nasschemisch hergestellte TM-dotierte ZnO-Filme [36–39] und Nanopartikel [18, 43–46] existieren, sind bisher nur wenige Arbeiten über ZnO:TM-Nanodrähte oder -stäbchen publiziert worden. Für einen derzeit aktuellen Überblick siehe z.B. Xia *et al.* [51] oder Rao *et al.* [52].

Die meisten dieser nasschemisch hergestellten Nanodrähte besitzen allerdings Radien weit über dem Exzitonenbindungsradius von ZnO (1.7 nm, vgl. Tab. 2.1) und verhalten sich daher weitgehend wie Volumenmaterial. Sehr homogene ZnO-Nanostäbchen mit Durchmessern unter 10 nm und hohen Aspektverhältnissen können in organometallischen Synthesen hergestellt werden [15–17]. Die Bildung langer ZnO-Nanostäbchen gelingt dabei durch die kontrollierte Zersetzung von Diethylzink an Luft mit langkettigen Aminen als Liganden. Allerdings unterdrückt die Dotierung mit Metallcarbolylen wie $Mn_2(CO)_{10}$ oder

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ das anisotrope Wachstum vollständig, wie eigene Vorversuche der vorliegenden Arbeit zeigten. Da die Reaktion außerdem unter Schutzatmosphäre aus hoch-reaktiven Edukten wie den genannten Carbonylen und Diethylzink ausgeführt werden muss, ist sie für eine großtechnische Produktion nicht gut geeignet. Daher wurde ein organometallischer Ansatz zur Herstellung dotierter ZnO-Nanostäbchen in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Statt dessen wurde in der vorliegenden Arbeit eine Synthese dotierter ZnO-Nanostäbchen mit Durchmessern um 10 nm in alkoholischen Lösungen bei Raumtemperatur und Umgebungsatmosphäre entwickelt. Die Bildung anisotroper Nanostrukturen wurde dabei durch den Einsatz von Aminen als Liganden erreicht, die bevorzugt an den Seitenflächen der Kristallite binden und damit ein Wachstum entlang der c -Richtung des Wurtzitgitters forcieren. Die Liganden verhindern darüber hinaus durch elektrostatische oder sterische Abstoßung ein Zusammenwachsen der Partikel zu Volumenmaterial. Zudem werden die Eigenschaften der Partikel durch die gebundenen Liganden beeinflusst, die insbesondere die elektronische Struktur auf der Partikeloberfläche verändern. Wegen des hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses von Nanopartikeln können solche Effekte wesentliche Auswirkungen auf das Gesamtverhalten der Proben haben.

2.2.1 Einfluss der Dotierung auf das Kristallwachstum

Die Bildung formanisotroper Nanostrukturen in Lösung wird durch ein unterschiedlich schnelles Wachstum der verschiedenen Kristallebenen hervorgerufen. Aufgrund der lagenweisen Anordnung von Zn- und O-Schichten entlang der c -Achse in der ZnO-Wurtzitstruktur entstehen rein O- oder Zn-terminierte Stirnflächen und Seitenflächen, auf denen sich Kationen und Anionen abwechseln. Die Stirnflächen sind aufgrund ungesättigter Bindungen reaktiver als die Seitenflächen, sodass allein dadurch bereits ein anisotropes Wachstum hervorgerufen werden kann. Des Weiteren werden durch die Zugabe geeigneter Liganden die Seitenflächen besser passiviert als die Stirnflächen, was ein präferenzielles Wachstum entlang der c -Richtung weiter begünstigt.

Für den Einbau von Dotieratomen in einen wachsenden Kristall spielen sowohl thermodynamische als auch kinetische Gesichtspunkte eine Rolle. Betrachtet man den Nukleationsprozess, so stellt man fest, dass die Bildung reiner Phasen gegenüber der Nukleation dotierter Keime begünstigt ist.

Die treibende Kraft für die Nukleation eines Kristallits aus einer Metallsalzlösung ist der Unterschied in der freien Enthalpie der festen (S , *solid*) und der gelösten (L , *liquid*) Form des Salzes [53]:

$$\Delta G = G^S - G^L \quad (2.1)$$

Im Fall der festen Phase trägt neben dem chemischen Potential (μ_{\circ}^S) zusätzlich die Oberflächenenergie γO zur freien Enthalpie bei:

$$\Delta G = n\mu_{\circ}^S(p, T) + \gamma O - n\mu^L(p, T, x) \quad (2.2)$$

Darin ist n die Stoffmenge des reinen Feststoffs, μ^L das chemische Potential der gelösten Phase, p der Druck, T die Temperatur und x der Molenanteil des Salzes in der Lösung. Im Fall eines stabilen thermodynamischen Gleichgewichts zwischen dem Feststoff und der gesättigten (s) Lösung mit x_s gilt:

$$\mu_{\circ}^S = \mu^L(p, T, x_s) = \mu_{\circ}^L(p, T) + RT \ln a_s \quad (2.3)$$

mit der universellen Gaskonstante R und der Aktivität a . Ebenso gilt für das chemische Potential der gelösten Phase:

$$\mu^L(p, T, x) = \mu_{\circ}^L(p, T) + RT \ln a \quad (2.4)$$

Eingesetzt in Gl. 2.2 folgt:

$$\Delta G = \gamma O - nRT \ln \frac{a}{a_s} = \gamma O - nRT \ln \mathbf{S} \quad (2.5)$$

Dabei ist \mathbf{S} der Sättigungsgrad der Lösung. Durch Umformen mit $nR = kN$ (k : Boltzmann-Konstante, N : Anzahl der Moleküle) und dem Molekülvolumen $v = \frac{V}{N}$ erhält man

$$\Delta G = \gamma O - V \frac{kT}{v} \ln \mathbf{S}. \quad (2.6)$$

Für einen runden Nukleus mit Radius r sind $O = 4\pi r^2$ und $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ und man kann schreiben:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{kT}{v} \ln \mathbf{S}. \quad (2.7)$$

Diese freie Enthalpie zur Keimbildung ("Keimbildungsarbeit") nach Gleichung 2.7 ist mit ihren beiden Komponenten (Oberflächen- und Volumenterm) in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.

Man erkennt, dass zur Nukleation eines stabilen Partikels die Lösung soweit übersättigt ($\mathbf{S} > 1$) sein muss, dass der Volumenterm die aufzubringende Oberflächenenergie mindestens kompensiert. Je höher die Übersättigung \mathbf{S} ist, desto kleiner ist die Potentialschwelle, die zur Bildung von Partikeln überschritten werden muss. An der Potentialschwelle gilt

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{\mathbf{S}, T} = 0. \quad (2.8)$$

Daraus lässt sich der kritische Keimradius r^* berechnen, den ein Nukleus mindestens haben muss um weiter zu wachsen:

$$r^* = \frac{2\gamma v}{kT \ln \mathbf{S}} \quad (2.9)$$

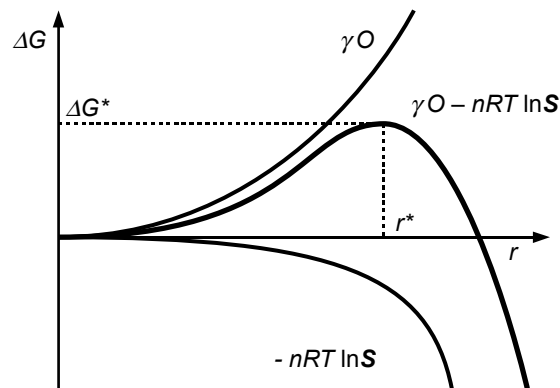


Abbildung 2.2: Schematischer Verlauf der freien Enthalpie zur Keimbildung ΔG über dem Keimradius r mit Aufspaltung in den Oberflächenterm γO und den (negativen) Volumenterm $nRT \ln S$. Nach Schaber [53].

Mit dem molaren Volumen $V_m = vN_A$ (N_A : Avogadro-Konstante) und $R = kN_A$ kann Gl. 2.9 in die KELVIN-Gleichung umgeschrieben werden:

$$\ln S = \frac{2\gamma V}{r^* RT} \quad (2.10)$$

Nach der klassischen Keimbildungstheorie ist die Keimbildungsrate J definiert als

$$J = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right). \quad (2.11)$$

Der Exponentialterm kann als Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Keims mit kritischem Radius r^* gedeutet werden, der Faktor K entspricht der Stoßfrequenz der Eduktmoleküle [53]. Die freie Enthalpie ΔG ist nach Gl. 2.7 eine Funktion des Sättigungsgrads S . Es ist also darauf zu achten, dass der Sättigungsgrad nach Nukleation der ersten Keime relativ niedrig gehalten wird, um ein Wachstum dieser Nuklei in lange Nanostäbchen zu fördern und bei fortlaufender Eduktzugabe möglichst keine weiteren Keime zu bilden. Dazu muss die Eduktzugabe langsam erfolgen, um die Konzentration der gelösten Reaktanden und damit S niedrig zu halten.

Die beschriebenen Formeln gelten für die Bildung eines reinen Feststoffs (Salz) aus einer übersättigten Salzlösung der entsprechenden Monomere (Ionen). Durch die Zugabe von Dotieratomen zur Eduktlösung wird die Keimbildungsarbeit (Gl. 2.7) jedoch verändert: Ein Mischkristall aus Wirts- und Fremdatomen wird in den meisten Fällen eine geringere Gitterenergie besitzen, da die Fremdatome das Wirtsgitter verzerren. Durch diese Spannung wird der Betrag des Volumenterms ($nRT \ln S$) vermindert und folglich die Potentialschwelle ΔG^* erhöht. Es muss also mehr Energie aufgebracht werden, um einen Mischkristall aus gelösten Ionen zu bilden als einen undotierten Keim. Die Nukleation dotierter Keime kann damit thermodynamisch nicht mit der reinen Kristalle konkurrieren.

Als Folge dieser Behinderung bestehen die ersten Nuklei daher aus purem Wirtsmaterial; die Dotierung erfolgt erst im weiteren Verlauf des Kristallwachstums, wie auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand von Absorptionsspektren verfolgt werden konnte (Kapitel 4.1.6).

Während des Kristallwachstums adsorbieren Dotieratome neben Atomen des Wirtsmaterials statistisch auf der Oberfläche der Nuklei und werden schließlich in das Kristallgitter integriert. Auf der Kristallitoberfläche adsorbierte Fremdionen können aber zu einer Behinderung des weiteren Kristallwachstums führen, da eine zusätzliche Aktivierungsenergie überwunden werden muss, um das Dotieratom zu überwachsen. In vielen Fällen sind dotierte Nanopartikel daher kleiner als undotierte [32]. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Fremdatome auf oder nahe der Partikeloberfläche dessen effektive Oberflächenenergie (γ) erhöht, was diesen destabilisiert und ein Auflösen des Kristallits begünstigt. Daraus folgt, dass dotierte Kristallite weniger stabil sind und der Wachstumsmechanismus insgesamt verlangsamt wird. Besonders das kinetisch getriebene Wachstum in anisotrope Nanostäbchen wird durch diesen Mechanismus unterdrückt. Zur Erzielung langer, dotierter Nanostäbchen müssen daher die Reaktionsparameter entsprechend vorsichtig gewählt werden, um trotz der energetischen Behinderung das eindimensionale Wachstum bei gleichzeitigem Einbau der Fremdatome in das Kristallgitter aufrecht zu erhalten.

Selbst bei einer guten Einbettung ins Wirtsgitter kann die Verteilung und die lokale Umgebung der Dotieratome sehr unterschiedlich sein. Dotieratome, die in einer äußeren Atomlage eines Teilchens eingebaut sind, können sich in ihrem Verhalten gegenüber Dotieratomen im Inneren der Nanopartikel stark unterscheiden, da Bindungen eventuell nicht abgesättigt sind und die geometrische Umgebung der Atome von der des Wirtsmaterials abweicht. Aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses in Nanopartikeln wirken sich diese Unterschiede stark auf die Summe der Materialeigenschaften aus.

Um die Größe dieses Effektes abzuschätzen sei ein perfekt kristallines Nanostäbchen mit hexagonaler Grundfläche und glatten Seitenflächen gegeben, wie es in Abb. 2.3 (Mitte) schematisch dargestellt ist. Die Kantenlänge l sei 5 nm und die Höhe $h = 20$ nm. Daraus ergibt sich ein Volumen von

$$V_{\text{NR}} = 3l^2h \cos 30^\circ \approx 1300 \text{ nm}^3 \quad (2.12)$$

Die Einheitszelle von ZnO hat ein Volumen von

$$V_{\text{EZ}} = \frac{1}{3}a^2c \cdot \cos 30^\circ = 0.0156 \text{ nm}^3. \quad (2.13)$$

Mit 2 Zn- und 2 O-Atomen pro Einheitszelle besteht ein solcher, perfekter Nanokristall aus

$$n_V = \frac{V_{NR}}{V_{EZ}} \cdot 4 \approx 333000 \text{ Atomen.} \quad (2.14)$$

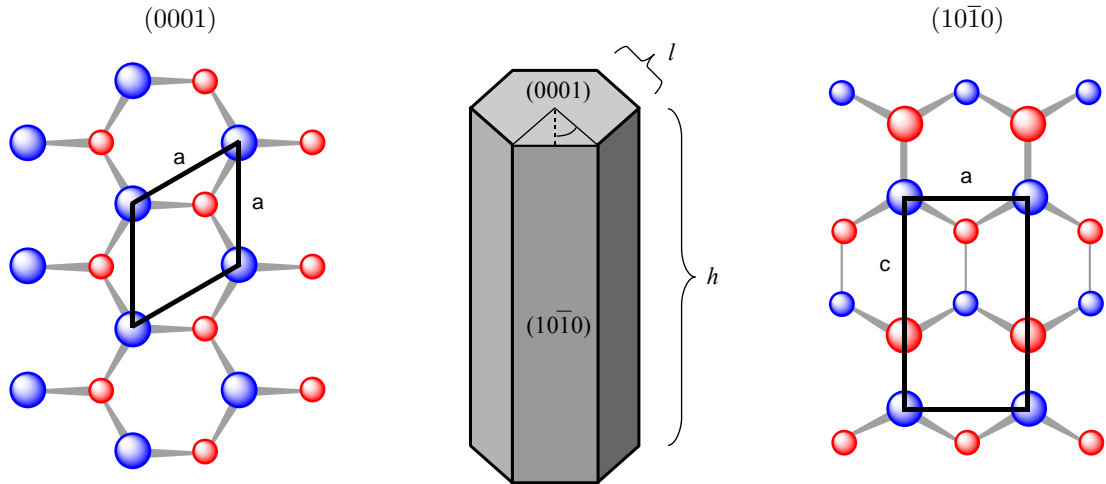


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Oberflächen eines ZnO-Nanostäbchens. Für die Berechnung wird das Nanostäbchen als perfektes hexagonales Prisma mit den Kantenlängen h und l angenommen (Mitte). Auf der linken Seite ist eine (0001) -Stirnfläche mit einem eingezeichneten Parallelogramm der Kantenlänge a , auf der rechten Seite eine $(10\bar{1}0)$ -Seitenfläche mit einem eingezeichneten Rechteck mit den Kanten a und c dargestellt. Groß gezeichnete Atome befinden sich an der Oberfläche, klein gezeichnete in der darunter liegenden Kristallebene.

Die Oberfläche setzt sich aus 6 $\{10\bar{1}0\}$ Seitenflächen und 2 $\{0001\}$ Stirnflächen zusammen:

$$O_{NR} = 6 \cdot lh + 2 \cdot 3l^2 \cos 30^\circ \approx 730 \text{ nm}^2 \quad (2.15)$$

Auf den Stirnflächen lassen sich Parallelogramme mit der Kantenlänge $a \times a$ einzeichnen, die je 1 Atom beinhalten; auf den Seitenflächen befinden sich jeweils 2 Atome in einem Rechteck mit den Kantenlängen a und c (vgl. Abb. 2.3). Auf der Gesamtoberfläche des Nanostäbchens befinden sich demnach

$$n_O = 6 \cdot 2 \cdot \frac{l}{a} \cdot \frac{h}{c} + 2 \cdot 3 \left(\frac{l}{a}\right)^2 \approx 8600 \text{ Atome.} \quad (2.16)$$

Das heißt, dass selbst bei einem solchen, schon recht großen Nanostäbchen immer noch 2.6% Oberflächenatome vorhanden sind, deren Eigenschaften sich deutlich von denen im Innern des Partikels unterscheiden werden und das Verhalten des gesamten Nanoteilchens beeinflussen können.

Zusätzlich zu diesen Unterschieden von Dotieratomen auf der Oberfläche und im Volumen der Nanopartikel schwankt auch die Dotierkonzentration von Teilchen zu Teilchen. Im Fall geringer Dotierkonzentration x ist die Anzahl n an Dotieratomen klein gegenüber

der Gesamtzahl N der Kationenplätze und man kann von einer POISSON-Verteilung des Ensembles ausgehen:

$$P(n) = \frac{(xN)^n e^{-xN}}{n!}. \quad (2.17)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das oben beschriebene Nanostäbchen ist in Abb. 2.4 für einige Dotierkonzentrationen gezeigt. Je höher die Dotierung, desto breiter wird auch die Verteilung der Anzahl an Dotieratomen pro Nanopartikel. Schon allein aus diesen Gründen werden sich die Eigenschaften einzelner Nanopartikel voneinander unterscheiden. Mit den in dieser Arbeit gewählten Messmethoden wird aber immer über viele Teilchen gemittelt, sodass man statistisch relevante Ergebnisse erhält.

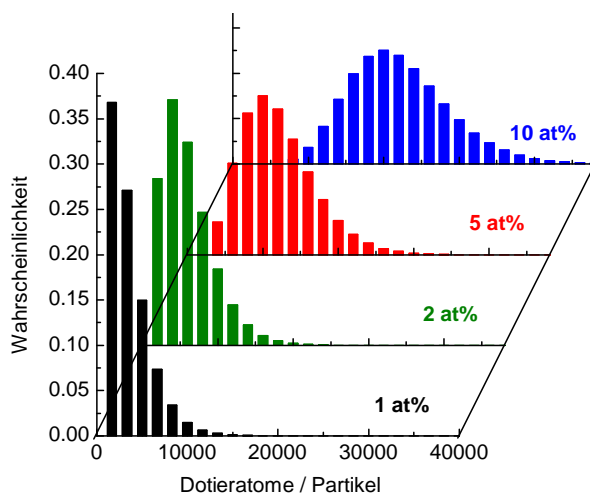


Abbildung 2.4: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(n)$ der Anzahl von Dotieratomen n in einem ZnO-Stäbchen mit $N = 333000$ Atomen für $x = 1, 2, 5$ und 10 at\% Dotierung.

Gerade für die magnetischen Eigenschaften dotierter Halbleiter ist nicht nur die Verteilung der Dotieratome auf die einzelnen Nanopartikel, sondern, mehr noch, die Verteilung innerhalb eines Teilchens entscheidend. Wie im Abschnitt 2.3 näher beschrieben, ist die magnetische Kopplung zwischen den Übergangsmetallionen im Wirtsgitter stark von ihrem gegenseitigen Abstand abhängig. Gerade die direkte Nachbarschaft zweier magnetischer Ionen führt meist zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung, die die Sättigungsmagnetisierung und den gewünschten Ferromagnetismus der Probe unterdrückt. Daher ist es von Interesse, die Wahrscheinlichkeit $P(x)$ zu bestimmen, N weitere Dotieratome in direkter Nachbarschaft eines anderen zu finden:

$$P_N(x) = \frac{M!}{N!(M-N)!} x^N (1-x)^{M-N}. \quad (2.18)$$

Dabei sind x die Dotierkonzentration und M die Anzahl an Kationenplätzen in der ersten Atomschale um das Zentralatom. Für die Wurtzitstruktur ist $M = 12$ und damit die Wahrscheinlichkeit, dass das Zentralatom isoliert vorliegt

$$P_0(x) = (1-x)^{12}, \quad (2.19)$$

dass sich genau ein weiteres Dotieratom in direkter Nachbarschaft befindet

$$P_1(x) = 12x(1-x)^{11} \quad (2.20)$$

und dass sich mindestens ein weiteres Dotieratom in der ersten Kationenschale befindet

$$P_{\geq 1}(x) = 1 - (1-x)^{12}. \quad (2.21)$$

In Abb. 2.5 sind diese Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit der Dotierkonzentration graphisch dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Dotieratome in direkter Nachbarschaft befinden ist schon für geringe Dotierungen recht hoch, was besonders bei der Auswertung der magnetischen Eigenschaften beachtet werden muss.

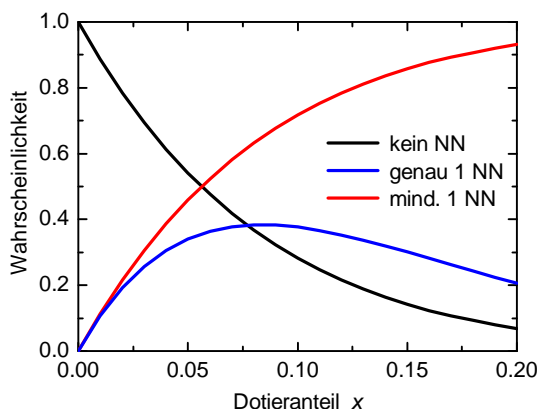


Abbildung 2.5: Wahrscheinlichkeiten kein (schwarze Linie), genau ein (blaue Linie) oder mindestens ein (rote Linie) weiteres Dotieratom in der nächsten Nachbarschaft eines Zentralkations zu finden in Abhängigkeit der Dotierkonzentration.

2.2.2 Verdünnte magnetische Halbleiter

Neuartige Anwendungen könnten sich allerdings aus der Dotierung mit magnetischen Ionen ergeben. Das Interesse an diesen sogenannten “verdünnten magnetischen Halbleitern” (DMS, *diluted magnetic semiconductors*) entspringt der Entdeckung des ZEEMAN-Effekts in den Exzitonenniveaus, der in magnetisch dotierten Halbleitern um mehr als zwei Größenordnungen höher als in nicht-magnetischen ist. Daraus ergibt sich die Möglichkeit optischer Schaltungen. In jüngster Zeit hat sich das Interesse zur Anwendung von DMS in der sogenannten Spintronik entwickelt, d.h. elektronischen Schaltkreisen, in denen neben der elektrischen Ladung des Elektrons auch dessen Spin als Signal ausgelesen wird. In diesem Bereich wird die ZEEMAN-Aufspaltung zur Erzeugung spinaufgespaltener Leitungsbänder ausgenutzt. Damit konnten bereits optoelektronische Bausteine wie Spinfilter und spin-polarisierte LEDs realisiert werden [54–56]. Zur Integration in herkömmliche Halbleiterstrukturen ist eine effiziente Injektion des spinpolarisierten Stroms in nichtmagnetische Halbleiter erforderlich. Diese ist aus DMS weitaus effizienter als aus metallischen Ferromagneten [57, 58], da an den Metall/Halbleiter-Grenzflächen im Allgemeinen Zwischenlagen entstehen, die zu Spin-Flip-Streuung und nicht-ohmschen Kontakten führen [59–61].

Außer den bereits erwähnten physikalischen Eigenschaften wie der Leitfähigkeit und der Größe der Bandlücke lassen sich noch weitere Merkmale der Halbleiter durch gezielte Dotierung beeinflussen. Von besonderem Interesse ist das Einbringen von magnetischen Momenten in die rein diamagnetischen Wirtsmaterialien durch Dotierung mit Elementen, die eine unausgeglichene Anzahl von *spin-up*- und *spin-down*-Elektronen besitzen. Die magnetischen Momente wechselwirken im Wirtsmaterial nicht direkt miteinander sondern liegen separiert voneinander vor. Man erhält sie z.B. durch Dotierung mit Übergangsmetallen (TM, *transition metal*) der vierten Periode, deren *3d*-Schale nicht vollständig gefüllt ist. Sind alle *d*-Niveaus entartet oder ist ihre Aufspaltung gering, werden die *3d*-Orbitale der Elemente gemäß der HUNDSchen Regel innerhalb der Periode von links nach rechts zunächst einfach mit Elektronen derselben Spinrichtung besetzt, bevor die Orbitale mit einem zweiten Elektron entgegengesetzten Spins aufgefüllt werden. Daraus resultiert ein Spinnmoment, das zusammen mit dem Bahndrehmoment das gesamt magnetische Moment der Atome ausmacht.

Für eine Magnetisierung der gesamten Probe müssen diese vereinzelt magnetischen Momente über die Wirtsatome miteinander wechselwirken. Von besonderem Interesse ist eine ferromagnetische Kopplung der Spins untereinander, da sich daraus eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien ergibt, wie in Kapitel 1 aufgezeigt wurde. Voraussetzung für ihren Einsatz in z.B. Halbleiterschaltkreisen ist dabei aber, dass die Curietemperatur oberhalb der Raumtemperatur liegt. Intensive Forschungstätigkeiten an DMS auf Basis von ZnO wurden durch eine wegweisende Arbeit von Dietl *et al.* [62] ausgelöst, in der die magnetischen Übergangstemperaturen für eine Reihe gängiger II-VI- und III-V-Halbleitermaterialien, die mit 5 at% Mn^{2+} dotiert sind, mittels *ab-initio*-Methoden berechnet wurden. Abbildung 2.6 zeigt die vorhergesagten Curietemperaturen.

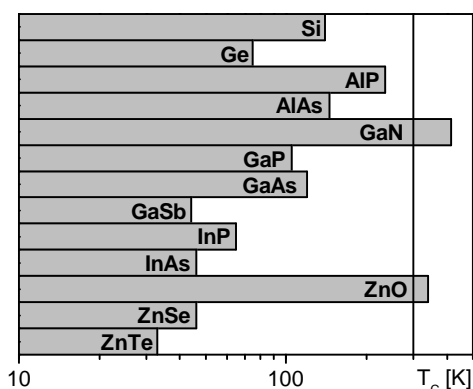


Abbildung 2.6: Berechnete Curietemperaturen verschiedener Halbleiter, jeweils mit 5 at% Mn dotiert. Nach Dietl *et al.* [62].

Nach dieser Graphik sind besonders DMS auf der Basis von GaN und ZnO potentielle Kandidaten zur Erzielung ferromagnetischer Eigenschaften oberhalb der Raumtemperatur. Allerdings haben sowohl diese theoretischen Berechnungen als auch experimentelle Arbeiten [25, 63, 64] gezeigt, dass zur Erzielung eines ferromagnetischen Verhaltens bei Mn-Dotierung zusätzlich Löcher im Valenzband vonnöten sind. Eine solche p-Dotierung ist in GaN einfach zu realisieren, da das zweiwertige Mn^{2+} gleichzeitig als Akzeptor

in III-V-Materialien wirkt. Im II-VI-Halbleiter ZnO ist eine erfolgreiche p-Dotierung allerdings wegen einer geringen Löslichkeit entsprechender einwertiger Ionen, wie Li^+ oder Ag^+ , auf Kationenplätzen oder dreiwertigen Ionen, wie N^{3-} oder P^{3-} , auf Anionenplätzen und der intrinsischen, defektbedingten n-Leitfähigkeit schwer zu erzielen.

Andererseits bewirkt für fast alle anderen 3d-Dotierelemente eine Erhöhung der n-Leitfähigkeit eine Stabilisierung des ferromagnetischen Zustands, worauf theoretische Arbeiten von z.B. Sato *et al.* [65–67] als auch experimentelle Ergebnisse an Volumenmaterial [68], dünnen Schichten [38, 69–72] und Nanopartikeln [73–76] hinweisen. Der ferromagnetische Zustand ist für Dotierungen von ZnO mit allen TM^{2+} -Ionen außer Mn^{2+} energetisch günstiger als ein Zustand ungeordneter Magnetspins (Spinglas), wie Berechnungen mittels *ab-initio*-Methoden zeigen [67].

Wie sehr der ferromagnetische Zustand gegenüber einem Spinglaszustand stabilisiert ist, kann aus dem kleinen Bild in Abb. 2.7 abgelesen werden, das die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen für die Dotierungen von ZnO mit verschiedenen 3d-Übergangsmetallen ohne zusätzliche Beeinflussung der Leitfähigkeit wiedergibt. Erhöht man in den dieser Graphik zugrunde liegenden Rechnungen die Elektronendichte durch zusätzliche Dotierung mit Gruppe-III-Elementen auf Kationenplätzen, wird der Ferromagnetismus noch verstärkt. Bei zusätzlicher p-Dotierung durch Gruppe-V-Elemente auf Anionenplätzen ist hingegen der Spinglaszustand begünstigt. Nur im Fall von ZnO:Mn ist der Trend genau entgegengesetzt: Hier führt n-Dotierung zu einer Schwächung und p-Dotierung zu einer Stärkung des ferromagnetischen Zustandes. In Abb. 2.7 sind die Unterschiede in der Grundzustandsenergie pro Einheitszelle (EZ) zwischen ferromagnetischem und Spinglaszustand in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration aufgetragen. Die theoretisch berechneten Dotierkonzentrationen von bis zu 25 at% sind experimentell unter Beibehaltung der ZnO-Wurtzitstruktur höchstwahrscheinlich nicht realisierbar. Doch man erkennt, dass auch schon kleine zusätzliche n- bzw. p-Dotierungen, bereits großen Einfluss auf die Stabilität des magnetischen Zustands haben, ohne dass in diesen Fällen die Gitterstruktur wesentlich beeinflusst werden sollte.

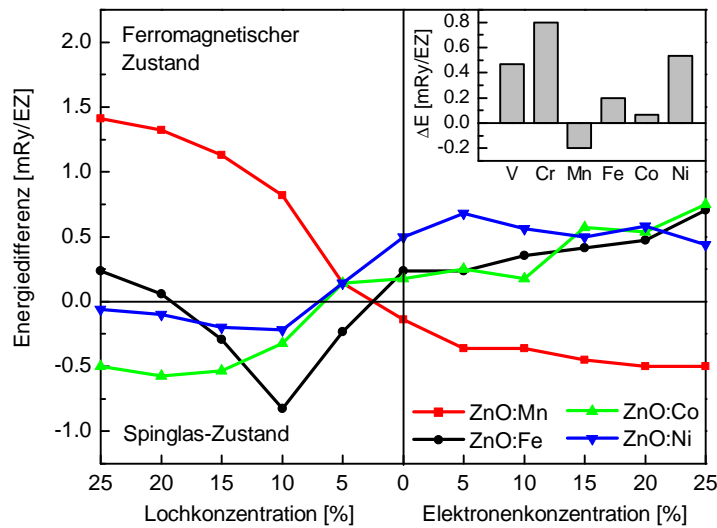


Abbildung 2.7: Stabilität des ferromagnetischen Zustandes für ZnO dotiert mit Mn, Fe, Co und Ni in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration. Nach links sind durch Gruppe-V-Elemente auf Anionenplätzen zunehmend p-dotierte, nach rechts durch Gruppe-III-Elemente auf Kationenplätzen zunehmend n-dotierte ZnO:TM-Systeme aufgetragen. Die Differenz in der Grundzustandsenergie (ΔE) zwischen ferromagnetischem und Spinglas-Zustand ist in mRy pro Einheitszelle aufgetragen. Eine positive ΔE weist auf einen ferromagnetischen Grundzustand hin. Das Einschubbild zeigt den Trend bei Dotierung mit verschiedenen TM ohne zusätzliche p- oder n-Dotierung. (Nach Sato *et al.* [67].)

2.3 Magnetisch gekoppelte Systeme

Für Anwendungen von DMS sind natürlich besonders ihre magnetischen Eigenschaften von Interesse. Wünschenswert ist ein ferromagnetisches Verhalten, das selbst bei und über Raumtemperatur stabil ist. Dazu muss es eine starke Kopplung der magnetischen Momente innerhalb des Kristalls geben, die diese innerhalb von Domänen parallel zueinander ausrichtet und zu ferromagnetischem, antiferromagnetischem oder ferrimagnetischem Verhalten führt. Da sowohl Zn^{2+} als auch O^{2-} eine ausgeglichene Anzahl von Elektronen entgegengesetzten Spins besitzen, verhalten sie sich rein diamagnetisch. Ausschließlich die TM^{2+} -Dotierkationen tragen ein permanentes magnetisches Moment und sind somit für die Gesamtmagnetisierung des ZnO:TM -Kristalls verantwortlich.

Die Kopplung der magnetischen Momente von Übergangsmetallen kann über eine direkte Wechselwirkung erfolgen, wenn sich die d -Orbitale unmittelbar benachbarter Gitteratome überlappen. Die direkte Wechselwirkung führt zu einer antiferromagnetischen Kopplung, deren Stärke von der Größe des Spinmoments der d -Schale ist. Besonders die Elemente der Gruppen VB und VIB haben Elektronenkonfigurationen, die zu einem hohen magnetischen Spinmoment führen. Bei diesen Metallen ist – im Gegensatz zu den meisten anderen Elementen – ausschließlich die kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur stabil, da nur so gewährleistet ist, dass jedes Atom nur von nächsten Nachbarn mit antiparallelem Spin umgeben ist [77].

Die Reichweite der direkten Austausch-Wechselwirkung ist allerdings sehr gering, sodass sie nicht zur Erklärung des (anti-)ferromagnetischen Verhaltens von Systemen dienen kann, in denen die magnetischen Ionen durch nicht-magnetische Ionen weit voneinander separiert sind. Besonders in den in dieser Arbeit behandelten, verdünnten magnetischen Halbleitern sind die Konzentrationen der magnetischen Ionen so gering, dass die Abstände zwischen ihnen im Wirtsgitter viel zu groß für eine direkte Kopplung sind. Es müssen also indirekte Wechselwirkungen über andere Atome, lokalisierte oder freie Ladungsträger die magnetischen Spins untereinander ausrichten. Eine Reihe von Theorien solcher Kopplungsmechanismen sind entwickelt worden, von denen die wichtigsten im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

2.3.1 RKKY-Wechselwirkung

Bei einer großen Anzahl magnetischer Atome und freier Ladungsträger im System kann die magnetische Kopplung auf eine RKKY-Wechselwirkung zurückgeführt werden, die ursprünglich von den Namensgebern Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida für die Kopplung von Kernspins entwickelt wurde [78]. Nach dieser Theorie beruht die Kopplung auf der Ausrichtung der Spins freier Ladungsträger um ein magnetisches Atom im Kristall. Freie Elektronen besetzen Zustände, die mit den äußeren, einfach besetzten Orbitalen des magnetischen Atoms gebildet werden. Aufgrund des PAULI-Prinzips ist diese Wechselwirkung nur mit Elektronen entgegengesetzten Spins möglich. So entsteht in direkter Umgebung des magnetischen Atoms eine Schale geordneter Elektronenspins, die ihrerseits

die Elektronen weiter außerhalb polarisieren. Daraus folgt eine oszillatorische Ausrichtung der Spins um das zentrale magnetische Moment, wie Abb. 2.8 schematisch zeigt.

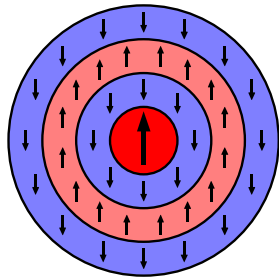


Abbildung 2.8: RKKY-Wechselwirkung um ein magnetisches Atom. Die freien Elektronen um ein zentrales magnetisches Moment werden abwechselnd parallel und antiparallel polarisiert.

Durch die Wechselwirkung dieser polarisierten Ladungsträger mit weiteren magnetischen Atomen im Kristallverband entsteht eine Kopplung zwischen den magnetischen Momenten. Für nächste Nachbarn ist die Wechselwirkung antiferromagnetisch, doch mit größer werdendem Abstand oszilliert sie aufgrund der wechselnden Elektronenspinpolarisation zwischen ferro- und antiferromagnetischer Kopplung. Wie bereits erwähnt, sind für eine Kopplung durch den RKKY-Mechanismus viele freie Ladungsträger notwendig, die die Spininformation weitergeben. In oxidischen Halbleitern ist die Dichte an freien Ladungsträgern allerdings im Allgemeinen sehr gering, sodass dieser Mechanismus wahrscheinlich nicht für das Zustandekommen einer magnetischen Kopplung in TM-dotiertem ZnO verantwortlich ist.

2.3.2 Superaustausch

Der Superaustausch zwischen magnetischen Atomen erfolgt indirekt über die Valenzelektronen eines im Gitter dazwischenliegenden, nicht-magnetischen Atoms. Ein gutes Beispiel sind TM-Oxide, wie MnO oder CoO, deren antiferromagnetisches Verhalten sich mit dem Superaustausch erklären lässt [79]. Man nimmt einen angeregten Zustand an, der durch einen Wechsel eines Elektrons aus einem Sauerstoff p -Orbital in ein leeres bzw. halb gefülltes d -Orbital eines benachbarten TM-Metalls entsteht, wie auf der linken Seite von Abb. 2.9 skizziert. Dazu muss man der Verbindung neben rein ionischem, auch einen partiell kovalenten Bindungscharakter zuschreiben. Das zurückbleibende Singulett-Elektron am Sauerstoff wechselwirkt nun mit einem anderen benachbarten Übergangsmetall. Wie Abb. 2.9 (rechts) zeigt, kann diese Kopplung nur antiferromagnetisch erfolgen, da der Übergang eines Elektrons mit gleichem Spin gemäß dem PAULI-Prinzip verboten ist.

Die Spinkonfiguration des angeregten Zustands kann eine niedrigere Energie als die des Grundzustandes aufweisen, doch die dabei gewonnene Energie ist weitaus geringer als die aufzubringende Coulombenergie für einen solchen Elektronen-Gitterplatzwechsel. Daher handelt es sich um einen rein virtuellen Prozess mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit. Dennoch wird sich diese energetisch günstigste Spinkonfiguration im Gesamtsystems ausbilden.

In verdünnten magnetischen Halbleitern ist die Konzentration an magnetischen Atomen aber in der Regel so gering, dass diese selten benachbarte Gitterplätze besetzen.

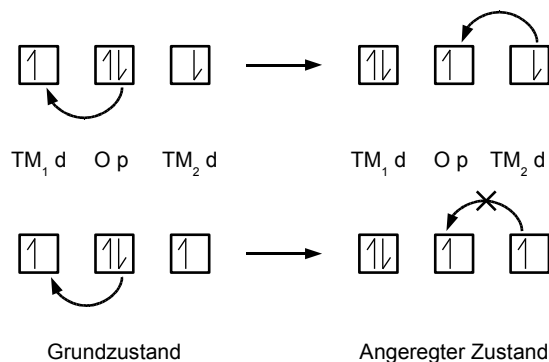


Abbildung 2.9: Superaustausch zwischen zwei einfach besetzten d -Orbitalen zweier benachbarter Übergangsmetallkationen über ein doppelt besetztes p -Orbital eines dazwischenliegenden Sauerstoffanions. Die Wechselwirkung des zurückbleibenden Elektrons am Sauerstoff mit dem zweiten TM-Kation kann nur antiferromagnetisch erfolgen (oben), da ein Übergang zwischen Elektronen mit gleichem Spin verboten ist (unten).

Damit kann die magnetische Ordnung in DMS nicht allein mit dem Superaustausch erklärt werden.

2.3.3 Doppelaustausch

Für Systeme, in denen magnetische Atome in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorhanden sind, kann der Gitterplatzwechsel eines Elektrons im Gegensatz zum Superaustausch real passieren. Diese Wechselwirkung wird Doppelaustausch genannt und bewirkt eine recht starke, ferromagnetische Kopplung der Spins, wie von Zener für Manganite beschrieben [77]. Allerdings ist dieser Mechanismus wiederum auf die Kopplung unter nächsten Nachbarn beschränkt und setzt gemischte Kationervalenzen voraus, sodass Valenzfluktuationen in der Form $3d^n \rightleftharpoons 3d^{n+1}$ auftreten können. Es gibt aber keine Hinweise, dass solche gemischte Valenzen in verdünnten magnetischen Oxiden, wie dem hier behandelten ZnO:TM, auftreten.

2.3.4 Leitungsbandaustausch

Die bisher vorgestellten Mechanismen RKKY-, Super- und Doppelaustausch wirken in eng begrenzten Umgebungen. Im Gegensatz dazu können langreichweitige Kopplungen der magnetischen Momente über freie Ladungsträger im System übertragen werden. Dazu ist zusätzlich eine relativ große Anzahl an Elektronen oder Löchern in einem spinpolarisierten Band notwendig. Die Kopplung über Leitungselektronen ist immer ferromagnetisch, doch darf der Abstand der magnetischen Atome im Kristall nicht zu klein sein, da sonst die direkte, immer antiferromagnetische Wechselwirkung überwiegt. Solche Systeme sind z.B. metallische Verbindungen mit einer hoch geordneten Struktur aus magnetischen und nicht-magnetischen Atomen wie die HEUSLER-Legierungen. Prototyp dieser Verbindungsklasse ist Ni_2MnGa , das nur in der hoch geordneten, kubisch-raumzentrierten $L2_1$ -Struktur ferromagnetisch ist, während die ungeordnete B2-Phase antiferromagnetisch vorliegt [80].

Halbleiter müssen für diese Art der Kopplung neben der Dotierung mit magnetischen Ionen zusätzlich stark n- bzw. p-dotiert sein, damit genügend freie Ladungsträger zur Übertragung der Spininformation vorhanden sind. Die Leitungselektronen in der Nähe eines $3d$ -TM-Kations besetzen dessen leeren $4s$ -Zustand. Die Elektronen in den nicht abgeschlossenen d -Schalen an dem betreffenden Atom wechselwirken stark mit diesem lokalisierten Leitungselektron. Die energetisch günstigste Konfiguration besteht hierbei immer in einer parallelen Ausrichtung der Elektronenspins [77]. Das so polarisierte Leitungselektron trägt die magnetische Information durch seine Bewegung im Kristall zu anderen TM-Kationen, sodass insgesamt eine ferromagnetische Kopplung aller magnetischen Spins erfolgt. Ein gut untersuchtes Beispiel für diese Art der Kopplung ist das System GaAs:Mn. Die Mn^{2+} -Ionen sind in diesem III-V-Halbleiter nicht nur für die magnetische Dotierung sondern außerdem für die p-Leitfähigkeit verantwortlich. Die freien Ladungsträger sind sogenannte *spin-down* Löcher im $4p$ -Valenzband; die Mn^{2+} -Niveaus liegen unterhalb der Oberkante dieses Bandes [81].

2.3.5 Magnetische Polaronen

In II-VI-Halbleitern, wie ZnO, erfolgt allerdings keine p- oder n-Dotierung durch divalente TM-Kationen, sodass die Konzentration an freien Ladungsträgern zu gering für einen Austausch über das Leitungsband ist. Die intrinsische n-Dotierung von ZnO rührt durch Gitterfehler wie Sauerstofflücken (V_O) oder interstitielle Zn-Atome (Zn_i) her. Die Ladungsträger aus solchen flachen Donorniveaus sind aber nicht völlig frei beweglich, sondern in einem Orbit um diese lokalisiert. Ein so gebildetes, sogenanntes Polaron kann als wasserstoffähnliches Orbital angesehen werden. Sein Radius ist abhängig von der Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ , der Elektronenmasse m_e und der effektiven Masse des Donatorelektrons m^* :

$$r_H = \epsilon_\infty \frac{m_e}{m^*} a_0 \quad (2.22)$$

Mit a_0 ist der BOHRsche Atomradius (53 pm) bezeichnet. In ZnO mit $\epsilon_\infty = 4.0$ und $m^* = 0.28 m_e$ beträgt der Polaronenradius demnach $r_H = 0.76$ nm und ist folglich um ein Vielfaches größer als der Atomabstand von 193 pm. In einem Polaron befinden sich etwa 72 Kationen, wie eine Abschätzung aus Polaronenvolumen und Ionendichte in ZnO zeigt, die in Abschnitt 4.3.3 näher beschrieben wird. Die Wechselwirkung des Elektronenspins mit den magnetischen Momenten ist – wie im vorigen Abschnitt für Leitungselektronen beschrieben – immer antiferromagnetisch. Im Endeffekt resultiert daraus aber eine ferromagnetische Ausrichtung aller TM-Spins innerhalb des Orbits. Es bilden sich sogenannte gebundene magnetische Polaronen aus, die in Abb. 2.10 schematisch als blaue Kreise dargestellt sind.

In der Zeichnung sind nur die Metallkationen (offene Kreise) dargestellt, die Sauerstoffanionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Einige Zn-Ionen sind statistisch durch TM-Kationen ersetzt, die ein magnetisches Moment tragen (schwarze Punkte mit

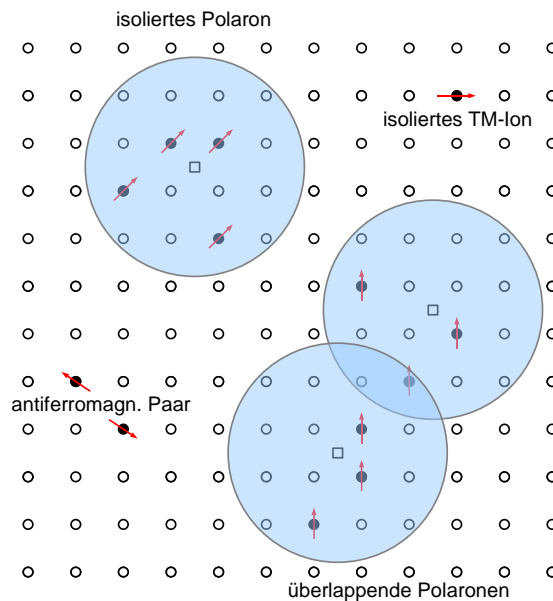


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung magnetischer Polaronen im ZnO-Wirtsgitter. Offene Kreise symbolisieren Zn²⁺-Ionen, Sauerstoff ist nicht gezeigt. Ein Donatorelektron auf einer Sauerstofflücke (offenes Rechteck) koppelt in einem weitreichenden Orbital (blauer Kreis) die magnetischen Momente aller innerhalb des Orbitals befindlichen magnetischen Spins der TM-Dotieratome (schwarze Punkte mit rotem Pfeil). Nach Coey *et al.* [82].

rotem Pfeil). Isoliert weisen die Spins in eine beliebige Richtung (oben rechts); in direkter Nachbarschaft koppeln sie antiferromagnetisch, wie unten links gezeigt. Ein Defektelektron auf einer Sauerstofflücke (offenes Rechteck) richtet innerhalb eines weitreichenden Orbitals (blauer Kreis) die magnetischen Momente aller innerhalb dieses Orbits befindlichen magnetischen Spins der TM-Dotieratome parallel aus (oben links). Kommt es zu einer Überlappung dieser Polaronen, wie unten rechts gezeigt, so koppeln alle magnetischen Momente in ihnen untereinander. So können ausgedehnte ferromagnetische Domänen innerhalb des Kristalls entstehen [82].

Einen weiteren Beleg für den Mechanismus der lokalisierten magnetischen Polaronen kann man am Vergleich mit Volumenproben ausmachen. Kane *et al.* [68] zeigen für große Einkristalle aus Co- und Mn-dotiertem ZnO, dass diese sich rein paramagnetisch verhalten. Sie führen dies auf eine geringe Anzahl von Defekten bzw. kompensierende Defekte zurück, da die Proben nahe des Gleichgewichtszustands aus der Schmelze gezogen werden. Nanopartikel hingegen besitzen aufgrund ihrer relativ großen Oberfläche mit ungesättigten Bindungen eine große Anzahl von Defektstellen.

Rubi *et al.* [73] konnten zeigen, dass der Magnetismus von Co-dotierten ZnO-Pulvern von ferro- in paramagnetisches Verhalten umgewandelt werden kann, indem man sie in sauerstoffarmer bzw. sauerstoffreicher Atmosphäre tempert. Durch Tempern in sauerstoffarmer Atmosphäre werden Sauerstofflücken in großer Zahl erzeugt, die als tiefe Fallen für Elektronen wirken. Die so generierten lokalisierten Elektronen können dann zur ferromagnetischen Anordnung der TM-3d-Elektronen führen. Tempern in sauerstoffreicher

Atmosphäre führt wieder zu paramagnetischem Verhalten, was mit einem Ausheilen der zuvor erzeugten Sauerstoffleerstellen erklärt werden kann.

Für eine ferromagnetische Kopplung ist also eine Wechselwirkung zwischen den $3d$ -Zuständen der magnetischen Übergangsmetallionen und einem Donatorband, hervorgerufen durch flache Störstellen, erforderlich. Die Bindungsenergie eines Donatorelektrons in einem $1s$ Orbital beträgt

$$E_B = \frac{m^*}{m \varepsilon_\infty^2} R_\infty \quad (2.23)$$

mit der Rydbergkonstante $R_\infty = 13.6 \text{ eV}$ und den bei Gl. 4.2 gegebenen Werten von m^* und ε_∞ für ZnO. Die Tiefe der Störstelle beträgt damit 0.24 eV . Überlappt entweder das TM $3d$ -*spin-up*- oder das *spin-down*-Band mit dem Störstellenband, kommt es zu einer ferromagnetischen Kopplung mit einer hohen CURIE-Temperatur (T_C). Liegen hingegen $3d$ - und Störstellenband energetisch voneinander getrennt, wie im Fall für Cr und Mn (Abb. 2.11a), so hybridisieren diese Zustände nicht miteinander und das Material verhält sich außer bei sehr tiefen Temperaturen rein paramagnetisch.² Im Falle von Fe, Co und Ni überlappt das $3d$ -*spin-down*-Band mit dem Störstellenband, woraus eine unausgeglichene *spin*-polarisierte Zustandsdichte (DOS, *density of states*) an der Fermikante resultiert, wie Abb. 2.11b veranschaulicht. In Abb. 2.11c ist der Fall für Sc, Ti und V skizziert, in dem das *spin-up*-Band energetisch mit dem Störstellenband überlappt, während die unbesetzten $3d$ -*spin-up*-Zustände weit über der Fermikante liegen [82].

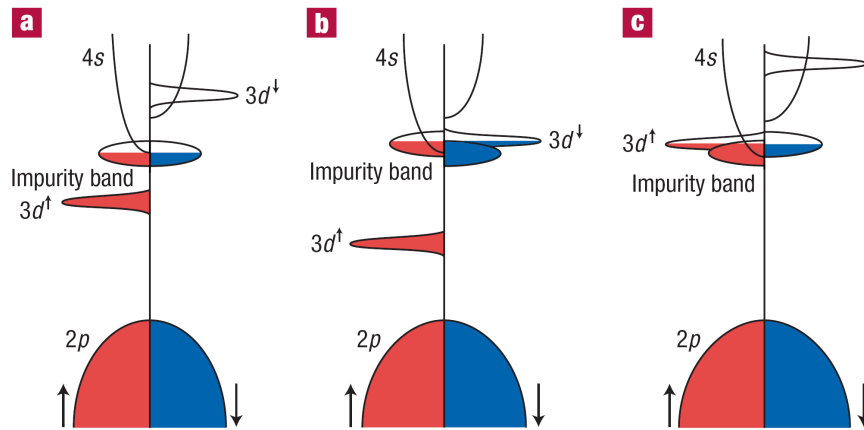


Abbildung 2.11: Schematische Bandstruktur eines $3d$ -TM dotierten Oxids mit Spin-aufgespaltenem Störstellenband (*impurity band*). a) Das Störstellenband liegt energetisch getrennt von den $3d$ -Bändern des Übergangsmetalls vor, T_C ist niedrig. b) Das *spin-down*- bzw. c) *spin-up*-Band des Übergangsmetalls überlappt mit dem Störstellenband, das daraufhin aufspaltet und zu hohen T_C führt. Aus Ref. [82].

Experimentell konnte diese Vorhersage an dünnen ZnO-Filmen mit 5 at% $3d$ -TM-Dotierung bestätigt werden, die mit gepulster Laserabscheidung hergestellt wurden [82].

²Es konnte gezeigt werden, dass im Fall von Mn-dotiertem ZnO eine ferromagnetische Kopplung über Löcher stattfinden kann. Dazu muss aber zusätzlich eine p-Dotierung realisiert werden [62] [65].

Das Störstellenband wird hier wahrscheinlich durch Sauerstoffleerstellen oder interstitielle Zinkatome erzeugt. Abbildung 2.12 zeigt die gemessenen Magnetisierungen für die unterschiedlichen TM-Dotierungen. Mit Elementen vom Anfang der Periode weisen die Proben Sättigungsmagnetisierungen um $0.5 \mu_B/\text{TM}$ auf. Cr- und Mn-dotiertes ZnO zeigt fast keine Magnetisierung, obwohl hier die größte Anzahl ungepaarter $3d$ -Elektronen vorhanden ist. Dies kann auf eine schlechte Hybridisierung der TM $3d$ - mit dem Donatorband zurückgeführt werden. Für Fe und Ni-Dotierung erzielt man wiederum eine Sättigungsmagnetisierung von ungefähr $0.5 \mu_B/\text{TM}$. Cu liegt wahrscheinlich in einer $4s^1 3d^{10}$ -Konfiguration vor und trägt damit kein oder kaum ein magnetisches Moment.

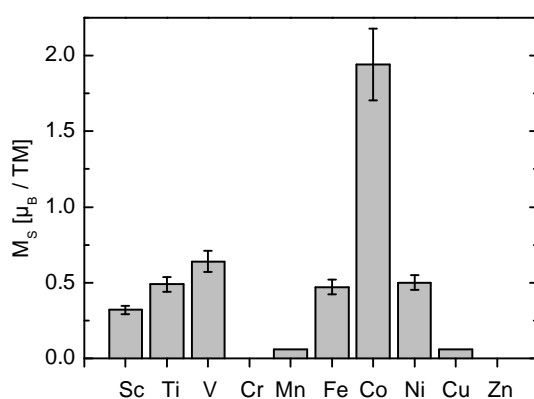


Abbildung 2.12: Magnetisches Moment bei Raumtemperatur von $\text{Zn}_{0.95}\text{TM}_{0.05}\text{O}$ -Filmen, hergestellt mittels PLD, für die TM von Sc bis Cu. (Nach Coey *et al.* [82].)

Die Magnetisierung durch die Dotierung mit Co sticht mit $M_S \approx 2 \mu_B/\text{TM}$ heraus. Ein Zeichen, dass hier die Kopplung der magnetischen Spins sehr gut ist. Aufgrund dieser theoretischen und experimentellen Belege wurde in der vorliegenden Arbeit ein besonders Augenmerk auf die Dotierung von ZnO-Nanostrukturen mit Co^{2+} -Kationen gelegt.

2.3.6 Einfluss von Liganden auf das magnetische Verhalten

Garcia *et al.* [83] demonstrieren in einer aktuellen Arbeit, dass sogar undotierte ZnO Nanopartikel ein ferromagnetisches Verhalten zeigen. Sie führen dies auf einen Ladungstransfer zwischen oberflächenadsorbierten Liganden (Lewisbasen) und Zinkatomen zurück. Die Höhe des Ladungstransfers hängt von der Art des adsorbierten Moleküls ab: Trioctylphosphinoxid (TOPO) spendet nur wenig, ein Amin mehr und Thiole sehr viel Ladungsdichte an das Metallkation, wie Röntgenabsorptionsspektren (XANES) an der Zn K -Kante zeigen. Die Veränderung der elektronischen Struktur in der Nähe der Oberfläche erkennt man auch an UV-vis-Spektren der unterschiedlich bedeckten ZnO-Nanopartikel: Je mehr Elektronendichte von den Liganden transferiert wird, desto mehr wird die Defekt-Lumineszenz bei ≈ 500 nm durch die Schaffung nicht-strahlender Relaxationspfade unterdrückt. Mit diesen Ergebnissen korrelieren die magnetischen Eigenschaften der unterschiedlich bedeckten Nanopartikel: Während sich die TOPO-stabilisierten ZnO Nanoteilchen wie erwartet rein diamagnetisch zeigen, weisen die amin- und thiolstabilisierten ein magnetisches Moment auf. Die Proben zeigen Magnetisierungskurven ähnlich

denen eines Ferromagneten, jedoch temperaturunabhängig bis 300 K. Die magnetischen Momente, die aus der Änderung der oberflächennahen Elektronenstruktur resultieren, liegen nur im Bereich von $2 \cdot 10^{-3} \mu_B$ (Thiol) bzw. $5 \cdot 10^{-4} \mu_B$ (Amin) pro Oberflächenatom, doch müssen sie gegebenenfalls bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften einer Probe bedacht werden.

Auch die magnetischen Eigenschaften von DMS können von adsorbierten Liganden beeinflusst werden, wie Carmeli *et al.* [84] am Beispiel von GaAs/GaMnAs Heterostrukturen bei Bedeckung mit polaren Molekülen zeigen: Durch die Änderung der Oberflächenzustandsdichte, bewirkt durch den Ladungstransfer, wird auch die Lochkonzentration erhöht, die für die Kopplung der Mn-Spins verantwortlich ist, was zu einer Erhöhung der Curie-temperatur führt. Diese Beobachtungen unterstützen die Annahme einer Wechselwirkung durch Polaronen über ein Donatorband, das durch Anionenleerstellen hervorgerufen wird, die sich nahe der Partikeloberfläche befinden.

2.4 Röntgenspektroskopie

Um den Einbau der Dotierionen in das ZnO-Wirtsmaterial zu überprüfen, werden die Produkte mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden wie Elektronenmikroskopie in Kombination mit elementspezifischer Quantifizierung, Messungen der optischen Absorption und Photolumineszenz und Bestimmung der Magnetisierung mittels SQUID untersucht. Neben diesen gängigen Verfahren stellt die Röntgenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung eine weitere aussagekräftige Möglichkeit zur genaueren strukturellen als auch magnetischen Untersuchung der dotierten ZnO-Nanostrukturen dar. Die Messungen zu den in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse erfolgten an der Strahlquelle ID12 der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble [85].

2.4.1 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (*XANES*, *X-ray Absorption Near Edge Structure*) nutzt die Absorption von Röntgenstrahlen durch eine Probe, die Informationen über die Zusammensetzung, die chemische Umgebung und die magnetischen Eigenschaften der Probenatome gibt. Die Messung erfolgt in der Nähe einer Bandkante des zu bestimmenden Elementes von ca. 10 eV vor bis etwa 40 – 50 eV hinter der Kante. Hat ein Röntgenquant eine genügend hohe Energie, so kann es ein kernnahes Elektron herausschlagen. Anhand der dazu aufzuwendenden Elektronenbindungsenergie, die elementspezifisch ist, lässt sich dann die Zusammensetzung der Probe bestimmen. Das herausgeschlagene Elektron wird entweder ins Vakuum oder zumindest in unbesetzte Zustände angeregt und gibt so Auskunft über die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser leeren Atomorbitale.

Abbildung 2.13 zeigt schematisch das Röntgenabsorptionsspektrum an der *L*-Kante von Co im Vergleich zu CoO. Die Spektren zeigen im Wesentlichen zwei Hauptsignale,

die als L_2 und L_3 bezeichnet werden. Die Aufspaltung rührt daher, dass der Spin des zurückbleibenden Lochs entweder parallel oder antiparallel zum Drehmoment des Elektrons ausgerichtet sein kann, was zu einer Energiedifferenz führt, die von der Spin-Bahn-Kopplung herrührt. Die Struktur der Röntgenabsorptionsspektren ist abhängig von der chemischen Umgebung des absorbierenden Atoms, da die Zustandsdichte der unbesetzten Orbitale von den umgebenden Atomen abhängig ist. Neben diesem "Fingerabdruck" gibt die Position der Absorptionskante einen Hinweis auf die Oxidationsstufe des untersuchten Elements. Je höher die Oxidationsstufe, desto weiter ist die Kante zu höheren Energien verschoben, wie schematisch in Abb. 2.13 für CoO im Vergleich zu metallischem Co angedeutet ist. Ursache dieses Effektes ist die schwächere Abschirmung der Kernladung bei höherer Oxidationsstufe. Die Feinstruktur des Oxids rührt von Multipletteffekten her, also einer Kopplung von Spin- und Bahn-Momenten der $3d$ -Valenzlöcher (oder Elektronen) im Grundzustand sowie von $3d$ -Valenzlöchern und kernnahen $2p$ -Löchern im angeregten Zustand.

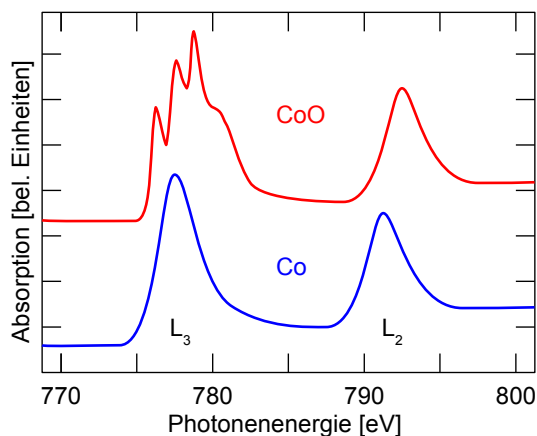


Abbildung 2.13: Schematisches L -Kanten Röntgenabsorptionsspektrum von CoO (rot) und Co (blau). Das Hauptsignal des Oxids ist gegenüber dem Metall zu höheren Energien verschoben. Aufgrund der chemischen Umgebung durch Sauerstoffatome spaltet es in mehrere Maxima auf. (Nach Stöhr *et al.* [86].)

Das Spektrum um die K -Kante der $3d$ -TM ist noch feiner strukturiert als das um die L -Kante, da hier die Empfindlichkeit für die lokale chemische Umgebung um das absorbierende Atom höher ist. Außerdem ist die Streuung höher energetischer Photonen geringer als die niedrigerer Energie. Dies beeinflusst die Austrittstiefe und daher können durch die Aufnahme des K -Kanten-Spektrums Informationen aus der gesamten Probe analysiert werden, statt ausschließlich aus oberflächennahen Schichten, wie im Fall der L -Kante.

Zur Detektion bei XANES-Messungen wird zum Beispiel direkt die Absorption durch die Probe in Transmission gemessen und die Röntgenintensität vor und hinter der Probe mit einem Ionisationszähler bestimmt. Diese Technik ist aber auf sehr dünne Proben beschränkt. Die im Absorptionsprozess herausgeschlagenen Elektronen hinterlassen Löcher in kernnahen Orbitalen, die von höher energetischen Elektronen aufgefüllt werden. Die dabei überschüssige Energie führt häufig zur Aussendung eines weiteren, sogenannten AUGER-Elektrons, dessen kinetische Energie detektiert werden kann. Da diese AUGER-Elektronen inelastisch mit anderen Atomen zusammenstoßen, verlieren sie allerdings

rasch an Energie, sodass man mit dieser Methode ausschließlich Informationen aus dem oberflächennahen Bereich der Probe erhält. Die beim Rekombinationsprozess freiwerdende Energie kann aber auch als Röntgenquant elementspezifischer Energie abgegeben werden, das zur Bestimmung der Probenzusammensetzung genutzt werden kann. Die Wahrscheinlichkeit der Fluoreszenzemission ist zwar weitaus geringer als die des AUGER-Prozesses, dafür werden die Photonen aber weniger stark gestreut als Elektronen. Dadurch können sie aus dem Probeninnern dringen, sodass Aussagen über das gesamte Probenvolumen gemacht werden können.

2.4.2 Magnetischer Röntgen-Zirkulardichroismus

Man kann XANES durch die Verwendung von zirkular polarisierter Röntgenstrahlung erweitern und erhält so neben strukturellen Informationen auch Aussagen über die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Probe. Den Unterschied in der bandkannennahen Absorption von rechts- und links-zirkular polarisiertem Röntgenlicht bezeichnet man als magnetischen Röntgen-Zirkulardichroismus (*XMCD*, *X-ray Magnetic Circular Dichroism*).³ Durch die zirkulare Polarisation wird die Absorption spinabhängig, da das einfallende Photon seinen Drehimpuls zum Teil auf das Spin- oder Bahndrehmoment des angeregten Photoelektrons überträgt, wie Abb. 2.14 schematisch zeigt. Rechts-zirkular polarisierte Photonen übertragen dabei den entgegengesetzten Drehimpuls als links-zirkular polarisierte, sodass Photoelektronen mit entgegengesetztem Spin erzeugt werden. Da die Niveaus an der L_2 - und L_3 -Kante entgegengesetzte Spin-Bahn-Kopplungen aufweisen, ist auch die Spinpolarisation an den beiden Kanten entgegengesetzt.

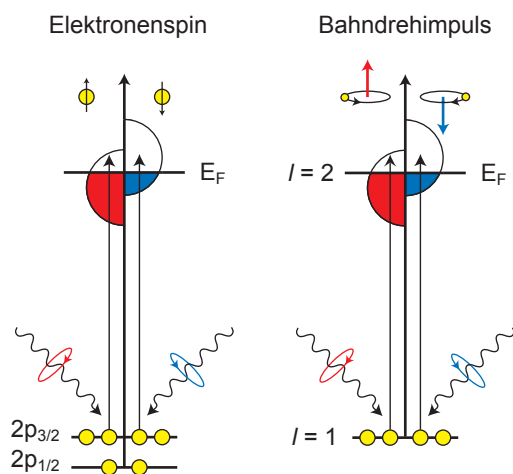


Abbildung 2.14: XMCD für $3d$ -Übergangsmetalle dargestellt in einem Ein-Elektronen-Modell. Die Übergänge erfolgen vom Spin-Bahnaufgespaltenen $2p$ -Niveau in leere d -Orbitale. Bei Verwendung von zirkular polarisiertem Röntgenlicht können der Elektronenspin (links) und der Bahndrehimpuls (rechts) aus den Intensitäten des Dichroismus bestimmt werden. (Nach Stöhr et al. [87].)

Aufgrund der Tatsache, dass ein Umklappen der Spins bei einem elektronischen Übergang verboten ist, können die Elektronen nur in leere Orbitale mit dem gleichen Drehmoment angeregt werden. Es können also nur *spin-up*-Elektronen in unbesetzte

³Den gleichen Effekt erzielt man auch durch die Umpolung des externen magnetischen Magnetfeldes bei unveränderter Polarisation des Röntgenlichts.

spin-up-Zustände und *spin-down*-Elektronen in unbesetzte *spin-down*-Zustände angeregt werden. Übergangsmetalle haben oft eine unausgewogene Anzahl von *d*-Elektronen mit *up*- und *down*-Spin. Daraus resultiert eine unterschiedliche Wahrscheinlichkeit für die Absorption von rechts- und links-zirkular polarisierten Photonen. Dies führt zu unterschiedlichen Signalstärken im Röntgenabsorptionsspektrum, wie in Abb. 2.15 schematisch für ferromagnetisches Co gezeigt ist [87]. Mit XANES und XMCD kann man also direkt die unbesetzten Niveaus der *spin-up*- und *spin-down*-Zustandsdichte untersuchen und so auf die Struktur und das magnetische Verhalten der Probe rückschließen.

Untersuchungen an der *K*-Kante geben aufgrund der höheren Röntgenenergie und damit verbundenen kürzeren Wellenlänge mehr Informationen über die Struktur der Probe. Andererseits können die magnetischen Eigenschaften der *3d*-Übergangsmetalle an dieser Kante nicht unmittelbar bestimmt werden. Aufgrund der Übergangsauswahlkriterien ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$) können an der *K*-Kante ($s \rightarrow p$) ausschließlich leere *p*-Orbitale untersucht werden, während Spektren an der *L*-Kante ($p \rightarrow d$) leere *d*-Orbitale abbilden. Dennoch ist es möglich auch an der *K*-Kante Rückschlüsse auf die Besetzung der *d*-Orbitale zu erhalten: Durch Hybridisierung der *3d*- mit den *4p*-Orbitalen der Metallatome erhalten die *p*-Orbitale etwas *d*-Charakter. Dadurch wird ein Bahndrehmoment in den *4p*-Orbitalen induziert, sodass auch die Anregung in diese Orbitale abhängig vom Photonenspin wird. Für den Fall einer unausgeglichenen Besetzung der *3d-spin-up*- und *spin-down*-Zustände tritt dann aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung auch an der *K*-Kante ein XMCD-Signal auf, das Rückschlüsse auf ein magnetisches Spinmoment im Atom zulässt. Die genauen Mechanismen werden in Abschnitt 4.3.2 näher erklärt.

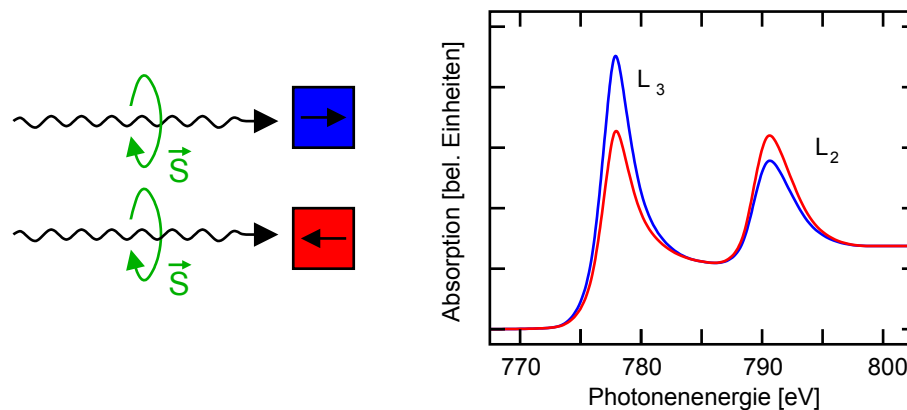
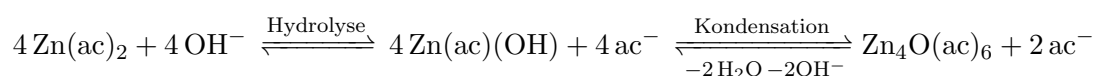


Abbildung 2.15: Schematisches Röntgenabsorptionsspektrum an der *L*-Kante von ferromagnetischem Cobalt mit rechts- und links-zirkular polarisiertem Licht. Der farblich hervorgehobene Unterschied in der Absorption resultiert aus der Anregung ausschließlich in *spin-up*- oder aber *spin-down*-Zustände, entsprechend der Orientierung des Elektronenspins zum Photonenspin der einfallenden, zirkular polarisierten Röntgenstrahlen, wie auf der linken Seite angedeutet. (Nach Stöhr *et al.* [86].)

Kapitel 3

Experimentelles

Die Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten ZnO:TM-Nanostrukturen erfolgte nach einer Hydrolyse- und Kondensationsreaktion in alkoholischer Lösung. Das Zinkacetat wird dabei zunächst von einer zugesetzten Base teilweise zu $\text{Zn}(\text{ac})(\text{OH})$ hydrolysiert. Daraus ergibt sich durch Kondensation zunächst ein Basis-Clusterkern mit der chemischen Formel $\text{Zn}_4\text{O}(\text{ac})_6$ [88, 89]:



Aus dieser Vorstufe bilden sich dann unter weiterer Hydrolyse und Kondensation ZnO-Kristallite aus. Die Dotierung der ZnO-Kristalle erfolgte während der Synthese durch Zugabe der gewünschten Dotierkationen in die Eduktlösung. Die Stoffmenge an Zinksalz wird entsprechend verringert. Die resultierende Verbindung ZnO:Me besitzt die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Zn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}$, wobei Me das Dotiermetall und x die Dotierkonzentration ist.

3.1 Verwendete Chemikalien

Die Synthesen der ZnO-Nanostrukturen erfolgten in Alkoholen verschiedener Kettenlänge. Als Kationenquelle dienten, sofern verfügbar, die entsprechenden Acetate, da diese eine gute Löslichkeit in Alkoholen besitzen und die Acetatanionen die Reaktion nicht beeinflussen. Die zur Hydrolyse benötigten Hydroxidionen wurden als alkoholische Lösung von KOH zugesetzt. Außerdem wurden zum Vergleich einige Reaktionen mit anderen Alkalihydroxiden und Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) als Base durchgeführt. Die Edukte wurden wie vom Hersteller erhalten ohne weitere Aufreinigung verwendet. In der nachfolgenden Tabelle sind alle verwendeten Chemikalien mit Reinheit und Hersteller aufgeführt.

Tabelle 3.1: Liste der verwendeten Chemikalien mit chemischer Formel, im Text verwendeter Abkürzung, Konzentration, Reinheit und Hersteller. Die Kürzel der Reinheitsstandards bedeuten: p.a. = *pro analysi* (für die Analyse), p.s. = *pro synthesi* (für die Synthese), f. GC = für die Gaschromatographie und ACS = Standard der *American Chemical Society*.

Chemikalie	chemische Formel	Abk.	Konz.	Rein- heit	Her- steller
Zink(II)acetat-Dihydrat	$\text{Zn}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{Ac})_2$	$\geq 98\%$	ACS	Aldrich
Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat	$\text{Co}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{Ac})_2$	$\geq 98\%$	ACS	Aldrich
Eisen(II)acetat	$\text{Fe}(\text{CH}_2\text{COO})_2$	$\text{Fe}(\text{Ac})_2$	95 %	-	Aldrich
Mangan(II)acetat-Tetrahydrat	$\text{Mn}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{Ac})_2$	$\geq 99\%$	reinst	Roth
Kupfer(II)acetat-Monohydrat	$\text{Cu}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{Ac})_2$	$\geq 99\%$	p.a.	Merck
Nickel(II)chlorid-Hexahydrat	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NiCl_2	$\geq 98\%$	p.a.	Fluka
Vanadium(III)chlorid	VCl_3	VCl_3	97 %	-	Aldrich
Aluminiumtri- <i>sec</i> -butylat	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHO CH}_2\text{CH}_3)_3$	$\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_3$	97 %	-	Aldrich
Kaliumhydroxid	KOH	KOH	$\geq 85\%$	ACS	Aldrich
Natriumhydroxid	NaOH	NaOH	$\geq 99\%$	p.a.	Roth
Lithiumhydroxid	LiOH	LiOH	$> 55\%$	p.a.	Roth
Tetramethylammoniumhydroxid	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	TMAH	25% in MeOH	-	Aldrich
Ethylendiamin	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	EDA	$\geq 99\%$	p.s.	Merck
1,6-Diaminohexan	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	DAH	$\geq 99\%$	p.s.	Merck
Dodecylamin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	DDA	98 %	f. GC	Aldrich
Triocylamin	$\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$	TOA	$\geq 93\%$	p.a.	Merck
Methanol	CH_3OH	MeOH	99.9 %	p.a.	Roth
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	EtOH	99.5 %	p.s.	Merck
2-Propanol	$\text{CH}_3\text{CHOH CH}_3$	2-PrOH	$\geq 99.8\%$	p.a.	Roth
1-Butanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	BuOH	99.5 %	p.a.	Roth
1-Octanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	OcOH	$> 99\%$	p.s.	Merck
Aceton	CH_3COCH_3	Aceton	$\geq 99.8\%$	p.a.	Roth
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	THF	99.5 %	p.a.	Roth

3.2 Synthese

In einer für diese Arbeit typischen Synthese reagierten Metallionen und Base in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2. Für eine endgültige ZnO-Lösung mit einer Konzentration von $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ wurden dazu 2 mmol Metallsalz und 4 mmol KOH in jeweils 10 mL eines Alkohols gelöst. Entsprechend der zugegebenen Menge an Dotieratomen wurde die Stoffmenge an Zn^{2+} -Ionen verringert. Bei einer Dotierung von z.B. 5 at% Co^{2+} entspricht dies 417 mg Zink(II)acetat-Dihydrat ($\hat{=}$ 1.9 mmol) und 25 mg Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat ($\hat{=}$ 0.1 mmol). Um die Löslichkeit der Metallsalze in den verwendeten Alkoholen zu erhöhen, wurden $534 \mu\text{L}$ ($\hat{=}$ 8 mmol) Ethylendiamin (EDA) zugesetzt, das die Kationen komplexiert. Es resultieren klare, durch die Dotierelemente oftmals gefärbte Lösungen.

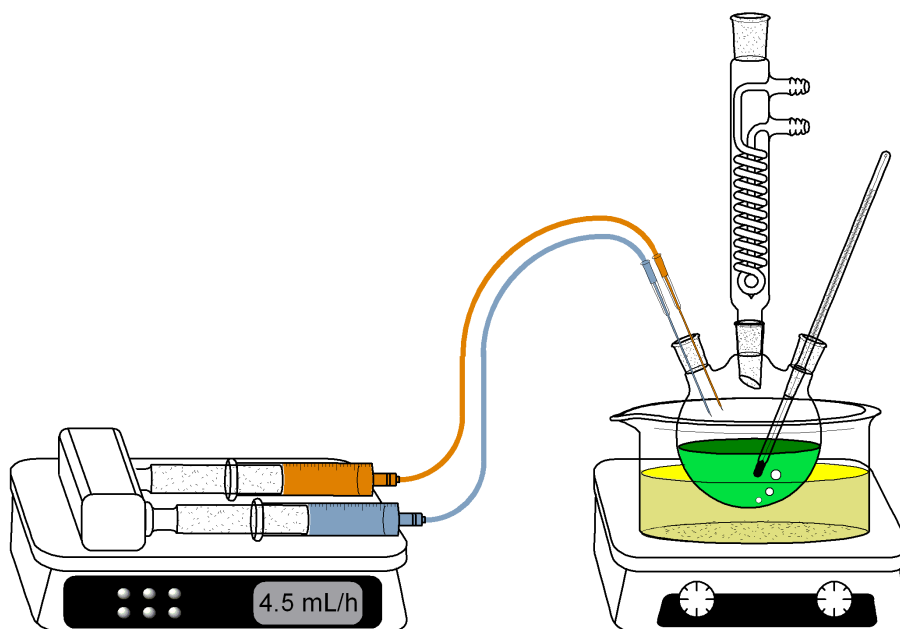


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau zur nasschemischen Herstellung von dotierten ZnO:TM-Nanostäbchen. Die Metallsalzlösung (orange) und die Base (blau) tropfen mittels einer Pumpe kontrolliert aus den beiden Spritzen in den geheizten Reaktionskolben ein, in dem sie bei Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels miteinander reagieren und ZnO:TM bilden (grün).

Von EDA ist bekannt, dass es neben der Komplexierung von Metallkationen außerdem das Kristallitwachstum undotierter ZnO-Nanokristalle entlang der *c*-Achse beschränkt [14]. Aber auch der Einfluss anderer Amine auf den Reaktionsverlauf und die resultierenden Produkte wurde getestet. Damit auch bei Zugabe von Dotieratomen die anisotrope Stäbchenform gebildet wird, spielen jedoch nicht nur die verwendeten Liganden sondern auch die Trennung von Nukleation und Wachstum der ZnO:TM-Nanopartikel eine wichtige Rolle wie im Kapitel 4.1.3 gezeigt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher eine Methode entwickelt, mit der eine exakte Kontrolle über die Geschwindigkeit der Eduktzugabe in den Reaktionskolben gesteuert werden kann: Die Metallsalz- und Hydroxidlösungen wurden in Glasspritzen aufgezogen und dann mithilfe einer Spritzenpumpe langsam mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit in den vorgeheizten Dreihalskolben eingetropf, in

dem die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion abläuft. Die Reaktion findet in einem offenen System unter Normalatmosphäre statt; ein aufgesetzter Intensivkühler verhindert das Verdampfen des Lösungsmittels. In Abb. 3.1 ist der Versuchsaufbau schematisch gezeigt.

Erste Versuche wurden mit einer Kolbenvorschubgeschwindigkeit von $1.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ durchgeführt. Es zeigte sich aber, dass auch bei Geschwindigkeiten bis zu $4.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ immer noch ein anisotropes Wachstum der ZnO in Stäbchen erfolgt, sodass in den meisten Synthesen dieser Kolbenvortrieb gewählt wurde. Als Schlauchmaterial für die Verbindung zwischen Spritzenpumpe und Kolben genügte im Fall der Metallsalzlösungen PVC, für die alkoholischen Alkalilösungen musste Silikon verwendet werden, da die Basen PVC angreifen.

Im Kolben befand sich jeweils bereits eine Vorlage aus 0.5 mL der alkoholischen Hydroxid-Lösung, die mittels eines umgebenden Heizpilzes oder Ölbad auf Siedetemperatur gebracht wurde. Entsprechend des verwendeten Alkohols betrug die Reaktionstemperatur demnach 65°C (MeOH), 78°C (EtOH), 82°C (2-PrOH), 117°C (BuOH) bzw. 194°C (OcOH).

Nach Zugabe von je 7.5 mL der Eduktlösungen ($\cong 5 \text{ h}$ bei $1.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ bzw. 1.67 h bei $4.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$) wurde die erhaltene ZnO-Suspension für eine weitere halbe Stunde bei Siedetemperatur unter Rückfluss gerührt und dann mit einer Zentrifugalbeschleunigung von 3421 g abzentrifugiert. Die Aufreinigung des erhaltenen Niederschlags erfolgte durch mehrmaliges Resuspendieren und anschließendes Abzentrifugieren in THF und anschließend in Alkohol. Das so von überschüssigen Edukten und Nebenprodukten getrennte Produkt wurde dann in EtOH oder 2-PrOH aufgenommen und in verschlossenen Glasfläschchen für nachfolgende Charakterisierungen aufbewahrt. Zwar fielen die ZnO-Suspensionen nach einiger Zeit aus, doch lassen sie sich durch einfaches Aufschütteln leicht wieder homogenisieren. Die Struktur der Teilchen bleibt auch während längerer Lagerung bis über ein Jahr lang erhalten, wie Überprüfungen einzelner Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigten.

Neben der Variation des verwendeten Lösungsmittels und der damit verbundenen Reaktionstemperatur wurden hauptsächlich die Dotierelemente und ihre Konzentration systematisch variiert. Die Metallionen wurden, wenn vorhanden, als Acetate zugefügt, bei Ni^{2+} und V^{3+} standen nur die Chloride zur Verfügung. Die Zugabe von Al^{3+} erfolgte in der Form seines in Alkohol löslichen Butoxids. Eine ausführliche Probentabelle mit der Angabe der veränderten Parameter ist im Anhang A aufgestellt. Erfolgreiche Versuchsbedingungen (Erzeugung von langen Stäbchen und guter Dotieratomeinbau) wurden durch wiederholte Synthesen verifiziert.

3.3 Charakterisierung

Um die strukturellen und optischen Eigenschaften der ZnO-Nanostrukturen zu bestimmen und den Einbau von Dotierelementen in die Kristalle zu überprüfen, wurden eine Reihe von Charakterisierungsmethoden herangezogen. In Kapitel 2 ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie bereits vorgestellt worden, die Hinweise auf die chemische Umgebung von Ionen und deren magnetischem Verhalten gibt. Im Folgenden werden kurz die wichtigsten übrigen Methoden vorgestellt.

3.3.1 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Die strukturelle Charakterisierung der hergestellten ZnO-Nanostrukturen erfolgte standardmäßig am Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) *Zeiss Leo 922A*. Es besitzt eine thermische Lanthanhexaborid-Kathode mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Neben Hell- und Dunkelfeld-Abbildungen mit einer Linienauflösung von bis zu 1.9 Å lassen sich eine Reihe von Analysen mit angebauten Detektoren durchführen, wie zum Beispiel Röntgenfluoreszenz- (*EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy*) und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (*EELS, electron energy loss spectroscopy*). Die Probenpräparation erfolgte durch Auftropfen weniger Mikroliter der verdünnten ZnO-Suspensionen auf ein Kupfernetzchen mit einem Kohleträgerfilm. Um ein Wandern der Probe und die Zersetzung organischer Reste unter Elektronenbeschuss zu minimieren, wurden die Netzchen vor dem Einschleusen in die Probenkammer des TEM zunächst in einem Plasmareiniger (*Fischione Instruments Model 1020*) von noch anhaftenden Liganden und Lösungsmittelmolekülen befreit. Durch die Verwendung eines hochfrequenten aber niederenergetischen Sauerstoffplasmas wird die Struktur und die Stöchiometrie der Probe nicht beeinflusst. Ausschließlich Kohlenwasserstoffe werden in gasförmige Substanzen überführt und bei einem Druck von 10^{-4} mbar abgepumpt. Um den Messhintergrund bei den quantitativen Elementaranalysen weiter zu reduzieren, kam ein Aluminiumhalter statt des Standard-Stahlprobenhalters zum Einsatz, da dieser aufgrund der geringeren atomaren Masse des Aluminiums Röntgenstrahlung weniger streut.

Für einige hochaufgelöste Aufnahmen und exaktere Analysen der Probenzusammensetzung wurde das TEM *Zeiss Libra 200-CRISP* verwendet. Der Elektronenstrahl aus einer Schottky-Feldemissionskathode wird vor dem Auftreffen auf die Probe mit einer Energieauflösung von bis zu $\Delta E = 0.14$ eV monochromatisiert. Ein CS-Korrektor minimiert die sphärische Aberration des Beleuchtungssystems. Dadurch ist der Einsatz größerer Blenden und somit eine höhere Strahlintensität für die Abbildung und Analyse der Probe möglich. Mit diesem Gerät kann eine Linienauflösung von bis zu 1.2 Å erzielt und der Spot im Rasterbetrieb bis auf 1 Å Durchmesser reduziert werden, wobei immer noch ausreichende Intensität für EDX-Messungen vorhanden ist. Damit sind fein orts aufgelöste Analysen der chemischen Zusammensetzung einzelner Nanopartikel möglich.

3.3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, besteht die Möglichkeit, innerhalb der Transmissions-Elektronen-Mikroskope die Zusammensetzung der Probe anhand der von ihr emittierten Röntgenstrahlung zu bestimmen. Das Messprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) beruht auf der Tatsache, dass der Elektronenstrahl beim Auftreffen auf die Probe Elektronen aus inneren Atomschalen anregt. Elektronen aus äußeren Schalen füllen das so entstandene Loch sofort auf, wobei die frei werdende Energie unter anderem als Röntgenquant abgegeben werden kann. Die Detektion dieser elementspezifischen Röntgenstrahlung erfolgte mit einem Szintillationszähler der Firma *Oxford Instruments* und anschließender automatisierter Quantifizierung mittels der zugehörigen Software *INCA*. Aus dem Vergleich der Peakflächen kann man dann unter Berücksichtigung von Kalibrierfaktoren auf die Probenzusammensetzung rückschließen. Dabei sollte man immer Signale der gleichen Kante zueinander in Relation setzen. Um z.B. das Verhältnis der Zn- und Co-Signale zu bestimmen, wurden die *K*-Kantenemissionen bei 8.64 keV für Zn und 6.93 keV für Co miteinander verglichen.

Bei den Analysen tauchten immer Signale des Kupfer-Netzchens und des darauf aufgebrachteten Kohlenstofffilms auf. Weitere oft beobachtete Hintergrundsignale resultierten aus dem eisenhaltigen Polschuh, dem Probenhalter (Titan) und Resten der Base (Kalium) und des Schliffetts (Silizium). Diese Signale wurden mit ausgewertet, um die Peakflächen der zu analysierenden Elemente richtig zu bestimmen.

Für EDX-Analysen wird der Spotmodus am TEM verwendet. Dabei rastert ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probe, dessen Energiedichte weitaus höher ist als der aufgeweitete Elektronenstrahl bei Hellfeldaufnahmen. Durch die hohe Intensität ist die Röntgenfluoreszenzausbeute auch bei kleinen Strahldurchmessern noch recht hoch. Durch Übermittlung der Strahlablenkung in *x*- und *y*-Richtung an das Auswertesystem, kann eine orts aufgelöste Elementverteilung der Probe erstellt werden. Auf diese Weise erfolgte die Untersuchung einzelner ZnO:TM-Nanostäbchen an ausgewählten Proben im TEM *Zeiss Libra 200-CRISP* mit Strahldurchmessern um 1 nm.

Für die Bestimmung der durchschnittlichen Probenzusammensetzung wurden auf jedem TEM-Netzchen einige verschiedene Stellen mit größeren Strahldurchmessern zwischen 6.3 und 20 nm untersucht. Aufgrund des weiteren Strahls und damit erhöhten Fluoreszenzausbeute konnten diese Analysen auch im TEM *Zeiss Leo 922A* erfolgen. Der Elektronenstrahl wurde bei mittleren Vergrößerungen zwischen 10 000 und 40 000fach über ein Feld von $50 \times 50 \text{ nm}^2$ bis $200 \times 200 \text{ nm}^2$ geführt, sodass schon bei jeder Einzelmessung eine Mittelung über mehrere (agglomerierte) ZnO:TM-Nanostäbchen in diesem Bereich erfolgte. Zusammen mit der Bestimmung an unterschiedlichen Orten auf dem TEM-Netzchen ergibt sich daraus ein repräsentatives Ergebnis der durchschnittlichen Probenzusammensetzung. Für ein genügend hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis wurde über 3 bis 10 min integriert, der Strahlstrom betrug typischer Weise 10 bis $20 \mu\text{A}$.

3.3.3 SQUID Magnetometrie

Neben der in Kapitel 2 beschriebenen Messung des XMCD wurden die magnetischen Eigenschaften der dotierten ZnO-Nanostäbchen außerdem mit einem supraleitenden Quanteninterferometer (SQUID, *superconducting quantum interference device*) untersucht. Mit diesem Gerät ist die Messung kleinster magnetischer Momente möglich. Durch Veränderung eines äußeren Magnetfeldes und der Temperatur lässt sich des Weiteren auf die Art des vorliegenden Magnetismus der Probe schließen. Anders als bei beim XMCD, der ausschließlich die Magnetisierung des untersuchten Elements bestimmt, misst man mit SQUID die magnetischen Eigenschaften der gesamten Probe.

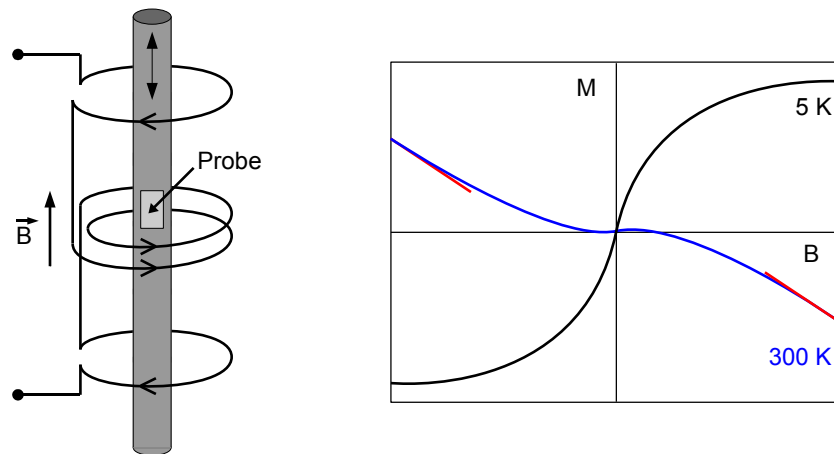


Abbildung 3.2: Links: Schematischer Aufbau eines SQUID. Die Probe (hellgrau) induziert durch Bewegung des Strohhalmes (dunkelgrau) zwischen den inneren Windungen eines supraleitenden Drahtes in diesem einen Strom. Rechts: Schematische Magnetisierungskurve (schwarze Linie) einer paramagnetischen Probe. An den Graphen der Rohdaten der Messung bei 300 K (blaue Linie) werden bei hohen Magnetfeldern Geraden angepasst (rote Linien), die dann von den Messkurven bei 5 K subtrahiert werden, um den diamagnetischen Hintergrund zu eliminieren.

Das Messprinzip beruht auf der Induktion eines Stroms in einen supraleitenden Draht durch das magnetische Moment der Probe. Der supraleitende Draht ist dabei zu vier Windungen gebogen, von denen die äußeren im, die beiden inneren gegen den Uhrzeigersinn gewickelt sind, wie Abb. 3.2 (links) schematisch zeigt. Dieser Aufbau eliminiert Induktionsströme durch äußere Einflüsse. Der Draht befindet sich im Magnetfeld eines starken, supraleitenden Magneten, das senkrecht zu den Windungen steht. Das Probenmaterial wird zwischen den inneren Windungen hin und her bewegt. Dadurch wird ein Strom in den supraleitenden Draht induziert. Dieser Draht ist durch einen JOSEPHSON-Kontakt – einer Tunnelbarriere zwischen zwei Supraleitern – unterbrochen. Durch den Stromfluss fällt eine Spannung an dieser Barriere ab, die proportional zur Magnetisierung der Probe ist und als Messsignal abgegriffen wird. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Magnetometer handelt es sich um ein rf-SQUID (*radio frequency*). Bei ihm wird die Spannung nicht direkt am JOSEPHSON-Kontakt gemessen, sondern über einen induktiv

gekoppelten Schwingkreis ausgelesen. Mit dieser Methode können magnetische Momente bis zu 10^{-6} emu ($\hat{=} 10^{-9}$ A·m²) gemessen werden.

Für die magnetischen Messungen wurden die hergestellten ZnO:TM-Suspensionen zunächst abzentrifugiert und im Ofen bei 70 °C getrocknet. 5 bis 15 mg des erhaltenen Pulvers wurden in ein kleines Plastikröhrchen eingewogen und mit einer geringen Menge Natronwasserglas versetzt. Mithilfe eines Ultraschallbads wurden die ZnO:TM-Nanopartikel im noch flüssigen Wasserglas suspendiert, das an der Luft aushärtet. Dadurch sind die Nanostäbchen separiert in der Glasmatrix eingebettet, sodass sie sich auch im starken Magnetfeld des SQUID Interferometers nicht drehen können. Die so präparierten Proben wurden in einen Strohhalm geklebt, der zwischen die Windungen des supraleitenden Drahtes geführt wird. Der Strohhalm selber liefert kein Signal, da er sich immer innerhalb aller vier Windungen befindet und sich somit die von ihm induzierten Ströme aufheben.

Die Messungen wurden von D. Goll am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart mit einem *MPMS-7T SQUID* von *Quantum Design* ausgeführt. Das Gerät kann Magnetfelder von bis zu 70 kOe erzeugen und die Messtemperatur in einem Bereich von 4 bis 320 K regeln. Neben der Magnetisierung des Probenmaterials beinhalten die Rohdaten zusätzlich das diamagnetische Signal des Einbettmittels und Probenröhrchens. Dieser diamagnetischen Anteil wurde durch Messungen bei Raumtemperatur abgeschätzt, da bei erhöhten Temperaturen para- und (anti-)ferromagnetische Anteile weitgehend vernachlässigt werden können. Im Bereich hoher angelegter Felder wurden dafür Geraden an die Messkurve angepasst, die das diamagnetische Verhalten wiedergeben. Da dieses weitgehend temperaturunabhängig ist, kann man diese Gerade anschließend von den Rohdaten der Messungen bei 5 K abziehen, wie schematisch in Abb. 3.2 (rechts) gezeigt ist. Die resultierende Kurve zeigt dann im Wesentlichen nur noch das para- oder (anti)ferromagnetische Verhalten des Probenmaterials bei tiefen Temperaturen.

3.3.4 Atom-Absorptions-Spektroskopie

Zur quantitativen Auswertung der Magnetisierung muss die Masse der im SQUID gemessenen TM²⁺-Ionen bekannt sein. Zu diesem Zweck wurde die Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) verwendet, mit der sich sehr geringe Konzentrationen einer bestimmten Atomsorte in einer Probenlösung ermitteln lassen. Alle bisher genannten Analysemethoden wie EDX, EELS oder AES geben nur Auskunft über die Verhältnisse zwischen den Elementen, jedoch keine absoluten Werte über die Menge eines Elements. Für die Messungen wurde eine eingewogene Masse trockenen ZnO:TM-Pulvers in einem bekannten Volumen verdünnter Salpetersäure gelöst und mit dem Matrixmodifikator Mg(NO₃)₂ versetzt, der den Analyten in eine thermisch stabilere Verbindung überführt. Dadurch sind während der Pyrolyse höhere Temperaturen möglich, um die Matrix vor der Atomisierung zu entfernen. In die Acetylen-Flamme des AAS eingesprüht, verdampft das Lösungsmittel sofort und die Probe wird vollständig atomisiert. Die Analyse beruht auf der Schwächung

einer charakteristischen Emissionslinie des zu bestimmenden Elementes. Dazu wird ein Strahl einer Hohlkathodenlampe aus dem gleichen Material wie die zu analysierende Atomsorte durch die Flamme gelenkt und die Absorption durch die Atomwolke in der Atomisierungseinheit gemessen. Da sowohl die eingestrahlte als auch die detektierte Wellenlänge elementspezifisch ist, rührt die Absorption nur von der gleichen Atomsorte her. Spektrale Störungen kommen daher in der AAS nur sehr selten vor. Die Messungen wurden an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg an einem *Perkin Elmer AAnalyst 800* mit ZEEMAN-Effekt-Hintergrundkorrektur durchgeführt. Die Messung Co^{2+} -dotierter ZnO-Pulver erfolgt an der charakteristischen Co-Linie bei 242.5 nm.

Die Lage des Absorptionswerts auf einer Kalibrierungskurve frisch hergestellter Co-Standardlösungen gibt Auskunft über die Konzentration an Co^{2+} -Ionen in der Probenlösung. Da das Probenvolumen und die Gesamtmasse des darin gelösten ZnO:Co-Pulvers bekannt sind, lässt sich der Co-Massenanteil in der Probe bestimmen. Kennt man diesen, lässt sich die Menge an Co^{2+} -Ionen berechnen, die in einer eingewogenen Probe zur SQUID-Messung enthalten ist. Daraus kann man die Magnetisierung auf die Stoffmenge beziehen und in BOHRschen Magnetonen pro Co-Atom angeben.

3.3.5 UV-vis-Absorptionsspektroskopie

Mit der UV-vis-Absorptionsspektroskopie lassen sich während oder direkt nach der Synthese die Bandlücke und das Ligandenfeld der Dotieratome bestimmen. Die Probensuspensionen wurden nach Aufreinigung und Verdünnung bis zur optischen Transparenz in einer 1 cm langen Quarzküvette mit einem *Varian Cary 5000* Spektrometer charakterisiert, das einen Messbereich von 190 bis 3300 nm besitzt. Von allen aufgenommenen Spektren wurde die Basislinie des entsprechenden Lösungsmittels in der gleichen Quarzküvette subtrahiert.

Typischerweise wurde das Absorptionsspektrum im Bereich von 300 bis 800 nm aufgenommen. In diesem Intervall sind sowohl die Absorptionskante von ZnO (für Volumenproben um 370 nm) und Ligandenfeldübergänge der Dotieratome zu erwarten. Die Breite von Eingangs- und Ausgangspalt beträgt standardmäßig 5 nm, die Detektion erfolgt mit einer Auflösung von 1 nm und einer Messgeschwindigkeit von $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Bei einer Wellenlänge von 300 nm wechselt die Anregungsquelle von einer Deuterium- auf eine Wolframlampe.

3.3.6 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektroskopie detektiert, im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie, nicht die Schwächung eines einfallenden Lichtstrahls, sondern das von der Probe nach Absorption wieder emittierte Licht. Der Detektor befindet sich daher im rechten Winkel zum Einfallstrahl und nimmt das Lumineszenzspektrum der Probe bei konstanter Anregungsenergie auf.¹ Das Spektrum gibt für Halbleitermaterialien Hinweise auf die Größe der Bandlücke und die Effizienz der direkten strahlenden Relaxation des Exzitons

¹Bei nicht-transparenten Proben kann ein Teil der einfallenden Strahlung auch in den Detektor gestreut werden.

aufgrund der Lage und Intensität des zugehörigen Signals. Des Weiteren lassen sich anhand von Signalen niedrigerer Energie die Art und Häufigkeit von Störstellen, die Kristallqualität und Passivierung der Oberfläche durch Adsorbate abschätzen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Messung der Photolumineszenzspektren mit einem *Horiba Jobin Ivon, Fluoromax 3*. Die Wellenlänge des Anregungsstrahls war auf 325 nm fixiert, während der Detektor das Emissionspektrum von 350 bis 625 nm aufnahm. Die Breite des Eingangs- und Ausgangsspalts betrug standardmäßig 5 nm. Die Detektion erfolgte mit einer Auflösung von 1 nm und einer Messgeschwindigkeit von $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.3.7 XANES / XMCD

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, wurden zur weiteren strukturellen und magnetischen Charakterisierung XANES- und XMCD-Messungen an zwei ausgewählten Proben Co-dotierter ZnO-Stäbchen unternommen mit einer Dotierkonzentration von 1 bzw. 7 at% (Probennummern 060803 und 060810, vgl. Anhang A). Die Röntgenabsorptionsspektren an der Co-*K*-Kante wurden von F. Wilhelm an der *ID 12 Beamline* der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble aufgenommen. Die dazu erforderliche zirkularpolarisierte Röntgenstrahlung lieferte der *Apple-II*-Undulator.

Zur Probenvorbereitung wurden die ZnO:Co-Suspensionen auf einem Silizium-Waferstück eingetrocknet. Die Stäbchen richten sich dadurch flach auf der Substratoberfläche aus, doch in dieser Ebene sind sie weiterhin ungeordnet, sodass keine richtungsabhängigen Messungen oder die Bestimmung des magnetischen Röntgen-Lineardichroismus möglich waren. Dennoch erhält man aus den XANES-Spektren viele Informationen über die lokale Umgebung der absorbierenden Co-Atome und durch XMCD-Messungen über ihre magnetischen Eigenschaften.

Der Messstrahl traf unter flachem Winkel (10°) auf die Probe, die auf 7 K heruntergekühlt ist. Als Messsignal wurde die von der Probe emittierte Röntgenfluoreszenz um die Co-*K*-Kante detektiert. Die Messungen erfolgen in einem Magnetfeld, das parallel zur Strahleinfallsrichtung, mit einer Stärke von bis zu 6 T angelegt ist. Durch Variation der Richtung des Magnetfeldes bzw. des Photonenspins der einfallenden Röntgenquanten, können Absorptionsspektren gegensätzlicher Polarität aufgenommen werden. Für die Bestimmung des XANES-Spektrums werden diese gemittelt, ihre Differenz ergibt den zirkular-magnetischen Röntgendichroismus.

Aus der Zusammenfassung aller vorgestellter Charakterisierungsmethoden ergibt sich ein Gesamtbild über die Probeneigenschaften der dotierten ZnO-Nanostrukturen. Aus ihnen kann man die Einflüsse verschiedener Komponenten auf das Kristallwachstum, den Einbau von Fremdatomen und die davon abhängigen optischen und magnetischen Eigenschaften ableiten, wie im folgenden Kapitel aufgezeigt wird.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Nasschemische Synthese dotierter ZnO-Nanostäbchen

Die nasschemische Herstellung dotierter ZnO-Nanostäbchen wurde nach dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Syntheseweg durch die Trennung von Nukleation und Wachstum durch eine langsame Eduktzugabe und den Einsatz ausgesuchter Liganden erreicht. Während der Entwicklung wurden eine Reihe von Parametern, wie das verwendete Lösungsmittel, die Liganden und die Geschwindigkeit der Eduktzugabe, variiert. Erst durch die erzielte Optimierung des Syntheseprozesses können auch dotierte Nanostäbchen mit hohen Aspektverhältnissen nasschemisch hergestellt werden. Die Dotierung mit Co^{2+} steht dabei im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit, da mit diesem Übergangsmetallion aufgrund des ähnlichen Ionenradius ($\text{Zn}^{2+} = 74 \text{ pm}$, $\text{Co}^{2+} = 72 \text{ pm}$) eine erfolgreiche Dotierung und wegen der energetischen Lage des $3d$ -Bandes hohe Magnetisierungen des Materials erwartet werden [82]. Zum Ende des Abschnitts wird auch die Dotierung mit anderen Übergangsmetallionen und einer zusätzlichen n-Dotierung mit Al^{3+} besprochen.

4.1.1 Synthese reiner ZnO-Nanostäbchen

Um die zusätzlichen Einflüsse der Dotieratome auf den Reaktionsverlauf und das Kristallwachstum besser zu verstehen, wurde zunächst die Synthese von reinen ZnO-Nanostäbchen verfolgt. Die thermodynamisch stabilste Form nasschemisch synthetisierter Nanoteilchen besteht in den meisten Fällen in nahezu sphärischen Partikeln, da bei solchen das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis minimiert wird. Diesem Bestreben muss entgegen gewirkt werden, um das Wachstum in längliche Stäbchen zu treiben. Zum einen spielen hierbei kinetische Aspekte eine Rolle: Die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener kristallographischer Richtungen unterscheidet sich oft stark voneinander, mit dem Ergebnis, dass die Oberfläche des Nanopartikels nur aus den am langsamsten wachsenden Kristallflächen besteht. Im Fall der Wurtzitstruktur sind dies die $\{10\bar{1}0\}$ -Flächen. Die Wachstumsgeschwindigkeit in $[0001]$ -Richtung ist weitaus höher, sodass man bei kinetisch getriebenen Reaktionen allein aus diesem anisotropen Wachstumsverhalten Nanostäbchen erhält.

Für die Kinetik spielt die Konzentration an Edukten in Lösung eine wichtige Rolle. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher Synthesen mit hohen Ionen-Konzentrationen unternommen. Abbildung 4.1 (links) zeigt das Ergebnis einer Reaktion in MeOH bei Siedebedingungen und einer Zn^{2+} -Konzentrationen von $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ohne die Zugabe von zusätzlichen Liganden (Probe: 060321, vgl. Anhang A). Als Base wurde – wie in allen Fällen, wenn nicht gesondert vermerkt – KOH mit der doppelten Konzentration verwendet. Es entstehen einheitliche, homogene ZnO-Nanostäbchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $6.7\pm 1.1 \text{ nm}$ und Längen von $21.0\pm 5.2 \text{ nm}$. Ihre Oberflächen sind sehr glatt, was auf ein homogenes Kristallwachstum und eine nachfolgende OSTWALD-Reifung hinweist. Die Bildung von Nanostäbchen in hoch-konzentrierten Lösungen beobachteten auch Pacholski *et al.* [90,91]. Sie gehen allerdings von verdünnten Suspensionen sphärischer ZnO-Nanopartikel aus, die bei Einengung der Lösung zu länglichen Stäbchen aggregieren.

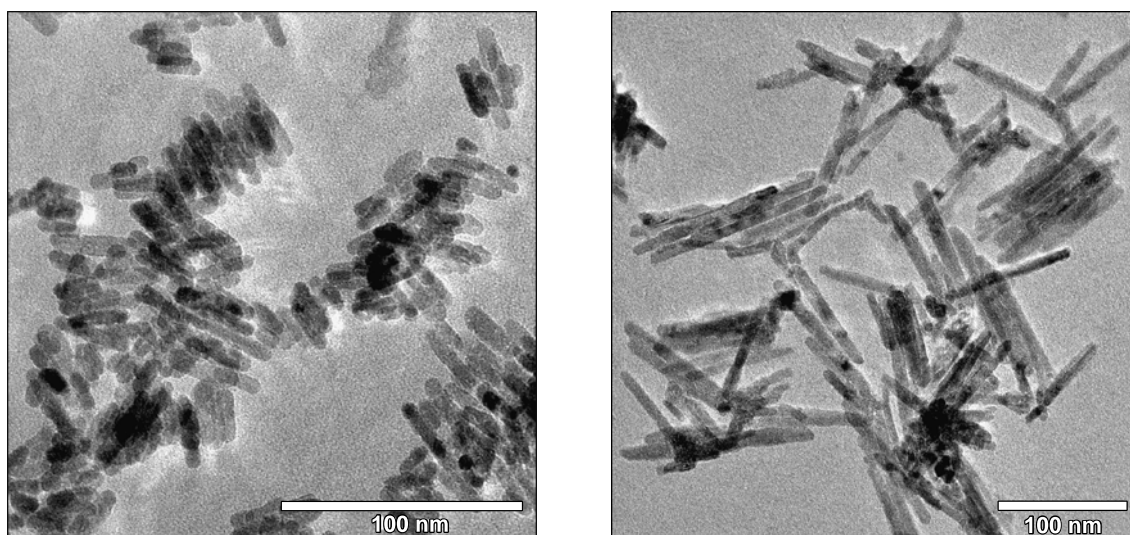


Abbildung 4.1: Bildung von reinen ZnO-Nanostäbchen in MeOH in hoch konzentrierten Lösungen ohne Zugabe von zusätzlichen Liganden (links, Probe: 060321) und mit Zusatz von EDA als Ligand in BuOH (rechts, Probe: 061031).

Bei den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Synthesebedingungen erfolgte die Bildung von Nanostäbchen ohne den Einsatz von zusätzlichen Liganden nur in MeOH, in anderen Alkoholen wurden ausschließlich sphärische Nanopartikel gebildet. Dies liegt wahrscheinlich an der hohen Polarität der MeOH-Moleküle, die infolgedessen stark mit den ZnO-Teilchen wechselwirken. Dies hat einen stabilisierenden Effekt auf die Nanopartikel-suspension und durch unterschiedlich starke Adsorption auf den Partikeloberflächen wird das Wachstum vornehmlich in $[0001]$ -Richtung getrieben. Die Bildung von ZnO-Stäbchen in länger-kettigen Lösungsmitteln gelang im Rahmen dieser Arbeit nur durch den Einsatz zusätzlicher Liganden. Um die polaren ZnO-Teilchen in mit steigender C-Kettenlänge mehr und mehr apolaren Lösungsmitteln zu stabilisieren, benötigt man amphotere Tenside. Freie Elektronenpaare an diesen ermöglichen eine gute Anbindung an die Kristallite über Koordinativbindungen zu den Metallionen auf der Oberfläche. Dafür kommen zum Beispiel

Thiole, Amine oder Salze organischer Säuren in Betracht. Für die Synthesen innerhalb dieser Arbeit wurde, wenn nicht anders vermerkt, Ethylendiamin gewählt, das aufgrund seiner kurzen C-Kette und zwei Amingruppen selbst noch recht polar ist und mit beiden Amingruppen Koordinativbindungen zur Oberfläche der Nanokristallite ausbilden kann. Zudem wirkt es als zweizähniger Ligand, der die Kationen in Lösung komplexiert. Diese Chelatkomplexe erhöhen die Löslichkeit der Kationen in den verwendeten Alkoholen und haben vermutlich einen verlangsamen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Beide Effekte führen zu einem kontrollierten Wachstum der ZnO-Kristallite zu Nanostäbchen. Des Weiteren spielt das EDA eine wichtige Rolle bei der nachfolgenden OSTWALD-Reifung, durch den Transport von Kationen von den Seiten- zu den Stirnflächen und der damit verbundenen Glättung der Oberflächen, wie in Abschnitt 4.1.4 näher erläutert wird. In Abb. 4.1 (rechts) ist ein Beispiel für die Synthese reiner ZnO-Nanostäbchen in BuOH mit EDA gezeigt (Probe: 061031). Es entstehen dünne Nanostäbchen mit einem über die gesamte Länge einheitlichen Durchmesser von durchschnittlich 9.5 ± 1.8 nm. Mit Längen von 72.4 ± 28.3 nm erreichen die Nanostäbchen Aspektverhältnisse um 7.6.

Diese erzielten Ergebnisse zu undotierten ZnO-Nanostäbchen in alkoholischen Lösungen sind vergleichbar mit denen von Liu *et al.* [14], die als erste die Synthese von ZnO Nanostäbchen in alkoholischer Lösung bei niedrigen Temperaturen zeigten. Basierend auf diesen Ergebnissen zu reinen ZnO Nanostäbchen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die nasschemische Synthese von dotierten ZnO-Nanostäbchen verfolgt.

4.1.2 Synthese dotierter ZnO-Nanostäbchen

Um ausschließlich den Einfluss der Dotieratome auf das Wachstum von ZnO-Nanostäbchen in alkoholischer Lösung zu untersuchen, wurden zunächst Synthesen in MeOH ohne den Zusatz von Liganden untersucht, in denen reines ZnO bei hohen Konzentrationen homogene Nanostäbchen bildet, wie Abb. 4.1 (links) zeigt. Dazu wurden 5 at% Zn(ac)₂ durch ein Salz des gewünschten Dotierelements in der Eduktlösung ersetzt und diese dann langsam mit einer KOH-Lösung gemischt. In Abb. 4.2 (links) ist das Ergebnis einer solchen Synthese mit Co(ac)₂ als Dotierquelle gezeigt (Probe: 060330). Man erkennt, dass statt langer Nanostäbchen nur kleine, sphärische Nanopartikel mit einem Durchmesser von 7.2 ± 1.4 nm gebildet werden. Mit der EDX-Analyse ermittelt man eine Co²⁺-Konzentration von 6.4 ± 1.1 at%.

Da alle anderen Reaktionsbedingungen gegenüber der Synthese reiner ZnO-Nanostäbchen unverändert gehalten wurden, ist es der Einfluss der Dotieratome, der für die veränderte Partikelmorphologie verantwortlich ist. Der Einbau von Fremdatomen in den Wirtskristall hat immer Verzerrungen im Gitter zur Folge. Diese sind umso höher, je mehr die Größe der Dotieratome von der Größe derjenigen Atome abweicht, die sie im Gitter ersetzen. Die Ionenradien der in dieser Arbeit verwendeten Dotierelemente sind in Tab. 4.1 zusammengestellt.

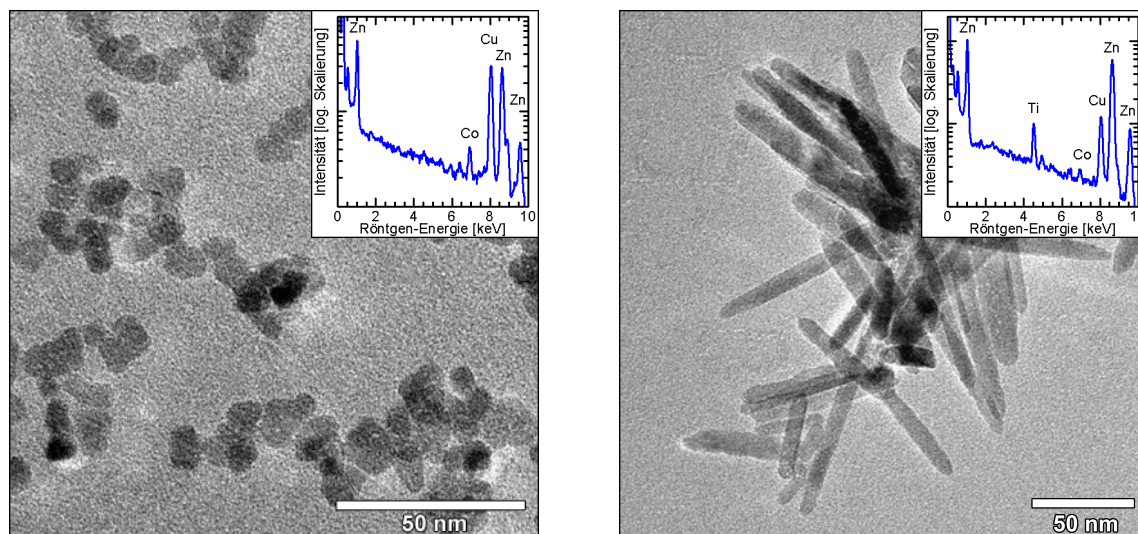


Abbildung 4.2: Links: Sphärische Nanopartikel, die bei der ZnO-Synthese in MeOH ohne den Einsatz von Liganden entstehen, wenn 5 at% des $\text{Zn}(\text{ac})_2$ durch $\text{Co}(\text{ac})_2$ ersetzt werden (Probe: 060330). Rechts: Lange ZnO:Co Nanostäbchen, die mit dem Einsatz von EDA in BuOH gebildet wurden (Probe: 071107). Die Einschubbilder zeigen die jeweiligen EDX-Spektren, die den Einbau von Co belegen. (Das Cu-Signal stammt vom TEM-Netzchen, das Ti-Signal vom Probenhalter.)

Tabelle 4.1: Ionenradien der verwendeten Dotierelemente in tetragonaler Umgebung, nach [92].

Ion	Zn^{2+}	V^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Al^{3+}
Radius [pm]	74	—*	80	77	72	69	71	53

*) V^{5+} : 49.5 pm, V^{3+} hexagonal koordiniert: 78 pm

Die Gitterspannungen vermindern den Energiegewinn bei Bildung einer festen Phase aus gelösten Ionen. Des Weiteren wird die freie Grenzflächenenergie durch Fremdatome auf oder nahe der Partikeloberfläche erhöht [32]. Infolge dessen wird das Gleichgewicht zwischen solvatisierten Ionen und fester Phase – ähnlich dem Effekt der Schmelzpunktniedrigung – daher in Richtung der gelösten Form verschoben. Die erhöhte Löslichkeit der Kristallite steht vor allem dem kinetisch getriebenen Wachstum in formanisotrope Nanostäbchen entgegen. Bereits kleine Unterschiede im Ionendurchmesser zeigen große Effekte in der Nanopartikelform: Bereits eine Dotierung mit wenigen Atomprozent Co^{2+} -Ionen, dessen Ionenradius in tetragonaler Umgebung mit 72 pm sehr nah an dem von Zn^{2+} (74 pm) liegt, führt ausschließlich zur Bildung sphärischer Partikel, wie Abb. 4.2 (links) zeigt.

Der Effekt von Dotieratomen auf die Partikelgröße wurde ebenfalls von Schwartz *et al.* [18] bei der Synthese von dotierten ZnO-Nanokugeln festgestellt, deren Durchmesser unter sonst identischen Reaktionsbedingungen kleiner ausfallen. Auch sie führen dies auf die thermodynamische Behinderung und eine damit verbundene höhere Oberflächenenergie der dotierten Teilchen zurück.

Erst durch die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Synthese in etwas längerkettigen Alkoholen bei gleichzeitigem Einsatz von EDA als Ligand und einer langsamen Eduktzugabe gelingt es, das anisotrope Wachstum der ZnO-Kristalle in dünne Nanostäbchen mit hohen Aspektverhältnissen auch bei Dotierung aufrecht zu erhalten. Ein Beispiel für die erfolgreiche Herstellung ist in Abb. 4.2 (rechts) gegeben. Die TEM-Aufnahme zeigt ZnO:Co Nanostäbchen mit einem mittleren Durchmesser von 9.8 ± 1.8 nm und einer durchschnittlichen Länge von 73.2 ± 24.7 nm. Sie entstehen durch langsame Mischung einer Metallsalz-Lösung mit 95 at% Zn^{2+} und 5 at% Co^{2+} und einer KOH-Lösung in BuOH bei Anwesenheit von EDA als Ligand. Das EDX-Spektrum im Einschubbild belegt die Dotierung der ZnO:Co-Nanostäbchen mit in diesem Fall 1.1 ± 0.5 at% Cobaltionen.

In den folgenden Abschnitten werden die Einflüsse verschiedener Parameter, wie die Zugabegeschwindigkeit der Eduktlösungen, das Lösungsmittel, die verwendeten Liganden und die Temperatur, auf das anisotrope Wachstum in Nanostäbchen und auf die Integration von Dotieratomen in das ZnO-Wirtsgitter untersucht.

4.1.3 Einfluss der Eduktzugabegeschwindigkeit auf das Wachstum

Wie im Kapitel 3 im Detail erläutert, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Syntheseweg entwickelt, in dem die Base und die Metallsalzlösungen mittels einer Spritzenpumpe langsam miteinander vermischt werden. Die langsame, kontrollierte Zufuhr der Eduktlösungen in das Reaktionsgefäß ermöglicht eine Trennung von Nukleation und Wachstum – eine Voraussetzung für die Synthese homogener, langer Nanostäbchen. Nach dem einfachen Modell von LaMer und Dinegar [93], kann die Bildung eines Produktes bei konstanter Eduktzugabe in zwei Schritten beschrieben werden, die in Abb. 4.3 skizziert sind.

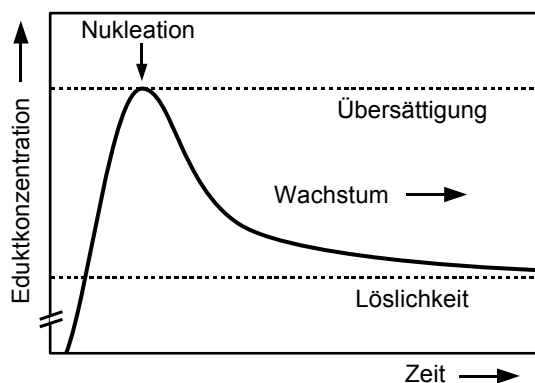


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Nukleations- und Wachstumsprozesses nach LaMer und Dinegar. Bei Übersättigung der Lösung an Edukten nukleieren die Kristallite. Die Eduktkonzentration sinkt ab, bleibt aber über der Löslichkeitsgrenze, sodass das Wachstum weiter fortschreitet. Nach LaMer und Dinegar [93].

Zunächst muss die Konzentration der Edukte in Lösung eine kritische Konzentration überschreiten, damit es zur Übersättigung und Nukleation einer neuen Phase kommt. Die Begründung für dieses Verhalten liegt in der Energiebilanz des Nukleationsprozesses, der im Abschnitt 2.2.1 theoretisch abgeleitet wurde. Treibende Kraft ist demnach der Unterschied in der freien Enthalpie ΔG der gelösten und der festen Form des Materials (Gl. 2.7).

Nach Überschreiten einer kritischen Eduktkonzentration ist die Lösung soweit übersättigt, dass ZnO-Nuklei gebildet werden, deren Radien über dem kritischen Keimbildungsradius r^* liegen (Gl. 2.9). Damit sind diese Keime thermodynamisch stabil und können weiter wachsen. Nach Bildung der ersten Keime sinkt die Konzentration an gelösten Edukten unter den kritischen Wert zur Nukleation. Durch die fortwährende Zufuhr an Eduktlösungen bleibt die Salzkonzentration jedoch ständig oberhalb der Löslichkeit, sodass das Kristallwachstum fortschreitet. Durch die langsame Eduktzugabegeschwindigkeit bleibt der Wert für die Übersättigung S allerdings während der gesamten Reaktion so niedrig, dass die Wahrscheinlichkeit für die Nukleation weiterer Keime nach Gl. 2.11 sehr klein ist. Auf diese Weise entstehen im weiteren Reaktionsverlauf keine oder kaum neue Nuklei, nur die zu Beginn erzeugten Keime wachsen weiter. Aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeit und besonders wegen der spezifischen Passivierung verschiedener kristallographischer Flächen durch Liganden schreitet das Wachstum hauptsächlich in [0001]-Richtung fort.

Wie wichtig die Trennung von Nukleation und Wachstum für eine erfolgreiche Synthese von langen, dotierten Nanostäbchen ist, zeigt ein Vergleich einer langsamen Zugabe der Edukte in einen Reaktionskolben, die mit der Spritzenpumpe auf $1.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ eingestellt war, mit der sofortigen, kompletten Vermischung der Eduktlösungen. Dazu werden eine butanolische KOH-Lösung und eine Lösung aus $\text{Zn}(\text{ac})_2$ mit 5 at% $\text{Co}(\text{ac})_2$ und EDA auf Siedetemperatur erhitzt und dann schnell in einem Kolben vereinigt. Die Mischung trübt sofort ein; nach Abzentrifugieren erhält man einen weißen Niederschlag und einen rotbraunen Überstand.

Wie das TEM-Bild in Abb. 4.4 (links) zeigt, erhält man aus der schnellen Mischung nur leicht elongierte Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $11.4 \pm 2.2 \text{ nm}$ und Längen von $18.2 \pm 5.1 \text{ nm}$. Das Aspektverhältnis beträgt im Mittel nur 1.6 und ist damit weitaus geringer als bei der langsamen Zugabe der Edukte. Eine elementspezifische Analyse mit EDX macht deutlich, dass kein Co in diese ZnO-Nanopartikel eingebaut worden ist oder zumindest die Konzentration unter der Detektionsgrenze liegt. Diese Untersuchungen weisen darauf hin, dass bei schneller Mischung der Edukte die Nukleation sehr vieler ZnO-Kristallite gleichzeitig stattfindet und die Lösung schnell unter die zum weiteren Wachstum erforderliche Sättigungskonzentration der Zn^{2+} -Ionen fällt. Da aus thermodynamischen Gründen die Dotieratome von den gebildeten Nuklei ausgeschlossen sind (siehe Abschnitt 4.1.6), werden nur sehr wenige Co-Atome in die kleinen Nanopartikel eingebaut. Sie bleiben stattdessen in Lösung, worauf auch schon die rotbraune Farbe des Überstands nach dem Zentrifugieren hinweist, die von EDA-komplexierten Co^{2+} -Ionen in Lösung herrührt.

Im Gegensatz dazu erfolgt bei der langsamen, gleichmäßigen Zugabe von Edukten in das Reaktionsgefäß eine Trennung von Nukleation und Wachstum, die die Bildung von langen, dotierten ZnO-Nanostäbchen ermöglicht. Abbildung 4.4 (rechts) zeigt ein Beispiel für die erfolgreiche Synthese von ZnO:Co Nanostäbchen mit einem Durchmesser von $7.8 \pm 1.7 \text{ nm}$ und Längen von durchschnittlich $30.5 \pm 7.2 \text{ nm}$, die durch langsames Eintropfen

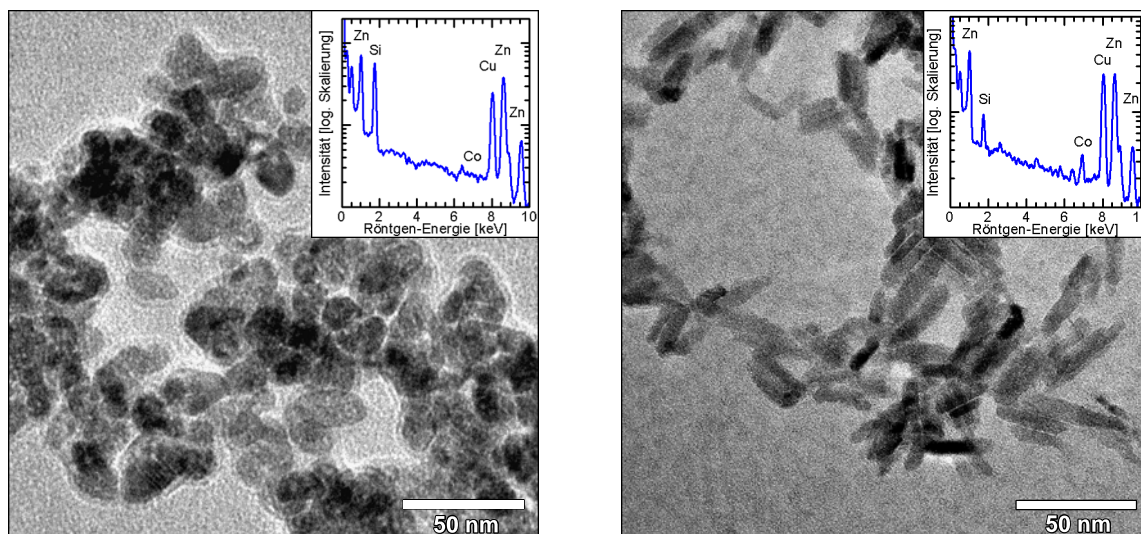


Abbildung 4.4: Vergleich der Nanopartikelform bei schneller und langsamer Eduktzugabe. Links: Durch schnelles Mischen der Basen- und Metallsalzlösung nukleieren viele Keime, die in wenig elongierte Nanopartikel wachsen (Probe: 060824). Rechts: Unter kontrollierter Eduktzugabe mittels der Spritzenpumpe mit $1.5 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ entstehen lange ZnO:Co Nanostäbchen, mit einem durchschnittlichen Aspektverhältnis von 4.1 (Probe 070416). Die EDX-Spektren in den Einschubbildern zeigen die Unterschiede im Einbau der Co^{2+} -Ionen in das ZnO-Wirtsgitter: Während bei schneller Mischung keine Dotieratome in den Partikeln nachweisbar sind, zeigt die EDX-Analyse für das Produkt bei langsamer Eduktzugabe eine Co^{2+} -Konzentration von 5.7 at% an.

der oben beschriebenen KOH- und Metallsalzlösungen mithilfe der Spritzenpumpe mit einer vorgewählten Geschwindigkeit von $1.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ entstehen. Das korrespondierende Röntgenabsorptionsspektrum belegt, dass der Anteil der Dotieratome in den gebildeten Kristallen mit $5.7 \pm 1.9 \text{ at}\%$ ungefähr der vorgelegten Konzentration von 5 at% in der Eduktlösung entspricht.¹ Nach der Nukleation bleibt die Lösung durch die stetige Zugabe neuer Edukte ständig über der Sättigungskonzentration, sodass das Wachstum langsam fortschreitet. Dabei werden die Dotierkationen mit in die Nanoteilchen eingebaut. Aufgrund der kontrollierten Synthesebedingungen stets unterhalb der kritischen Eduktkonzentration für weitere Nukleation und der Anwesenheit von EDA-Molekülen, die spezifisch auf den $\{10\bar{1}0\}$ -Kristallflächen binden (siehe Abschnitt 4.1.4), erfolgt das Wachstum der zu Beginn gebildeten Keime in eindimensionale Stäbchen.

Weitere Versuche zeigten, dass sich bei höheren Zugabegeschwindigkeiten bis $4.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ die erzielte Morphologie der Nanostäbchen nicht wesentlich ändert. Noch höhere Förderaten wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, doch kann aus der zeitlichen Verfolgung des Stäbchenwachstums abgelesen werden, dass etwa 2 h Reaktionszeit notwendig sind, um Stäbchen mit einheitlichem Durchmesser und hohen Aspektverhältnissen zu erreichen. In Abb. 4.5 ist die Entwicklung der Nanostäbchenform anhand von drei TEM-Bildern dargestellt, die verschiedene Stadien des Reaktionsverlaufs bei der Synthese von ZnO:Co bei einer Zugabegeschwindigkeit von $4.5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ zeigen. Während zu Beginn

¹Das hohe Si-Signal im EDX-Spektrum rührt von Resten des verwendeten Schliiffetts her, das an den Partikeloberflächen adsorbiert ist. Es tritt auch bei weiteren in dieser Arbeit gezeigten Spektren auf.

(nach 3 min) erste, sphärische Kristallite gebildet worden sind, erkennt man ab der zehnten Minute bereits das Wachstum vornehmlich entlang einer Achse. Das zweite Bild zeigt das Stadium etwa zur Mitte der Reaktion (60 min), nachdem also etwa die Hälfte der Eduktlösungen in den Reaktionskolben eingetropfert ist. Hier erkennt man schon deutlich Nanostäbchen. Diese Stäbchen werden im Verlauf der Reaktion noch länger und die OSTWALD-Reifung trägt dazu bei, dass sich sehr homogene Seitenflächen ausbilden, wie die TEM-Aufnahme nach 2 h zeigt.

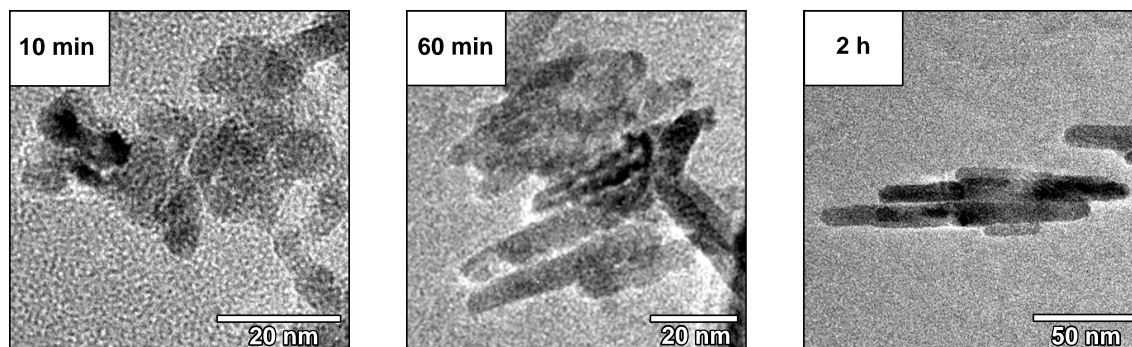


Abbildung 4.5: Entwicklung der Nanostäbchenform während der Synthese von ZnO:Co. Die drei TEM-Bilder zeigen verschiedene Stadien des Reaktionsverlaufs: Ab der zehnten Minute erkennt man bereits das Wachstum in längliche Stäbchen. Die zunächst noch etwas unregelmäßigen Stäbchen (vgl. Aufnahme nach 60 min) werden durch die EDA-gestützte OSTWALD-Reifung geglättet, wie die Aufnahme nach 2 h belegt.

4.1.4 Einfluss des Amins auf das Wachstum

Die wichtige Rolle, die das Amin beim Wachstum der ZnO:TM-Nanopartikel in Stäbchen mit hohen Aspektverhältnissen spielt, wird durch die in Abb. 4.6 gezeigten TEM-Aufnahmen deutlich. Die Bilder zeigen die Resultate der Synthese ohne (links) und mit (rechts) dem Einsatz von EDA als Ligand in einer butanolischen Lösung mit einer Kationenkonzentration von $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (davon 5 at% Co^{2+}). Bei der Reaktion mit einer 0.2 M KOH-Lösung – bei Verwendung der Spritzenpumpe mit einer Fördermenge von $4.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ – entstehen unter Zugabe von EDA, mit der vierfachen Kationenkonzentration, homogene ZnO:Co-Nanostäbchen mit einem Durchmesser von $7.8\pm 1.7 \text{ nm}$ und Längen von $30.5\pm 7.2 \text{ nm}$, wie in Abb. 4.6 (rechts, Probe: 070416) zu sehen ist. Im Gegensatz dazu werden ohne den Einsatz von EDA unter sonst identischen Reaktionsbedingungen ellipsenförmige Nanopartikel mit etwa dem gleichen Durchmesser ($7.4\pm 1.3 \text{ nm}$) gebildet, die aber nur wenig in c-Richtung ausgedehnt sind (durchschnittlich $11.3\pm 3.4 \text{ nm}$), wie Abb. 4.6 (links, Probe: 070724) zeigt. Ihre Oberflächen sind unregelmäßiger als die der Partikel aus der Synthese mit EDA.

Das Amin hat mehrere Aufgaben: Zum einen bildet Ethylendiamin Chelatkomplexe mit den Metallkationen, die deren Löslichkeit in Alkoholen erhöhen. EDA kann als Lewisbase mit beiden NH_2 -Gruppen Bindungen zu einer Lewissäure, in diesem Fall dem Metallkation, ausbilden. Da die Diamin-Moleküle als zweizählige Liganden wirken, genügen drei um-

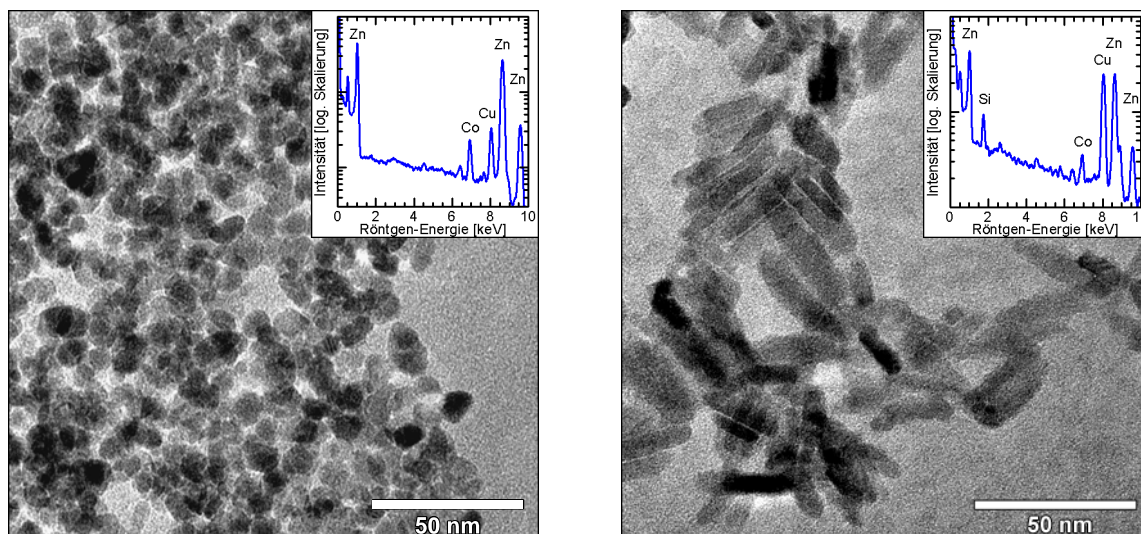


Abbildung 4.6: Einfluss des Amins auf das Wachstum: TEM-Bilder von ZnO:Co-Nanoteilchen mit einer nominellen Dotierung von 5 at%, die jeweils in BuOH mit KOH als Base synthetisiert wurden. Ohne EDA werden nur wenig elongierte Nanopartikel gebildet (links, Probe: 070724); mit Zugabe von EDA hingegen homogene Nanostäbchen (rechts, Probe:070416). Die korrespondierenden EDX-Spektren in den Einschubbildern zeigen Co^{2+} -Konzentrationen von etwa 5.8 ± 0.2 at% bzw. 5.6 ± 1.9 at% an, die in etwa denen der Eduktlösungen entsprechen.

gebende EDA-Moleküle, um mit dem Zentralkation einen oktaedrischen Chelatkomplex auszubilden, wie er in Abb. 4.7 dargestellt ist.

Die Komplexierung der verwendeten TM^{2+} -Kationen lässt sich anhand eines Farbwechsels beobachten, der in Abschnitt 4.1.6 näher diskutiert wird. Die Komplexierung wirkt sich vermutlich auch auf die Kinetik der Hydrolyse-reaktion aus, da die Amingruppen das zentrale Metallkation gegenüber einem Angriff von Hydroxid-Ionen abschirmen.

Zum anderen adsorbiert EDA an den gebildeten ZnO-Kristallen und stabilisiert so die Nanostäbchen-Suspension. Wie im Folgenden näher beschrieben wird geschieht die Adsorption selektiv auf den $\{10\bar{1}0\}$ -Seitenflächen, während die Bedeckung der (0001) - und $(000\bar{1})$ -Stirnflächen weitaus geringer ist. Dadurch ist das Wachstum entlang der c -Richtung begünstigt. Des Weiteren spielt EDA in der OSTWALD-Reifung der Partikel eine wichtige Rolle zur Glättung der Oberflächen und der Ausbildung langer Nanostäbchen mit einheitlichem Durchmesser.

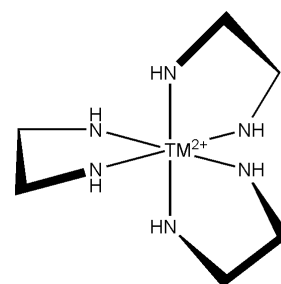


Abbildung 4.7: Oktaedrischer Chelatkomplex aus drei EDA-Molekülen um ein zentrales Übergangsmetallkation.

Die unterschiedlich starke Passivierung von kristallographischen Flächen, die zu einer Beschränkung des Wachstums entlang der c -Richtung von Kristallen mit Wurtzitstruktur führt, wurde theoretisch von Manna *et al.* [94] mit *ab-initio*-Methoden berechnet. Auf der Oberfläche eines Kristalls befinden sich immer ungesättigte Bindungen, die als Reaktionszentrum zur Anlagerung weiterer Ionen aus der umgebenden Lösung wirken.

Bei II-VI-Halbleitern mit vornehmlich ionischen Bindungen, tragen die Anionen ein freies Elektronenpaar und sind damit bereits abgesättigt. Die Metallkationen auf der Oberfläche besitzen hingegen eine ungesättigte Bindung und wirken damit als Lewis Säuren. Elektronenspendende Liganden bilden als Lewisbasen mit ihrem freien Elektronenpaar Koordinativbindungen zu den Metallkationen aus. Für nicht zu große Liganden, die sich nicht sterisch behindern, werden alle Metallkationen abgesättigt, sodass eine vollständig passivierte Oberfläche resultiert. Dies ist in Abb. 4.8 (links) schematisch am Beispiel einer Wurtzit $(10\bar{1}0)$ -Fläche mit Methylphosphorsäure als Lewisbase gezeigt. Die Adsorption von weiteren Ionen aus der Lösung wird damit sowohl sterisch als auch elektronisch durch die Liganden behindert, da keine ungesättigten Bindungen mehr vorhanden sind.

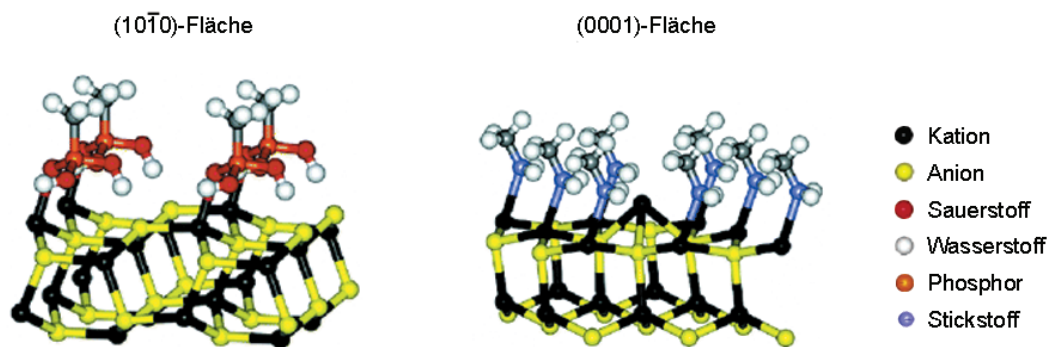


Abbildung 4.8: Passivierung der Seiten- und Stirnflächen eines II-VI-Halbleiterteilchens mit Wurtzitstruktur durch Liganden. Links: 100%ige Bedeckung einer $(10\bar{1}0)$ -Seitenfläche durch die Lewisbase Methylphosphorsäure. Die Anionen tragen je ein freies Elektronenpaar. Rechts: 75%ige Bedeckung der (0001) -Stirnfläche durch Methylamin. Jedes vierte Kation trägt ein Elektronenpaar in einer ungesättigten Bindung und wird aus der Kristallfläche herausgedrückt. (Nach Manna *et al.* [94].)

Anders sieht es auf der Zn-terminierten (0001) -Fläche aus: Diese besteht nur aus Metallkationen, deren Packungsdichte weitaus höher als die der Seitenflächen ist. Daraus entsteht eine größere sterische Behinderung der adsorbierten Ligandenmoleküle, sodass bei großen Liganden der Platzbedarf für eine vollständige Bedeckung nicht ausreicht. Betrachtet man die Elektronenkonfiguration der (0001) -Fläche, so besitzt jedes Kation anteilmäßig 0.5 Elektronen in einer ungesättigten Bindung. Damit können je drei von vier Kationen eine Lewisbase akzeptieren, während am vierten ein freies Elektronenpaar zurückbleibt. Hier kann kein Ligand anbinden. Die *ab-initio*-Berechnungen von Manna *et al.* [94] weisen darauf hin, dass dieses Kation aus der Kristallebene herausgedrückt wird (vgl. Abb. 4.8 (rechts)). Dieses herausgestoßene Kation wirkt als aktives Reaktionszentrum für die Anbindung weiterer Ionen aus der Lösung, sodass das Wachstum in der $[0001]$ -Richtung weiter fortschreitet.

Liegt während des Wachstums eine kationeterminierte $(000\bar{1})$ -Fläche vor, so besitzt auf diesen jedes Metallatom anteilmäßig 1.5 Elektronen in ungesättigten Bindungen. Damit kann höchstens ein Viertel der Kationen eine Lewisbase akzeptieren, während der Rest unpassiviert bleibt. Außerdem wird die Oberflächenenergie durch gebundene Liganden

kaum verändert. Im Gegensatz dazu senken adsorbierte Anionen die Oberflächenenergie stark ab, sodass diese bevorzugt angelagert werden. Konkret bedeutet dies, dass sich Hydroxidionen aus der Lösung sehr rasch anlagern, die wiederum als Reaktionszentrum für Metallkationen aus der Lösung wirken. Dies hat zur Folge, dass das Wachstum in der $[000\bar{1}]$ -Richtung am schnellsten fortschreitet. Durch den Einsatz passender Liganden, die nur bestimmte kristallographische Flächen passivieren, lässt sich also ein eindimensionales Wachstum der ZnO-Nanopartikel in längliche Stäbchen erreichen.

Überträgt man diese theoretischen Erkenntnisse auf die experimentellen Gegebenheiten der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthesen, so kommt dem EDA die Rolle der Lewisbase zu, das als zweizähliger Ligand stark an die Partikeloberfläche anbindet. Aufgrund seiner kurzen Kohlenstoffkette hat das EDA nur einen geringen Platzbedarf, gebunden auf der ZnO-Oberfläche, sodass es nicht zu einer sterischen Behinderung der Liganden untereinander kommen sollte. Damit gelingt eine Passivierung der Seitenflächen bereits bei sehr dünnen Nanostäbchen ausgesprochen gut. Die Durchmesser der Partikel werden dabei in allen im Rahmen dieser Arbeit mit EDA durchgeführten Synthesen auf etwa 10 nm beschränkt. Im Ensemble der Nanostäbchen aus einer einzelnen Synthese gibt es zwar dennoch immer eine gewisse Verteilung der Partikeldurchmesser, doch der Durchmesser einzelner Stäbchen ist in der Regel homogen über ihre gesamte Länge. Die TEM-Bilder der meisten mit EDA synthetisierten Proben zeigen sehr glatte Seitenflächen und entweder flache oder leicht abgerundete Stirnflächen.

Aus diesen Beobachtungen kann man zum einen von einem sehr gleichmäßigen, kontrollierten Wachstum der Nanostäbchen bei Anwesenheit von EDA als Ligand ausgehen, zum anderen spielt das Amin vermutlich auch im Reifungsprozess der Nanostäbchen eine wichtige Rolle: Wie man aus Abb. 4.5 anhand von drei TEM-Aufnahmen bei verschiedenen Zeitpunkten während der ZnO:Co-Synthese in BuOH mit EDA ersieht, bilden sich zwar bereits nach wenigen Minuten längliche Kristallite aus den zunächst sphärischen Keimen, die dann auch zu langen Stäbchen weiter wachsen, doch sind ihre Oberflächen noch relativ uneben und die Durchmesser nicht gleichmäßig über die gesamte Stäbchenlänge. An der Aufnahme nach einer weiteren Stunde erkennt man aber, dass sowohl die ZnO:Co-Nanostäbchen nun einheitliche Durchmesser als auch glatte Oberflächen besitzen. Ein ähnliches Verhalten beobachteten auch Liu et al. [14]: Bei ihrer Synthese von reinen ZnO-Nanostäbchen in alkoholischer Lösung werden zunächst nadelförmige Kristalle gebildet, die sich im Laufe der Zeit in Anwesenheit von EDA als Liganden zu homogenen Prismen entwickeln. Anhand dieser Beobachtungen zur zeitlichen Entwicklung der Nanopartikelform, kann man davon ausgehen, dass die EDA-Moleküle im Prozess der OSTWALD-Reifung mitwirken. Durch ihren chelatierenden Effekt können die EDA-Moleküle Zn-Atome von einer Oberfläche zur anderen transportieren. Sie komplexieren auf der Partikeloberfläche befindliche Kationen und bringen diese wieder in Lösung. Vornehmlich werden Zn-Atome an energetisch ungünstigen Positionen auf der Oberfläche wie Stufenkanten und Versetzungen wieder abgelöst. Durch den schichtweisen Aufbau der Stäbchen aus (0002)-Ebenen entlang der $[0001]$ -Richtung treten solche Oberflächendefekte hauptsächlich

auf den $\{10\bar{1}0\}$ -Seitenflächen der Kristalle auf. Die abgelösten Zn^{2+} -Kationen werden anschließend vornehmlich auf Adsorptionsplätzen mit hoher Oberflächenenergie wieder anbinden. Im Fall der Wurtzitstruktur sind dies die $\{0001\}$ -Flächen, wie weiter oben anhand der theoretischen Arbeiten von Manna *et al.* [94] beschrieben wurde. Dieser Mechanismus der OSTWALD-Reifung mithilfe der EDA-Moleküle ist in Abb. 4.9 schematisch dargestellt. Er führt zu einer Glättung der Seitenflächen und einem zusätzlichen, weiteren Wachstum der Nanostäbchen entlang der $[0001]$ -Richtung.

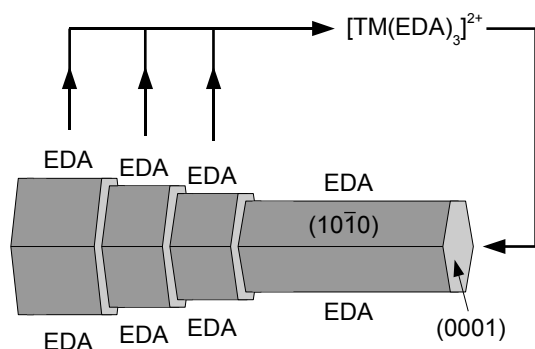


Abbildung 4.9: Schematische Illustration der OSTWALD-Reifung über chelatierende EDA-Moleküle, die zur Glättung der Seitenflächen und zur Integration von Dotieratomen in den Kristallverband führt. Nach Liu *et al.* [14].

Der Transportmechanismus über die komplexierenden EDA-Moleküle kann sich außerdem positiv auf den Einbau von Dotieratomen in die Kristalle auswirken: Wie unter anderem Gamelin *et al.* [32, 45, 95] und Bawendi *et al.* [96] feststellten, ist ein Großteil der Dotieratome zunächst nur lose auf den Wirtskristallen gebunden und verhalten sich somit anders als tatsächlich im Kristallgitter integriert. Besonders bei Adsorption auf den $\{10\bar{1}0\}$ -Seitenflächen, auf denen das Wachstum sehr langsam fortschreitet, ist der Einbau von adsorbierten Fremdatomen in den Kristallverband erschwert. Durch das EDA können aber diese auf den Seitenflächen der Kristallite adsorbierten Dotierkationen wieder chelatiert und über den oben beschriebenen Transportmechanismus auf den $\{0001\}$ -Stirnflächen deponiert werden. Da das Wachstum vornehmlich auf diesen Flächen fortschreitet, ist die Wahrscheinlichkeit einer Integration der Dotierkationen in das Kristallgitter hier höher. Der Einbau auf Zn^{2+} -Gitterplätzen im Kristallinnern konnte im Rahmen dieser Arbeit mittels XANES belegt werden, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben wird.

Es ist sogar möglich ZnO-Kristalle in reinen Aminen zu wachsen. Hier wirkt das Amin also nicht nur als Ligand, sondern gleichzeitig als Lösungsmittel. Derartige Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Trioctylamin (TOA) unternommen. Bei der hohen Siedetemperatur von TOA ($275\text{ }^\circ\text{C}$) findet eine Zersetzung des $\text{Zn}(\text{ac})_2$ und $\text{Co}(\text{ac})_2$ zum Oxid ohne die Zugabe einer Base statt. Auf diese Weise werden Stäbchen mit Längen im Mikrometerbereich gebildet. Auch ihre Durchmesser sind mit $50 \pm 24\text{ nm}$ viel breiter als die der in Alkohol synthetisierten Nanostäbchen. Dennoch besitzen die Stäbchen sehr homogene Oberflächen und zeigen aufgrund der großen Ausdehnung in c -Richtung, die $2\text{ }\mu\text{m}$ erreicht, sehr hohe Aspektverhältnisse von bis zu 1:25, wie Abb. 4.10 zeigt. Die

Dotieratome werden mit hohen Konzentrationen von $5.4 \pm 0.8 \text{ at\%}$ in das ZnO-Kristallgitter eingebaut, wie EDX-Analysen an den Mikrostäbchen belegen.

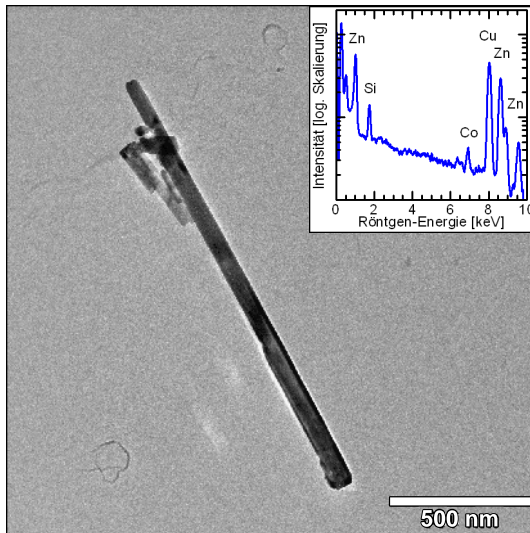


Abbildung 4.10: In siedendem Tri-octylamin erfolgt eine Zersetzung der Edukte zum Oxid, das Mikrostäbchen mit Längen bis zu $2 \mu\text{m}$ und hohen Aspektverhältnissen bildet. Das eingeschobene EDX-Spektrum zeigt hohe Co^{2+} -Konzentrationen in den Stäbchen von $5.4 \pm 0.8 \text{ at\%}$ (Probe: 060512).

Einfluss der Liganden auf die Lumineszenz

ZnO-Nanostäbchen zeigen eine starke Photolumineszenz (PL) nahe der Bandkante bei 3.31 eV ($\cong 375 \text{ nm}$), die einer direkten Rekombination des Exzitons zugeordnet werden kann. Das Emissionsspektrum undotierter ZnO-Nanostäbchen, die, wie die in Abb. 4.1 gezeigten, ohne den Einsatz von Aminen hergestellt wurden, weisen daneben eine breite Lumineszenzbande im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums auf. Diese Bande rührt von strahlenden Übergängen aus Defektniveaus her. Sie können z.B. von interstitiellen Zn-Atomen (Zn_i) mit einer Übergangsenergie von 2.87 eV ($\cong 432 \text{ nm}$) oder einfach und zweifach geladenen Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_\text{O}^+/\text{V}_\text{O}^{2+}$) mit einer Übergangsenergie von 2.4 eV ($\cong 516 \text{ nm}$) bzw. 2.07 eV ($\cong 599 \text{ nm}$) herrühren [97].

Sauerstoffleerstellen (V_O) sind wohl die am häufigsten zu erwartenden Gitterfehler. Fehlt ein Sauerstoffatom im Kristallverband, sind an diesem Gitterplatz 2 Elektronen lokalisiert. Diese "neutrale" V_O liegt aber durch Elektronenabgabe oft einfach geladen vor. Nach van Dijken *et al.* [98,99] führt die Rekombination an einem V_O^+ aber nicht zu einer sichtbaren Photolumineszenz, da der Übergang eines Elektrons aus dem Leitungsband nicht in das V_O^+ -Niveau, sondern effektiv in ein ungeladenes V_O -Niveau stattfindet, das nahe an der Leitungsbandkante liegt. Statt dessen nehmen die Autoren an, dass nach Anregung durch UV-Licht das Loch zunächst an einem Oberflächensauerstoffatom (O^{2-}) lokalisiert wird. Das auf der Oberfläche gefangene Loch kann dann auf eine einfach geladene Sauerstoffleerstelle (V_O^+) im Innern des Partikels tunneln. Die Relaxierung eines Elektrons im Leitungsband mit einer so erzeugten V_O^{2+} -Defektstelle resultiert dann in einer sichtbaren Photolumineszenz von etwa 2 eV . Ein Beleg für die Lokalisierung des Photolochs an der Oberfläche ist die Tatsache, dass die sichtbare Lumineszenz mit dem Oberflächen-zu-

Volumen-Verhältnis zunimmt. Für größere Teilchen hingegen ist die Wahrscheinlichkeit direkter Relaxierungsprozesse höher. Strahlungslose Übergänge reduzieren die theoretisch erreichbare Quanteneffizienz zum Teil erheblich. Sie resultieren aus Übergängen von Defekten im Kristall und dabei im Besonderen an der Oberfläche. In Abb. 4.11 sind die Lagen der Defekt-Niveaus und die wichtigsten optischen Übergänge für ZnO zusammengefasst.

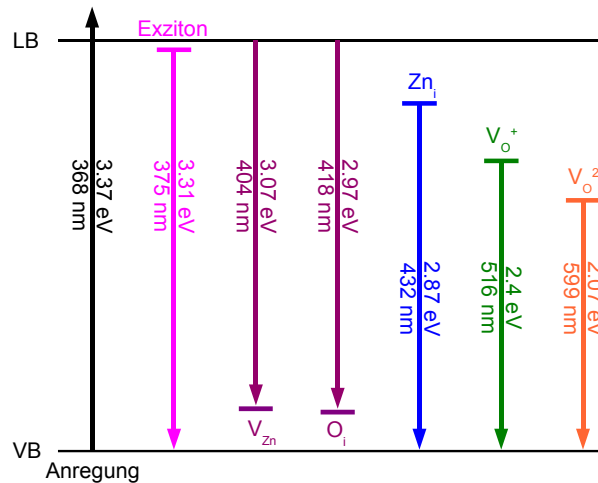


Abbildung 4.11: Energetische Lage der intrinsischen Defekt-Niveaus in ZnO. Die Energie der Übergänge ist jeweils in eV und entsprechender Wellenlänge angegeben. Von links nach rechts: Anregung aus dem Valenzband (VB) ins Leitungsband (LB), direkte Rekombination des Exzitons, Defektlumineszenz von interstitiellem Zink (Zn_i), Zinklücken (V_{Zn}), interstitiellem Sauerstoff (O_i), einfach und zweifach geladene Sauerstofflücken (V_{O}^+/V_{O}^{2+}). (Nach Lin-Li *et al.* [97])

Die Liganden unterdrücken die Defektlumineszenz im sichtbaren Bereich des ZnO-Emissionsspektrums. Abbildung 4.12 zeigt im Vergleich die Photolumineszenzspektren von ZnO-Nanostäbchen, die mit und ohne Einsatz von EDA als Ligand hergestellt wurden. Deutlich ist die komplette Unterdrückung der Defektstellenlumineszenz durch die Passivierung der Oberflächen mit NH_2 -Gruppen zu erkennen.

Dies kann mit der Passivierung der Oberfläche durch die Ligandenmoleküle erklärt werden: Sauerstoffanionen an der Partikeloberfläche wirken als Fallen für photogenerierte Löcher. Durch Tunneln dieser auf V_{O}^+ im Kristallinnern kommt es zu einer strahlenden Relaxation. Liganden mit freien Elektronenpaaren binden koordinativ an die Kationen des Kristalls. Dadurch wird die elektronische Struktur der Oberfläche verändert, indem ungesättigte Bindungen an den Zn^{2+} -Kationen passiviert und freie Elektronen an den Oberflächensauerstoffen lokalisiert werden. Damit entstehen strahlungslose Relaxationspfade und die Relaxation über Lokalisierung und Tunneln eines Lochs wird unterdrückt [100]. Die Stärke der Donatorbindung hängt von der Art der Ligandenmoleküle ab. Besonders stark ausgeprägt ist sie für Thiole und Amine, die als starke Lewisbasen mit ihren -SH bzw. - NH_2 -Gruppen wirken [83].

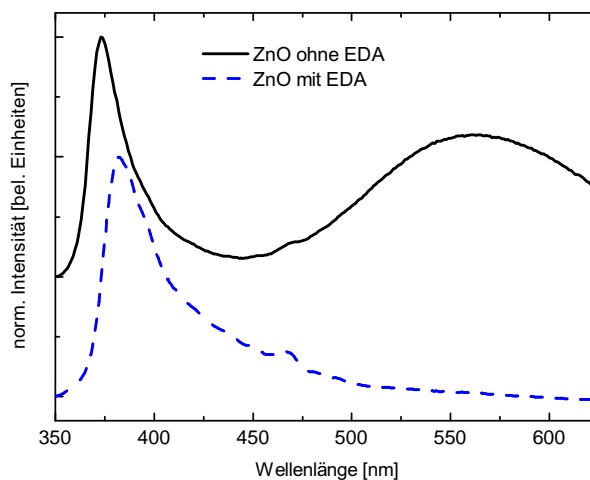


Abbildung 4.12: Photolumineszenzspektren von ZnO-Nanostäbchen, die ohne (schwarze, durchgezogene Linie) bzw. mit Einsatz von EDA (blaue, gestrichelte Linie) synthetisiert wurden. Die Defektstellen-Lumineszenz um 550 nm wird durch die Aminoliganden komplett unterdrückt. (Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 325$ nm, das Signal bei 470 nm ist ein Artefakt, das bei allen Messungen streuender Proben auftrat.)

4.1.5 Effekt des Lösungsmittels auf das Wachstum

Das Lösungsmittel hat einen großen Einfluss auf die erfolgreiche Herstellung dotierter ZnO-Nanostäbchen. Die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen wurden hauptsächlich in Alkoholen mit unterschiedlich langen, aliphatischen Resten durchgeführt. Anhand der erzielten Ergebnisse ist ersichtlich, dass besonders die Polarität des verwendeten Lösungsmittels entscheidend für die Bildung langer Nanostäbchen ist.

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, ist in MeOH die Herstellung reiner ZnO-Nanostäbchen selbst ohne die Hilfe von Liganden möglich. Ganz anders sieht allerdings die Situation bei Zufügen eines Dotierelements in die Reaktionsmischung aus: Wie in Abb. 4.13 (links) gezeigt, bilden sich unter sonst unveränderten Synthesebedingungen bei der Zugabe von 5 at% $\text{Co}(\text{ac})_2$ zur Eduktmischung nur noch wenig elongierte Nanopartikel mit Durchmessern von 16.3 ± 4.1 nm und Längen von 30.4 ± 9.8 nm. Mit EDX lassen sich allerdings keine Co^{2+} -Ionen in den gebildeten Kristallen nachweisen. Da Fremdionen auch bei nur wenig abweichendem Ionenradius das Wirtsgitter verzerren, muss für die Integration von Dotieratomen zusätzliche Energie aufgebracht werden. Es ist zu vermuten, dass aufgrund der niedrigen Siedetemperatur von Methanol (65°C) die thermische Energie nicht für einen messbaren Einbau von Cobalt in die ZnO-Kristalle ausreicht. Dennoch hat die Anwesenheit von Co^{2+} -Ionen einen großen Effekt auf das Kristallwachstum, wie in Abb. 4.13 (links) zu sehen. Auf der Kristalloberfläche adsorbierte Co^{2+} -Ionen behindern offensichtlich das Wachstum, da sie die Löslichkeit der festen Phase erhöhen, wie bereits in Abschnitt 4.1.2 diskutiert. Besonders die Bildung langer Nanostäbchen wird stark unterdrückt.

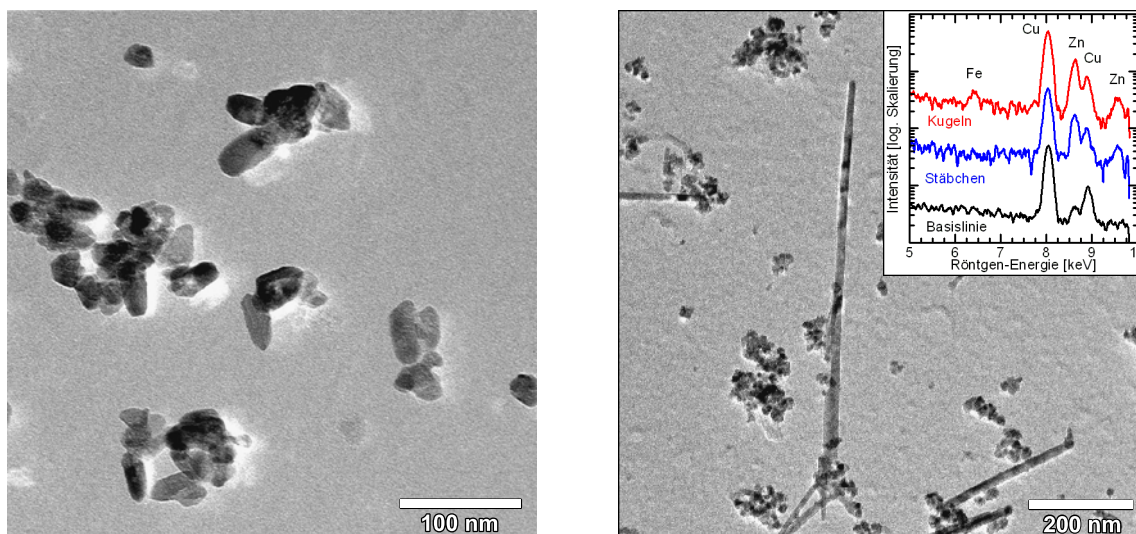


Abbildung 4.13: TEM-Bilder dotierter ZnO-Nanopartikel, hergestellt in MeOH mit EDA als Ligand. Links: Bei Zugabe von $\text{Co}(\text{ac})_2$ zur Eduktlösung werden bei einer Konzentration von $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wenig elongierte ZnO-Kristalle gebildet. Co^{2+} ist in diesen mittels EDX nicht nachweisbar (Probe: 060516). Rechts: Bei Zugabe von $\text{Fe}(\text{ac})_2$ zur 0.2 M Eduktlösung und Einengung der Lösung auf etwa $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ während der Synthese werden einige lange Stäbchen neben fast sphärischen Nanokugeln gebildet. Die korrespondierenden EDX-Spektren (siehe Einschubbild) ausgewählter Bereiche belegen, dass die langen Nanostäbchen aus reinem ZnO bestehen, während die umgebenden Nanokugeln Fe-dotiert sind (Probe: 060529).

Bei der Synthese in MeOH werden bei hohen vorgelegten Konzentrationen bzw. beim Einengen der Lösung neben den beschriebenen fast sphärischen Partikeln einige sehr lange Nanostäbchen gebildet. Abbildung 4.13 (rechts) zeigt ein Beispiel für die Synthese in einer 0.2 M Lösung von $\text{Zn}(\text{ac})_2$ mit $5 \text{ at}\%$ $\text{Fe}(\text{ac})_2$, die während der Reaktion auf ca. 1.5 M eingengt wurde (Probe: 060529). Die Stäbchen besitzen Längen zwischen 120 und 740 nm , ihre Durchmesser sind mit $13.1 \pm 4.1 \text{ nm}$ nur wenig größer als die der daneben gebildeten Nanopartikel von $6.8 \pm 1.8 \text{ nm}$. Mit ortsaufgelöster EDX-Analyse an einzelnen Kristalliten stellt man aber fest, dass diese langen Nanostäbchen keine Dotieratome beinhalten, sondern aus reinem ZnO bestehen, wie das korrespondierende EDX-Spektrum im Einschubbild zeigt. Im Gegensatz dazu weisen die Nanokugeln ein Eisensignal bei 6.4 keV auf. Ob dieses Signal von auf der Oberfläche adsorbierten oder tatsächlich in den Kristallverband integrierten Fe^{2+} -Ionen stammt, lässt sich mit EDX nicht entscheiden.² Dennoch ist das Resultat ein weiterer Beleg dafür, dass die Dotieratome, unabhängig davon, ob nur auf der Oberfläche adsorbiert oder bereits in die Partikel eingebaut, das Kristallitwachstum unterdrücken, während undotiertes ZnO unter den gewählten Bedingungen sehr lange Nanostäbchen ausbildet. An diesem Beispiel wird deutlich, wie wichtig eine ortsaufgelöste

²Trotz des fokussierten Elektronenstrahls auf einzelne Partikel erhält man ein starkes Cu-Signal im EDX-Spektrum. Dies wird von Elektronen verursacht, die durch andere Löcher der Objektiv-Multiblende fallen und das TEM-Netzchen treffen. Aufgrund der im Verhältnis zu den Nanopartikeln dicken Stege ist das Cu-Signal trotz des geringen Anteils solcher Elektronen relativ hoch. Als Beleg dafür ist im Einschubbild von Abb. 4.13 (rechts) zusätzlich ein Leerspektrum von einer Stelle auf dem TEM-Netzchen mit sehr wenigen Partikel gezeigt.

Bestimmung der Zusammensetzung mit einem feinen Probenstrahl im Rastermodus des TEM ist, da bei einer Mittelung über viele Partikel im Hellfeldmodus oder mit weitem Probenstrahl dieser wesentliche Unterschied nicht deutlich würde.

In siedendem EtOH ($T_v = 78^\circ\text{C}$) werden Stäbchen mit hohen Aspektverhältnissen gebildet. Abbildung 4.14 (links) zeigt ein repräsentatives TEM-Bild von ZnO:Co-Nanostäbchen mit einem mittleren Durchmesser von 14.0 ± 4.7 nm und Längen zwischen 50 und 170 nm. Die quantitative Analyse mittels EDX belegt, dass Co-Atome beim Wachstum in diese langen Stäbchen eingebaut werden, doch zu einem geringeren Anteil als in der Eduktlösung vorgegeben: Man findet durchschnittlich eine Dotierkonzentration von lediglich 1.9 ± 0.4 at% Co, wenn man 5 at% im Eduktgemisch vorlegt. Dieser Umstand kann wieder mit einer höheren Löslichkeit hoch dotierter ZnO-Kristallite erklärt werden. Aufgrund der grünlichen Färbung der resultierenden Suspension kann man aber von einem substituierten Einbau der Co^{2+} -Ionen auf Zn^{2+} -Gitterplätzen ausgehen, wie in Abschnitt 4.1.6 näher erklärt wird. Im Gegensatz zur Synthese in MeOH genügt also im etwas höher siedenden EtOH die Temperatur um Fremdionen im Kristallgitter zu integrieren und – unterstützt durch den Liganden EDA – gleichzeitig das anisotrope Wachstum aufrecht zu erhalten.

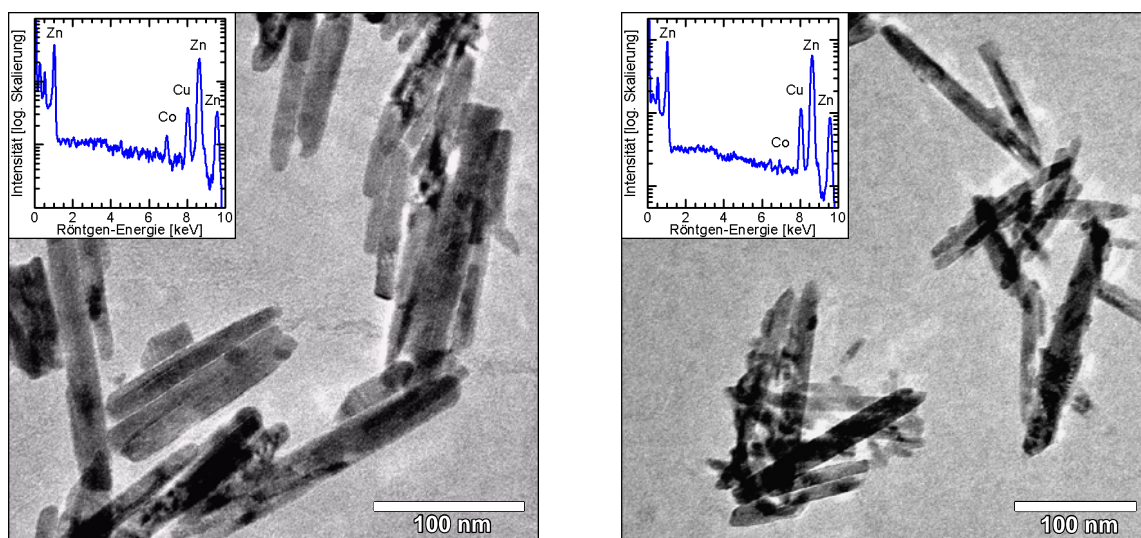


Abbildung 4.14: ZnO:Co Nanostäbchen, synthetisiert in 2-PrOH (links) und EtOH (rechts). Die Einschubbilder zeigen die entsprechenden EDX-Spektren. In EtOH werden ZnO:Co-Nanostäbchen mit Durchmessern von 14.0 ± 4.7 nm und Längen bis zu 170 nm gebildet, die mit durchschnittlich 1.9 ± 0.4 at% Co^{2+} dotiert sind (Probe: 070626). Die in 2-PrOH hergestellten Nanostäbchen besitzen mit 10.5 ± 2.6 nm etwas kleinere Durchmesser bei ähnlichen Längen wie die in EtOH synthetisierten. Ihr Dotiergrad beträgt allerdings im Durchschnitt nur 0.7 ± 0.3 at% (Probe: 070627).

In 2-PrOH werden auch sehr lange und homogene Nanostäbchen gebildet. Abbildung 4.14 (rechts) zeigt ein typisches Beispiel für ZnO:Co Nanostäbchen, die in siedendem 2-PrOH ($T_v = 82^\circ\text{C}$) mithilfe von EDA als Ligand synthetisiert wurden (Probe: 070627). Die Durchmesser sind mit 10.5 ± 2.6 nm nicht größer als bei sphärischen Teilchen, die man ohne die Zugabe von EDA erhält, während die Längen Werte um 78.6 ± 41.9 nm erreichen.

Die in 2-PrOH erzielten Dotierkonzentrationen sind allerdings recht gering: Mit EDX bestimmt man lediglich einen Co-Anteil von durchschnittlich 0.7 ± 0.3 at% in den ZnO:Co-Nanostäbchen für eine Ausgangskonzentration von 5 at% in der Eduktlösung. Trotz des etwas höheren Kochpunktes werden bei Synthesen in 2-PrOH weniger Dotieratome in die ZnO-Nanostäbchen eingebaut als in EtOH. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden allerdings zu wenige Synthesen mit 2-PrOH durchgeführt, um fundierte Aussagen über einen generellen Trend und Gründe für dieses Verhalten geben zu können.

In BuOH kann die Reaktion aufgrund der höheren Siedetemperatur dieses Alkohols bei bis zu 117°C durchgeführt werden. Auch EDA hat bei dieser Temperatur seinen Kochpunkt. Wie im Experimentalteil in Kapitel 3 beschrieben, erfolgt die Synthese unter Rückflusskühlung, sodass diese Substanzen nicht aus dem System entweichen. An zahlreichen Synthesen in BuOH konnte generell ein sehr homogenes Wachstum von dotierten ZnO-Nanostäbchen in diesem Lösungsmittel beobachtet werden. Eine repräsentative TEM-Aufnahme von in BuOH hergestellten ZnO:Co-Nanostäbchen ist in Abb. 4.15 (links) zu sehen.

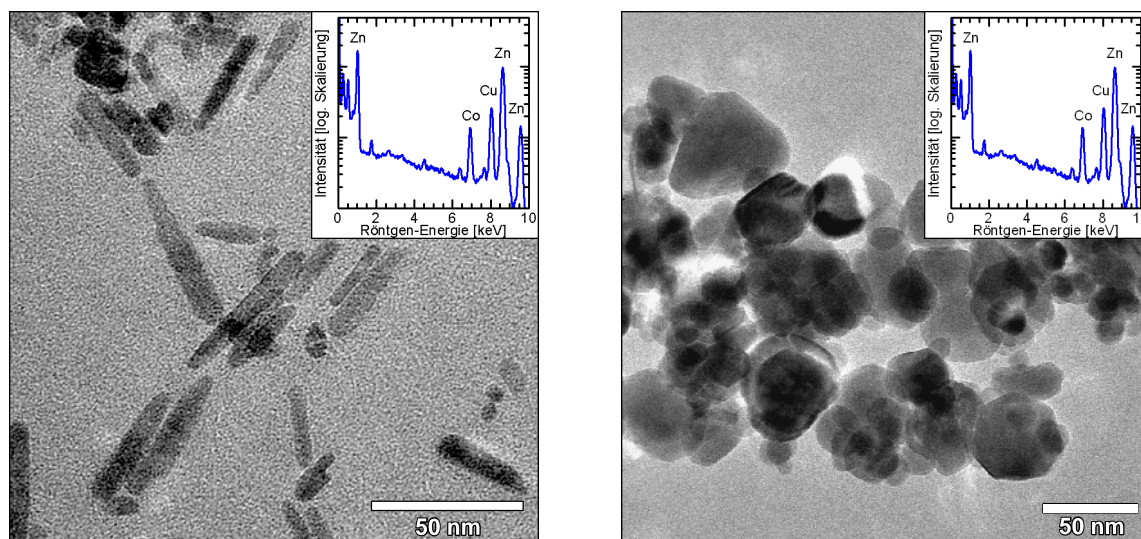


Abbildung 4.15: TEM-Aufnahmen von ZnO:Nanopartikeln synthetisiert in BuOH und OcOH. Links: Selbst bei hohen Co^{2+} -Konzentrationen in der Eduktlösung von 10 at% entstehen in BuOH mit EDA als Ligand homogene ZnO:Co-Stäbchen mit Durchmessern von 7.0 ± 1.6 nm und Längen von 27.6 ± 11.4 nm. Aus dem EDX-Spektrum im Einschubbild kann man eine Dotierkonzentration von 8.8 ± 0.5 at% bestimmen (Probe: 070502). Rechts: In OcOH mit Octylamin als Ligand werden inhomogene Kristalle mit Durchmessern zwischen 10 und 40 nm gebildet. Das korrespondierende EDX-Spektrum zeigt einen hohen Co^{2+} -Anteil von 5.3 ± 2.7 at% (Probe: 070205).

Die elementspezifische Analyse verschiedener Proben Co^{2+} -dotierter ZnO-Nanostäbchen zeigt, dass im Vergleich zu Synthesen in den niedriger siedenden Alkoholen höhere Dotiergrade erzielt werden konnten. Aber auch im Fall von BuOH werden meist etwas weniger Dotieratome in die ZnO Wirtsgitter eingebaut, als in der Eduktmischung zur Verfügung gestellt wurden (vgl. Proben-tabelle im Anhang A). Dennoch konnten in diesem Lösungsmittel im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Zn:Co-Nanopartikel mit den

höchsten Dotierkonzentrationen unter Beibehaltung der Stäbchenform hergestellt werden. Das EDX-Spektrum im Einschubbild von Abb. 4.15 (links) belegt, dass ausgehend von einer Eduktlösung mit einem $\text{Zn}^{2+}:\text{Co}^{2+}$ -Verhältnis von 9:1 eine Dotierkonzentration von knapp 8.8 at% in den Stäbchen erzielt werden konnte. Trotz des hohen Fremdionenanteils weisen die ZnO:Co-Nanostäbchen sehr glatte Oberflächen und homogene Durchmesser mit einer engen Größenverteilung von 7.0 ± 1.6 nm auf. Mit Längen von 27.6 ± 11.4 nm wurden Aspektverhältnisse von bis zu 5:1 erreicht.

Die Gesamtkonzentration scheint einen Einfluss auf die erzielbaren Dotiergrade zu haben: Während bei hohen Metallionenkonzentration ($\text{Zn}^{2+} + \text{Co}^{2+} \geq 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) nur ein kleinerer Anteil an Fremdatomen eingebaut wird, konnten hoch dotierte Proben bei einer Gesamtmetallkonzentration von $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ synthetisiert werden. Beim Eintropfen von verdünnten Eduktlösungen befinden sich während der Synthese weniger freie Ionen im Reaktionskolben. Die Reaktion verläuft daher langsamer, was vermutlich zu dem beobachteten besseren Einbau der zufällig auf der Kristalloberfläche adsorbierten Co-Atome in die Gitterstruktur und außerdem zur Ausbildung homogener Nanostäbchen führt.

Wie der Trend aus den Synthesen in Alkoholen mit länger werdender Kohlenstoffkette erwarten lässt, erfolgt in OcOH bei seiner Siedetemperatur von 195°C ein sehr guter Einbau von Fremdionen in das ZnO-Wirtsgitter. Dies lässt sich direkt während oder nach der Reaktion an der kräftig grünen Färbung der resultierenden Suspension sehen und quantitativ anhand von EDX-Analysen belegen: Die in Abb. 4.15 (rechts) gezeigten Partikel weisen nach EDX eine Co^{2+} -Ionenkonzentration von 5.9 ± 2.9 at% auf (bei einer Ausgangskonzentration von 5 at% in der Eduktlösung). Der hohe Wert kann aus einer Messunsicherheit resultieren oder aber ein Zeichen für einen Gewinn an freier Energie durch den größeren Entropieterm bei höheren Dotierkonzentrationen in den Partikeln sein. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur am Kochpunkt von OcOH ist der Einsatz von EDA ($T_v = 117^\circ\text{C}$) in diesem Fall nicht mehr möglich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher andere Amine wie Diaminohexan (DAH) und Octylamin (OA) als Liganden erprobt. Doch unter allen getesteten Bedingungen wurden in OcOH nur ungleichförmige Nanopartikel mit großen Durchmessern im Vergleich zu den übrigen Synthesen gebildet. Ein Beispiel zeigt die in Abb. 4.15 (rechts) gezeigte TEM-Aufnahme von ZnO:Co-Partikeln, die mit Einsatz von Octylamin hergestellt wurden und Durchmesser um 17.7 ± 8.3 nm aufweisen. Aufgrund der hohen Synthesetemperatur verläuft das Partikelwachstum schnell und ist nicht so stark abhängig von der kristallographischen Richtung. Die Passivierung der $\{10\bar{1}0\}$ -Seitenflächen durch die länger-kettigen Amine ist wegen ihrer sterischen Behinderung untereinander vermutlich nicht so ausgeprägt wie im Fall des EDA, sodass auch hier Ionen aus der Lösung adsorbieren können. Doch auch bei niedrigerer Temperatur und EDA als Ligand konnte kein Wachstum in homogene Nanostäbchen beobachtet werden. Es ist daher davon auszugehen, dass auch die niedrige Polarität von OcOH die Ausbildung dünner, langer Nanostäbchen mit hohen Dotiergraden unterdrückt, da sowohl solvatisierte Ionen als auch die gebildeten ZnO-Partikel wenig in der Suspension stabilisiert werden.

Mit sinkender Reaktionstemperatur in kürzeren Alkoholen ist zwar das Stäbchenwachstum begünstigt, doch andererseits wird nur noch ein Teil der zur Verfügung gestellten TM-Kationen in die ZnO-Kristalle eingebaut. Daraus lässt sich die thermodynamische Behinderung des Dotieratomeinbaus in das ZnO-Wirtsgitter ablesen. Die Temperatur des umgebenden Lösungsmittels kann die erforderliche Energie zur Verfügung stellen, um ein auf der Oberfläche zufällig adsorbiertes Dotieratom in den Kristall einzugliedern. In Tab. 4.2 ist der Einfluss der unterschiedlichen Lösungsmittel auf die Ausbildung langer Nanostäbchen und den Einbau von Dotieratomen in das ZnO-Wirtsgitter nochmals zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Einfluss der Lösungsmittel auf das Wachstum in Nanostäbchen (mit Aspektverhältnis l/\varnothing) und den Einbau von Dotieratomen (als erreichte Konzentration) bei sonst unveränderten Reaktionsbedingungen: 5 at% Co^{2+} in der Eduktlösung, ZnO:Co-Konzentration = 0.1 M, EDA als Ligand, KOH als Base und einer Eduktzugabegeschwindigkeit von $4.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$.

Lösungsmittel	Wachstum in Stäbchen	Dotierkonzentration
MeOH	gut, $l/\varnothing = 1.9$	< Nachweisgrenze
EtOH	sehr gut, $l/\varnothing = 7.9$	1.9 at%
2-PrOH	sehr gut, $l/\varnothing = 7.5$	0.7 at%
BuOH	sehr gut, $l/\varnothing = 4.6$	$\leq 5 \text{ at}\%$
OcOH*	schlecht, $\varnothing = 18 \text{ nm}$	5.9 at%

*) mit Octylamin als Ligand

Den besten Kompromiss zwischen genügend hoher Dotierkonzentration einerseits und Beibehaltung des eindimensionalen Wachstums andererseits stellen die Synthesen in BuOH und EtOH dar. Die Polarität dieser Lösungsmittel ist hoch genug, um die ZnO-Kristalle in Lösung zu halten und so ein kontrolliertes Wachstum in längliche Nanostäbchen mithilfe von EDA als Ligand zu erreichen. Längerkettige Alkohole sind zu apolar und führen zur Bildung größerer, eher sphärischer Partikel. Andererseits sind die Siedetemperaturen von EtOH und BuOH hoch genug, sodass die thermische Energie während der Synthese ausreicht, um Dotieratome in das ZnO-Wirtsgitter einzubauen, wie quantitative Analysen der Partikelzusammensetzung belegen. Im höher siedenden BuOH findet dabei, bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen und Eduktmischungen, erwartungsgemäß eine höhere Dotierung statt als im niedriger siedenden EtOH.

Wie die Beispiele in Abb. 4.6 (rechts) und Abb. 4.15 (links) belegen, lassen sich durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit optimierten Reaktionsbedingungen mit langsamer Zugabe der Edukte mittels der Spritzenpumpe und dem stabilisierenden Einfluss des Liganden EDA in kochendem BuOH sehr homogene Nanostäbchen erzielen. Wie die korrespondierenden EDX-Spektren in den entsprechenden Einschubbildern zeigen, können in solchen Synthesen sehr hohe Dotierkonzentrationen erreicht werden. Durch Erhöhen der Co-Konzentration in der Eduktmischung auf 10 at% (statt der in den meisten anderen Fällen vorgegebenen 5 at%) lassen sich bis zu 8.8 at% der Zn^{2+} -Ionen durch Co^{2+} im Wirtskristall ersetzen, ohne dass das anisotrope Stäbchenwachstum unterdrückt wird.

4.1.6 Spektroskopische Charakterisierung des Wachstumsprozesses

Der Reaktionsverlauf vom Lösen der Metallsalze, ihre Komplexierung durch die Ligandenmoleküle, die Nukleation und das Wachstum von ZnO-Kristallen und die Integration von Dotierionen in diese lässt sich spektroskopisch verfolgen. Schon die beobachtete Farbe der Reaktionslösung gibt Hinweise auf die chemische Umgebung bzw. Koordination der enthaltenen Metallkationen. Die von den Lösungen absorbierten Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich rühren von elektronischen Übergängen in die $3d$ -Orbitale der Übergangsmetalle her. Da diese Orbitale mit den Orbitalen benachbarter Ionen wechselwirken, verschiebt sich die energetische Lage der TM- $3d$ -Niveaus in Abhängigkeit von der elektronischen Umgebung um das Kation. Durch Aufnahmen von UV-vis-Spektren zu verschiedenen Stadien während der Synthese lassen sich somit Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf ziehen.

Bereits die Lösungen der in dieser Arbeit zur Dotierung verwendeten $3d$ -TM-Salze sind farbig. Durch Zugabe von EDA zur Eduktlösung wird die Farbe tiefer. Einen deutlichen Farbwechsel erkennt man schließlich beim Einbau der Dotierkationen in die ZnO-Wurtzitstruktur. Abbildung 4.16 zeigt ein Übersichtsfoto über die verschiedenfarbigen TM-Salzlösungen in EtOH, nach der Zugabe von EDA und als ZnO:TM-Suspensionen.

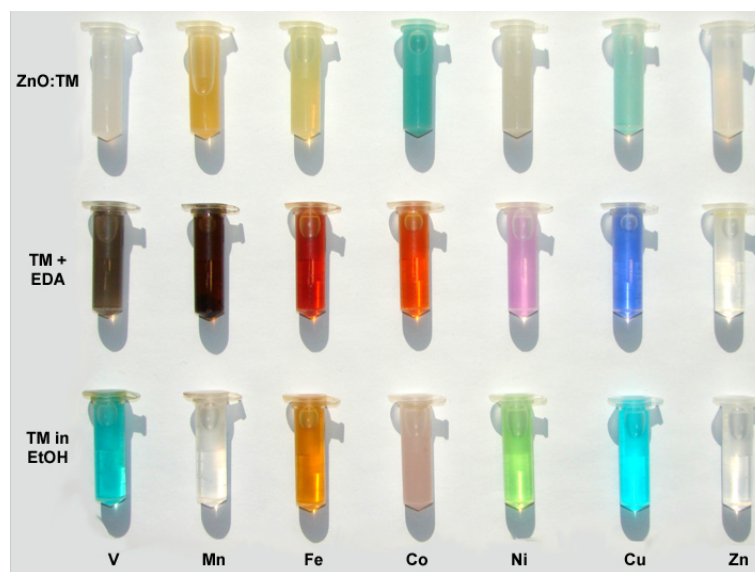


Abbildung 4.16: Foto verschiedener TM-Salze in EtOH (unten), nach Zugabe von EDA (Mitte) und als ZnO:TM-Suspensionen in EtOH (oben). Von links nach rechts: VCl_3 , $\text{Mn}(\text{ac})_2$, $\text{Fe}(\text{ac})_2$, $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , $\text{Cu}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

VCl_3 ist eine schwarze Substanz, die sich in Alkoholen mit hellgrüner Farbe löst.³ Die beobachtete Farbe der Lösung setzt sich aus allen Wellenlängen des sichtbaren Lichts außer der absorbierten Strahlung zusammen. Das bedeutet, dass im Fall des in Alkohol gelösten V^{3+} die Absorption im roten Bereich des sichtbaren Spektrums liegt, wie man

³Vanadium ist in der Oxidationsstufe +II nicht stabil. Daher wurde in den Synthesen direkt das dreiwertige V^{3+} -Ion als Dotierungsquelle verwendet.

aus der in Abb. 4.17 wiedergegebenen Tabelle der absorbierten Wellenlängen und ihrer korrespondierenden Komplementärfarben ablesen kann. Für andere Dotierelemente liegen die Ligandenfeldübergänge in anderen Bereichen des sichtbaren Spektrums, sodass auch deren Lösungen andere Farben besitzen.

Nach Zugabe von EDA verfärbt sich die VCl_3 -Lösung rotbraun, was auf eine Absorption im kürzerwelligeren, grünen Bereich schließen lässt. $ZnO:V$ ist hellgrau, absorbiert also schwach über den gesamten sichtbaren Bereich. Manganacetat löst sich mit leicht rosa Farbe in Alkoholen und wird nach Zugabe von EDA orangebraun, die Absorption erfolgt also nach Aminkomplexierung auch wieder bei kürzeren Wellenlängen. $ZnO:Mn$ ist dunkelgelb. Solvatisierte Fe^{2+} -Ionen erscheinen gelborange und verfärben sich nach EDA-Zugabe dunkelrot. Eisendotiertes ZnO ist wiederum heller gelb. Cobaltacetat, auf das im Rahmen der vorliegenden Arbeit

ein Schwerpunkt als Dotierquelle gelegt wurde, löst sich in Alkoholen mit rosa Farbe. Beim Versetzen mit EDA verfärbt sich die Lösung dunkelorange. Eingebaut auf Zn-Gitterplätzen in der ZnO -Wurtzitstruktur absorbiert Co^{2+} im roten Bereich des sichtbaren Spektrums, was zu einer olivgrünen Färbung des $ZnO:Co$ führt.⁴ Besonders deutliche Farbwechsel zeigen Nickel und Kupfer: Während Ni^{2+} -Ionen in alkoholischer Lösung im roten Bereich absorbieren und so grün wirken, absorbieren sie nach EDA-Zugabe im längerwelligeren, grünen Bereich sodass die rote Komplementärfarbe sichtbar wird. Das Produkt der basenkatalysierten Hydrolyse und Kondensation mit $Zn(ac)_2$ ist weiß. Cu^{2+} -Ionen schließlich wechseln von türkis zu violett beim Ligandenaustausch von OH^- zu NH_2 -Gruppen; $ZnO:Cu$ ist grün. Zn^{2+} -Ionen haben eine vollbesetzte $3d$ -Schale, sodass es zu keiner Anregung eines Elektrons in diese Orbitale kommen kann. Daher ist Zn^{2+} in allen drei Umgebungen (als Acetat mit Kristallwasser, im Aminkomplex und im ZnO -Wurtzitgitter) farblos. Die Färbung der $ZnO:TM$ Suspensionen rührt allein von den Dotieratomen her.

Die meisten verwendeten Metallsalze lösen sich schon ohne die Hilfe von Liganden recht gut in Alkoholen. Die Zugabe von EDA beschleunigt den Auflösungsprozess jedoch erheblich. Dies ist auf eine Komplexierung der Metallionen durch das Amin zurückzuführen. Die Komplexierung durch Amingruppen lässt sich anhand des Farbwechsels der Übergangsmetallkomplexe belegen. Durch den Einfluss der umgebenden Liganden

absorbiertes Licht		beobachtete
λ [nm]	Farbe	Farbe
400 – 440	violett	gelbgrün
440 – 480	blau	gelb
480 – 490	grünblau	orange
490 – 500	blaugrün	rot
500 – 560	grün	purpur
560 – 580	gelbgrün	violett
580 – 595	gelb	blau
595 – 605	orange	grünblau
605 – 750	rot	blaugrün
750 – 800	purpur	grün

Abbildung 4.17: Gegenüberstellung der absorbierten und beobachteten Komplementärfarben mit zugehörigen Wellenlängenbereichen.

⁴Diese charakteristische Färbung hat dem Stoff seinen Trivialnamen "Rinmannsgrün" verliehen und dient in der analytischen Chemie als Nachweisreaktion für Cobalt.

spalten die $3d$ -Niveaus der Übergangsmetallionen in einen e - und einen t_2 -Satz auf.⁵ Diese Aufspaltung ist abhängig von der Art der Liganden als auch von der geometrischen Anordnung dieser um das zentrale Kation. In oktaedrischer und tetraedrischer Koordination ist die energetische Lage der t_2 - und e -Sätze aufgrund der räumlichen Ausrichtung der d -Orbitale im Ligandenfeld genau umgekehrt, wie Abb. 4.18 zeigt. Für alle divalenten TM^{2+} -Kationen liegen diese d - d -Übergänge im nahen Infrarotbereich. Dennoch kann man eine Absorption durch die TM^{2+} -Dotieratome auch im sichtbaren Bereich beobachten. Diese rührt von Übergängen aus tiefer liegenden Niveaus in die $3d$ -Orbitale her. Wegen der unterschiedlichen Aufspaltung in oktaedrischer und tetragonaler Umgebung sind auch die Energien dieser Übergänge von der lokalen Umgebung der Kationen abhängig, sodass man aus der Position der Absorptionsbande Rückschlüsse auf die Geometrie der nächsten Nachbarn um das TM^{2+} -Kation ziehen kann.

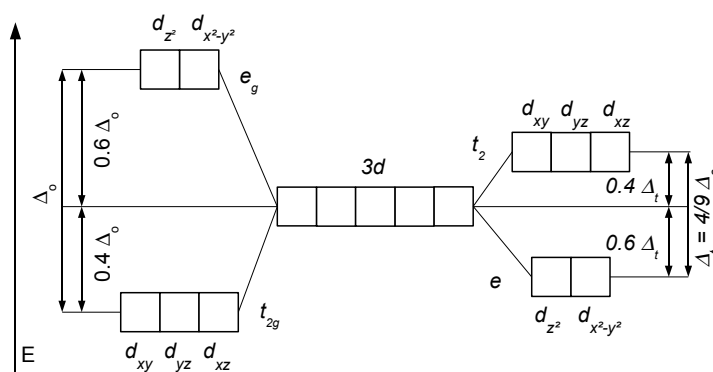


Abbildung 4.18: Aufspaltung der fünf entarteten $3d$ -Niveaus (Mitte) in zwei energetisch verschiedene Gruppen im oktaedrischen (links) und im tetraedrischen Ligandenfeld (rechts). Nach Huheey *et al.* [92].

Die Übergangsmetalle sind in alkoholischer Lösung normalerweise von 6 OH-Gruppen koordiniert, die ein oktaedrisches Ligandenfeld induzieren. Aus sterischen Gründen wechselwirken die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale stärker mit den freien Elektronenpaaren der Liganden und werden energetisch angehoben, während die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale energetisch abgesenkt werden, wie in Abb. 4.18 schematisch dargestellt.

Nach Zugabe von EDA wird die Farbe der TM-Salzlösungen tiefer. Im Fall von Co^{2+} -Ionen wechselt sie von rot nach dunkelorange, was auf einen oktaedrischen Aminkomplex schließen lässt. Dieser hypsochrome Effekt (Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen) ist gemäß der spektrochemischen Reihe zu erwarten, da die EDA-Moleküle ein stärkeres Ligandenfeld erzeugen als H_2O -Moleküle, also die Ligandenfeldaufspaltung vergrößern [101]. Er kann für alle TM^{2+} -Ionen beobachtet werden, wie die Übersicht in Abb. 4.16 zeigt.

Nach der Umsetzung mit KOH liegt dotiertes $\text{ZnO}:\text{TM}$ vor, in dem die Übergangsmetallionen auf Zinkplätzen im Kristallgitter eingebaut sind. Im Wurtzitgitter haben sie damit

⁵Im oktaedrischen Ligandenfeld werden diese Niveaus aufgrund des hier vorhandenen Symmetriezentrums als e_g und t_{2g} bezeichnet.

eine tetraedrische Umgebung von formal zweifach negativ geladenen Sauerstoffanionen. Im tetraedrischen Ligandenfeld ist die Aufspaltung der d -Orbitale weitaus geringer als im oktaedrischen ($\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$) und die Reihenfolge der e - und t_2 -Niveaus ist aufgrund der Symmetrie genau umgekehrt, wie in Abb. 4.18 (rechts) angedeutet. Dadurch verschiebt sich die Absorptionsbande zu niedrigeren Energien, was zu den beobachteten Farben der TM^{2+} -dotierten ZnO-Nanoteilchen führt.

Die Umwandlung der TM^{2+} -Koordination lässt sich demnach spektroskopisch verfolgen. Dies ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Beispiel des Co^{2+} unternommen worden. Dazu wurden eine siedende ethanolischen $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}(\text{ac})_2$ -Lösung mit der Base TMAH (25 wt% in MeOH) titriert und während dessen Absorptionsspektren zu verschiedenen Stadien aufgenommen. Wie Abb. 4.19 zeigt, absorbiert die Eduktlösung im Bereich um 520 nm. Diese Absorption lässt sich auf ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ und ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ Ligandenfeld-Übergänge oktaedrisch koordinierter Co^{2+} -Ionen zurückführen [18].

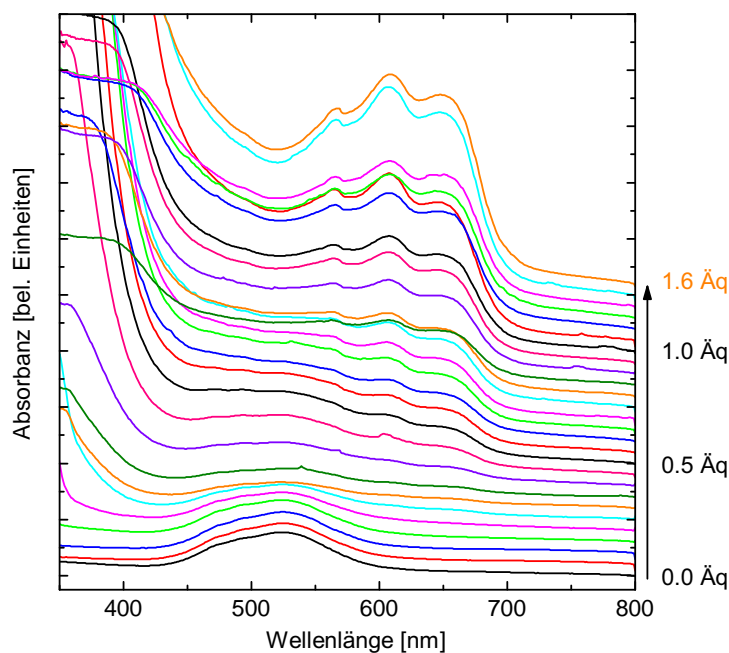


Abbildung 4.19: Absorptionsspektren im Bereich der ZnO-Bandlücke und des Co^{2+} -Ligandenfelds, aufgenommen während der Titration einer ethanolischen $\text{Zn,Co}(\text{ac})_2$ -Lösung mit TMAH (25 wt% in MeOH). Das unterste Spektrum zeigt die Absorption durch eine 0.2 M $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung. Die weiteren Spektren wurden jeweils nach der Zugabe von 0.05 Äquivalenten (Äq) aufgenommen. Oberhalb eines $\text{Me}^{2+}:\text{OH}^-$ -Verhältnisses von 1:1 erfolgte die Zugabe in Schritten von 0.1 Äquivalenten. Die Spektren sind von unten nach oben mit einer Verschiebung in vertikaler Richtung dargestellt.

Die weiteren Spektren in Abb. 4.19 sind jeweils nach der Zugabe von 0.05 Äquivalenten (Äq) Base aufgenommen worden. In dieser Versuchsreihe entspricht dies jeweils $42 \mu\text{L}$ der 25 wt%igen TMAH-Lösung in Methanol (0.1 mmol OH^- -Ionen), die zu einer Vorlage von 10 mL einer 0.2 M $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}(\text{ac})_2$ -Lösung in EtOH (2 mmol Me^{2+} -Kationen) getropft wurden. Oberhalb eines Verhältnisses von 1:1 von Me^{2+} zu OH^- erfolgte die Zugabe des

TMAH in 84 μL -Schritten. Die Absorptionskurven sind für die fortschreitende Titration von unten nach oben mit einer vertikalen Verschiebung dargestellt. Um die Einflüsse durch Streuung zu mildern, ist für alle aufgenommenen Spektren zunächst der Absorptionswert bei 800 nm auf Null gesetzt worden. Ab einer Basenzugabe von 0.2 Äquivalenten erscheint eine Absorptionskante im UV-Bereich, die der Bandlückenabsorption wachsender ZnO-Partikel zugewiesen werden kann. Aufgrund des Größenquantisierungseffekts ist der energetische Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband in den kleinen Nuklei größer als im Volumenmaterial mit einer Bandlücke von 3.37 eV ($\cong 368$ nm). Bei weiterer Titration wird das Bandlückensignal intensiver und verschiebt sich aufgrund der wachsenden Partikel zu größeren Wellenlängen.

Mit fortlaufender Titration verbreitert sich ab einer Zugabe von 0.25 Äquivalenten Base die Absorptionsbande der oktaedrisch koordinierten Co^{2+} -Ionen in Lösung und verschwindet schließlich. Statt dessen taucht eine neue, strukturierte Bande mit einem zentralen Maximum bei 610 nm auf. Dieses Signal kann dem ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ -Ligandenfeld-Übergang des Co^{2+} -Ions in tetraedrischer Umgebung zugeordnet werden, wie sie auf Kationenplätzen im ZnO-Wirtskristall realisiert ist. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums und die daraus resultierende olivgrüne Färbung der Nanopartikel-Suspension gibt also einen direkten Hinweis auf die erfolgreiche substitutionelle Dotierung von ZnO mit Co^{2+} -Ionen.

Die Anregung erfolgt auch im tetraedrischen Kristallfeld nicht innerhalb der aufgespaltenen d -Orbitalsätze, sondern aus dem energetisch tiefer liegenden a_1 -Niveau (einem σ -Orbital) in die einfach besetzten t_2 -Niveaus. Das bedeutet, dass nur Elektronen einer Spinrichtung in diese Orbitale angeregt werden können. Diese Tatsache konnte von Schwartz *et al.* [18] am starken Signal des magnetischen Dichroismus im Energiebereich des Ligandenfeldübergangs nachgewiesen werden.

Wie man in Abb. 4.19 sieht, führt die Zugabe von OH^- -Ionen zur Metallsalzlösung nicht unmittelbar zur Nukleation von ZnO-Partikeln. Erst ab 0.2 hinzugefügten Stoffmengenäquivalenten zeigt sich eine schwache Absorption aufgrund der ZnO-Bandkante im UV-Bereich des Spektrums. Die verzögerte Nukleation kann mit dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Modell von LaMer und Dinegar [93] erklärt werden. Erst bei einer Übersättigung durch die Zugabe von ≥ 0.2 Äquivalenten OH^- nukleieren genügend große Kristallite, für die der Volumenterm größer als der Oberflächenterm in Gl. 2.7 ist, also ein Gewinn an freier Energie bei Ausbildung der festen Phase resultiert. Damit sind diese Keime stabil und können weiter wachsen. Allerdings beobachtet man beim ersten Auftreten einer ZnO-Bandlückenabsorption noch keine Verschiebung der Absorptionsmaxima im Bereich des Co^{2+} -Ligandenfelds. Erst ab einer Zugabe von 0.25 OH^- -Äquivalenten wird auch das Signal des Ligandenfeldübergangs breiter und verschiebt sich zu größeren Wellenlängen, was auf tetraedrisch koordinierte Co^{2+} -Ionen auf der Oberfläche der gebildeten ZnO-Kristallite hinweist. Dies legt den Schluss nahe, dass die Nuklei aus reinem ZnO bestehen. Der Einbau eines Dotieratoms hat immer Gitterspannungen zur Folge. Dadurch wird die freiwerdende Gitterenergie bei der Nukleation geringer, das heißt, es müssten größere

Teilchen ausfallen, sodass der Term für die freie Enthalpie in Gl. 2.7 negativ wird. Daher ist die Nukleation von dotierten Kristalliten gegenüber der von reinen Teilchen generell nicht konkurrenzfähig. Ein System aus einem Eduktgemisch wird immer den Reaktionsweg mit der günstigsten Energiebilanz nehmen und dieser führt typischerweise zu undotierten Nuklei, wie in Abb. 4.20 schematisch gezeigt. Die direkte Nukleation dotierter Keime ist energetisch ungünstiger und findet daher nicht statt. Bemerkenswert ist, wie empfindlich die Bildung von Teilchen aus der Lösung auf kleinste Störungen reagiert. Co^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen haben nur geringfügig unterschiedliche Radien (72 bzw. 74 pm), sodass das Wirtsgitter durch den Fremdatomeinbau kaum verzerrt wird. Auch die Ligandenfeldstabilisierung der oktaedrischen Koordination gegenüber der tetraedrischen ist sehr klein. Dennoch machen sich diese kleinen Effekte auf den Nukleationsprozess bemerkbar.

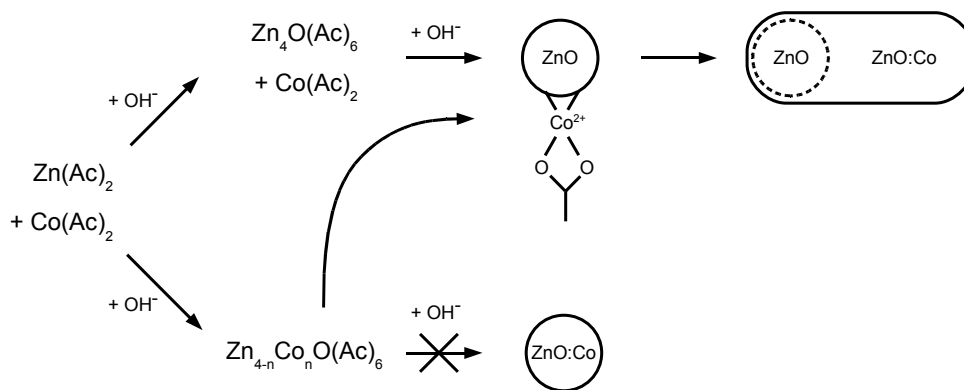


Abbildung 4.20: Schema des Nukleationsprozesses einer $\text{Zn,Co}(\text{Ac})_2$ -Eduktmischung bei Basenzugabe. Die Nukleation von im Vorhinein dotierten Keimen ist energetisch ungünstig und findet daher nicht statt (unterer Reaktionsweg). Statt dessen werden reine ZnO -Nuklei gebildet, auf deren Oberflächen dann Dotieratome adsorbieren und schließlich bei weiterem Wachstum in das Wirtsmaterial integriert werden (oberer Reaktionsweg). Nach Schwartz *et al.* [18].

Der Ausschluss von Dotieratomen aus den zunächst gebildeten Nuklei bedeutet jedoch nicht, dass ihr Einbau in den wachsenden Kristall völlig unterdrückt ist. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, verbreiterte sich die Ligandenfeldbande während der Titration bereits ab einer Zugabe von 0.25 Äquivalenten an Base aufgrund der Adsorption solvatisierter Co^{2+} -Ionen auf den Partikeloberflächen, wie im oberen Reaktionsweg in Abb. 4.20 dargestellt ist. Bei Titration mit mehr als 0.45 Äquivalenten erscheint das Signal tetraedrisch koordinierter Co^{2+} -Ionen mit einem zentralen Maximum bei 610 nm, was auf den Einbau der Dotierionen auf Kationenplätzen im ZnO -Wurtzitkristall hinweist. Seine Intensität steigt bei weiterer Titration rasch an. Man kann also auf einen guten Einbau der Co^{2+} -Ionen während des weiteren Kristallwachstums schließen. Um zu überprüfen, ob die Dotierkationen tatsächlich Zn -Gitterplätze besetzen, wurden in dieser Arbeit tiefergehende Strukturuntersuchungen mit XANES durchgeführt, deren Ergebnisse im Abschnitt 4.2.2 vorgestellt werden.

4.1.7 Dotierung mit weiteren Übergangsmetallen

Neben der Dotierung mit Co^{2+} -Ionen, auf der das Hauptinteresse im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag, konnten auch andere $3d$ -Übergangsmetallionen mittels der vorgestellten Synthese erfolgreich in das ZnO-Wirtsgitter integriert werden. Dazu wurden, wenn möglich, die entsprechenden Acetate der Dotierkationen als Dotierquelle verwendet; im Fall von Nickel und Vanadium kamen allerdings die entsprechenden Chloride zum Einsatz.⁶ Die Reaktionsparameter wurden genauso gewählt, wie sie im Fall von Co^{2+} -Dotierung zu den besten Ergebnissen führten. Das heißt, die Synthese fand in siedendem BuOH statt, als Ligand kam EDA zum Einsatz und die Metallsalzlösung aus 95 at% $\text{Zn}(\text{ac})_2$ und 5 at% des entsprechenden Dotiersalzes wurde zusammen mit einer butanolischen KOH-Lösung mit $4.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ in den Reaktionskolben getropft.

Die Dotierung mit Fe^{2+} führt wie im Fall des Co^{2+} zur erfolgreichen Bildung von langen Nanostäbchen mit hohen erzielbaren Dotierkonzentrationen. Abbildung 4.21 (links) zeigt ein TEM-Bild von ZnO:Fe-Nanostäbchen mit einer durchschnittlichen Fe^{2+} -Konzentration von 4.6 ± 1.5 at%. Die Durchmesser liegen im Bereich von 11.2 ± 2.3 nm, die Längen bei 47.9 ± 15.6 nm (Probe: 070417). Allerdings erkennt man in der Aufnahme, dass die ZnO:Fe-Stäbchen nicht ganz so homogene Oberflächen und einheitliche Durchmesser aufweisen wie die Co^{2+} -dotierten. Dies lässt sich auf eine gewisse Behinderung des Wachstumsprozess und der anschließenden OSTWALD-Reifung durch die geringfügig größeren Fe^{2+} -Ionen (77 pm) gegenüber Co^{2+} (72 pm) und Zn^{2+} (74 pm) zurückführen.

Auch mit Cu^{2+} als Dotierkation erfolgt die Bildung von Nanostäbchen, allerdings sind die erreichbaren Aspektverhältnisse weitaus geringer als im Fall von Co^{2+} und Fe^{2+} . Abbildung 4.21 (rechts) zeigt ein typisches TEM-Bild, in dem man nur wenig elongierte Partikel mit Längen um 17.2 ± 6.6 nm bei einem mittleren Durchmesser von 7.6 ± 2.1 nm findet (Probe: 070501). Der Einbau des etwas kleineren Cu^{2+} -Kations auf Zn-Gitterplätzen scheint thermodynamisch ungünstiger als der von Co^{2+} und Fe^{2+} zu sein und behindert so das Wachstum zu langen Stäbchen. Für diese Behinderung sprechen auch die geringen erreichbaren Dotierkonzentration von nur 1.0 ± 0.4 at% (bei 5 at% in der Eduktlösung).

TEM-Bilder vom Produkt der Synthese mit NiCl_2 als Dotierquelle zeigen zwar sehr lange, homogene Nanostäbchen mit mittleren Durchmessern von 8.2 ± 2.0 nm und Längen von 26.7 ± 12.0 nm, doch bei der quantitativen Analyse mittels EDX wird deutlich, dass diese Nanostäbchen aus reinem ZnO bestehen (Abb. 4.22 (links), Probe: 060808). Einen ersten Hinweis auf den missglückten Einbau der Ni^{2+} Ionen in das Wirtsgitter gab bereits die Farblosigkeit des erhaltenen Hydrolyseprodukts von $\text{Zn}(\text{ac})_2$ und NiCl_2 , wie in Abb. 4.16 zu sehen. Die Ni^{2+} -Ionen blieben bei der Synthese solvatisiert in der Mutterlauge und werden so beim Aufreinigen der Probe von den Nanopartikeln abgetrennt. Sie scheinen nicht einmal auf den ZnO-Nanostäbchen adsorbiert zu werden, da das anisotrope Wachstum in Anwesenheit von Ni^{2+} -Ionen nicht beeinträchtigt wird und im EDX-Spektrum im Einschubbild von Abb. 4.22 (links) kein Signal an der Position der Ni-K-Kante (7.47 keV)

⁶Die stabilste Oxidationsstufe von Vanadium ist +III, da es dann in einer $4s^2 3d^0$ -Konfiguration vorliegt. Daher wurde VCl_3 zur Dotierung eingesetzt.

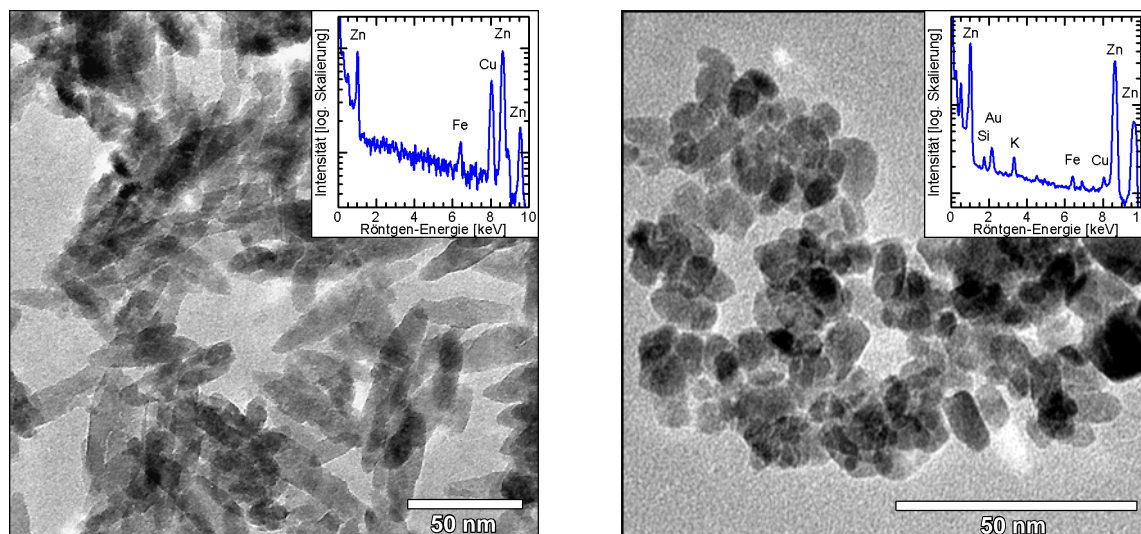


Abbildung 4.21: TEM-Aufnahmen Fe- und Cu-dotierter ZnO-Nanopartikel. Mit Fe^{2+} (links) können dünne Nanostäbchen mit hohen Aspektverhältnissen und Dotierkonzentrationen (siehe EDX-Spektrum im Einschubbild) erzielt werden (Probe: 070417). Im Fall der Dotierung mit Cu^{2+} ist das eindimensionale Wachstum aufgrund des geringeren Ionenradius bereits eingeschränkt, was zu Stäbchen mit kleinen Aspektverhältnissen führt. Das korrespondierende EDX-Spektrum im Einschubbild zeigt einen geringen Dotiergrad von $1.0 \pm 0.4 \text{ at\%}$ an. (Probe: 070501; das Au-Signal rührt vom verwendeten Gold-TEM-Netzchen anstelle der sonst verwendeten Kupfer-TEM-Netzchen her, das Fe-Signal vom Polschuh des TEM, das K-Signal von Resten der Base KOH.)

zu erkennen ist. Die Chloridionen können nicht für die Behinderung des Einbaus von Ni^{2+} -Ionen in die wachsenden ZnO-Kristalle verantwortlich sein, da im Fall des VCl_3 das Vanadium im Produkt vorhanden ist. Auch die Löslichkeit von NiCl_2 in Alkoholen ist gut. Vielmehr ist die kleine Ionengröße des Ni^{2+} -Kations für die starke thermodynamische Behinderung des Einbaus in das Wirtsmaterial ausschlaggebend.

Im Gegensatz zur Dotierung mit NiCl_2 ist die Dotierung mit VCl_3 erfolgreich, wie EDX-Spektren am Produkt zeigen. Der Anteil der V^{3+} -Ionen in den ZnO:V-Kristallen erreicht mit $4.6 \pm 0.5 \text{ at\%}$ knapp die vorgelegte Konzentration in der Eduktmischung von 5 at\% . Allerdings wird aus der in Abb. 4.22 (rechts) gezeigten TEM-Aufnahme deutlich, dass statt langer Nanostäbchen nur sehr unregelmäßige Nanopartikel mit Ausdehnungen von $10.1 \pm 3.2 \text{ nm} \times 23.8 \pm 9.0 \text{ nm}$ entstehen. Die V^{3+} -Ionen unterbinden also trotz der Anwesenheit von EDA stark das eindimensionale Wachstum der ZnO-Kristalle. Leider fehlt ein verlässlicher Wert für den Ionenradius von V^{3+} in tetragonaler Umgebung. In oktaedrischer ist er mit 78 pm etwas größer als das ersetzte Zn^{2+} -Ion, das tetraedrisch koordinierte V^{5+} ist andererseits mit 49.5 pm sehr viel kleiner. Die unregelmäßige Nanopartikelform lässt aber auf große Gitterspannungen und damit die Behinderung des Kristallwachstums durch V^{3+} , adsorbiert auf der Partikeloberfläche oder auf Zn^{2+} -Gitterplätzen, rückschließen.

Bei der Dotierung mit $\text{Mn}(\text{ac})_2$ werden sowohl Nanostäbchen mit Durchmessern um $10.9 \pm 2.4 \text{ nm}$ und Längen von durchschnittlich $45.3 \pm 20.7 \text{ nm}$ gebildet als auch kleine, eher sphärische Partikel mit Durchmessern unter 10 nm , wie in Abb. 4.23 (links) gezeigt ist.

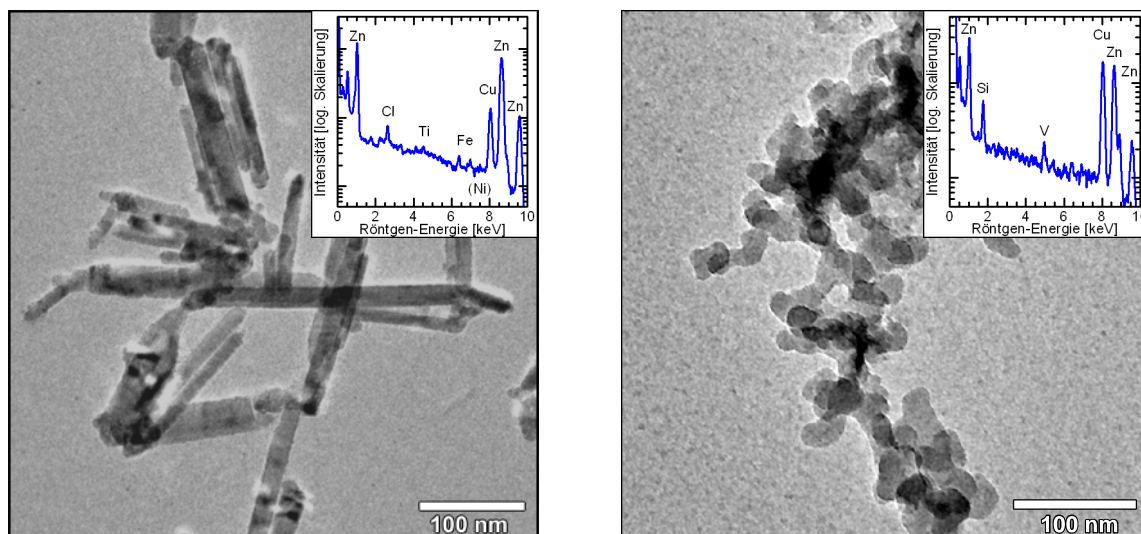


Abbildung 4.22: TEM-Bilder von ZnO-Nanostrukturen mit Ni²⁺- und V³⁺-Dotierung. Im Fall der Dotierung mit NiCl₂ werden lange ZnO-Stäbchen gebildet, in denen allerdings keine Dotieratome nachweisbar sind, wie das korrespondierende EDX-Spektrum zeigt (links, Probe: 060808). Im Gegensatz dazu findet man in ZnO:V hohe Dotierkonzentrationen, doch wird das eindimensionale Wachstum völlig unterdrückt (rechts, Probe: 070327).

EDX-Untersuchungen legen aber auch in diesem Fall den Schluss nahe, dass nur die kleinen Nanopartikel Dotieratome beinhalten, während die langen Nanostäbchen aus reinem ZnO bestehen. Das Mn²⁺-Kation ist mit 80 pm das größte der eingesetzten Dotierionen. Es ist also davon auszugehen, dass der Einbau in diesem Fall besonders behindert wird und daher die ZnO-Nuklei, auf deren Oberflächen Mn²⁺-Ionen adsorbieren, nur noch langsam weiterwachsen. Im Gegensatz dazu wachsen reine ZnO-Kristallite sehr viel schneller und bilden in der Anwesenheit von EDA lange, homogene Nanostäbchen.

Neben der Dotierung mit Übergangsmetallen ist außerdem die Dotierung mit Elementen der dritten Hauptgruppe von Interesse, da durch diese n-Dotierung die Leitfähigkeit der ZnO-Nanostrukturen erhöht wird. Durch n-Dotierung wird der ferromagnetische Zustand in ZnO:TM für die meisten TM²⁺-Kationen energetisch begünstigt, wie in Kap. 2.2.2 erläutert. Die Dotierung erfolgte mit Al(OBu)₃ als Dotierquelle in der sonst unveränderten Synthese in alkoholischer Lösung mit EDA als Ligand. Abbildung 4.23 (rechts) zeigt, dass auch in diesem Fall Nanostäbchen gebildet werden. Ihre Durchmesser sind nicht ganz homogen, die Kristalle sind oft eher nadelförmig mit einer mittleren Dicke von 10.7±2.1 nm und Längen von 36.7±16.3 nm. Auch einzelne, kleine Nanopartikel sind vorhanden. Korrespondierende EDX-Spektren belegen, dass die Konzentration an Al³⁺ recht hoch ist: Bei 5 at% in der Vorlage sind 3.7±1.5 at% in den ZnO-Kristallen eingebaut. Anscheinend wird das Al³⁺-Ion also recht problemlos in das Wirtsgitter integriert, trotz des großen Unterschieds in der Ionengröße gegenüber Zn²⁺; doch besetzt das Al³⁺-Kation wahrscheinlich (auch) Zwischengitterplätze. Durch die Dotierung erhöht sich, wie beschrieben, die Löslichkeit der Kristalle, was sich besonders deutlich bei der Dotierung mit Al³⁺ in geringeren Ausbeuten an ausgefallten Nanopartikeln zeigt.

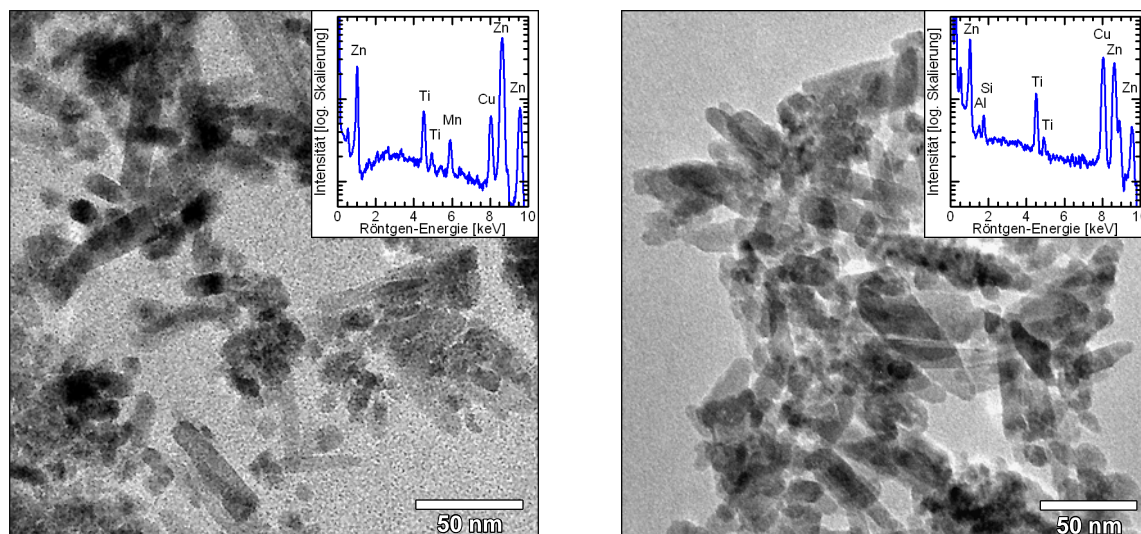


Abbildung 4.23: TEM-Bilder von Mn- und Al-dotierten ZnO-Nanopartikeln. Links: Das Produkt der Synthese mit $\text{Mn}(\text{ac})_2$ zeigt Nanostäbchen und sphärische Nanopartikel nebeneinander, doch nur das EDX-Spektrum der Nanokugeln zeigt ein Mn-Signal (siehe Einschubbild, Probe: 070413). Rechts: Im Fall der Dotierung mit $\text{Al}(\text{OBU})_3$ werden trotz des Größenunterschieds zwischen Al^{3+} und Zn^{2+} lange Nanostäbchen gebildet, deren Dotierkonzentration in der abgebildeten Probe (070405) 3.7 ± 1.5 at% beträgt.

Es konnte also gezeigt werden, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Synthese eine Methode zur nasschemischen Herstellung dünner ZnO-Nanostäbchen mit hohen Aspektverhältnissen eröffnet, bei der unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung des anisotropen Wachstums eine erfolgreiche Dotierung mit $3d$ -Übergangsmetallen möglich ist. Für den Einbau des Fremdions spielt besonders dessen entsprechender Ionenradius im Vergleich zu Zn^{2+} eine wichtige Rolle. Zu große Unterschiede in den Ionenradien resultieren in Gitterspannungen und damit einer thermodynamischen Behinderung des Fremdioneneinbaus und weiteren Kristallwachstums. Der Einfluss der verschiedenen Dotierelemente auf Partikelform und die Höhe der erreichten Dotiergrade sind in der Probentabelle im Anhang A nochmals übersichtlich zusammengefasst.

Einfluss der Dotieratome auf die Lumineszenz

Während die Bandlückenlumineszenz fast unverändert bleibt, wird die Defektlumineszenz des ZnO-Wirtsmaterials durch Dotieratome vollständig unterdrückt, wie beispielhaft die PL-Spektren von reinem ZnO, ZnO:Co und ZnO:Fe in Abb. 4.24 zeigen. Die generierten Photoelektronen lokalisieren statt an ZnO-Defektniveaus, die zu stahlenden Übergängen im sichtbaren Bereich führen (vgl. Abschnitt 4.24), eher an den energetisch tiefer liegenden Donatorniveaus, aus denen heraus sie dann strahlungslos relaxieren.

Dotieratome können zusätzliche PL-Banden durch intraatomare Übergänge hervorrufen. Allerdings werden für fast alle divalenten $3d$ -Übergangsmetallionen solche Übergänge nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet. Bei RT reicht die thermische Energie aus, um andere, angeregte Zustände der TM^{2+} -Ionen zu erreichen, aus denen eine strahlungslose

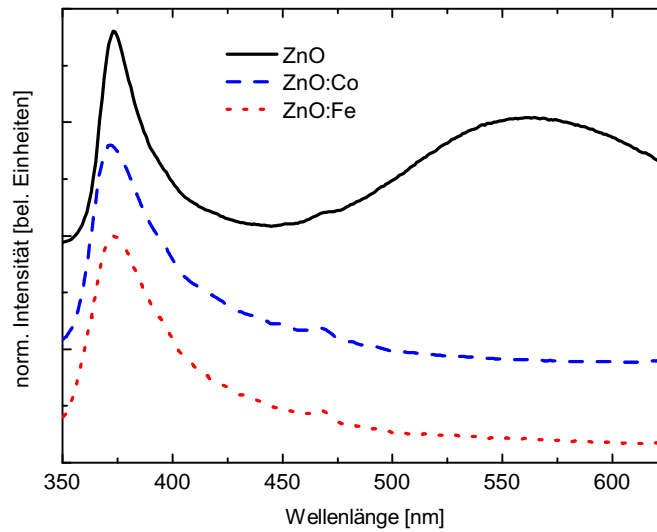


Abbildung 4.24: Photolumineszenzspektren von reinen ZnO Nanostäbchen (schwarze, durchgezogene Linie) und Nanopartikeln dotiert mit Co^{2+} (blau gestrichelte Linie) bzw. Fe^{2+} (rot gepunktete Linie), jeweils hergestellt in MeOH ohne die Zugabe von Amin. Die für reines ZnO beobachtete Defektstellenlumineszenz um 550 nm wird durch die Dotierung komplett unterdrückt. Alle Spektren sind mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 325$ nm aufgenommen, am Maximum normalisiert und zur besseren Veranschaulichung in y-Richtung gegeneinander verschoben.

Relaxation möglich ist [18, 43, 102]. Das Signal bei $\lambda \approx 470$ nm rührt nicht von den Dotieratomen her. Da es bei allen streuenden Proben-Suspensionen auftaucht, handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein gerätebedingtes Artefakt.

4.2 Vertiefende strukturelle Untersuchungen

4.2.1 HRTEM

Die bisher gezeigten TEM-Bilder zeigen Übersichtsaufnahmen der synthetisierten Nanostäbchen, aus denen man Dimensionen und Form ersehen kann. Für eine weitergehende, strukturelle Bestimmung der Kristallstruktur sind Untersuchungen mit Hochauflösung (HRTEM, *high-resolution transmission electron microscopy*) erforderlich. Das TEM wird dazu weiter im Hellfeldmodus betrieben, doch mit Vergrößerungsfaktoren von über 100 000. Abbildung 4.25 zeigt solche HRTEM-Aufnahmen von reinen ZnO-Nanostäbchen. Auf der linken Seite ist ein kleines Nanostäbchen von etwa 20 nm Länge und 10 nm Durchmesser gezeigt, das mittels einer organometallischen Synthese aus $\text{Zn}(\text{Et})_2$ hergestellt wurde (Probe: 040506). Die rechte Hochauflösungsaufnahme zeigt eine Vergrößerung mehrerer Stäbchen, die durch Hydrolyse und Kondensation aus $\text{Zn}(\text{ac})_2$ in 2-PrOH hergestellt wurden und Seite an Seite diagonal zum Bildausschnitt liegen (Probe: 040629). In beiden Abbildungen ist das Streifenmuster senkrecht zur Längsachse der Stäbchen, das von den $\{0002\}$ -Ebenen der Wurtzitstruktur herrührt, deutlich erkennbar. Aus ihrem Abstand lässt sich der Gitterparameter c der Kristallstruktur bestimmen. Am günstigsten berechnet man dafür die Fast-Fourier-Transformation (FFT) des HRTEM-Bildes. Das Einschubbild in Abb. 4.25 (rechts) zeigt eine solche Transformation in den reziproken Raum. Die hellen Punkte resultieren aus der Periodizität des realen Bildes. Ihr Abstand zum Zentrum entspricht der reziproken Periodenlänge des Musters im Realraum, also dem Abstand der Netzebenen der gezeigten ZnO-Struktur. Für die reinen ZnO-Nanostäbchen entspricht dieser Wert mit $3.85 \pm 0.08 \text{ nm}^{-1} = 260 \pm 6 \text{ pm}$ dem von ZnO-Volumen-Material. Es sind also – im Rahmen der Messgenauigkeit – keine Verzerrungen des Gitters aufgrund der reduzierten Größe der Nanopartikel zu erkennen. Des Weiteren kann man den HRTEM-Bildern entnehmen, dass die Partikel vollkommen kristallin sind. Auch an den Partikelrändern ist das Streifenmuster noch deutlich zu erkennen. Es gibt keine Hinweise auf eine amorphe Schale um die ZnO-Kristalle.

Bedingt durch die kontrollierte Synthese zeichnen sich auch die dotierten ZnO Nanokristalle durch eine hohe Kristallinität aus. In Abb. 4.26 (links) ist die TEM-Aufnahme eines einzelnen ZnO:Co Nanostäbchens wiedergegeben, dessen EDX-Spektrum eine Dotierkonzentration von etwa 1 at% anzeigt. Der Durchmesser ist sehr homogen über die gesamte Stäbchenlänge und die Stirnfläche ist annähernd flach. Der weiße Rahmen deutet den Bereich an, der auf der rechten Seite von Abb. 4.26 vergrößert dargestellt ist. Auch in diesem erkennt man wieder das charakteristische Streifenmuster, das von den gestapelten $\{0002\}$ -Ebenen herrührt. Aus der Mittelung über den Ebenenabstand aus dem Realbild sowie der korrespondierende FFT, die im Einschubbild gezeigt ist, ergibt sich ein Gitterabstand in c -Richtung von $3.95 \pm 0.09 \text{ nm}^{-1} = 254 \pm 6 \text{ pm}$. Der Wert ist zwar etwas kleiner als der von reinem ZnO, was auf eine Verzerrung des Gitters hindeuten könnte, doch liegt er immer noch im Bereich der Fehlerbalken der Messung, sodass ein Einfluss der Dotierkationen auf den Gitterparameter mit dieser Analyseverfahren nicht eindeutig

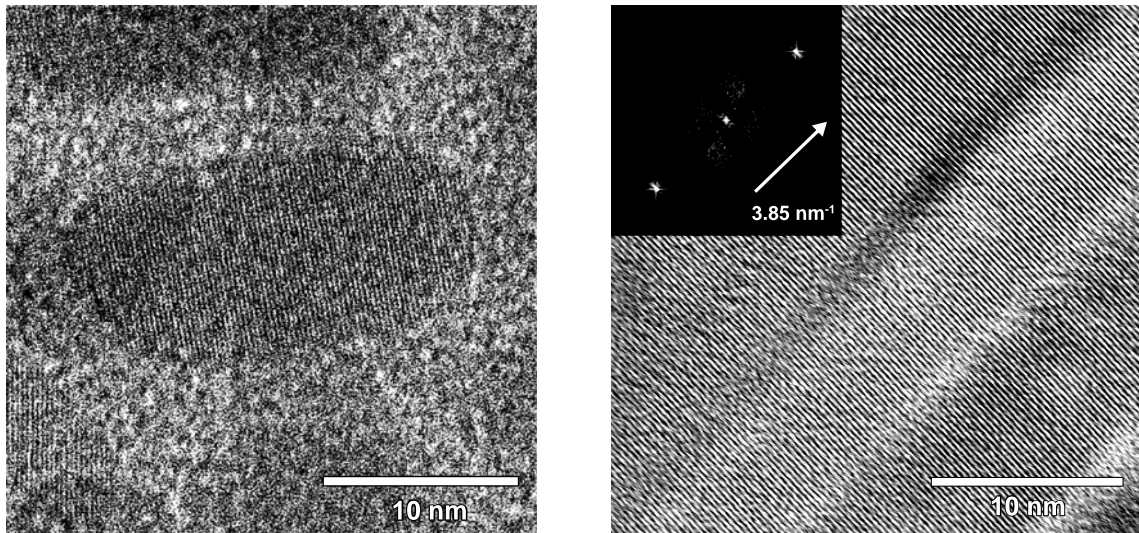


Abbildung 4.25: HRTEM-Aufnahmen von reinen ZnO-Nanostäbchen, die aus $\text{Zn}(\text{Et})_2$ in THF mit Octylamin (links, Probe: 040506) bzw. aus $\text{Zn}(\text{ac})_2$ in 2-PrOH mit EDA als Ligand synthetisiert sind (rechts, Probe: 040629). Das Einschubbild zeigt das korrespondierende FFT-Bild, aus dem der Gitterparameter c ermittelt wurde.

belegt werden kann. Man kann trotzdem davon ausgehen, dass die wenigen, im Vergleich zu Zn^{2+} etwas kleineren Co^{2+} -Ionen das Kristallgitter nicht wesentlich verzerren. Es sind außerdem keine ein- oder höherdimensionalen Gitterfehler zu erkennen; ein weiterer Beleg für den guten Einbau der Fremdatome in das Wirtsmaterial.

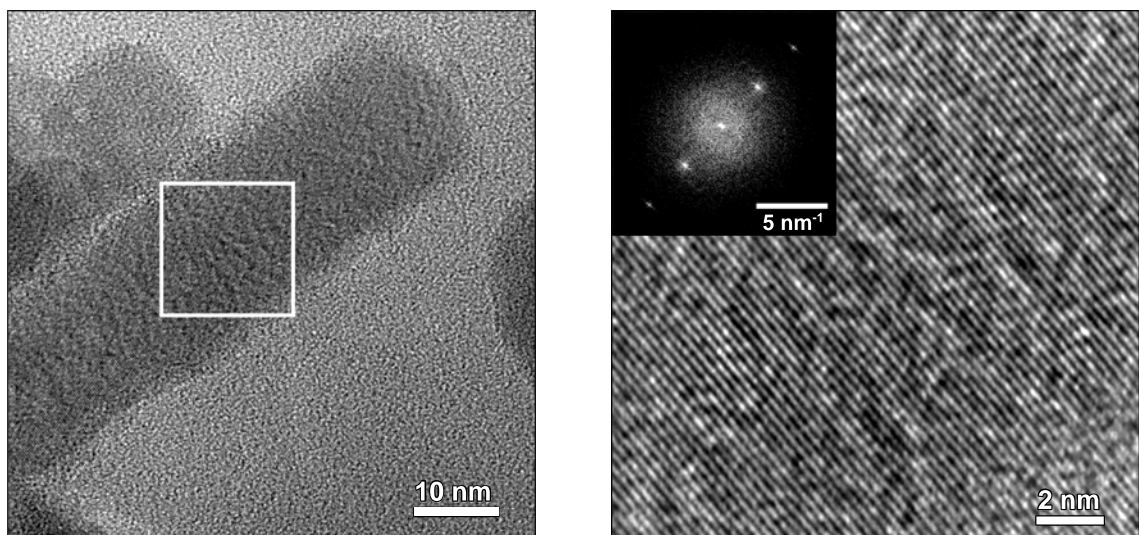


Abbildung 4.26: (HR)TEM-Aufnahmen eines einzelnen ZnO:Co-Nanostäbchens. Das linke Bild belegt die homogene Struktur des Nanostäbchens mit glatten Oberflächen und einheitlichem Durchmesser. Der weiße Rahmen kennzeichnet den Bereich, aus dem das HRTEM-Bild (rechts) vergrößert ist. Deutlich ist das Streifenmuster der $\{0002\}$ -Gitterebenen zu erkennen. Das FFT-Bild im Inset belegt die hohe Kristallinität und den unveränderten Gitterparameter.

4.2.2 XANES

Weiterführende Untersuchungen der Nanokristallstruktur erfolgten mit XANES. Bei den Messungen lag ein besonderes Augenmerk auf der Bestimmung der lokalen Umgebung der Co-Atome, um herauszufinden, ob sie nur auf der Oberfläche adsorbiert, oder tatsächlich in der ZnO-Kristallstruktur eingebaut vorliegen. Zwei ausgesuchte ZnO:Co-Proben mit niedriger (1 at%, Probe: 060803) und relativ hoher (7 at%, Probe: 060802) Cobaltionen-Konzentration wurden an der ESRF mittels Synchrotronstrahlung untersucht. Als Messsignal wurde die von der Probe emittierte Röntgenfluoreszenz aufgenommen und stellt somit das Feinspektrum des Co-*K*-Kanten-Signals dar.

In Abb. 4.27 ist das normierte Röntgenabsorptionsspektrum an der Co-*K*-Kante ($1s \rightarrow 4p$) für die 1 at%-dotierten ZnO-Nanostäbchen wiedergegeben; das der 7 at%-dotierten Probe zeigt im Wesentlichen den gleichen Verlauf. Zum Vergleich sind Referenzspektren von metallischem Co und den Oxiden CoO und Co₃O₄ dargestellt. Das Spektrum metallischen Cobalts zeigt einen ganz anderen Verlauf als das der Oxide und der untersuchten ZnO:Co-Probe. Daraus ist sofort ersichtlich, dass keine reinen Co-Cluster vorliegen, die für ein ferromagnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen verantwortlich gemacht werden könnten.

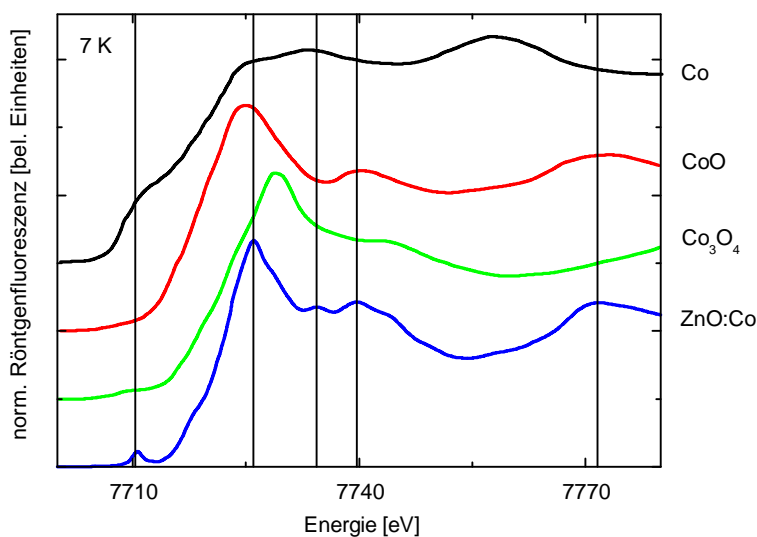


Abbildung 4.27: XANES von ZnO:Co Nanostäbchen mit einer Dotierkonzentration von 1 at% (Probe: 060803) an der Co-*K*-Kante im Vergleich zu Referenzspektren von Co, CoO und Co₃O₄, entnommen aus Ref. [103]. Alle Spektren sind an der Kante normiert und für bessere Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben. Vertikale Führungslinien sind zum besseren Vergleich der Spektren eingezeichnet.

Man erkennt an den Referenzspektren der Cobaltoxide, dass die Absorptionskante mit zunehmender Oxidationsstufe des Kations zu höheren Energien verschoben wird. Dies kann auf eine Verschiebung der energetischen Lage der $1s$ -Orbitale aufgrund der schwächeren Abschirmung der Kernladung bei höheren Oxidationsstufen zurückgeführt

werden. Aber auch eine Verschiebung der Endzustände, in welche die Anregung stattfindet (Co-4*p*-Orbitale bzw. deren Hybridorbitale mit Orbitalen der benachbarten O²⁻-Ionen), muss mit in Betracht gezogen werden [104]. Die Lage der Absorptionskante der ZnO:Co-Nanostäbchen passt energetisch am besten zu der des CoO. Dies bestätigt die Oxidationsstufe +II der Co-Kationen. Es findet also keine Oxidation oder Reduktion der Dotierionen während der Synthese statt.

Aber auch die Bildung von reinen CoO-Phasen kann anhand der Röntgenabsorptionsspektren ausgeschlossen werden, da die untersuchte ZnO:Co-Probe ein Vorkantensignal bei 7.711 keV aufweist, das im Spektrum des reinen Cobaltoxids fehlt. Der Elektronenübergang aus dem Co 1*s* in das 3*d*-Band am FERMI-Niveau ist nach den Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung eigentlich verboten. Im Fall der sauerstoffkoordinierten Co²⁺-Ionen findet aber eine Wechselwirkung zwischen den Co-3*d*-Orbitalen und den energetisch günstig liegenden 2*sp*³-Ligandenorbitalen der umgebenden Sauerstoffatome statt [104]. Im tetraedrischen Kristallfeld ist die Hybridisierung der *d*_{*xy*}-, *d*_{*xz*}- und *d*_{*yz*}-Orbitale mit den umgebenden Liganden stärker als die der *d*_{*x²-y²*}- und *d*_{*z²*}-Orbitale. Die entarteten *d*-Orbitale spalten daher energetisch auf, wie im Molekül-Orbital-Schema in Abb. 4.28 dargestellt ist. Während die nicht-bindenden *d*_{*x²-y²*}- und *d*_{*z²*}-Orbitale das voll besetzte *e*-Niveau bilden, geht aufgrund der Wechselwirkung mit den Ligandenorbitalen aus den anderen drei *d*-Orbitalen das energetisch etwas höher liegende *t*₂^{*}-Niveau hervor, das gemäß der HUNDSchen Regel drei ungepaarte Elektronen trägt. Auch die Co-4*p*-Orbitale besitzen *t*₂-Symmetrie, sodass eine *p-d*-Hybridisierung der Co-3*d*_{*t₂*}- mit den Co-4*p*_{*t₂*}-Zuständen möglich ist [105]. Durch diese Hybridisierung erhalten die Co-3*d*_{*t₂*}-Orbitale also *p*-Charakter, sodass Dipolübergänge aus dem Co-1*s*-Niveau in diese erlaubt sind. Die Anregung in den energetisch tiefer liegenden *t*₂^{*}-Satz ruft das Vorkantensignal hervor.⁷

Das oktaedrische Kristallfeld in CoO mit NaCl-Struktur spaltet die Co-3*d*-Zustände genau andersherum auf: Der *t*_{2*g*}-Satz befindet sich nun energetisch tiefer als der *e_g*-Satz. Für Co²⁺ ist der *t*_{2*g*}-Satz mit fünf Elektronen besetzt, während der *e_g*-Satz zwei ungepaarte Elektronen trägt. Wieder kann nur der *t*_{2*g*}-Satz mit den Co-4*p*-Orbitalen hybridisieren, doch aufgrund der entgegengesetzten energetischen Lage und der geringeren Wahrscheinlichkeit eines Übergangs in das einzelne Loch dieses Niveaus ist das Vorkantensignal in der oktaedrischen Umgebung weitaus schwächer als in der tetraedrischen. Aufgrund der größeren Kristallfeldaufspaltung in oktaedrischer Koordination sollte dieses Signal außerdem zu höheren Energien verschoben sein und fällt damit in den steilen Anstieg der Bandkantenabsorption, wie an der Schulter im Referenzspektrum des CoO bei etwa 7.718 keV zu sehen ist. Dass eine kleine Schulter auch im Spektrum der ZnO:Co-Probe erkennbar ist, spricht nach dieser Betrachtungsweise dafür, dass neben tetraedrisch auch oktaedrisch koordinierte Co²⁺-Ionen vorhanden sind. Diese können sich in Oktaederlücken im Kristallinnern oder adsorbiert auf der Oberfläche befinden. Lommens *et al.* [107] bestätigen in einer aktuellen Arbeit mittels Elektronen-Resonanz-Spektroskopie die Be-

⁷Zusätzlich beinhaltet es wahrscheinlich einen kleinen Anteil von quadrupolaren (1*s* → 3*d*) Übergängen, doch ist deren Einfluss nach Igarashi *et al.* [106] sehr gering.

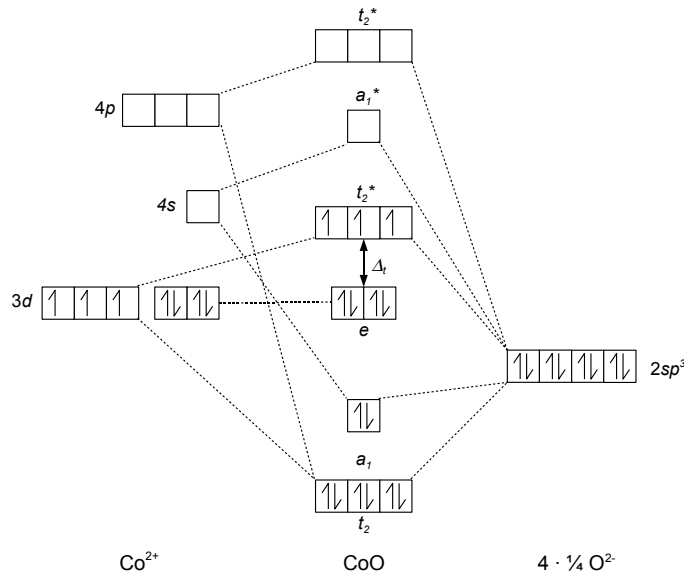


Abbildung 4.28: Molekülorbitalschema eines Co^{2+} -Ions auf einem Zn-Platz in der Wurtzitstruktur, tetraedrisch umgeben von vier O^{2-} -Ionen. Jedes der vier Sauerstoffanionen bildet koordinativ eine Bindung zum Zentralatom mit einem seiner vier sp^3 -Hybridorbitale aus. Aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkung der Co - $3d$ -Orbitale mit diesen, spalten die im freien Ion entarteten d -Niveaus energetisch in einen e - und einen t_2 -Satz auf. (Die a_1 -Niveaus stammen aus der Aufspaltung des Co - $4s$ -Atomorbitals, tragen aufgrund ihrer Symmetrie aber nicht zum XANES-Signal bei.)

setzung von Oktaederlücken im ZnO durch Co^{2+} neben Co^{2+} auf Zinkgitterplätzen. Der Verlauf des XANES-Spektrums, der in der vorliegenden Arbeit untersuchten $\text{ZnO}:\text{Co}$ -Nanostäbchen, deckt sich mit dem von $\text{ZnO}:\text{Co}$ -Filmen, die kürzlich von Sans *et al.* mittels PLD hergestellt wurden [108]. Durch Vergleich mit berechneten Spektren können die Autoren eine Kochsalzstruktur ihrer Filme mit oktaedrischer Koordination der Co^{2+} -Ionen ausschließen.

Das beobachtete, starke Vorkantensignal in den Spektren der $\text{ZnO}:\text{Co}$ -Stäbchen und Filme spricht des Weiteren deutlich gegen die Bildung von reinen, oktaedrischen CoO -Phasen. Man kann deren Anwesenheit allerdings mittels XANES allein nicht völlig ausschließen. Dafür müsste der lineare magnetische Röntgen-Dichroismus bestimmt werden, der Auskunft über die elektronischen Zustände des analysierten Elements gibt. Für diese Art der Messung wäre eine Orientierung der Nanostäbchen in eine Richtung vonnöten, die bei den aus Lösung eingetrockneten Proben bisher nicht gelungen ist.

Die Zusammenfassung aller strukturellen Ergebnisse lässt den Schluss zu, dass die Co -Atome hauptsächlich in tetragonaler Umgebung im Wirtsmaterial eingebaut vorliegen. Sie besetzen dort Zn-Gitterplätze und tragen weiterhin die Oxidationsstufe $+II$. Es liegen weder Hinweise für die Bildung von metallischen Co - noch von reinen CoO -Phasen vor, deren magnetische Eigenschaften das Verhalten der Gesamtprobe beeinflussen könnten.

4.3 Magnetische Charakterisierung

An ausgewählten Proben TM^{2+} -dotierter ZnO-Nanostäbchen, bei denen hohe Konzentrationen an Fremdatomen mit EDX ermittelt wurden, sind im Rahmen dieser Arbeit magnetische Messungen vorgenommen worden. Hauptsächlich erfolgte die Bestimmung der Art des magnetischen Verhaltens und die erreichbaren Magnetisierungen mittels eines supraleitenden Quanteninterferometers (SQUID) an getrockneten ZnO:TM-Pulvern bei 5 K. An einigen ZnO:Co-Proben wurde zusätzlich der magnetische Röntgen-Zirkulardichroismus (XMCD) im Rahmen der XANES-Messungen an der ESRF bestimmt. Alle untersuchten ZnO:TM-Proben weisen rein paramagnetisches Verhalten auf. Dieses Verhalten wird im Rahmen des Modells magnetischer Polaronen diskutiert. Erste Ergebnisse, ferromagnetisches Verhalten durch zusätzliche n-Dotierung zu induzieren, werden am Ende dieses Abschnitts vorgestellt.

4.3.1 SQUID-Magnetometrie

Magnetisierungsmessungen mittels SQUID zeigen für alle TM-dotierten ZnO-Nanopartikel ein paramagnetisches Verhalten an. Weder die Art des verwendeten Dotierelements noch seine Konzentration führen in den untersuchten Proben zu einem ferromagnetischen Verhalten. Der diamagnetische Hintergrund ist jeweils durch eine Messung bei 300 K der einzelnen Proben bestimmt und von den Messdaten bei 5 K abgezogen worden, wie näher in Abschnitt 3.3.3 erläutert.

In Abb. 4.29 sind beispielhaft drei Magnetisierungskurven für Co-Konzentrationen von 1.0, 5.6 und 8.8 at% gezeigt (Proben: 060803, 070416 und 070502). Man erkennt, dass das Messsignal selbst bei den hohen Feldern von 70 kOe noch nicht vollständig sättigt. Dennoch kann man eine klare Abhängigkeit der maximal erreichbaren Magnetisierung von der Dotierkonzentration ableiten. Während die beiden ersten Proben fast identische Werte für hohe Felder bei etwa $1.3 \mu_B/\text{Co}$ aufweisen, zeigt die hoch-dotierte ZnO:Co-Probe nur noch eine Magnetisierung von etwa $0.4 \mu_B/\text{Co}$ bei 70 kOe. Das Abfallen der erreichbaren Magnetisierung bei zunehmender Dotierkonzentration ist für weitere Proben bestätigt worden.

Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung benachbarter Kationen-Gitterplätze durch Co^{2+} -Ionen mit höher werdender Dotierkonzentration ansteigt (vgl. Abb. 2.5). TM^{2+} -Kationen in nächster Nachbarschaft innerhalb eines oxidischen Kristallgitters wechselwirken antiferromagnetisch über das dazwischenliegende Sauerstoffatom gemäß dem in Abschnitt 2.3.2 erläuterten Superaustausch. Dieser Antiferromagnetismus schwächt die erreichbare Sättigungsmagnetisierung, da das angelegte äußere Magnetfeld zwar alle isolierten Spins ausrichtet, aber nicht stark genug ist, um die antiparallel ausgerichteten magnetischen Momente antiferromagnetisch koppelnder Co^{2+} -Paare umzukehren.

Für einen Dotiergrad von 8.8 at% beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Fremdatome auf benachbarten Kationenplätzen im Wurtzitgitter befinden nach Gl. 2.21

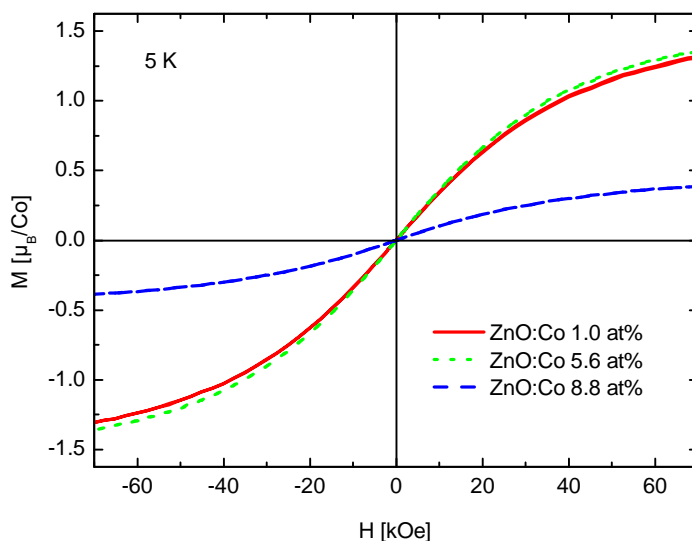


Abbildung 4.29: SQUID-Magnetisierungskurven für ZnO:Co-Nanostäbchen unterschiedlicher Co-Konzentration. Bei höheren Konzentrationen fällt die maximal erreichbare Magnetisierung aufgrund antiferromagnetischer Kopplung von Co^{2+} -Ionen in nächster Nachbarschaft stark ab.

67 %. Das bedeutet, dass zwei Drittel der Co^{2+} -Ionen in dieser Probe antiferromagnetisch koppelnde Paare bilden, die nicht zur gemessenen Gesamtmagnetisierung beitragen. Für eine Co^{2+} -Konzentration von 5.6 at% befinden sich etwa die Hälfte der magnetischen Ionen in nächster Nachbarschaft (49 %), für 1.0 at% Co^{2+} -Dotierung beträgt die Wahrscheinlichkeit immer noch 11 %.

Für die 8.8 at% dotierte ZnO:Co-Probe erkennt man deutlich die niedrigere Magnetisierung im Vergleich zu den weniger hoch dotierten Proben, die der Voraussage entspricht. Die Magnetisierungskurven der Proben mit 1 und 5 at% Co^{2+} fallen aber fast zusammen. Dies steht im Widerspruch zu der stark unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit, magnetische Ionen in nächster Nachbarschaft zu finden. Diese Berechnungen gehen allerdings von einer gleichförmigen Verteilung der Fremdionen im Wirtskristall aus. Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, befinden sich Dotieratome aber oft auf oder nahe der Partikeloberfläche. Ist dies bei der 1 at% dotierten Probe der Fall, so ist hier die Anzahl von Co^{2+} -Ionen, die benachbarte Gitterplätze besetzen, weitaus höher als nach Gl. 2.21 berechnet. Eine weiterer Grund für das beobachtete Verhalten kann ein stark unterschiedlicher Dotiergrad einzelner Partikel sein. So ist es möglich, dass besonders bei der 1 at% Co^{2+} -dotierten Probe einige Partikel sehr hoch, dagegen viele andere kaum oder gar nicht dotiert sind. Die hat dann auch wieder Einfluss auf die tatsächliche Anzahl magnetischer Ionen in nächster Nachbarschaft.

Für alle gemessenen Proben erreichen die Magnetisierungen bei hohen Feldern nicht die theoretisch vorhergesagten Sättigungsmagnetisierungen. Selbst ohne Berücksichtigung des

Bahndrehimpulses, der bei $3d$ -TM-Kationen in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann [92], beträgt die erwartete Magnetisierung pro Co^{2+} -Ion

$$\mu_{mag} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 3.87\mu_B. \quad (4.1)$$

Geht man für die Probe mit 5.6 at% Co^{2+} von einem Anteil von 49 % Dotierionen in antiferromagnetisch koppelnden Paaren aus, bleibt noch eine theoretische Magnetisierung von $1.90\mu_B/\text{Co}^{2+}$. Die für die 5.6 at% dotierte ZnO:Co-Probe bestimmten Magnetisierung bei 70 kOe beträgt dagegen nur etwa $1.3\mu_B/\text{Co}^{2+}$. Man erkennt an der leicht positiven Steigung der Magnetisierungskurven bei hohen angelegten Feldern, dass die magnetischen Momente bei 70 kOe noch nicht voll gesättigt sind und bei noch höheren Feldern größere Magnetisierungswerte zeigen sollten. Solche Felder sind mit dem verwendeten SQUID aber nicht zugänglich. Für die beobachtete Abweichung von der theoretischen Voraussage spielen daneben aber sicherlich auch andere Effekte wie die diskutierte ungleichförmige Verteilung der Dotieratome innerhalb eines Nanostäbchens und im Ensemble aller Partikel.

4.3.2 XMCD

Führt man XANES mit rechts- und links-polarisiertem Licht an einer magnetischen Probe durch, die sich in einem Magnetfeld parallel oder antiparallel zur Einfallrichtung befindet, so resultiert ein Unterschied in der Absorptionsintensität. Dieser magnetische Röntgen-Zirkulardichroismus (XMCD) stammt von der Wechselwirkung des Bahndrehimpulses des Röntgenquants und magnetischen Spin- und/oder Bahndrehmomenten der Probe her. Das XMCD-Signal gewährt daher einen Einblick in die magnetische Konfiguration der untersuchten Probe (siehe auch Abschnitt 2.4.2).

Die XMCD-Spektren für die untersuchten ZnO:Co-Proben mit 1 und 7 at% Co-Dotierung sind in Abb. 4.30 gezeigt (Proben: 060803 und 060802, vgl. XANES-Messungen in Abschnitt 4.2.2). Sie zeigen im Wesentlichen den gleichen Verlauf mit zwei starken Signalen an der Position der K -Kante (7.726 keV) und des Vorkantenmaximums (7.710 keV) des zugehörigen Röntgenabsorptionsspektrums (vgl. Abb. 4.27). Diese beiden Hauptmaxima werden im Folgenden erklärt.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert, treten an der Co- K -Kante hauptsächlich dipolare $1s$ - $4p$ -Übergänge auf. Man kann also nicht direkt in die spinpolarisierten $3d$ -Orbitale des Übergangsmetalls anregen. Bei Anregungen in die unbesetzten $4p$ -Zustände kann dann nur der Bahndrehimpuls der Elektronen einen Beitrag zum XMCD-Signal liefern. Doch aufgrund der Symmetrie der $4p_x$ -, $4p_y$ - und $4p_z$ -Orbitale zueinander ist nach außen hin kein Unterschied in der Absorption von entgegengesetzt zirkular-polarisierten Röntgenquanten zu erwarten. Das beobachtete, positive XMCD-Signal an der Co- K -Kante kann daher nur von einer Spin-Bahn-Kopplung herrühren. Berechnungen mithilfe der *tight-binding*-Näherung weisen darauf hin, dass dieser Bahndrehimpuls der $4p$ -Zustände hauptsächlich vom Bahndrehmoment der $3d$ -Zustände durch eine $3d$ - $4p$ -Hybridisierung induziert wird. Daraus kann man schließen, dass die Spin-Bahn-

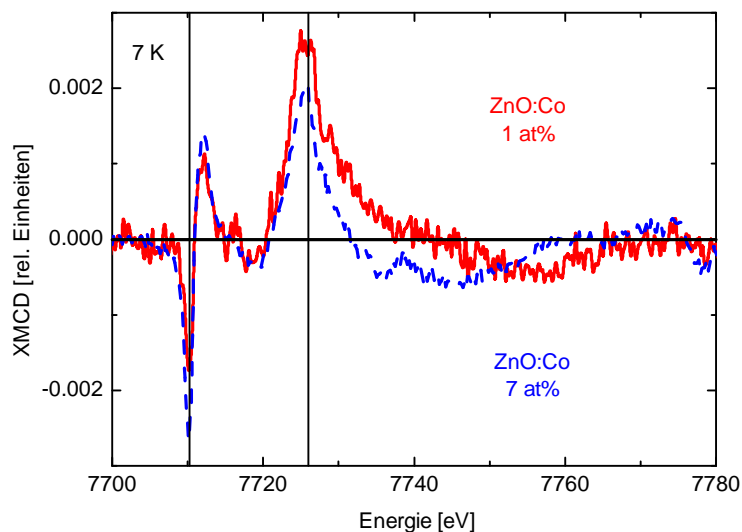


Abbildung 4.30: XMCD-Signal für zwei unterschiedlich hoch dotierte ZnO:Co-Proben mit einem Co-Anteil von 1 at% (rote, durchgezogene Linie, Probe: 060803) und 7 at% (blaue, gestrichelte Linie, Probe: 060802) in relativen Einheiten, d.h. mit dem gleichen Normierungsfaktor, der für die korrespondierenden XANES-Kurven in Abb. 4.27 verwendet wurde.

Wechselwirkung der Co-3d-Orbitale die Hauptrolle in der Erzeugung des XMCD-Signals spielt [109].

Andererseits erhalten die 3d-Orbitale aufgrund dieser Hybridisierung auch etwas *p*-Charakter. Daher sind auch Übergänge in diese Zustände möglich, die für das bereits diskutierte Vorkanten-Signal verantwortlich sind. Infolge der unausgeglichene Besetzung der *spin-up*- und *spin-down*-Zustände resultiert ein starkes magnetisches Moment, das für das hohe Signal im XMCD-Spektrum bei 7.710 keV verantwortlich ist.

Für rechts- und links-zirkular polarisierte Röntgenstrahlung ist die Absorption am Vorkantensignal energetisch gegeneinander verschoben, wie in dem vergrößerten XANES-Spektrum in Abb. 4.31 gezeigt wird. Die Differenz aus den beiden Spektren (XMCD) ergibt ein Minimum auf der ansteigenden und ein Maximum auf der abfallenden Seite dieses Signals. Diese Verschiebung kann auf eine Aufspaltung der spinabhängigen Zustandsdichte in diesem Bereich zurückgeführt werden [105]. Der mit der Dichtefunktional-Theorie berechnete Wert für die Aufspaltung beträgt 2 eV und ist damit weitaus größer als die Kristallfeldaufspaltung von < 1 eV [110]. Der Wert von 2 eV entspricht genau dem Abstand zwischen den beiden Extremwerten des XMCD-Signals am Vorkantensignal, wie man in Abb. 4.31 ablesen kann. Diese Tatsachen sprechen für die schon nach der HUNDSchen Regel zu erwartende, komplette Besetzung der 3d-*spin-up*-Zustände, während die 3d-*spin-down*-Zustände nur teilweise besetzt sind. Das Fermi-niveau liegt in der Energielücke zwischen den *spin-down* *e*- und t_2 -Zuständen, sodass ein magnetisches Spin-Moment auf den Co^{2+} -Ionen resultiert.

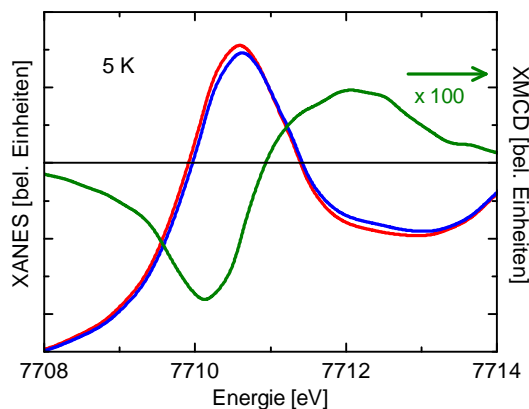


Abbildung 4.31: XANES für rechts- (blau) und links- (rot) zirkular polarisierte Röntgenstrahlung im Bereich des Vorkantensignals in Abb. 4.30. In grün ist der korrespondierende Dichroismus, vergrößert um den Faktor 100, dargestellt.

Um die Art der magnetischen Kopplung zwischen den Co^{2+} -Ionen zu bestimmen, ist für die beiden ZnO:Co-Proben das äußere Magnetfeld während der XANES-Messung variiert worden. Im Falle niedrigerer Co-Konzentration ist die Auftragung des schwachen XMCD-Signals über dem angelegten Magnetfeld leider zu verrauscht, um eindeutige Aussagen über die Art der Magnetisierung machen zu können. Das Signal der 7 at%-dotierten Probe hingegen ist stark genug und in Abb. 4.32 graphisch dargestellt. Die Intensitäten der XMCD-Signale sowohl an der *K*-Kante als auch am Vorkanten-Signal zeigen eine lineare Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Dies weist auf eine paramagnetische Kopplung der Co-Spins hin.

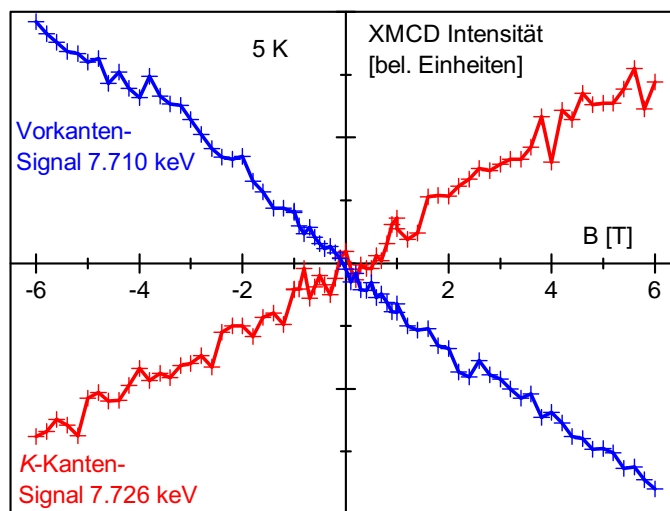


Abbildung 4.32: Intensitäten der XMCD-Signale an der *K*-Kante (blau) und des Vorkanten-Signals (rot) in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes für ein ZnO Nanostäbchen mit einer Co-Dotierung von 7 at%.

Der gemessene Effekt ist eine Mischung aus linearen und nicht-linearen Beiträgen, da die ZnO:Co-Nanostäbchen ungeordnet auf dem Substrat liegen, sodass manche parallel, die meisten aber nicht-parallel zum angelegten Magnetfeld ausgerichtet sind. Im Gegensatz

zum SQUID, das die makroskopische Magnetisierung der Probe samt Substrat, Einbettmittel und Probenhalter misst, die später subtrahiert werden müssen, detektiert XMCD direkt nur die mikroskopische Magnetisierung der Co-Atome. Es ist daher keine nachträgliche Anpassung der Messergebnisse notwendig. Aus diesem Grund können die gefundenen Magnetisierungskurven von SQUID und XMCD voneinander abweichen. Andererseits streuen die Messwerte für hohe angelegte Felder in den XMCD-Magnetisierungskurven etwas, sodass eine mögliche Abweichung vom linearen Verhalten nicht eindeutig zu erkennen wäre.

Dennoch legen sowohl SQUID- als auch XMCD-Messungen den Schluss nahe, dass sich die ZnO:Co-Proben rein paramagnetisch verhalten. Trotz des guten Einbaus von Co^{2+} -Ionen in das ZnO-Wirtsgitter gibt es keinen Hinweis auf eine ferromagnetische Kopplung zwischen ihnen; es ist kein Öffnen einer Hysterese in den Magnetisierungskurven aller untersuchten ZnO:TM-Proben zu erkennen. Für die Ausbildung ferromagnetischer Domänen sind nicht allein die Dotierkonzentration, sondern auch andere Faktoren, wie die Ladungsdichte im Kristall verantwortlich. Diese Effekte werden im folgenden Abschnitt näher behandelt.

4.3.3 Interpretation des magnetischen Verhaltens mit einem Kopplungsmechanismus über magnetische Polaronen

Es existiert eine Reihe von Modellen, um die magnetische Kopplung von TM-Ionen in verdünnten magnetischen Halbleitern zu erklären. Die wichtigsten wurden im Kapitel 2.3 beschrieben. ZnO ist ein intrinsisch n-leitender Halbleiter mit einer geringen Ladungsträgerdichte. Es kann daher kein Austausch über Löcher im Valenzband oder freie Ladungsträger im Leitungsband erfolgen, wie er für die RKKY-Wechselwirkung (vgl. Abschnitt 2.3.1) oder den Leitungsbandaustausch (vgl. Abschnitt 2.3.4) notwendig wäre. Der wahrscheinlichste Mechanismus zur Kopplung der magnetischen Momente in oxidischen Halbleitern ist das Modell der magnetischen Polaronen, das im Abschnitt 2.3.5 vorgestellt wurde. Die Spins der TM-Kationen wechselwirken gemäß dieser Theorie über ein Donatorband, das von Gitterfehlern wie Sauerstoffleerstellen erzeugt wird. Die Ausrichtung der magnetischen Spins erfolgt durch die Kopplung aller magnetischen Spins mit dem Elektronenspin eines Defektelektrons innerhalb dessen wasserstoffähnlichen Orbitals. Durch Überlappung dieser so genannten Polaronen entstehen Domänen ausgerichteter Magnet spins, die zu einem ferromagnetischen Verhalten des DMS-Materials führen [82].

Im Rahmen dieser Theorie ist also nicht nur die Konzentration der TM-Kationen, sondern auch eine große Anzahl von Donatorelektronen vonnöten, um eine ferromagnetische Kopplung der magnetischen Spins hervorzurufen. Nanopartikel besitzen eine große Defektkonzentration, bedingt durch ihre relativ große Oberfläche, auf der immer eine hohe Anzahl von Defekten aufgrund ungesättigter Bindungen vorhanden ist. Während sich die TM-Konzentration durch das Verhältnis der eingesetzten Edukte leicht variieren lässt, ist die Defektdichte schwieriger einzustellen.

Bei einer zu hohen TM-Konzentration steigt die Wahrscheinlichkeit, dass magnetische Ionen benachbarte Zn-Gitterplätze besetzen, auf denen sie antiferromagnetisch miteinander wechselwirken, wie aus Abb. 2.5 ersichtlich wird. Dieser kurzreichweitige Super-austausch schwächt die Gesamtmagnetisierung der Probe, da er stärker als die über die Leitungsband- bzw. Donatorelektronen vermittelte ferromagnetische Wechselwirkung ist.

Ist die Ladungsträgerkonzentration zu gering, überlappen die magnetischen Polaronen nicht und es bilden sich keine weitreichenden ferromagnetischen Domänen aus. Wie bereits in Abschnitt 2.3.5 erwähnt, können die Polaronen als wasserstoffähnliche Orbitale beschrieben werden mit einem Radius von

$$r_H = \varepsilon_\infty \frac{m_e}{m^*} a_0. \quad (4.2)$$

Darin sind ε_∞ die dielektrische Konstante, m_e die Elektronenmasse, m^* die effektive Masse des Donatorelektrons und a_0 der BOHRsche Atomradius (53 pm). In ZnO mit $\varepsilon_\infty = 4.0$ und $m^* = 0.28 m_e$ beträgt der Polaronenradius demnach $r_H = 0.76$ nm [82]. Damit besitzt ein Polaronenorbital ein Volumen von $V_H = \frac{4}{3}\pi r_H^3 = 1.839$ nm³. Ein Polaron beinhaltet demnach etwa 72 Kationenplätze, deren Dichte $n_{\text{Zn}} = 3.94 \cdot 10^{22}$ cm⁻³ beträgt.

Um ein Donorband zu bilden müssen alle Polaronenorbitale überlappen. Nimmt man die Polaronen als zufällig angeordnete, sphärische Objekte an, tritt Perkolation auf, wenn sie mehr als 16 vol% des Kristallvolumens ausfüllen [111]. Die Donorkonzentration muss also über dem kritischen Wert von

$$n_{\text{krit}} = \frac{0.16}{1.839 \text{ nm}^3} = 8.70 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (4.3)$$

liegen. Mit einer Sauerstoffkonzentration $n_{\text{O}} = 3.94 \cdot 10^{22}$ cm⁻³ im ZnO folgt daraus, dass die Donorkonzentration $\delta_{\text{krit}} = n_{\text{krit}}/n_{\text{O}}$ mindestens $2.21 \cdot 10^{-3}$ betragen muss. Anders ausgedrückt muss also etwa jedes 450ste Sauerstoffatom fehlen und statt dessen dort ein Elektron auf einer V_{O} lokalisiert sein.

Der Grenzwert der TM-Konzentration x_{krit} und die Mindestdonorkonzentration δ_{krit} sind die beiden Marksteine auf dem magnetischen Phasendiagramm für DMS, das in Abb. 4.33 gezeigt ist [82]. Oberhalb der kritischen Dotierung mit TM-Kationen ist deren Wechselwirkung untereinander rein antiferromagnetisch (rechte Seite des Diagramms). Für geringe Donorkonzentrationen (blau schattierter Bereich) sind die Defektelektronen lokalisiert und das Material verhält sich als Isolator bzw. Halbleiter. Unterhalb der kritischen TM-Konzentration sind deren magnetische Spins voneinander isoliert und man findet rein paramagnetisches Verhalten. Erst bei Überschreiten der Elektronendichte über δ_{krit} überlappen die magnetischen Polaronen und die magnetischen Momente können ferromagnetisch miteinander koppeln.

Aufgrund des kontrollierten Syntheseprozesses, also der langsamen Zugabe der Eduktlösungen in den Reaktionskolben in Anwesenheit von EDA-Molekülen, sind die gebildeten ZnO:Co Nanostäbchen hochkristallin, wie die HRTEM-Aufnahmen und optischen Mes-

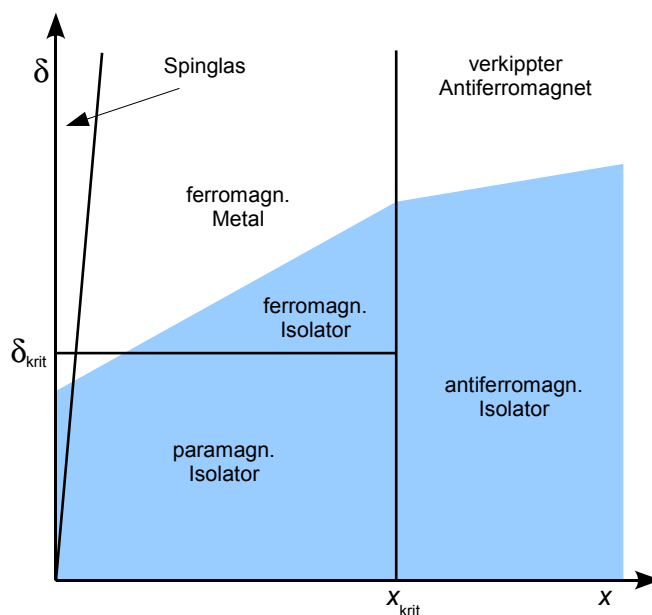


Abbildung 4.33: Magnetisches Phasendiagramm eines verdünnten magnetischen Halbleiters. Auf der Abszisse ist die TM-Konzentration x , auf der Ordinate die Donatorkonzentration δ aufgetragen. Im unteren, blau schattierten Bereich sind die Elektronen lokalisiert, das Material verhält sich isolierend bzw. halbleitend. Oberhalb x_{krit} herrscht antiferromagnetische Kopplung zwischen benachbarten TM-Atomen vor. δ_{krit} ist die Mindestdonatorkonzentration, die zur Überlappung der Polaronen erforderlich ist. Nach Coey *et al.* [82].

sungen belegen. Die Liganden passivieren zusätzlich die ungesättigten Bindungen auf den Oberflächen. Daher ist die Defektdichte der dotierten ZnO-Nanostäbchen recht gering. Bedingt durch diese Tatsache liegt die Donatorkonzentration unterhalb des kritischen Wertes zur Ausbildung ausgedehnter ferromagnetischer Domänen. Daher wird an den untersuchten Proben nur paramagnetisches Verhalten festgestellt.

Dies begründet den Unterschied im magnetischen Verhalten der bisher in dieser Arbeit vorgestellten ZnO:Co-Nanostäbchen zu Berichten über ZnO:Co-Filme, die Ferromagnetismus zeigen [39, 71, 112]. Bei der Herstellung solcher dünner Filme, z.B. mittels gepulster Laserabscheidung, hat der Sauerstoffpartialdruck in der Synthesekammer großen Einfluss auf die Stöchiometrie und die Defektdichte der ZnO-Filme. In solchen Verfahren können also einfach viele Sauerstoffleerstellen erzeugt werden, die dann die Kopplung der magnetischen Spins ermöglichen.

4.3.4 Ferromagnetische Kopplung durch zusätzliche n-Dotierung

Neben einer hohen Anzahl an Sauerstoffleerstellen kann die Elektronendichte auch durch eine zusätzliche n-Dotierung mit Gruppe-III-Elementen in ZnO erzielt werden. Bei ZnO:Co-Filmen, die über gepulste Laserabscheidung hergestellt wurden, konnte auf diese Weise bereits ein ferromagnetisches Verhalten induziert werden [71]. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auch die Möglichkeit einer gleichzeitigen Dotierung von ZnO mit Co^{2+} und Al^{3+} untersucht.

Die in Abb. 4.34 gezeigte Probe wurde aus einem Reaktionsansatz von $\text{Zn}(\text{ac})_2$ mit 5 mol% $\text{Co}(\text{ac})_2$ und 5 mol% $\text{Al}(\text{OBU})_3$ in BuOH und EDA als Ligand durch Hydrolyse und Kondensation mit KOH hergestellt (Probe: 071009). Tatsächlich können in den gebildeten Nanostrukturen mit EDX sowohl Cobalt als auch Aluminium nachgewiesen werden. Wie die Elementaranalyse mittels EDX im Einschubbild von Abb. 4.34 zeigt, werden nur $1.1 \pm 0.4 \text{ at\%}$ Co^{2+} -Ionen in die ZnO-Kristalle eingebaut. Dafür findet man eine hohe Konzentration von Al^{3+} -Ionen mit bis zu $7.2 \pm 0.8 \text{ at\%}$ in den synthetisierten Nanostäbchen.

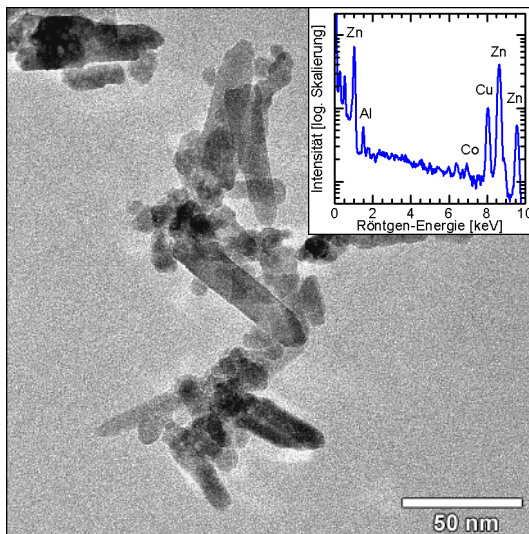


Abbildung 4.34: TEM-Aufnahme von ZnO:Co-Nanostäbchen, co-dotiert mit Al^{3+} , die in BuOH mit EDA synthetisiert wurden (Probe: 071009). Die Elementaranalyse mit EDX zeigt, dass in die Kristalle 1 at% Co und bis zu 7 at% Al eingebaut sind.

Um den Effekt der zusätzlichen Al^{3+} -Dotierung von ZnO:Co-Nanostäbchen auf deren magnetische Eigenschaften zu untersuchen, wurden sie auf die gleiche Weise wie die anderen Proben im SQUID vermessen. Die aufgenommenen Magnetisierungskurven für 5 und 300 K zeigt Abb. 4.35. Der Kurvenverlauf ähnelt dem der zuvor beschriebenen ZnO:Co-Proben mit einer Magnetisierung von $1.5 \mu_B/\text{Co}$ bei 5 K und 70 kOe und fast vollständiger Sättigung in hohen Feldern. Betrachtet man hingegen nur den Bereich um den Ursprung der Magnetisierungskurven, der im rechten Teil von Abb. 4.35 vergrößert dargestellt ist, so erkennt man das Öffnen einer Hysterese sowohl in der Magnetisierungskurve bei 5 K als auch in der bei 300 K. Wie man an der noch höheren Vergrößerung im Einschubbild ablesen kann, beträgt die Remanenzmagnetisierung $0.005 \mu_B/\text{Co}$ bei 5 K. Die Remanenz sinkt bei Steigerung der Temperatur auf 300 K nur geringfügig auf $0.002 \mu_B/\text{Co}$ ab. Auffällig ist außerdem die gleichbleibende Koerzitivität von 50 Oe für beide Temperaturen. Dies weist auf einen Kopplungsmechanismus über Polaronen hin, da dieser nach Coey *et al.* [82] in DMS-Materialien temperaturunabhängig sein sollte.

Jedes Al^{3+} -Ion sollte ein zusätzliches Elektron in das Leitungsband des ZnO-Wirtsmaterials einbringen. Damit liegt bei einem Dotiergrad von 7 at% Al die Donorkonzentration weit oberhalb des erforderlichen Mindestwerts von $2.21 \cdot 10^{-3}$ (vgl. Abschnitt 4.3.3). Der mit EDX gefundene Co^{2+} -Anteil von 1 at% liegt weit unterhalb der kritischen Konzentration für eine rein antiferromagnetische Kopplung zwischen

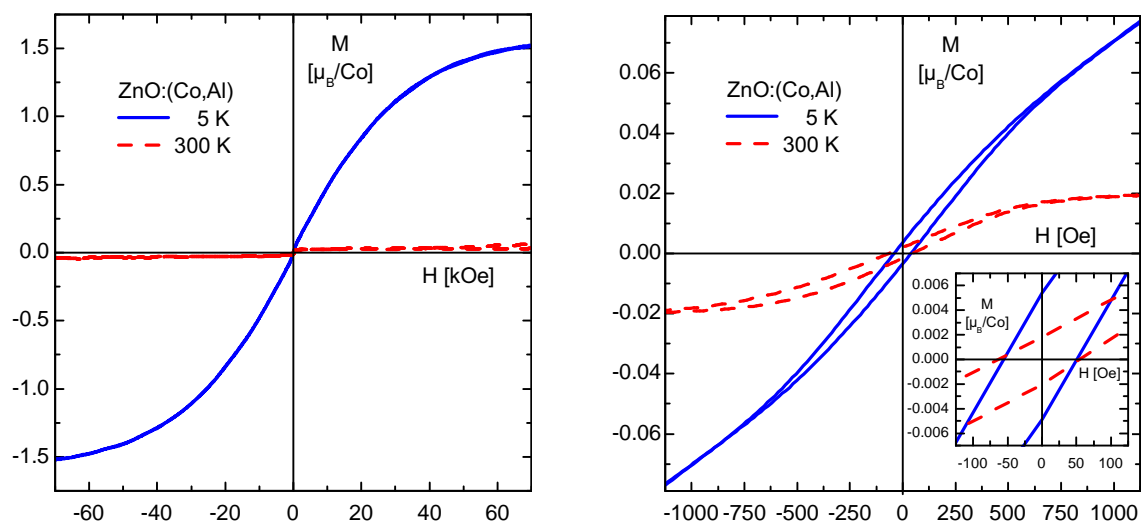


Abbildung 4.35: Magnetisierungskurven der ZnO:(Co,Al)-Nanostäbchen bei 5 K (blaue Linie) und 300 K (rote Linie). Links sind die vollständigen Magnetisierungskurven bis zu angelegten Feldern von 70 kOe gezeigt, rechts eine Ausschnittsvergrößerung, welche das Öffnen einer Hysterese belegt. An der noch weiter herausvergrößerten Darstellung im Einschubbild lassen sich die Koerzitivität von 50 Oe und Remanenzmagnetisierungen von $0.005 \mu_B/\text{Co}$ bzw. $0.002 \mu_B/\text{Co}$ für die Messung bei 5 und 300 K ablesen.

benachbarten TM^{2+} -Kationen. Die mittlere Zusammensetzung der Nanostäbchen von $\text{Zn}_{0.92}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.07}\text{O}$ befindet sich damit im linken, oberen Bereich des in Abb. 4.33 gezeigten magnetischen Phasendiagramms. Demnach war ferromagnetisches Verhalten zu erwarten. Um das ferromagnetische Verhalten zu bestätigen und sicher zu stellen, dass dieses aus einer Kopplung der Co^{2+} -Ionen resultiert, sind noch XANES- und XMCD-Messungen der ZnO:Co,Al-Probe vonnöten. Aufgrund begrenzter Messzeit an der ESRF konnten diese Analysen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht unternommen werden.

Es konnte an diesem Beispiel also gezeigt werden, dass die Steigerung der Elektronendichte durch n-Dotierung mit Al^{3+} zu ferromagnetischem Verhalten der ZnO:Co-Nanostäbchen führt. Eine gleichzeitige Dotierung mit mehreren Elementen lässt sich in nasschemischen Herstellungsmethoden weitaus einfacher steuern als eine Erhöhung der Defektkonzentration. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen ist die Bildung eines nicht-stöchiometrischen Produkts sehr unwahrscheinlich, sodass für eine erhöhte Sauerstoffleerstellenkonzentration wahrscheinlich vielmehr postpräparative Schritte wie Sintern in reduktiver Atmosphäre oder Ionenbeschuss notwendig wären. Dagegen kann man die Konzentration der Gruppe-III-Elemente und damit die Höhe der n-Dotierung einfach durch die Stoffmengenanteile in der Eduktlösung kontrollieren. Durch Optimierung der stöchiometrischen Zusammensetzung der ZnO:(Co,Al)-Nanostäbchen können Remanenz und Koerzitivität eventuell noch erhöht werden. Doch schon bei der oben vorgestellten Probe ist der Ferromagnetismus stabil bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur. Dies stellt einen vielversprechenden Ansatz zur Synthese ferromagnetischer ZnO:TM-Nanostäbchen über eine einfache Hydrolyse- und Kondensationsreaktion dar.

4.4 Abschließende Diskussion der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit sind also dotierte ZnO:TM-Nanostäbchen erfolgreich auf nasschemischem Weg hergestellt worden, die ein ferromagnetisches Verhalten zeigen. Zum Erreichen dieses Ziels mussten mehrere Aspekte des Wachstums von ZnO-Kristallen in alkoholischen Lösungen, die Effekte des Dotieratomeinbaus auf dieses und die Kopplung der magnetischen Fremdionen verstanden und miteinander kombiniert werden.

Die Bildung formanisotroper Partikel ist in der Regel thermodynamisch ungünstig. Um das Wachstum von ZnO-Keimen in alkoholischen Lösungen dennoch in lange Nanostäbchen zu treiben, wurde daher ein Ansatz von Liu *et al.* [14] weiterentwickelt, der auf der Passivierung der $\{10\bar{1}0\}$ -Seitenflächen der ZnO-Kristalle durch Liganden beruht. Es konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass mit Einsatz von Ethylendiamin tatsächlich die Bildung reiner ZnO Nanostäbchen mit hohen Aspektverhältnissen erfolgt, doch unterdrückt die Zugabe von Fremdkationen zur Reaktionslösung das anisotrope Wachstum fast vollständig. Eine Behinderung des Kristallwachstums durch die Zugabe von Dotieratomen war schon von der nasschemischen Synthese sphärischer Nanopartikel bekannt [18]. Der Effekt beruht auf der thermodynamischen Behinderung des Fremdatomeinbaus durch daraus resultierende Gitterverzerrungen und eine erhöhte Oberflächenenergie. Um die energetische Barriere zur Integration der Dotierkationen in das ZnO-Wirtsgitter zu überwinden, sind die Reaktionen daraufhin nicht, wie Liu *et al.* [14] beschreiben, bei Raumtemperatur in Ethanol, sondern bei höheren Temperaturen in längerkettigen Alkoholen durchgeführt worden. Dies führte tatsächlich zu höheren Dotierkonzentrationen in den gebildeten ZnO:TM-Partikeln.

Bei erhöhter Reaktionstemperatur genügen jedoch niedrigere Sättigungsgrade für die Nukleation neuer ZnO-Keime. Daraus resultiert eine Vielzahl von Nukleationsprozessen und eine rasche Verringerung der Eduktkonzentrationen unter die Löslichkeitsgrenze, sodass viele, sphärische Nanopartikel entstehen. Um ein Wachstum nur relativ weniger Keime in längliche Stäbchen zu erzielen, ist daher in der vorliegenden Arbeit eine Methode entwickelt worden, die zu einer kontrollierten Trennung von Nukleation und Wachstum führt: Durch die langsame Zugabe der Edukte (Metallsalz- und Hydroxid-Lösungen) in das Reaktionsgefäß wird die kritische Konzentration zur Übersättigung der Lösung nur einmal überschritten. An diesem Punkt nukleieren die ZnO-Keime. Bei weiterer Eduktzugabe wachsen diese weiter, während keine oder nur sehr wenige neue Nuklei gebildet werden. Die in der Lösung anwesenden Liganden treiben das Wachstum in lange Nanostäbchen.

Der Nukleationsmechanismus wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Aufnahmen von Absorptionsspektren verfolgt. Daraus ist die verzögerte Nukleation am Signal der ZnO-Bandlücke ersichtlich. Des Weiteren stellt man fest, dass die Dotieratome von den Nuklei ausgeschlossen sind. Erst im weiteren Verlauf verschiebt sich ihr Ligandenfeldsignal, was auf die Änderung der chemischen Umgebung der TM^{2+} -Ionen von oktaedrischer in tetraedrische Koordination hinweist. Eine tetraedrische Koordination der Dotierkationen deutet außerdem darauf hin, dass die TM^{2+} -Ionen Zinkgitterplätze besetzen. Dies konnte

im Rahmen dieser Arbeit mittels XANES belegt werden. Anders als bei vielen Untersuchungen TM-dotierter Halbleiter anderer Autoren, die die Röntgenabsorption an der L -Kante des entsprechenden Übergangsmetalls gemessen haben [20, 72, 113–115], erfolgte die Messung in der vorliegenden Arbeit an deren K -Kante. Dies hat den Vorteil, dass die energiereicheren Röntgenstrahlen das gesamte Probenvolumen durchdringen und nicht wie Messungen an der L -Kante rein oberflächensensitiv sind. Des Weiteren erhält man durch das Auftauchen eines Signals vor der eigentlichen K -Kante einen direkten Hinweis auf die tetraedrische Koordination der untersuchten TM^{2+} -Ionen.

Der Einbau der Fremdionen in das ZnO-Wirtsgitter wird durch die OSTWALD-Reifung unterstützt. Dabei spielt Ethylendiamin eine wichtige Rolle. Es ist bereits bekannt, dass EDA-Moleküle durch ihre chelatierenden Eigenschaften, Zn^{2+} -Ionen von den Seiten- zu den Stirnflächen von ZnO-Nanostäbchen transportieren und damit zu einer Glättung der Oberflächen und einheitlichen Durchmessern führen [14]. Neben diesem Effekt, der auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde, trägt dieser Mechanismus außerdem zur Integration der TM^{2+} -Kationen in den Wirtskristall bei, indem sie von Adsorptionsstellen auf den Seitenflächen zu den schnell wachsenden $\{0001\}$ -Flächen transportiert und dort in die Gitterstruktur eingebaut werden. Dieser Effekt ist, nach bestem Wissen des Autors, noch nicht in der Literatur beschrieben worden.

Auf diese Weise sind lange ZnO:TM-Nanostäbchen mit einheitlichen Durchmessern und hohen Dotierkonzentrationen erreicht worden. Der erreichbare Dotiergrad hängt dabei erwartungsgemäß stark vom Verhältnis der Ionenradien zwischen Zn^{2+} und dem Dotierkation ab. Mit Co^{2+} -Ionen, die einen Unterschied im Ionenradius von nur 2 pm gegenüber Zn^{2+} aufweisen, konnten dementsprechend die höchsten Dotierkonzentrationen von bis zu 8.8 at% erreicht werden. Die Dotierung mit Co^{2+} ist des Weiteren am aussichtsreichsten zur Erzielung von ferromagnetischem Verhalten in ZnO, da sein $3d$ -*spin-down* Band energetisch mit dem Störstellenband des ZnO überlappt [82]. Dennoch wurde bei den in dieser Arbeit synthetisierten ZnO:Co-Nanostäbchen ausschließlich ein paramagnetisches Verhalten von isolierten Co^{2+} -Ionen gefunden. Hohe Dotierkonzentrationen führen außerdem erwartungsgemäß zu einer Verminderung der erreichbaren Magnetisierung, da TM^{2+} -Ionen auf benachbarten Gitterplätzen antiferromagnetisch miteinander wechselwirken. Für eine ferromagnetische Kopplung müssen neben der passenden TM^{2+} -Konzentration zusätzlich genügend Defektelektronen z.B. aus V_O vorhanden sein. Dies konnte bereits experimentell durch Tempern von dünnen Filmen aus ZnO:Co in sauerstoffreicher und sauerstoffarmer Atmosphäre gezeigt werden [72, 73]. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete EDA passiviert als elektronenspendender Ligand allerdings Oberflächendefekte. Dieser Effekt konnte durch Lumineszenzmessungen an ZnO-Partikeln belegt werden, deren defektbedingte Photolumineszenz durch adsorbierte Aminmoleküle vollständig unterdrückt wird. Die Dichte an Defektelektronen in den synthetisierten ZnO:TM-Nanostäbchen ist demnach nicht hoch genug, um die magnetischen Momente der TM^{2+} zu koppeln.

Aus diesem Grund sind erste Versuche zu einer zusätzlichen n-Dotierung mit Al^{3+} -Ionen im Rahmen dieser Arbeit unternommen worden. Dieser Ansatz führte bei dünnen Filmen

bereits zu einem ferromagnetischen Verhalten [71]. Tatsächlich gelingt auch unter den in der vorliegenden Arbeit entwickelten Synthesebedingungen eine zusätzliche Dotierung von ZnO:Co-Nanostäbchen mit relativ hohen Al³⁺-Anteilen. Die daraus resultierende hohe Konzentration an freien Ladungsträgern bewirkt ein ferromagnetisches Verhalten der ZnO:(Co,Al)-Nanostäbchen, das noch bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur beständig ist.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die nasschemische Herstellung dotierter ZnO-Nanostäbchen und die Untersuchung ihrer strukturellen, optischen und magnetischen Eigenschaften. Ein Schwerpunkt lag auf der Entwicklung eines Syntheseprozesses, der trotz der thermodynamischen Behinderung durch die Dotieratome ein eindimensionales Wachstum in lange, dünne Nanostäbchen mit hohen Dotierkonzentrationen ermöglicht, was zuvor noch nicht gelungen war. Als Dotierelemente kamen hauptsächlich solche $3d$ -Übergangsmetalle (TM) zum Einsatz, die gelöst im ZnO-Wirtsgitter mit diesem einen verdünnten magnetischen Halbleiter bilden können. Lange Nanostäbchen aus solchen Materialien stehen zur Zeit im Fokus der Halbleiterforschung, da sie als Bauelemente in der Spintronik eingesetzt werden können. Daher wurden bei der Charakterisierung neben den strukturellen, besonders die magnetischen Eigenschaften untersucht und diese anhand eines Kopplungsmechanismus über magnetische Polaronen erklärt.

Die Synthese der dotierten ZnO-Nanostäbchen erfolgte über eine einfache Hydrolyse- und Kondensationsreaktion in alkoholischen Lösungen. Im Gegensatz zu den meisten bisher publizierten Herstellungsmethoden, z.B. über die Abscheidung aus der Gasphase oder unter hohem Druck in Autoklaven, wird die in dieser Arbeit beschriebene Synthese bei Normaldruck und mäßigen Temperaturen bis etwa 120°C durchgeführt und kann damit in einen großtechnischen Produktionsmaßstab hochskaliert und in bestehende Verfahren integriert werden. Die Beibehaltung des eindimensionalen Wachstums entlang der $[0001]$ -Richtung der ZnO-Wurtzitstruktur wird durch die Trennung von Nukleation und Wachstum und den Einsatz passender Liganden erreicht. Als Ligand wurde Ethylendiamin verwendet, das mehrere Aufgaben erfüllt: Zum einen komplexiert es die Metallkationen und erhöht somit deren Löslichkeit in den verwendeten Alkoholen. Zum anderen adsorbiert EDA vorzugsweise auf den $\{10\bar{1}0\}$ -Seitenflächen der gebildeten ZnO-Keime und lenkt das weitere Wachstum so entlang der $[0001]$ -Richtung. Des Weiteren transportiert es als chelatisierender Ligand Ionen von Oberflächendefekten auf den Seitenflächen zu den Stirnflächen und sorgt so für glatte Nanostäbchen mit einheitlichen Durchmessern. Durch diesen Mechanismus der OSTWALD-Reifung werden außerdem Dotierkationen, die zunächst nur auf den Seitenflächen der ZnO-Kristallite adsorbiert waren, wieder in Lösung gebracht

und auf den $\{0001\}$ -Flächen abgelagert, auf denen sie dann bei weiterem Partikelwachstum rasch ins Kristallgitter integriert werden. Die Kontrolle über diesen Mechanismus erlaubte nach Optimierung der Syntheseparameter erstmalig die nasschemische Herstellung dotierter ZnO-Nanostäbchen mit kleinen Durchmessern und hohen Aspektverhältnissen.

Durch die kontrollierte Zugabe der Eduktlösungen mittels einer Spritzenpumpe in das Reaktionsgefäß nukleieren nur wenige Keime, die durch die beständige Zufuhr von Metallkationen und Hydroxidionen langsam weiterwachsen. Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels Absorptionsspektroskopie belegt, dass die Nuklei aus reinem ZnO-Wirtsmaterial bestehen. Auf deren Oberflächen adsorbieren dann die Dotierkationen und werden schließlich beim weiteren Wachstum in den Kristallverband auf Zn-Gitterplätzen eingebaut. Die Adsorption von Fremdionen auf der Partikeloberfläche führt zu einer thermodynamischen Barriere, die überwunden werden muss, um die Dotieratome zu überwachsen. Daher können unter Siedebedingungen in längerkettigen Alkoholen höhere Dotierkonzentrationen erzielt werden. Durch eine höhere Reaktionstemperatur nukleieren aber mehr Keime, die in den weniger polaren, langkettigen Lösemitteln zu eher sphärischer Partikel mit großen Durchmessern wachsen. In OcOH werden zwar hochdotierte Nanostrukturen gebildet, doch das anisotrope Wachstum wird fast vollständig unterdrückt. Dagegen weisen die Nanostäbchen in MeOH, EtOH und 2-PrOH zwar eine sehr homogene Stäbchenform auf, doch der Einbau von Fremdionen ist aufgrund der niedrigen Siedetemperaturen weniger gut. Den besten Kompromiss zwischen einem genügend hohen Fremdionenanteil und einer gleichzeitigen Beibehaltung des anisotropen Wachstums stellt die Synthese in BuOH dar, bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit Dotierkonzentrationen bis zu 8.8 at% in langen, homogenen Nanostäbchen realisiert werden konnten.

Die Kristallstruktur und die erzielten Dotierkonzentrationen wurden mit (hochauflösender) Transmissionselektronenmikroskopie ((HR)TEM) und darin integrierter Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass die erfolgreiche Dotierung stark vom Unterschied in der Ionengröße des Fremdkations gegenüber der des substituierten Zn^{2+} -Ion abhängt: Co^{2+} und Fe^{2+} mit ähnlichen Ionenradien zu Zn^{2+} werden in hohen Konzentrationen eingebaut, Cu^{2+} nur noch bis 1 at%, Ni^{2+} nicht messbar. Die Fremdionengehalte von Mn^{2+} - und V^{3+} -dotiertem ZnO sind zwar hoch, doch unterdrücken die auftretenden Gitterspannungen in diesen Fällen die Ausbildung elongierter Nanostäbchen. Neben TM^{2+} -Kationen wurde auch die n-Dotierung mit Al^{3+} untersucht, um die Elektronendichte in den ZnO-Nanostrukturen zu erhöhen. Mit Al^{3+} bleibt selbst bei recht hohen Dotiergraden das eindimensionale Wachstum trotz des viel geringeren Ionenradius erhalten, doch besetzt das Kation wahrscheinlich (auch) Zwischengitterplätze.

Der Einbau der Fremdionen in das ZnO-Wirtsgitter wurde exemplarisch für ZnO:Co-Nanostäbchen mittels UV-vis-Spektroskopie während der Synthese verfolgt und mit der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) an der Co-K-Kante überprüft. Aus dem Vergleich des aufgenommenen Spektrums mit Referenzspektren kann die Bildung von reinen Co-Clustern oder sekundären Phasen reiner Cobalddioxide ausgeschlossen werden. Die Position der Kantenabsorption bestätigt vielmehr die Oxidationsstufe +II

der Dotierkationen und anhand eines Vorkantensignals lässt sich eindeutig auf den Einbau der Co^{2+} -Ionen auf Zn-Gitterplätzen schließen: Dieses Vorkantensignal resultiert aus der Anregung in Hybridorbitale aus dem Co-3*d*- mit den umgebenden O-2*sp*³-Orbitalen. Die Hybridisierung erzeugt dreifach entartete *t*₂-Molekülorbitale, die nur im tetragonalen Kristallfeld mit jeweils einem Elektron besetzt sind und die gleiche Symmetrie wie die Co-4*p*-Orbitale besitzen. Somit ist eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen dieser beiden Niveaus möglich und die Co-3*d*-Orbitale erhalten etwas *p*-Charakter, sodass eine Anregung aus dem 1*s*-Niveau in diese erlaubt ist. Durch die Kopplung zwischen Co-4*p*- und Co-3*d*-Elektronen wird die Röntgenabsorption spinabhängig, woraus ein Dichroismus bei der Absorption links- und rechts-zirkularpolarisierter Röntgenstrahlung (XMCD) resultiert. Die starken XMCD-Signale an der Position des Vorkantenmaximums und der *K*-Kante belegen ein unkompensiertes Bahndrehmoment der Elektronen und damit eine Magnetisierung der Co^{2+} -Kationen. Die Signalstärke zeigt eine lineare Abhängigkeit zum äußeren, angelegten Magnetfeld, was auf rein paramagnetisches Verhalten der Co^{2+} -Ionen hinweist.

Messungen mit einem supraleitenden Quanteninterferometer (SQUID) bestätigen den Paramagnetismus sämtlicher übergangsmetalldotierter ZnO-Nanopartikel. Interessant ist die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung vom Dotiergrad der Probe. Bei zunehmender Konzentration der Übergangsmetallionen wächst die Wahrscheinlichkeit einer Besetzung benachbarter Gitterplätze. Daraus resultiert eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Übergangsmetallkationen, wodurch die erzielbare Magnetisierung herabgesetzt wird.

Weder durch Veränderung der Art noch der Konzentration des Dotierelements wurde ein ferromagnetisches Verhalten festgestellt. Diese Tatsache wird auf eine zu geringe Defektelektronenkonzentration zurückgeführt. In oxidischen Halbleitern erfolgt eine ferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente über sogenannte Polaronen. Dies sind an Defektstellen lokalisierte Elektronen, die die Spins von magnetischen Ionen miteinander koppeln. Für eine ausgedehnte Wechselwirkung zwischen den Übergangsmetallionen muss daher zusätzlich die Dichte an Defektstellen wie Sauerstoffleerstellen genügend hoch sein. Aufgrund des kontrollierten Wachstums in hoch geordnete Einkristalle und die Passivierung von Oberflächendefekten durch adsorbierte Liganden ist die Defektdichte der in dieser Arbeit synthetisierten ZnO:TM-Nanostäbchen aber wahrscheinlich so gering, dass es zu keiner Ausbildung ferromagnetischer Domänen kommt.

Um die Leerstellenkonzentration zu erhöhen, müsste ein nicht-stöchiometrisches Produkt erzeugt werden. Aufgrund der kontrollierten Synthesebedingungen ist die Bildung von ZnO mit einem Sauerstoffdefizit allerdings sehr unwahrscheinlich. Hier versprechen postpräparative Schritte wie Ionenbeschuss oder Sintern in reduktiver Atmosphäre bessere Voraussetzungen zur gezielten Einbringung von Kristalldefekten. Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Defektdichte, die wesentlich einfacher in den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Syntheseweg integriert werden kann, ist die n-Dotierung mittels trivalenter Metallionen. Theoretische Arbeiten weisen darauf hin, dass der ferromagnetische Zustand

in cobaltdotiertem ZnO durch zusätzliche Elektronen im Leitungsband stabilisiert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher, basierend auf den bisherigen optimierten Syntheseparametern, erste erfolgreiche Versuche zur gleichzeitigen Dotierung von ZnO-Nanostäbchen mit Co^{2+} und Al^{3+} unternommen. Tatsächlich werden beide Dotierkationen während der Synthese in das ZnO-Wirtskristall eingebaut. Trotz der insgesamt hohen Fremdionenkonzentration werden unter den kontrollierten Reaktionsbedingungen weiterhin lange Nanostäbchen gebildet. In den Magnetisierungskurven einer ZnO:(Co,Al)-Probe öffnet sich tatsächlich sowohl bei 5 K als auch bei 300 K eine Hysterese, die ferromagnetisches Verhalten anzeigt. Die Remanenz beträgt $0.005 \mu_B/\text{Co}$ bei 5 K und sinkt bei Steigerung der Temperatur auf 300 K nur wenig auf $0.002 \mu_B/\text{Co}$ ab. Die Koerzitivität liegt bei beiden Temperaturen unverändert bei 50 Oe. Der fehlende Einfluss der Temperatur auf die Koerzitivität weist auf einen Kopplungsmechanismus über Polaronen hin, da dieser in DMS-Materialien temperaturunabhängig sein sollte.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte, erfolgreiche Synthese von ZnO:(Co,Al)-Nanostäbchen mit ferromagnetischem Verhalten stellt einen vielversprechenden Ansatz zur Herstellung ferromagnetischer ZnO:TM-Nanostäbchen über eine einfache Hydrolyse und Kondensationsreaktion in alkoholischer Lösung dar. Mit XANES und XMCD lassen sich die Gitterpositionen, auf denen TM^{2+} - und Gruppe-III-Kationen eingebaut sind, bestimmen sowie die Kopplung der magnetischen Momente untersuchen. Durch Optimierung der stöchiometrischen Zusammensetzung der ZnO:(Co,Al)-Nanostäbchen, einen Austausch des TM^{2+} -Kations oder Zudotierung eines Elektronendonators können Remanenz und Koerzitivität eventuell noch weiter erhöht werden. Doch schon bereits bei den wenigen, in dieser Arbeit untersuchten Proben ist der Ferromagnetismus stabil bis oberhalb der Raumtemperatur; ein wichtiges Kriterium für den Einsatz solcher Nanostäbchen aus DMS-Material in technischen Anwendungen wie Sensoren, Datenspeichern oder in der Spintronik.

Literaturverzeichnis

- [1] A. ALIVISATOS: Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem.* **100**, 13226 (1996).
- [2] C. B. MURRAY, C. R. KAGAN und M. G. BAWENDI: Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- [3] W. C. W. CHAN und S. M. NIE: Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection, *Science* **281**, 2016 (1998).
- [4] M. BRUCHEZ JR., M. MORONNE, P. GIN, S. WEISS und A. P. ALIVISATOS: Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [5] C. BAUER, G. BOSCHLOO, E. MUKHTAR und A. HAGFELDT: Electron injection and recombination in Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ sensitized nanostructured ZnO, *J. Phys. Chem. B* **105**, 5585 (2001).
- [6] A. ZABAN, O. MICIC, B. GREGG und A. NOZIK: Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots, *Langmuir* **14**, 3153 (1998).
- [7] R. PLASS, S. PELET, J. KRUEGER, M. GRÄTZEL und U. BACH: Quantum dot sensitization of organic-inorganic hybrid solar cells, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7578 (2002).
- [8] L. BAHADUR, M. HAMDANI, J. F. KOENIG und P. CHARTIER: Studies on semiconducting thin-films prepared by the spray pyrolysis technique for photoelectrochemical solar-cell applications - Preparation and properties of ZnO, *Solar Energy Materials* **14**, 107 (1986).
- [9] B. Y. OH, M. C. JEONG, T. H. MOON, W. LEE, J. M. MYOUNG, J. Y. HWANG und D. S. SEO: Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays, *J. Appl. Phys.* **99**, 124505 (2006).
- [10] R. L. HOFFMAN, B. J. NORRIS und J. F. WAGER: ZnO-based transparent thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 733 (2003).
- [11] J. WAGER: Applied physics: Transparent electronics, *Science* **300**, 1245 (2003).

- [12] W. U. HUYNH, J. J. DITTMER und A. P. ALIVISATOS: Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science* **295**, 2425 (2002).
- [13] B. LIU und H. C. ZENG: Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4430 (2003).
- [14] B. LIU und H. C. ZENG: Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures, *Langmuir* **20**, 4196 (2004).
- [15] M. MONGE, M. L. KAHN, A. MAISONNAT und B. CHAUDRET: Room-temperature organometallic synthesis of soluble and crystalline ZnO nanoparticles of controlled size and shape, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5321 (2003).
- [16] M. L. KAHN, M. MONGE, V. COLLIÈRE, F. SENOCQ, A. MAISONNAT und B. CHAUDRET: Size- and shape-control of crystalline zinc oxide nanoparticles: A new organometallic synthetic method, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 458 (2005).
- [17] M. L. KAHN, T. CARDINAL, B. BOUSQUET, M. MONGE, V. JUBERA und B. CHAUDRET: Optical properties of zinc oxide nanoparticles and nanorods synthesized using an organometallic method, *ChemPhysChem* **7**, 2392 (2006).
- [18] D. A. SCHWARTZ, N. S. NORBERG, Q. P. NGUYEN, J. M. PARKER und D. R. GAMELIN: Magnetic quantum dots: Synthesis, spectroscopy, and magnetism of Co²⁺- and Ni²⁺-doped ZnO nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13205 (2003).
- [19] J. B. CUI und U. J. GIBSON: Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni-doped ZnO nanowire arrays, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 133108 (2005).
- [20] R. VISWANATHA, S. SAPRA, S. S. GUPTA, B. SATPATI, P. V. SATYAM, B. N. DEV und D. D. SARMA: Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* **108**, 6303 (2004).
- [21] L. W. YANG, X. L. WU, G. G. SIU, P. K. CHU und T. QIU: Synthesis and magnetic properties of Zn_{1-x}Co_xO nanorods, *J. Appl. Phys.* **99**, 074303 (2006).
- [22] Z. L. WANG und J. SONG: Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays, *Science* **312**, 242 (2006).
- [23] C. KITTEL: Introduction in solid state physics, Oldenbourg, 7. Aufl. (1996), ISBN 0-471-11181-3.
- [24] J. JIE, G. WANG, Q. WANG, Y. CHEN, X. HAN, X. WANG und J. G. HOU: Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods on porous aluminum oxide template, *J. Phys. Chem. B* **108**, 11976 (2004).

- [25] S. J. PEARTON, W. H. HEO, M. IVILL, D. P. NORTON und T. STEINER: Dilute magnetic semiconducting oxides, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, R59 (2004).
- [26] B. URBASZEK, C. TOWNSLEY, X. TANG, C. MORHAIN, A. BALOCCHI, K. PRIOR, R. NICHOLAS und B. CAVENETT: Excitonic properties of ZnS quantum wells in ZnMgS, *Phys. Status Solidi B* **229**, 549 (2002).
- [27] M. FOX: Optical properties of solids, Oxford University Press, Oxford, 1. Aufl. (2003), ISBN 0-19-850612-0.
- [28] P. J. DEAN und D. G. THOMAS: Intrinsic absorption-edge spectrum of gallium phosphide, *Phys. Rev.* **150**, 690 (1966).
- [29] M. H. HUANG, S. MAO, H. FEICK, H. YAN, Y. WU, H. KIND, E. WEBER, R. RUSSO und P. YANG: Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers, *Science* **292**, 1897 (2001).
- [30] D. M. BAGNALL, Y. F. CHEN, Z. ZHU, T. YAO, S. KOYAMA, M. Y. SHEN und T. GOTO: Optically pumped lasing of ZnO at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2230 (1997).
- [31] Y. W. HEO, K. IP, S. J. PEARTON und D. P. NORTON: The near band-edge emission and photoconductivity response of phosphorus-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Phys. Status Solidi A* **201**, 1500 (2004).
- [32] J. D. BRYAN und D. R. GAMELIN: Doped semiconductor nanocrystals: Synthesis, characterization, physical properties, and applications, *Prog. Inorg. Chem.* **54**, 47 (2005).
- [33] Z. XIAO, Y. LIU, J. ZHANG, D. ZHAO, Y. LU, D. SHEN und X. FAN: Electrical and structural properties of p-type ZnO:N thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 796 (2005).
- [34] P. M. R. KUMAR, C. S. KARTHA, K. P. VIJAYAKUMAR, T. ABE, Y. KASHIWABA, F. SINGH und D. K. AVASTHI: On the properties of indium doped ZnO thin films, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 120 (2005).
- [35] S. FUJIHARA, Y. OGAWA und A. KASAI: Tunable Visible Photoluminescence from ZnO Thin Films through Mg-Doping and Annealing, *Chem. Mater.* (2004).
- [36] P. SHARMA, A. GUPTA, K. V. RAO, F. J. OWENS, R. SHARMA, R. AHUJA, J. M. O. GUILLEN, B. JOHANSSON und G. A. GEHRING: Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO, *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003).
- [37] N. H. HONG, J. SAKAI und A. HASSINI: Magnetism in V-doped ZnO thin films, *J. Phys. - Condens. Mat.* **17**, 199 (2005).

- [38] H. SAEKI, H. TABATA und T. KAWAI: Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films, *Solid State Communications* **120**, 439 (2001).
- [39] H. SAEKI, H. MATSUI, T. KAWAI und H. TABATA: Transparent magnetic semiconductors based on ZnO, *J. Phys. - Condens. Mat.* **16**, S5533 (2004).
- [40] Y. WANG, P. THOMAS und P. O'BRIEN: Nanocrystalline ZnO with Ultraviolet Luminescence, *J. Phys. Chem. B* (2006).
- [41] U. PAL, R. MELENDREZ, V. CHERNOV und M. BARBOZA-FLORES: Thermoluminescence properties of ZnO and ZnO:Yb nanophosphors, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183118 (2006).
- [42] F. GU, S. F. WANG, M. K. LÜ, G. J. ZHOU, D. XU und D. R. YUAN: Structure Evaluation and Highly Enhanced Luminescence of Dy³⁺-Doped ZnO Nanocrystals by Li⁺ Doping via Combustion Method, *Langmuir* **20**, 3518 (2004).
- [43] N. S. NORBERG, K. R. KITTLSTVED, J. E. AMONETTE, R. K. KUKKADAPU, D. A. SCHWARTZ und D. R. GAMELIN: Synthesis of colloidal Mn²⁺:ZnO quantum dots and high- T_C ferromagnetic nanocrystalline thin films, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9387 (2004).
- [44] T. MERON und G. MARKOVICH: Ferromagnetism in Colloidal Mn²⁺-Doped ZnO Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* **109**, 20232 (2005).
- [45] P. V. RADOVANOVIC, N. S. NORBERG, K. E. McNALLY und D. R. GAMELIN: Colloidal transition-metal-doped ZnO quantum dots, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 15192 (2002).
- [46] P. V. RADOVANOVIC und D. R. GAMELIN: High-temperature ferromagnetism in Ni²⁺-doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157202 (2003).
- [47] U. PHILIPOSE, S. V. NAIR, S. TRUDEL, C. F. DE SOUZA, S. AOUBA, R. H. HILL und H. E. RUDA: High-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 263101 (2006).
- [48] L. Q. LIU, B. XIANG, X. Z. ZHANG, Y. ZHANG und D. P. YU: Synthesis and room temperature ferromagnetism of FeCo-codoped ZnO nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 063104 (2006).
- [49] A. C. TUAN, J. D. BRYAN, A. B. PAKHOMOV, V. SHUTTHANANDAN, S. THEVUTHASAN, D. E. MCCREADY, D. GASPAR, M. H. ENGELHARD, J. W. ROGERS, K. KRISHNAN, D. R. GAMELIN und S. A. CHAMBERS: Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on α -Al₂O₃ single-crystal substrates, *Phys. Rev. B* **70**, 054424 (2004).

- [50] J.-J. WU, S.-C. LIU und M.-H. YANG: Room-temperature ferromagnetism in well-aligned $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanorods, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1027 (2004).
- [51] Y. XIA, P. YANG, Y. SUN, Y. WU, B. MAYERS, B. GATES, Y. YIN, F. KIM und H. YAN: One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.* **15**, 353 (2003).
- [52] C. N. R. RAO und A. K. CHEETHAM: Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects, *J. Mater. Chem.* **11**, 2887 (2001).
- [53] K. SCHABER: Skriptum Thermodynamik disperser Systeme, Universität Karlsruhe (revidierte Fassung April 2005).
- [54] A. SLOBODSKYY, C. GOULD, T. SLOBODSKYY, C. R. BECKER, G. SCHMIDT und L. W. MOLENKAMP: Voltage-controlled spin selection in a magnetic resonant tunneling diode, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 246601 (2003).
- [55] G. SCHMIDT und L. W. MOLENKAMP: Spin injection into semiconductors, physics and experiments, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 310 (2002).
- [56] B. T. JONKER, Y. D. PARK, B. R. BENNETT, H. D. CHEONG, G. KIOSEOGLU und A. PETROU: Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure, *Phys. Rev. B* **62**, 8180 (2000).
- [57] Y. OHNO, D. K. YOUNG, B. BESCHOTEN, F. MATSUKURA, H. OHNO und D. D. AWSCHALOM: Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure, *Nature* **402**, 790 (1999).
- [58] R. FIEDERLING, M. KEIM, G. REUSCHER, W. OSSAU, G. SCHMIDT, A. WAAG und L. W. MOLENKAMP: Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode, *Nature* **402**, 787 (1999).
- [59] S. A. WOLF, D. D. AWSCHALOM, R. A. BUHRMAN, J. M. DAUGHTON, S. VON MOLNAR, M. L. ROUKES, A. Y. CHTCHELKANOVA und D. M. TREGER: Spintronics: A spin-based electronics vision for the future, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [60] A. T. HANBICKI, B. T. JONKER, G. ITSKOS, G. KIOSEOGLU und A. PETROU: Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1240 (2002).
- [61] H. J. ZHU, M. RAMSTEINER, H. KOSTIAL, M. WASSERMEIER, H.-P. SCHÖNHERR und K. H. PLOOG: Room-temperature spin injection from Fe into GaAs, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 016601.
- [62] T. DIETL, H. OHNO, F. MATSUKURA, J. CIBERT und D. FERRAND: Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, *Science* **287**, 1019 (2000).

- [63] S. LEE, S. J. HWANG, H. S. LEE, Y. SHON, S. U. YULDASHEV und D. Y. KIM: Correlation of magnetic property with electrical transport property for ferromagnetic $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$ thin films, *J. Appl. Phys.* **98**, 123905 (2005).
- [64] K. R. KITTLSTVED und D. R. GAMELIN: Activation of high- T_C ferromagnetism in Mn^{2+} -doped ZnO using Amines, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5292 (2005).
- [65] K. SATO und H. KATAYAMA-YOSHIDA: Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L555 (2000).
- [66] K. SATO und H. KATAYAMA-YOSHIDA: Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO, *Physica E*: **10**, 251 (2001).
- [67] K. SATO und H. KATAYAMA-YOSHIDA: First principles materials design for semiconductor spintronics, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 367 (2002).
- [68] M. H. KANE: Magnetic and optical properties of single crystals of transition metal doped ZnO, *Phys. Status Solidi B* **244**, 1521 (2007).
- [69] K. R. KITTLSTVED, W. K. LIU und D. R. GAMELIN: Electronic structure origins of polarity-dependent high- T_C ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors, *Nat. Mater.* **5**, 291 (2006).
- [70] K. R. KITTLSTVED, D. A. SCHWARTZ, A. C. TUAN, S. M. HEALD, S. A. CHAMBERS und D. R. GAMELIN: Direct kinetic correlation of carriers and ferromagnetism in $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 037203 (2006).
- [71] X. H. XU, H. J. BLYTHE, M. ZIESE, A. J. BEHAN, J. R. NEAL, A. MOKHTARI, R. M. IBRAHIM, A. M. FOX und G. A. GEHRING: Carrier-induced ferromagnetism in n-type ZnMnAlO and ZnCoAlO thin films at room temperature, *New. J. Phys.* **8**, 135 (2006).
- [72] E. BIEGGER, M. FONIN, U. RUDIGER, N. JANSSEN, M. BEYER, T. THOMAY, R. BRATSCHITSCH und Y. S. DEDKOV: Defect induced low temperature ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ films, *Journal of Applied Physics* **101** (2007).
- [73] D. RUBI, J. FONTCUBERTA, A. CALLEJA, L. ARAGONES, X. G. CAPDEVILA und M. SEGARRA: Reversible ferromagnetic switching in $\text{ZnO}:(\text{Co}, \text{Mn})$ powders, *Phys. Rev. B* **75**, 155322 (2007).
- [74] D. RUBI, A. CALLEJA, J. ARBIOL, X. G. CAPDEVILA, M. SEGARRA, L. ARAGONES und J. FONTCUBERTA: Structural and magnetic properties of $\text{ZnO}:\text{TM}$ (TM: Co, Mn) nanopowders, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, E211 (2007).
- [75] H. WANG, Y. CHEN, H. B. WANG, C. ZHANG, F. J. YANG, J. X. DUAN, C. P. YANG, Y. M. XU, M. J. ZHOU und Q. LI: High resolution transmission electron microscopy

and Raman scattering studies of room temperature ferromagnetic Ni-doped ZnO nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052505 (2007).

- [76] K. R. KITTLSTVED und D. R. GAMELIN: Manipulating polar ferromagnetism in transition-metal-doped ZnO: Why manganese is different from cobalt (invited), *J. Appl. Phys.* **99**, 08M112 (2006).
- [77] C. ZENER: Interaction between the *d*-shells in the transition metals. II: Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [78] M. A. RUDERMAN und C. KITTEL: Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [79] P. W. ANDERSON: Antiferromagnetism - Theory of superexchange interaction, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [80] K. R. A. ZIEBECK und P. J. WEBSTER: Helical magnetic order in Ni₂MnAl, *J. Phys. F* **5**, 1756 (1975).
- [81] T. DIETL: Ferromagnetic semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377 (2002).
- [82] J. M. D. COEY, M. VENKATESAN und C. B. FITZGERALD: Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides, *Nat. Mater.* **4**, 173 (2005).
- [83] M. A. GARCIA, J. M. MERINO, E. FERNANDEZ-PINEL, A. QUESADA, J. DELA VENTA, M. L. RUIZ-GONZALEZ, G. R. CASTRO, P. CRESPO, J. LLOPIS, J. M. GONZALEZ-CALBET und A. HERNANDO: Magnetic properties of ZnO nanoparticles, *Nano Lett.* **7**, 1489 (2007).
- [84] I. CARMELI, F. BLOOM, E. G. GWINN, T. C. KREUTZ, C. SCOPY, A. C. GOSSARD, S. G. RAY und R. NAAMAN: Molecular enhancement of ferromagnetism in GaAs/GaMnAs heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112508 (2006).
- [85] A. ROGALEV, J. GOULON, C. GOULON-GINET und C. MALGRANGE: Instrumentation developments for polarization dependent x-ray spectroscopies, in: E. BEAUREPAIRE, F. SCHEURER, G. KRILL und J.-P. KAPPLER, Hg., Magnetism and Synchrotron Radiation, Bd. 565 von *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, 60 (2001).
- [86] J. STÖHR: Magnetic Dichroism Spectroscopy and Microscopy (2007).
URL <http://www-ssrl.slac.stanford.edu/stohr/xmcd.htm>
- [87] J. STÖHR: Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 470 (1999).
- [88] M. HILGENDORFF: Von Zinkoxidkolloiden und nanokristallinen transparenten elektrisch leitfähigen Elektroden, Dissertation, Universität Würzburg (1998).

- [89] H. KUNKELY und A. VOGLER: Absorption and emission spectrum of $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{Acetate})_6]$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990 (1990).
- [90] C. PACHOLSKI, A. KORNOWSKI und H. WELLER: Self-Assembly of ZnO: From nanodots to nanorods, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1188 (2002).
- [91] C. PACHOLSKI: Selbstorganisation von ZnO Nanoteilchen und Untersuchung der Ladungsträgerdynamik, Dissertation, University of Hamburg (2002).
- [92] J. E. HUHEEY, E. A. KEITER und R. L. KEITER: Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Walter de Gruyter, Berlin, 2. Aufl. (1995), ISBN 3-11-013557-4.
- [93] V. K. LAMER und R. H. DINEGAR: Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847 (1950).
- [94] L. MANNA, L. W. WANG, R. CINGOLANI und A. P. ALIVISATOS: First-principles modeling of unpassivated and surfactant-passivated bulk facets of wurtzite CdSe: A model system for studying the anisotropic growth of CdSe nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6183 (2005).
- [95] P. RADOVANOVIC und D. GAMELIN: Electronic absorption spectroscopy of cobalt ions in diluted magnetic semiconductor quantum dots: Demonstration of an isocrystalline core/shell synthetic method, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12207 (2001).
- [96] F. MIKULEC, M. KUNO, M. BENNATI, D. HALL, R. GRIFFIN und M. BAWENDI: Organometallic synthesis and spectroscopic characterization of manganese-doped CdSe nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2532 (2000).
- [97] L.-L. ZHANG, C.-X. GUO, J.-G. CHEN und J.-T. HU: The synthesis of one-dimensional controllable ZnO microrods, *Chinese Phys.* **14**, 586 (2005).
- [98] A. VAN DIJKEN, E. A. MEULENKAMP, D. VANMAEKELBERGH und A. MEIJERINK: The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1715 (2000).
- [99] A. VAN DIJKEN, E. A. MEULENKAMP, D. VANMAEKELBERGH und A. MEIJERINK: The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission, *J. Lumines.* **87-89**, 454 (2000).
- [100] N. S. NORBERG und D. R. GAMELIN: Influence of surface modification on the luminescence of colloidal ZnO nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* **109**, 20810 (2005).
- [101] A. F. HOLLEMANN, E. WIBERG und N. WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter & Co, 91. Aufl. (1985), ISBN 3-11-007511-3.

- [102] H.-J. SCHULZ und M. THIEDE: Optical spectroscopy of $3d^7$ and $3d^8$ impurity configurations in a wide-gap semiconductor (ZnO:Co,Ni,Cu), *Phys. Rev. B* **35**, 18 (1987).
- [103] A. M. SAIB, A. BORGNA, J. VAN DE LOOSDRECHT, P. J. VAN BERGE und J. W. NIEMANTSVERDRIET: XANES study of the susceptibility of nano-sized cobalt crystallites to oxidation during realistic Fischer-Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A* **312**, 12 (2006).
- [104] L. A. GRUNES: Study of the K edges of 3d transition-metals in pure and oxide form by x-ray-absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* **27**, 2111 (1983).
- [105] A. TITOV, X. BIQUARD, D. HALLEY, S. KURODA, E. BELLET-AMALRIC, H. MARIETTE, J. CIBERT, A. E. MERAD, G. MERAD, M. B. KANOUN, E. KULATOV und Y. A. USPENSKII: X-ray absorption near-edge structure and valence state of Mn in (Ga,Mn)N, *Phys. Rev. B* **72**, 115209 (2005).
- [106] J. IGARASHI und K. HIRAI: Magnetic circular dichroism at the K edge of nickel and iron, *Phys. Rev. B* **50**, 17820 (1994).
- [107] P. LOMMENS, F. LONCKE, P. F. SMET, F. CALLENS, D. POELMAN, H. VRIELINCK und Z. HENS: Dopant incorporation in colloidal quantum dots: A case study on Co^{2+} doped ZnO, *Chemistry of Materials* **19**, 5576 (2007).
- [108] J. A. SANS, J. F. SANCHEZ-ROYO, J. PELLICER-PORRES, A. SEGURA, E. GUILLOTTEL, G. MARTINEZ-CRIADO, J. SUSINI, A. MUNOZ-PAEZ und V. LOPEZ-FLORES: Optical, X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of the Co site configuration in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ films prepared by pulsed laser deposition, *Superlattices and Microstructures* **42**, 226 (2007).
- [109] J. IGARASHI und K. HIRAI: Orbital moment and magnetic circular dichroism at the K edge in ferromagnetic cobalt, *Phys. Rev. B* **53**, 6442 (1996).
- [110] N. A. SPALDIN: Search for ferromagnetism in transition-metal-doped piezoelectric ZnO, *Phys. Rev. B* **69**, 125201 (2004).
- [111] R. ZALLEN: The physics of amorphous solids, Wiley-VCH, New York (1983), ISBN 0471299413.
- [112] K. NIELSEN, S. BAUER, M. LUBBE, S. T. B. GOENNENWEIN, M. OPEL, J. SIMON, W. MADER und R. GROSS: Ferromagnetism in epitaxial $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ films grown on ZnO and Al_2O_3 , *Phys. Status Solidi A* **203**, 3581 (2006).
- [113] J. OKABAYASHI, K. ONO, M. MIZUGUCHI, S. S. GUPTA, D. D. SARMA, T. MIZOKAWA, A. FUJIMORI, M. YURI, C. T. CHEN, T. FUKUMURA, M. KAWASAKI, H. KOINUMA und M. OSHIMA: X-ray absorption spectroscopy of transition-metal doped diluted magnetic semiconductors $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$, *J. Appl. Phys.* **95**, 3573 (2004).

- [114] J. PARK, E. KANG, C. J. BAE, J.-G. PARK, H.-J. NOH, J.-Y. KIM, J.-H. PARK, H. M. PARK und T. HYEON: Synthesis, characterization, and magnetic properties of uniform-sized MnO nanospheres and nanorods, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13594 (2004).
- [115] Y. J. KANG, D. S. KIM, S. H. LEE, J. PARK, J. CHANG, J. Y. MOON, G. LEE, J. YOON, Y. JO und M. H. JUNG: Ferromagnetic $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.05, 0.1,$ and 0.2) nanowires, *J. Phys. Chem. C* **111**, 14956 (2007).

Anhang A

Probentabellen

In den folgenden Tabellen sind alle in der vorliegenden Arbeit erwähnten Proben mit Herstellungsmethode und ihren wichtigsten Eigenschaften aufgeführt. Soweit nicht anders bei den Proben angemerkt, erfolgte die Synthese nach der in Kapitel 3 beschriebenen Methode durch eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von in Alkohol gelösten Metallsalzen durch die Base KOH. Die Eduktlösungen wurden mittels einer Spritzenpumpe mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $4.5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ in den geheizten Reaktionskolben eingetropft.

Für die Synthese ist das Lösemittel (Lsm.), die Kationenkonzentration in der Reaktionslösung (Konz.), das zur Dotierung eingesetzte Übergangsmetall (TM) und das verwendete Amin aufgelistet. Es folgt die erhaltene Partikelform mit Angabe der Spanne von Durchmessern (\emptyset) und Längen. Deren Mittelwerte sind in den folgenden Spalten mit entsprechender Standardabweichung angegeben. Die letzte Spalte beinhaltet die per EDX bestimmte Dotierkonzentration des Probenensembles.

Die Proben sind nach verschiedenen Reaktionsparametern geordnet, die in der vorliegenden Arbeit systematisch variiert wurden, wie der Art des Dotierelements, dem Lösemittel und dem verwendeten Amin als Ligand.

Tabelle A.1: Variation des Dotierelements

Probe	Lsm.	Konz. [M]	TM ²⁺	Amin	T [°C]	Form	Ø [nm]	Länge [nm]	Dotierung [at%]
060830	BuOH	0.2	–	EDA	117	homogene Nanostäbchen (10–20 × 40–200 nm)	17.4±4.6	99.7±57.6	–
070531	BuOH	0.1	Co ²⁺	EDA	117	homogene Nanostäbchen (10 × 30–60 nm)	12.1±4.1	55.1±20.7	3.4±0.7
070417	BuOH	0.1	Fe ²⁺	EDA	117	Nanostäbchen (10 × 30–70 nm)	11.2±2.3	47.9±15.6	4.6±1.5
070413	BuOH	0.1	Mn ²⁺	EDA	117	Nanostäbchen (12–14 × 50–100 nm)	10.9±2.4	45.3±20.7	2.8±0.3 < NWG [◊]
070509	BuOH	0.1	Ni ²⁺	EDA	117	homogene Nanostäbchen (5–8 × 20–35 nm)	8.3±2.0	26.7±12.0	< NWG [◊]
070501	BuOH	0.1	Cu ²⁺	EDA	117	Nanostäbchen (8 × 8–15 nm)	7.6±2.1	17.2±6.6	1.0±0.4
070327	BuOH	0.1	V ³⁺	EDA	117	Nanopartikel (8–12 nm)	10.1±3.2	23.8±9.0	4.6±0.5
070405	BuOH	0.1	Al ³⁺	EDA	117	Nanostäbchen (8–15 × 20–70 nm)	10.7±2.1	36.7±16.3	3.7±1.5
071009	BuOH	0.1	Co ²⁺ Al ³⁺	EDA	117	Nanopartikel + Nanostäbchen (6–12 × 30– 60 nm)	7.1±2.9 6.4±0.9	19.5±15.1 36.7±17.6	Co: 1.1±0.4 Al: 7.2±0.8

◊) Nachweisgrenze

Tabelle A.2: Variation des Lösungsmittels

Probe	Lsm.	Konz. [M]	TM ²⁺	Amin	T [°C]	Form	Ø [nm]	Länge [nm]	Dotierung [at%]
060516	MeOH	0.1	Co ²⁺	EDA	65	Nanostäbchen (18–22 × 20–50 nm)	16.3±4.1	30.4±9.8	< NWG [◊]
060519	MeOH	0.1	Fe ²⁺	EDA	65	Nanopartikel (10 nm) + Stäbchen (14–18 × 200–800 nm)	13.9±3.2	28.1±16.6	8.0±3.3 < NWG [◊]
070626	EtOH	0.1	Co ²⁺	EDA	78	homogene Nanostäbchen (14 × 90–150 nm)	14.0±4.7	110±56	1.9±0.4
070709	EtOH	0.1	Fe ²⁺	EDA	78	Nanopartikel (4–10 nm) + Stäbchen (10–15 × 20–35 nm)	9.5±2.4	28.8±11.2	5.9±0.7
070627	2-PrOH	0.1	Co ²⁺	EDA	82	homogene Nanostäbchen (8–12 × 100–180 nm)	10.5±2.6	78.6±41.9	0.7±0.3
070531	BuOH	0.1	Co ²⁺	EDA	117	homogene Nanostäbchen (10 × 30–60 nm)	12.1±4.1	55.1±20.7	3.4±0.7
070502	BuOH	0.1	Co ²⁺ (10 %)	EDA	117	homogene Nanostäbchen (8 × 30–60 nm)	7.0±1.6	27.6±11.4	8.8±0.5
070417	BuOH	0.1	Fe ²⁺	EDA	117	Nanostäbchen (10 × 30–70 nm)	11.2±2.3	47.9±15.6	4.6±1.5
060810	OcOH	0.2	Co ²⁺	DAH [†]	195	Nanopartikel (20–40 nm) + Stäbchen (30–40 × 50–80 nm)	28.0±5.3	48.2±17.2	7.0±1.4
070205	OcOH	0.3	Co ²⁺	OA [‡]	189	Nanopartikel (10–40 nm)	17.7±8.3	–	5.3±2.7

◊) Nachweisgrenze

†) Dodecylamin

‡) Octylamin

Tabelle A.3: Variation des Amins

Probe	Lsm.	Konz. [M]	TM ²⁺	Amin	T [°C]	Form	Ø [nm]	Länge [nm]	Dotierung [at%]
060405	MeOH	0.6	–	–	65	homogene Nanostäbchen (10–15 × 20–100 nm)	11.3±1.7	26.5±11.9	–
070724	BuOH	0.1	Co ²⁺	–	117	Nanopartikel (10–12 nm)	7.4±1.3	11.3±3.4	5.8±0.2
070307	MeOH	0.3	Co ²⁺	–	65	inhomogene Nanopartikel (6–10 nm)	10.0±2.1	–	4.9±3.5
070425	BuOH	0.1	Co ²⁺	EDA	117	homogene Nanostäbchen (9 × 30–60 nm)	8.6±1.7	45.4±16.4	2.3±0.3
060817	BuOH	0.2	Co ²⁺	DAH*	117	Nanostäbchen (20 × 40–80 nm)	12.5±4.1	52.1±30.8	5.6±0.6
070221	OcOH	0.3	Co ²⁺	DDA [†]	140	inhomogene Nanopartikel (15–50 nm)	22.8±7.3	–	5.0±1.3
060512	Triocetylamin	0.1	Co ²⁺	TOA	275	therm. Zersetzung, Stäbchen (60 nm × 0.5–2 µm)	50.2±23.8	655±456	5.4±0.8

*) Diaminohexan

†) Dodecylamin

Tabelle A.4: Weitere Proben

Probe	Lsm.	Konz. [M]	TM ²⁺	Amin	T [°C]	Form	Ø [nm]	Länge [nm]	Dotierung [at%]
060321	MeOH	0.6	–	–	65	homogene Nanostäbchen	6.7±1.1	21.0±5.2	–
061031	BuOH	0.15	–	EDA	117	homogene Nanostäbchen	9.5±1.8	72.4±28.3	–
071107	BuOH	0.1	Co	EDA	117	homogene Nanostäbchen	9.8±1.8	73.2±24.7	1.1±0.5
070416	BuOH	0.1	Co	EDA	117	homogene Stäbchen	7.8±1.7	30.5±7.2	5.6±1.9
060824	BuOH	0.15	Co	EDA	117	kurze Nanostäbchen (Lösungen schnell gemischt)	11.4±2.2	18.2±5.1	< NWG [°]
060803	BuOH	0.3	Co	EDA	117	Nanostäbchen	20.6±6.8	80.1±35.3	1.0±0.3
060802	BuOH	0.15	Co	EDA	117	lange Stäbchen und sphärische Nanopartikel	30.6±11.7 11.3±4.6	124.8±67.6 –	7.4±4.1
060330	MeOH	0.6	Co	–	65	Sphärische Nanopartikel	7.2±1.4	–	6.4 ±1.1
060403	MeOH	0.6	Fe	–	65	sphärische Nanopartikel	7.5±1.5	–	–
060529	MeOH	1	Fe	EDA	65	sphärische Nanopartikel und lange Stäbchen	6.8±1.8 13.1±4.1	– 320±161	8.9±3.5 < NWG [°]
060808	BuOH	0.2	Ni	EDA	117	homogene Nanostäbchen	19.2±6.6	137.3±79.1	< NWG [°]
040506	Toluen	0.04	–	HDA*	RT	organometallische Synthese homogene Nanostäbchen	9.0±1.7	18.7±4.5	–

[°]) Nachweisgrenze

*) Hexadecylamin

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematisches Modell der Wurtzitstruktur.	5
2.2	Schematischer Verlauf der freie Enthalpie zur Keimbildung.	11
2.3	Schematische Darstellung der Oberflächen eines ZnO-Nanostäbchens.	13
2.4	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl von Dotieratomen in einem ZnO-Stäbchen.	14
2.5	Wahrscheinlichkeit für weitere Dotieratome in der nächsten Nachbarschaft um ein Zentralkation.	15
2.6	Berechnete Curietemperaturen verschiedener Halbleiter.	16
2.7	Stabilität des ferromagnetischen Zustandes für ZnO dotiert mit Mn, Fe, Co und Ni in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration.	18
2.8	RKKY-Wechselwirkung um ein magnetisches Atom.	20
2.9	Superaustausch zwischen zwei einfach besetzten TM <i>d</i> -Orbitalen über ein dazwischen liegendes O <i>p</i> -Orbital.	21
2.10	Schematische Darstellung magnetischer Polaronen im ZnO-Wirtsgitter.	23
2.11	Schematische Bandstruktur eines 3 <i>d</i> -TM dotierten Oxides mit Spin-aufgespaltenem Donatorband.	24
2.12	Magnetisches Moment bei Raumtemperatur von Zn _{0.95} TM _{0.05} O-Filmen.	25
2.13	Schematisches <i>L</i> -Kanten Röntgenabsorptionsspektrum von CoO und Co.	27
2.14	XMCD für 3 <i>d</i> -Übergangsmetalle dargestellt in einem Ein-Elektronen-Modell.	28
2.15	Schematisches Röntgenabsorptionsspektrum von ferromagnetischem Cobalt mit rechts- und links-zirkular polarisiertem Licht.	29
3.1	Versuchsaufbau zur nasschemischen Herstellung von ZnO:TM-Nanostäbchen.	33
3.2	Funktionsprinzip eines SQUID und schematische Magnetisierungskurve.	37
4.1	Bildung von reinen ZnO-Nanostäbchen in MeOH und mit EDA in BuOH.	42
4.2	Einfluss von Dotieratomen auf das Wachstum.	44
4.3	Schematische Darstellung des Nukleations- und Wachstumsprozesses.	45
4.4	Vergleich der Nanopartikelform bei schneller und langsamer Eduktzugabe.	47
4.5	Entwicklung der Nanostäbchenform während der Synthese.	48
4.6	Einfluss des Amins auf das Wachstum.	49

4.7	Oktaedrischer Chelatkomplex aus drei EDA-Molekülen um ein zentrales Übergangsmetallkation.	49
4.8	Passivierung der Seiten- und Stirnflächen eines II-VI-Halbleiterteilchens mit Wurtzitstruktur durch Liganden.	50
4.9	Schematische Illustration der OSTWALD-Reifung.	52
4.10	Synthese von ZnO:Co in reinem Trioctylamin.	53
4.11	Energetische Lage der intrinsischen Defekt-Niveaus in ZnO.	54
4.12	Photolumineszenzspektren von ZnO-Nanostäbchen ohne bzw. mit Einsatz von EDA.	55
4.13	TEM-Bilder dotierter ZnO-Nanopartikel, hergestellt in MeOH mit EDA als Ligand.	56
4.14	ZnO:Co Nanostäbchen, synthetisiert in 2-PrOH und EtOH.	57
4.15	TEM-Aufnahmen von ZnO:Nanopartikeln synthetisiert in BuOH und OcOH.	58
4.16	Foto verschiedener TM-Salze in EtOH, nach Zugabe von EDA und als ZnO:TM-Suspensionen in EtOH.	61
4.17	Gegenüberstellung der absorbierten und beobachteten Komplementärfarbe.	62
4.18	Aufspaltung der $3d$ -Niveaus im tetraedrischen und oktaedrischen Ligandenfeld	63
4.19	Absorptionsspektren im Bereich der ZnO-Bandlücke und des Co^{2+} -Ligandenfelds	64
4.20	Schema des Nukleationsprozesses einer Zn,Co(Ac) ₂ -Eduktmischung bei Bazugabe.	66
4.21	TEM-Aufnahmen Fe- und Cu-dotierter ZnO-Nanopartikel.	68
4.22	TEM-Bilder von ZnO-Nanostrukturen mit Ni^{2+} - und V^{3+} -Dotierung.	69
4.23	TEM-Bilder von Mn- und Al-dotierten ZnO-Nanopartikeln.	70
4.24	Photolumineszenzspektren von reinen und dotierten ZnO-Nanostäbchen.	71
4.25	HRTEM-Aufnahmen von reinen ZnO-Nanostäbchen.	73
4.26	(HR)TEM-Aufnahmen eines einzelnen ZnO:Co-Nanostäbchens.	73
4.27	XANES von ZnO Nanostäbchen an der Co K -Kante im Vergleich zu Referenzspektren von Co, CoO und Co ₃ O ₄	74
4.28	Molekülorbitalschema eines Co^{2+} -Ions in der Wurtzitstruktur, tetraedrisch umgeben von 4 O^{2-} -Ionen.	76
4.29	SQUID-Magnetisierungskurven für ZnO:Co-Nanostäbchen unterschiedlicher Co-Konzentration.	78
4.30	XMCD-Signal für zwei unterschiedlich hoch dotierte ZnO:Co-Proben.	80
4.31	XANES für rechts- und links-zirkular polarisierte Röntgenstrahlung im Bereich des Vorkantenpeaks.	81
4.32	Intensitäten der XMCD-Signale an der K -Kante in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes.	81
4.33	Magnetisches Phasendiagramm eines verdünnten magnetischen Halbleiters.	84
4.34	TEM-Aufnahme von ZnO:Co-Nanostäbchen, co-dotiert mit Al^{3+}	85
4.35	Magnetisierungskurven der ZnO:(Co,Al)-Nanostäbchen.	86

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei vielen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zuerst natürlich meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Giersig, der mich nach meinem abgeschlossenen Fachhochschulstudium zu einer anschließenden Promotion motiviert hat. Die Arbeit in seiner Gruppe Nanopartikeltechnologie am Forschungszentrum caesar hat mich mit vielen Leuten aus den unterschiedlichsten naturwissenschaftlichen Disziplinen zusammengebracht und meinen wissenschaftlichen Horizont erweitert.

Daran schließt sich direkt der Dank an Herrn Prof. Dr. Moritz Sokolowski an, der mich von Seiten der Universität Bonn betreut hat und mich mit Sorgfalt und ausgewählten Studienveranstaltungen durch mein Promotionsstudium geleitet hat. Den beiden weiteren Mitgliedern meiner Prüfungskommission, Herrn Prof. Dr. Werner Mader und Herrn PD Dr. Rainer Vianden, möchte ich nicht nur für die Bereitschaft zur Teilnahme an dieser danken, sondern auch für den wissenschaftlichen Austausch mit ihnen. Beide forschen, wenn auch unter ganz anderen Herangehensweisen, ebenfalls an dotierten ZnO-Strukturen, und haben so mein Verständnis für dieses Materialsystem erweitert.

Ein ganz großer Dank geht an Herrn Dr. Michael Hilgendorff, der mich im Wesentlichen von der wissenschaftlichen Seite betreut hat. Er hat mich in das Gebiet der ZnO Nanoteilchen eingeführt und Dank seines großen Wissensschatzes konnte ich immer auf seine Ratschläge und Hilfe zählen. Sei es, dass er mir aus der Erfahrung seiner eigenen Doktorarbeit Vorschläge zur nasschemischen Synthese gab, mit mir die Ergebnisse der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden besprach oder mich als „wandelnde Datenbank“ auf interessante Publikationen aufmerksam machte. Einen großen Dank möchte ich ihm besonders für die gewissenhafte und kritische Durchsicht meiner Dissertation aussprechen.

Viele verschiedene Methoden waren zur umfassenden Charakterisierung der dotierten ZnO-Nanostrukturen nötig. Ich möchte mich an dieser Stelle bei einer Reihe von Menschen bedanken, die mir beim Umgang mit Geräten und Messungen geholfen haben. Im Besonderen die Gruppe Elektronenmikroskopie am Forschungszentrum caesar war wesentlich an den vorliegenden Ergebnissen beteiligt. Ich möchte Herrn Dr. Thomas Walter danken, der mich in die Arbeit am Transmissionselektronenmikroskop eingewiesen hat und immer zur Stelle war, wenn Probleme auftauchten. Seine Position hat Herr Dr. Stefan Irsen übernommen, der außerdem HRTEM Bilder und exakte Elementaranalysen am CRISP Mikroskop

für mich erstellt hat. Eine Einführung und Unterstützung am Rasterelektronenmikroskop habe ich von Frau Dr. Barbara Wehner, Frau Angelika Sehrbrock und Herrn Dr. Jürgen Feydt erhalten. Auf sie war immer Verlass, wenn etwas nicht so klappte, wie es sollte. Alles sehr nette Menschen, die die Tiefen des Elektronenmikroskopie-Bunkers erhellten.

Für einige Messungen waren wir auf Analysen außerhalb des Forschungszentrums caesar angewiesen. Besonders wichtig für die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der $3d$ -übergangsmetalldotierten ZnO Nanopartikel war Frau Dr. Dagmar Goll am MPI für Metallforschung in Stuttgart. Sie hat bereitwillig so manche Probe am SQUID vermessen und mir auch bei der Auswertung der Daten geholfen. Ich danke ihr für ihr großes Engagement für meine Arbeit.

Weitere strukturelle und magnetische Bestimmungen einiger Proben konnten am Synchrotron, ESRF in Grenoble, durchgeführt werden. Ich danke Herrn Dr. Fabrice Wilhelm für seine prompte, unbürokratische Bereitschaft, Röntgenabsorptionsspektren für mich aufzunehmen und besonders für die hilfreichen Tipps bei der Interpretation der XANES- und XMCD-Daten.

Um die Magnetisierung durch die Dotieratome zu quantifizieren, war die genaue Bestimmung der Übergangsmetallmasse in den vorhandenen Proben vonnöten. Es war schön, zu diesem Zweck an die Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg zurückzukehren und zusammen mit Herrn Stephan Maurer und Herrn Olav Schweiger Atomabsorptionsspektren aufzunehmen.

Bei der Synthese der ZnO-Nanoteilchen hat mich für ein halbes Jahr Herr Jorge-Luis Cholula-Diáz im Rahmen seines Praxissemesters unterstützt. Es hat Spaß gemacht, mit ihm im Labor zusammen zu arbeiten und neue Möglichkeiten zur erfolgreichen Synthese dotierter Nanostäbchen zu diskutieren und auszuprobieren. Ich hoffe, er konnte nach seiner Rückkehr nach Mexiko die Erfahrungen und Ergebnisse für seine eigene Diplomarbeit nutzen. Eine weitere Wegbegleiterin war Frau Barbora Mottlova, die für ihre Diplomarbeit *ab-initio*-Berechnungen an Co^{2+} -dotierten ZnO-Clustern in unserer Arbeitsgruppe vorgenommen hat. Es war interessant mit ihr die theoretischen Techniken aus meiner eigenen Diplomarbeit wieder aufzunehmen, die Ergebnisse zu besprechen und mit experimentellen Daten zu vergleichen.

Aus der Arbeitsgruppe möchte ich des Weiteren ganz herzlich Herrn Dr. Georgios Ctistis danken. Er hat mir bei der Interpretation insbesondere der optischen Messungen sehr geholfen und sich viel Zeit genommen, die vorliegende Dissertation kritisch Korrektur zu lesen. Beim Feinschliff der schriftlichen Arbeit hat auch unsere Teamassistentin Frau Claudia Schneider mitgewirkt. Sie und ihre Vorgängerin Frau Jolanta Kremer waren außerdem immer bei bürokratischen Angelegenheiten zu Hilfe und haben eine nette Atmosphäre in die ganze Arbeitsgruppe eingebracht. Zu diesem angenehmen Arbeitsklima haben besonders auch meine Doktoranden-Kollegen Izabela Firkowska, Nicolás Pazos-Pérez und die inzwischen schon promovierten Drs. Maciej Olek und Witold Kandulski beigetragen. So unterschiedlich unsere Arbeitsgebiete sind, so interessant war der Austausch von

Problemen und Ideen im Labor oder bei einer Tasse Kaffee. Aber auch außerhalb des Forschungszentrums haben wir viel Zeit miteinander verbracht und sind zu guten Freunden geworden. Ohne sie hätte die Arbeit nur halb soviel Spaß gemacht!

Neben den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Nanotechnologie möchte ich außerdem noch Frau Silvia Wesendrup und Frau Sabine Linnenfelder aus der Bibliothek meinen Dank aussprechen, die immer sehr schnell wissenschaftliche Artikel besorgten, wenn man selbst einmal keinen Zugang dazu hatte. Herr René Borowski war immer zur Stelle, wenn es sich um Gase drehte. Doch mehr als für seine technische Assistenz möchte ich mich bei ihm für die gemeinsamen Joggingrunden nach Feierabend bedanken, bei denen man vom Tag abschalten konnte. Einen weiteren Ausgleich fand ich in der caesar-Band. Mit Eva Erkelenz, Jialin Cao, Martin Schröder, Dirk Freyer, Swen Müffler, Bernhard Winzek und Maik Bootsmann haben die leisen und viel mehr noch die lauten Töne eine Menge Spaß gemacht!

Ein Teil dieser Doktorarbeit wurde durch das Schwerpunktprogramm SPP 1165 der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Neben der finanziellen Förderung profitierte ich von den angebotenen Seminaren und Forschertreffen, aus denen ein breiter Austausch von Fachwissen und eine Reihe von Kooperationen hervorgingen.

Außerhalb der Arbeit möchte ich mich bei meinem privaten Umfeld bedanken, das vielleicht besonders in den letzten Wochen des Schreibens der Dissertation etwas gelitten hat. Besonders natürlich meinen Eltern, Renate Wintjen und Werner Büsgen, die immer hinter meinem bisherigen Werdegang und meinen Entscheidungen standen, und meiner Partnerin Ute Rembges, die mich schon seit dem ersten Studiensemester auch im Leben begleitet. Außerdem ihrem Vater, Herrn Dr. Wolfgang Rembges, der mit einem Blick von Außen die Dissertation beurteilt und Verbesserungen vor allem zum Allgemeinverständnis gegeben hat. Ein weiterer Dank geht noch an meinen langjährigen Chemielehrer Wolfgang Rehmer, der mich mit seinem Unterricht und seiner ganzen Art für die Chemie begeistert hat.

Eigene Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen in referierten Zeitschriften

- T. BÜSGEN, M. HILGENDORFF, S. IRSEN, F. WILHELM, A. ROGALEV, D. GOLL UND M. GIERSIG: Colloidal Cobalt-doped ZnO nanorods: Synthesis, structural and magnetic properties, *J. Phys. Chem. C* **112**, 2412 (2008).
- T. BÜSGEN, M. HILGENDORFF UND M. GIERSIG: Cobalt-doped ZnO nanorods fabricated by a simple wet chemical route in alcoholic solution, *Z. Phys. Chem.* **221**, 387 (2007).
- M. OLEK, T. BÜSGEN UND M. GIERSIG: Quantum dot modified multiwall carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* **110**, 12901 (2006).
- V. LUCHNIKOV, T. BUESGEN UND M. STAMM: Polymer Self-Rolled Microtubes Doped by Zinc Oxide Nanoparticles, *Polymeric Mater. Sci. Engen.* **51**, 717 (2006).
- T. BÜSGEN, J. FEYDT, R. HASSDORF, S. THIENHAUS, A. ZAYAK, P. ENTEL, UND M. MOSKE: Ab initio calculations of the ferromagnetic shape memory alloy Ni-Mn-Al, *Phase Trans.* **78**, 267 (2005).
- T. BÜSGEN, J. FEYDT, R. HASSDORF, S. THIENHAUS, M. MOSKE, M. BOESE, A. ZAYAK UND P. ENTEL: Ab initio calculations of structure and lattice dynamics in Ni-Mn-Al shape memory alloys, *Phys. Rev. B* **70**, 014111 (2004).

Vorträge auf Tagungen

- T. BÜSGEN, M. HILGENDORFF, S. IRSEN, D. GOLL, F. WILHELM, A. ROGALEV UND M. GIERSIG: Doped ZnO Nanorods Wet-chemical Synthesis Influences on One-Dimensional Growth Structural and Magnetic Properties, *T³P-Seminar*, eingeladen von Prof. P. Entel, Universität Duisburg-Essen, (30. Oktober 2007).

- T. BÜSGEN, M. HILGENDORFF, S. IRSEN, D. GOLL, F. WILHELM, S. MAURER UND M. GIERSIG: Cobalt-doped zinc oxide nanorods: fabrication and structural as well as magnetic characterization, *Euromat 2007*, Nürnberg, **A22** (10.–13. September 2007).
- T. BÜSGEN, M. HILGENDORFF, S. IRSEN, F. WILHELM, A. ROGALEV, D. GOLL, G. SCHÜTZ UND M. GIERSIG: Cobalt-doped zinc oxide nanorods: fabrication and structural as well as magnetic characterization, *41st IUPAC World Chemistry Congress*, Turin, Italy, **S04AO02** (5.–11. August 2007).
- T. BÜSGEN, M. HILGENDORFF, W. KANDULSKI, P. KARAGEORGIEV UND M. GIERSIG: Defined preparation and optical as well as structural characterization of ZnO nanorods, *2006 Material Research Society Spring Meeting*, San Francisco, USA, **P1.3** (17.–21. April 2006).
- T. BÜSGEN, M. HILGENDORFF, W. KANDULSKI, A. KOSIOREK, P. KARAGEORGIEV UND M. GIERSIG: ZnO nanorods fabricated by solution synthesis and chemical vapor deposition on patterned substrates, *1. Jahrestreffen des Schwerpunktes SPP 1165 der Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Fulda (2.–4. Mai 2005).
- T. BÜSGEN, M. HILGENDORFF, W. KANDULSKI, A. KOSIOREK, P. KARAGEORGIEV UND M. GIERSIG: ZnO Nanorods Fabricated by Solution Synthesis and Chemical Vapor Deposition on Patterned Substrates, *69. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Berlin (4.–9. März 2005).
- T. BÜSGEN, J. FEYDT, R. HASSDORF, S. THIENHAUS, A. ZAYAK, P. ENTEL, M. BOESE UND M. MOSKE: Ab initio structure simulations of the magnetic shape memory alloy Ni-Mn-Al, *Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DFG*, Regensburg (8.–12. März 2004).
- T. BÜSGEN, J. FEYDT, R. HASSDORF, S. THIENHAUS, A. ZAYAK, P. ENTEL, M. BOESE UND M. MOSKE: Ab initio calculations of the ferromagnetic shape memory alloy Ni-Mn-Al, *International Symposium on Structure and Dynamics of Heterogeneous Systems*, Duisburg (20.–21. November 2003).