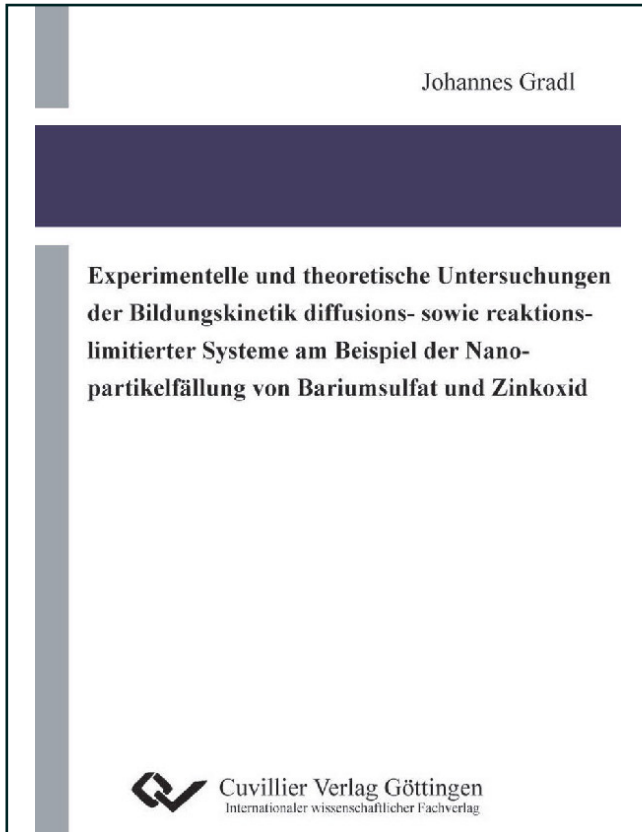




Johannes Gradl (Autor)

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen  
der Bildungskinetik diffusions- sowie  
reaktionslimitierter Systeme am Beispiel der  
Nanopartikelfällung von Bariumsulfat und Zinkoxid**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/740>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

### 2.1.1 Elektronische Eigenschaften von Halbleitern

Ein Halbleiter ist ein Festkörper, der hinsichtlich seiner elektrischen Leitfähigkeit, abhängig von den Umgebungsbedingungen sowohl als Leiter als auch als Isolator betrachtet werden kann. Meist finden Halbleitermaterialien ihre Anwendung in der Elektrotechnik als Transistoren, in der Photovoltaiktechnik als Solarzellen und in der Lasertechnik als Photodioden. In dieser Arbeit wird kurz auf die grundlegenden physikalischen Grundlagen von Halbleitern eingegangen, um die beobachteten Phänomene bei der Fällung von nanoskaligen Zinkoxid QDs zu verstehen. Eine detaillierte physikalische Beschreibung von Halbleitern und deren technischen Anwendungen findet man im Buch von G. Chedd (Chedd 1971).

Die Funktionsweise eines Halbleiters wird schematisch an dem in Abb. 2.1 skizzierten Bändermodell erklärt. Durch einen Kristall fließt ein elektrischer Strom, wenn Elektronen aus dem höchst besetzten Energieband, dem sogenannten Valenzband (VB), in das energetisch nächst gelegene Band, das sogenannte Leitungsband (LB), springen. Bei guten Leitern überlappen sich die äußersten Bänder und die Elektronen wandern zu jeder Zeit zwischen VB und LB hin und her. Bei Isolatoren ist der energetische Abstand zwischen VB und LB so groß, dass keine Elektronen diese Bandlücke überqueren können. Halbleiter sind zwischen beiden Extremen angesiedelt. Sie besitzen wie Nichtleiter eine Bandlücke. Diese ist jedoch gering genug, so dass sie durch äußere Energiezufuhr überwunden wird. Dadurch werden aus Isolatoren mittels Temperaturerhöhung oder elektromagnetischer Strahlung Leiter. Umgekehrt können Elektronen aus dem LB unter Abgabe eines Photons oder eines Impulses wieder mit einem Loch des VBes rekombinieren (z. B. Photodioden). Alle Materialien, die eine derart geringe Bandlücke aufweisen, werden als Halbleiter bezeichnet.

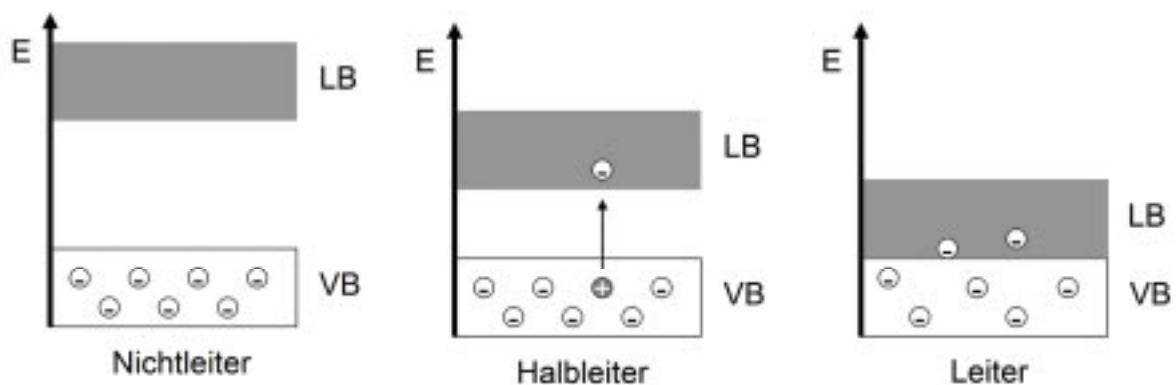


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Bändermodells

In der Gruppe der Halbleitermaterialien wird zwischen direkten und indirekten Halbleitern unterschieden. Die freien Elektronen im Halbleiterkristall können quantenphysikalisch als Materiewelle mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, also auch mit unterschiedlichen Impulsen, betrachtet werden. Sowohl das LB als auch das VB können im Impulsraum abgebildet werden (siehe Abb. 2.2). Liegen die Energieextremwerte beider Bänder bei gleichem Impuls, handelt es sich um direkte Halbleiter. Liegen sie jedoch bei unterschiedlichen Impulsen bezeichnet man dieses Material als einen indirekten Halbleiter. Da Elektronen bei einem indirekten Halbleiter zusätzlich zur Anregung in ein höheres Energieniveau auch ihren Impuls ändern müssen, können diese Art von Materialien nicht mit elektromagnetischen Wellen angeregt werden. Ausschließlich thermische Energie beschleunigt die Schwingungsgeschwindigkeit der Elektronen im Gitter, was für die Anregung der Elektronen vom VB in das LB in einem indirekten Halbleiter notwendig ist. Aus diesem Grund können indirekte Halbleiter nicht als Laserdioden eingesetzt werden.

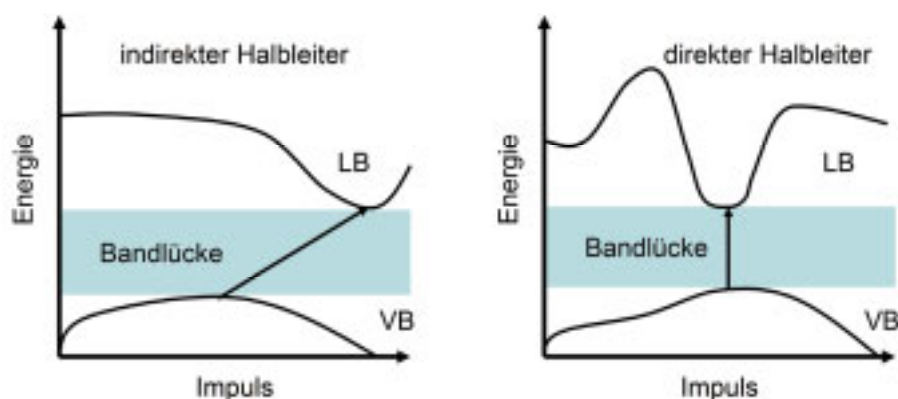


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Unterschieds zwischen direkten und indirekten Halbleitern

Viele Halbleiter werden mit zusätzlichen Ionen an der Oberfläche dotiert, um die Leitfähigkeit des Materials gezielt zu beeinflussen. Dabei werden entweder Donatoren, die ein Elektron mehr im VB als der Halbleiter besitzen, oder Akzeptoren, die ein Elektron weniger im LB als der Halbleiter aufweisen, an die Oberfläche der Halbleiter angebracht. Mit Hilfe der Dotierung können die Elektronen leichter zwischen dem LB und dem VB wechseln. Im Allgemeinen wird der in dieser Arbeit untersuchte Halbleiter Zinkoxid mit Aluminium- oder Galliumionen n-dotiert (Ben Ayadi et al. 2007; Klingshirn 2007b), wobei es bereits Untersuchungen über mit großen organischen Molekülen dotiertes Nano-Zinkoxid gibt (Marczak et al. 2009). Auf die Dotierung nanoskaliger Halbleiterpartikel wird im Folgenden nicht weiter eingegangen.

Vielmehr werden die einzelnen Teilprozesse bei der Herstellung eines Halbleiters mit einem Durchmesser kleiner als 10 nm experimentell und numerisch detailliert untersucht, um die gewünschten nanoskaligen Halbleiterpartikel maßschneidern zu können.

In einem Halbleiter ist ein Elektronen-Loch-Paar typischerweise innerhalb einer charakteristischen Länge, dem sogenannten Bohr'schen Radius, miteinander gekoppelt. Sind die geometrischen Dimensionen des Halbleiterkristalls im gleichen Größenbereich oder kleiner als der Bohr'sche Radius, werden die Elektronen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt und die elektronischen Eigenschaften verändern sich. Dabei unterscheidet man zwischen Quanten Töpfen, bei denen die Elektronen in zwei Dimensionen frei beweglich sind, Quanten Säulen, die sich in einer Dimension frei bewegen können, und den sogenannten QDs, deren Elektronen in alle Raumdimensionen eingeschränkt sind. Auf Grund ihrer theoretisch hohen Quantenausbeute wecken QDs insbesondere Interesse für optische (z. B. Laserdioden) (Nirmal et al. 1996) oder elektronische Mikrobauteile (z. B. Einzelelektronentransistor) (Klein et al. 1997).

### **2.1.2 Wechselwirkung zwischen Licht und kleinen Partikeln**

Trifft Licht der Wellenlänge  $\lambda$  auf ein kugelförmiges Partikel, so wird es in alle Raumrichtungen gestreut. Dabei geht die elektromagnetische Welle vier unterschiedliche Arten von Wechselwirkungen (Absorption, Beugung, Brechung und Reflexion) mit dem Teilchen ein. Bei der Absorption wird die Lichtwelle durch Anregung der Elektronen des Partikels in eine andere Energieform umgewandelt. Unter Streuung wird allgemein die Änderung der Ausbreitungsrichtung von Licht durch Beugung, Brechung und Reflexion verstanden. Die Beugung ist dabei die Ablenkung der elektromagnetischen Welle durch ein Partikel, die allein durch die Geometrie des Hindernisses sowie die Natur der gesendeten Welle bestimmt wird und mit Hilfe des Huygen'schen Prinzips beschrieben wird. Brechung tritt auf, wenn elektromagnetische Wellen durch den Eintritt in ein anderes Medium abgelenkt werden, während Reflexion das Zurückstrahlen von Licht an der Grenzfläche unter gleichem Winkel ist.

Die optischen Eigenschaften des Partikels, die durch den komplexen Brechungsindex  $n^*$  angegeben werden, beeinflussen drei optische Effekte: Absorption, Reflexion und Brechung.

$$n^* = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad 2.1$$

$n$  kennzeichnet im Allgemeinen die Streu- und  $k$  die Absorptionseigenschaften des Materials. Aus dem Extinktionskoeffizienten  $k$  wird gemäß Gl. 2.2 der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  berechnet.

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi \cdot k(\lambda)}{\lambda} \quad 2.2$$

Trifft demnach Licht auf ein einzelnes Partikel, so wird es sowohl abgeschwächt als auch in andere Raumrichtungen abgelenkt.  $C_{\text{ext}}$  ist der sogenannte optische Querschnitt, der das Verhältnis zwischen der Rate mit der Energie mit einem Partikel wechselwirkt  $W_{\text{ext}}$  und der Intensität des einfallenden Lichtes  $I_0$  beschreibt (Bohren und Huffman 1998).

$$C_{\text{ext}} = \frac{W_{\text{ext}}}{I_0}, \quad 2.3$$

wobei sich  $C_{\text{ext}}$  aus der Summe der Anteile für Absorption  $C_{\text{abs}}$  und Streuung  $C_{\text{sca}}$  zusammensetzt.

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}} \quad 2.4$$

Die Extinktionseffizienz  $Q_{\text{ext}}$  für kugelförmige Partikel mit dem Durchmesser  $x_p$  wird somit gemäß Gl. 2.5 berechnet (Bohren und Huffman 1998).

$$Q_{\text{ext}} = \frac{C_{\text{ext}}}{\pi \cdot x_p^2} \quad 2.5$$

Abb. 2.3 zeigt die mittels Mie-Theorie berechneten Werte für  $Q_{\text{ext}}$ ,  $Q_{\text{sca}}$  sowie  $Q_{\text{abs}}$  als Funktion der Partikelgröße bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 365$  nm für partikuläres Zinkoxid in Ethanol. Den durchgeführten Berechnungen liegt der von L. Bergström experimentell bestimmte Brechungsindex  $n^*$  zu Grunde (Bergström 1997).

Die Mie-Theorie, die Gustav Mie bereits 1908 aufgestellt hat (Mie 1908), beschreibt allgemein die Wechselwirkung von Licht mit einem sphärischen Partikel. Gl. 2.6 zeigt die von Mie hergeleitete Beziehung der relativen gestreuten Lichtintensität  $I/I_0$ , wobei  $F$  für eine Reihe von Besselfunktionen und Legendre'schen Polynomen steht, die

abhängig vom Streuwinkel  $\Theta$ , der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes  $\Pi$ , der Wellenlänge des Lichtes  $\lambda$  und des Brechungsindex  $n^*$  sind.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{F(\Theta, \Pi, \lambda, n^*)}{k_B^2 \cdot \left(\frac{x_p}{2}\right)^2} \quad 2.6$$

Große Partikel befinden sich im sogenannten Bereich der geometrischen Optik, in dem Beugungseffekte dominieren. Dabei hängen die Streueigenschaften ausschließlich von der Geometrie des Partikels ab. Die Intensität des gestreuten Lichts nimmt hier quadratisch zu, die Effizienz  $Q$  bleibt dabei nahezu konstant. Für kleine Partikel ist dies nicht mehr der Fall. In einem Partikelgrößenbereich zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  überlagern sich Beugung, Brechung, Reflexion und Absorption und es müssen alle Wechselwirkungsarten berücksichtigt werden. Für Zinkoxidpartikel kleiner als 200 nm dominiert die Absorption gegenüber den Streueffekten. In diesem Größenbereich gilt näherungsweise Gl. 2.7.

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{abs}} \quad 2.7$$

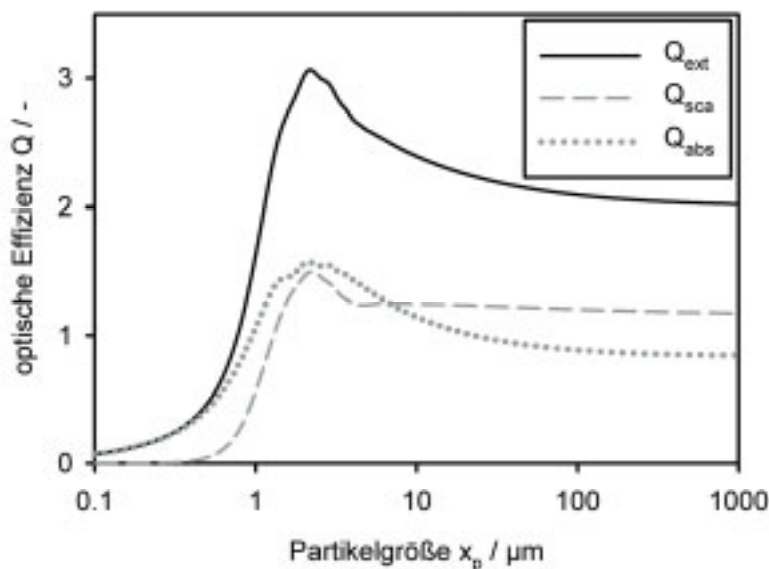


Abb. 2.3: Mittels Mie-Theorie berechnete Effizienzen  $Q_{\text{ext}} / Q_{\text{sca}} / Q_{\text{abs}}$  als Funktion der Partikelgröße bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 365 \text{ nm}$

Für Partikelgrößen kleiner als 10 nm kann die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Zinkoxidpartikeln nicht mehr mittels Mie-Theorie vorhergesagt werden. In diesem Partikelgrößenbereich wird ein Größenquantisierungseffekt beobachtet, der durch die klassische kontinuierliche Physik nicht mehr beschrieben wird und auf den im folgenden Kapitel genau eingegangen wird.

### 2.1.3 Optische Eigenschaften von QDs

In Kapitel 2.1.1 wurde bereits angesprochen, dass sich, sobald die geometrischen Dimensionen eines Halbleiterpartikels in den Größenbereich des Bohr'schen Radius liegen, die optischen Eigenschaften des Partikels verändern. Während die Bandlücke eines makroskopischen Zinkoxidkristalls bei etwa 3,44 eV liegt, verschiebt sich diese mit Abnahme des Partikeldurchmessers stetig hin zu größeren Energien. Als Berechnungsgrundlage entwickelte Louis E. Brus bereits in den achtziger Jahren, basierend auf der Hamilton-Funktion (siehe Gl. 2.8), der zeitunabhängigen Schröder-Gleichung das Modell der „Effective Mass Approximation“ (EMA) (siehe Gl. 2.9), die den Partikelradius  $r$  der QDs mit der Änderung der Bandlücke  $\Delta E$  korreliert (Brus 1984).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r |r_e - r_h|} \quad 2.8$$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} - \frac{0.124e^4}{\hbar^2 (4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1} \quad 2.9$$

Dabei ist  $H$  die Hamilton-Funktion,  $m_h$  die effektive Masse der Löcher,  $m_e$  die effektive Masse der Elektronen,  $\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$  die Permittivität,  $e$  die Elementarladung,  $r_h$  der Radius der Löcher und  $r_e$  der Radius der Elektronen sowie  $\hbar$  das Planck'sche Wirkungsquantum.