

Temperaturabhängige Fluoreszenzdynamik einzelner Halbleiternanokristalle

Dissertation

zur Erlangung des Grades
“Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Gerhard Schlegel
geb. in Neuss

Mainz, 2005

Datum der mündlichen Prüfung: 31. Januar 2005.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Theoretische und experimentelle Grundlagen	7
2.1	Synthese und Habitus eines CdSe Halbleiter Nanokristalls	9
2.2	Elektronische Zustände in einem Halbleiter-Nanokristall	12
2.2.1	Coulombwechselwirkung	15
2.2.2	Elektron-Confinement	15
2.2.3	Kristallfeldaufspaltung	15
2.2.4	Elliptizität	16
2.2.5	Austauschwechselwirkungen	16
2.3	CdSe Nanokristalle als 3-Niveau-System	17
2.4	Relaxationsprozesse eines angeregten Exzitons im CdSe- Nanokristall	22
2.4.1	Auger Elektron-Thermalisierung	25
2.4.2	Auger Thermalisierung in Gegenwart eines weiteren Ex- zitons	25
2.4.3	Auger Bi-Exziton Rekombination	27
2.4.4	Auger Tri-Exziton Rekombination	28
2.4.5	Auger „Quenching“ der Photolumineszenz durch einen zusätzlichen Ladungsträger	29
2.4.6	Veränderung der exzitonischen Zustände des Nanokris- talls in der Gegenwart zusätzlicher Ladungen	30
2.5	Optische Mikroskopie	34
2.5.1	Aufbau	34
2.5.2	Anregungsintensität	35
2.5.3	Zeitliches Auflösungsvermögen	36

2.6	Signalerfassung	38
2.6.1	Elektronische Datenerfassung	38
2.6.2	Signal-zu-Rauschen-Verhältnis	38
2.6.3	Bestimmung des Messintervalls	39
2.6.4	Emission von mehreren Photonen während einer Puls- Periode	40
2.7	Analyse der gemessenen Abklingkurven	42
2.7.1	Verwendete Methoden	44
2.7.2	Auflösungsgrenzen	50
3	Experimenteller Aufbau	51
3.1	Das Lasersystem	52
3.1.1	Pumplaser	52
3.1.2	Titan-Saphir-Laser	54
3.1.3	Puls-Selektor	55
3.1.4	Frequenzverdoppler	55
3.2	Das Konfokalmikroskop	57
3.2.1	Der Anregungsstrahlengang	57
3.2.2	Detektionsstrahlengang	61
3.3	Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop	66
3.4	Experimentsteuerung und Datenerfassung	68
3.4.1	Fluoreszenzbilder	69
3.4.2	Zeitspuren einzelner Fluorophore	69
3.4.3	Fluoreszenzabklingkurven	69
3.4.4	Fluoreszenzspektren	70
3.5	Proben und Probenpräparation	71
4	Das Programm BitFit	73
4.1	Das Optimierungsproblem	73
4.2	Algorithmus zur Minimierung der Zielfunktion	75
4.3	Filtern der Parameter	76
4.4	Charakterisierung von BitFit	76
5	Experimentelle Ergebnisse	79
5.1	Charakterisierung der verwendeten Proben	80
5.2	Anregung und Detektion einzelner Nanokristalle	81
5.3	Messen von Zeitabklingkurven	83

5.4	Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei Raumtemperatur	83
5.5	Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei tiefen Temperaturen	90
5.5.1	Ensemble Messungen an Nanokristallen	92
5.5.2	Einzelne Nanokristalle	96
5.6	Experimentelle Ergebnisse von CdSe/Farbstoff Komplexen . . .	104
6	Diskussion der Ergebnisse	111
7	Zusammenfassung	117

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur des CdSe Nanokristalls	9
2.2	TEM-Aufnahmen von CdSe-Nanokristallen	10
2.3	Unbeschichtete und mit ZnS beschichtete CdSe-Nanokristalle . .	11
2.4	Exzitonische Feinstruktur	13
2.5	3-Niveau-System eines CdSe-Nanokristalls	18
2.6	Die theoretische Zerfallsfunktion eines CdSe-Nanokristalls nach Labeau <i>et. al.</i>	21
2.7	Relaxations-Prozesse im CdSe Nanokristall	23
2.8	Auger Lebenszeiten im Leitungsband	26
2.9	Auger Multiexziton-Rekombination Lebenszeiten.	27
2.10	Nach Zunger <i>et. al.</i> berechnete elektronische Übergänge.	31
2.11	Nach Zunger <i>et. al.</i> berechneten mittleren Lebenszeiten der fluo- reszierenden Übergänge des CdSe-Nanokristalls.	33
2.12	Prinzip des Mikroskops	35
2.13	Die Kohlrausch-William-Watts Funktion	46
3.1	Schematische Übersicht des Lasersystems	53
3.2	Versuchsaufbau	58
3.3	CCD-Kamera mit Bildverstärker	63
3.4	Elektronische Komponenten des Versuchsaufbaus	68
4.1	Das Programm BitFit	74
4.2	Simulierte Abklingkurve aus drei Exponentialfunktionen	77
5.1	Gemessene Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren sowie Ab- klingkurven von CdSe-Nanokristallen.	80
5.2	Bild von der Probe	82

5.3	Gemessene Abklingkurven und angefittete Kohlrausch-William-Watts Funktionen.	84
5.4	Vergleich zwischen Zählratenhistogramm und Verteilung der Zerfallsraten.	85
5.5	Fluoreszenz-Zeitspur und Abklingkurve einzelner Nanokristalle.	86
5.6	Abklingkurven und Ratenverteilung einzelner Nanokristalle bei Raumtemperatur.	87
5.7	Abklingkurven von CdSe Ensemble-Proben bei verschiedenen Temperaturen	91
5.8	Ratenverteilung von CdSe Ensemble-Proben bei 2, 5, 20, 50, 200 Kelvin	93
5.9	Anteil der Raten an der Fluoreszenz	95
5.10	Der Anteil der berechneten Raten der Ensemblemessung an der gesamten Fluoreszenz	97
5.11	CdSe Abklingkurven bei verschiedenen Temperaturen	98
5.12	Ratenverteilung einzelner CdSe-Nanokristalle bei verschiedenen Temperaturen	99
5.13	Zählratenhistogramme einzelner CdSe-Nanokristalle bei 70 Kelvin	100
5.14	Zeitspur und Abklingkurve zweier Nanokristalle bei 50 Kelvin .	102
5.15	Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-Nanokristallen, dem Farbstoff TexasRed und CdSe/Farbstoff Komplexen.	104
5.16	Mit der Zeit variierendes Spektrum eines NC/TR-Komplexes in Lösung.	105
5.17	Nach der Anregung mit einem Laserpuls und einem Nanosekundenabstand aufgenommene Spektren von einem NC/TR-Komplex bei Raumtemperatur.	106
5.18	Vergleich der Fluoreszenz-Spektren vom CdSe-Nanokristall und NC/TR-Komplex bei verschiedenen Temperaturen.	108
5.19	Abklingkurven von CdSe-Nanokristallen und NC/TR-Komplexen bei Raumtemperatur.	109
5.20	Abklingkurven von CdSe-Nanokristallen und NC/TR-Komplexen bei tiefen Temperaturen	110
6.1	Modell eines CdSe-Nanokristalls mit einem Quencher-Zustand. .	112

1 Einführung

Im Jahre 1959 hielt Feynman auf dem jährlichen Treffen der Amerikanischen Physikalischen Gesellschaft am California Institute of Technology eine visionäre Rede. Ihr Titel: „There’s plenty of room at the bottom“ („Es gibt sehr viel Platz am unteren Ende“). Diese Rede wird heutzutage als Startschuss für die Beschäftigung der Wissenschaftler mit diesen kleinsten Bauteilen - der Nanotechnologie („nanos“ = Zwerg) angesehen, obwohl sich die Chemie schon weit früher mit der Manipulation von atomaren Strukturen beschäftigte. Die Nanotechnologie gilt heutzutage sogar als eine Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Sie befasst sich mit der Untersuchung, Herstellung und Anwendung von Strukturen unter 100 Nanometer (nm). Ihr Ziel ist es, neue Eigenschaften von Objekten auf der Nano-Ebene und deren Ursachen zu verstehen und dieses Wissen in technischen Entwicklungen umzusetzen.

Die in dieser Arbeit untersuchten CdSe-Nanokristalle eignen sich als Modellsysteme, an denen die Größenabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften studiert werden konnten. Sie wurden auf chemischen Wege nach einer von Murray *et. al.* [1] entwickelten Methode aus Dimethylcadmium (CdMe_2) und Trisäbutylphosphian ($\text{Se}(\text{TBP})_3$) synthetisiert. Mit diesem Verfahren konnten reproduzierbar Halbleiter-Nanokristalle in makroskopischen Mengen mit einer einstellbaren, mittleren Größe zwischen 1.5-10 nm Durchmesser und einer Größenverteilung (<5%) hergestellt werden [1, 2, 3, 4].

Aufgrund dieser Größe erfahren photogenerierte Ladungsträger im Nanokristall (Elektronen und Löcher) eine dreidimensionale räumliche Beschränkung. Diese Strukturen werden auch nulldimensionale Festkörperstrukturen oder Quantenpunkte¹ genannt. Die Quantenpunkte aus CdSe sind kleiner als ein gebundenes Elektron-Loch-Paar (Exziton) in einem entsprechenden Halb-

¹engl.: quantum dots.

leitermakrokristall, was zu einem sogenannten Größenquantisierungseffekt² führt. Dadurch besitzen die Quantenpunkte von ihrer Größe abhängige diskrete, elektronische Übergänge und damit äußerst schmalbandige, spektral unterschiedliche, Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren. Neben dem intrinsischen Größenquantisierungseffekt spielt bei diesen Systemen auch die Oberfläche eine entscheidende Rolle. Bei einem 3 nm großen CdSe-Nanokristall befinden sich bereits etwa ein Drittel aller Atome auf der Oberfläche. Deshalb dürfen im Gegensatz zum theoretisch unendlich ausgedehnten Makrokristall die Oberflächeneffekte nicht mehr vernachlässigt werden. Im wesentlichen beeinflussen Oberflächeneffekte die Ladungsträgerdynamik in einem Nanokristall entscheidend. So kann ein in das Leitungsband gehobenes Elektron aufgrund von Oberflächeneffekten verzögert oder schneller strahlend mit dem Loch rekombinieren. Gewissermaßen ist ein CdSe-Nanokristall ein Sensor, dessen Fluoreszenzeigenschaften Auskunft über seine nähere Umgebung liefert.

Durch eine anorganische Beschichtung der Nanokristalle können Oberflächenfehler teilweise eliminiert werden, wodurch die Fluoreszenzquantenausbeute und die Photostabilität erheblich gesteigert wird [2, 3, 5, 6]. Die Oberfläche kann auch durch Austauschen von bereits gebundenen Stabilisatormoleküle durch Moleküle mit bestimmten funktionellen Gruppen chemisch modifiziert werden. Auf diese Weise wurden bereits wasserlösliche CdSe-Partikel hergestellt [7, 8], Nanokristalle gezielt miteinander verbunden (*quantum dot molecules*) [9] oder mit Farbstoffmolekülen [10, 29] oder Proteinen [7, 12], modifiziert.

Die Kombination aus hoher chemischer Flexibilität und fluoreszierender Vielfalt eröffnet für kolloidale Halbleiternanokristalle vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Am weitesten vorangeschritten ist bisher der kommerzielle Einsatz zur selektiven Fluoreszenzmarkierung von biologischen Proben [13]. Voraussetzung ist jedoch ein detailliertes Verständnis ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften. Zur Theorie des Größenquantisierungseffekts und der daraus resultierenden elektronischen Struktur dieser Teilchen existieren mittlerweile mehrere Arbeiten, die die gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren relativ gut beschreiben [14, 15, 16, 17, 18]. Dagegen ist die Dynamik der photogenerierten Ladungsträger noch nicht in allen Berei-

²engl.: quantum size effect, QSE.

chen verstanden [19]. Diese Dynamik unterscheidet sich zwischen einzelnen gemessenen CdSe-Nanoteilchen. Mögliche Ursachen können die Größendispersion, zusätzliche Ladungen innerhalb oder außerhalb des Nanokristalls oder strukturelle Unterschiede im Kristallaufbau sein. Zusätzlich können sich die Nanokristalle in ihrer Orientierung oder ihrer lokalen Umgebung unterscheiden. In den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts konnten erstmals *einzelne* Nanokristalle untersucht und dadurch die inhärente Mittelung einer Ensemble-Messung vermieden werden [20, 21]. Seitdem sind verschiedene Methoden entwickelt worden, die es erlauben zeitliche Fluktuationen in der Fluoreszenzintensität oder Fluoreszenzwellenlänge einzelner Nanokristalle zu analysieren, die in einem Ensemble aufgrund der Überlagerung der unkorrelierten Einzelbeiträge gemittelt und damit verdeckt bleiben [22, 23, 24, 25, 26].

Um die Dynamik im Detail zu verstehen, beschäftigte sich diese Arbeit mit der Messung und Auswertung der fluoreszierenden Übergänge in CdSe-Nanokristallen. Zur Detektion und Selektion einzelner Nanokristalle wurde ein konfokales Mikroskop gebaut, dessen räumliche Auflösung durch das Beugungslimit [27] begrenzt ist. Da das Beugungslimit noch um ein vielfaches größer ist als der mittlere Durchmesser eines Nanokristalls, wurden die Proben so präpariert, dass die mittleren Abstände zwischen den einzelnen Partikeln oberhalb des Beugungslimits lagen. Bei dem verwendeten Mikroskop wurde die Probe Punkt für Punkt mit einem Anregungspot abgerastert, der Nanokristall angeregt, die emittierte Fluoreszenz von Streulicht und Anregungslicht spektral gefiltert, durch eine Lochblende in einer Zwischenbildebene räumlich gefiltert und auf einen Detektor gelenkt. Mit dieser Methode gelang 1994 in der Gruppe von Guyot-Sionnest erstmals die Identifizierung und Untersuchung einzelner CdS-Nanokristalle bei tiefen Temperaturen [28]. Dadurch ist es möglich, einzelne Fluorophore gezielt anzusteuern und zeitlich aufgelöst zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals einzelne CdSe-Nanokristalle mit gepulstem Laserlicht angeregt und die Zeit bis zur Emission eines Photons mit Hilfe der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung aufgenommen. Die Proben wurden in einem Kryostaten bis 2 Kelvin gekühlt. Neben isolierten Nanokristallen wurden auch Komplexe aus Nanokristallen und Farbstoffen untersucht. Die verwendeten Liganden bestehen, zur Herstellung einer starken chemischen Bindung mit dem Nanokristall, aus einer funktionalen Ankergruppe einem Abstandshalter („Spacer“) und einem Farbstoff-Molekül

(TexasRed[®]) [29]. Messungen des fluoreszierenden, resonanten Energie Transfers (FRET) zwischen dem Nanokristall (Donor) und dem Farbstoff (Akzeptor) bei verschiedenen Temperaturen, der Vergleich der Spektren, sowie der Zeitabklingkurven dieser Hybridsysteme sollten den Einfluss der Liganden auf den fluoreszierenden Übergang der Nanokristalle aufklären.

Liegt kein monoexponentieller Zerfall der Fluoreszenz vor, müssen die Fluoreszenzlebensdauern mit zum Teil sehr aufwändigen Verfahren aus den Datensatz gewonnen werden. Die Extraktion von Fluoreszenzlebensdauern aus einer gemessenen Abklingkurve ist sehr fehleranfällig. Die wohl am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung von Lebenszeiten aus einer Abklingkurve besteht in dem Anfitten der gemessenen Kurve mit einer das Modell beschreibenden Funktion. Der Nachteil dieser Methode besteht in der notwendigen Wahl eines Modells. Ist die Anzahl der Freiheitsgrade zu klein gewählt, so erhält man nicht die wahre Ratenverteilung. Wählt man eine zu große Anzahl an Freiheitsgraden, kann die Lösung aufgrund des Rauschens zu „instabil“ werden. Es können dann teilweise verschiedene theoretische Modelle mit dem gleichen Erfolg an die Messdaten angefittet werden. Um dennoch Informationen aus den gemessenen Abklingkurven gewinnen zu können, wurde auf der Basis der Bayes-Statistik ein Java-Programm (BitFit) erstellt, das eine Lösung mit der geringsten Information (Entropie) aus der Lösungsmenge bestimmt.

Die nachfolgende Darstellung der durchgeführten Arbeiten und dabei erzielten Ergebnisse ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 sind die wichtigsten theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der elektronischen sowie optischen Eigenschaften des CdSe-Halbleiter-Nanokristalls, das aufgebaute konfokale Mikroskop, Methoden zur Datenerfassung und Verfahren zur Auswertung der gewonnenen Abklingkurven beschrieben. Ausgehend von der Beschreibung der Kristallstruktur und der Synthese der Nanokristalle wird schrittweise ein theoretisches Modell der elektronischen Zustände des Leitungsbandes von CdSe-Nanokristallen erstellt. Anschließend wird auf die, für die Relaxation eines angeregten Nanokristalls verantwortlichen, unterschiedlichen Auger-Prozesse eingegangen. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der Funktionsweise eines konfokalen Mikroskops, den Methoden und Grenzen der elektronischen Signalerfassung und Methoden zur Auswertung von Fluoreszenzabklingkurven. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute konfokale Fluoreszenz-Mikroskop wird

in Kapitel 3 vorgestellt. Es wird das verwendete Lasersystem zur Erzeugung kurzer Pulse, der optische Aufbau und die Systeme zur Anregung, Detektion und Datenerfassung von Fluorophoren bei Raumtemperatur bis hin zu tiefen Temperaturen (1.4 Kelvin) vorgestellt. Kapitel 4 beschreibt die verwendeten Algorithmen und die Bedienung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programms BitFit zur Auswertung von inversen, schlecht gestellten Problemen. In Kapitel 5 werden schließlich die von verschiedenen Nanokristallsystemen experimentell erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und in Kapitel 6 diskutiert. Kapitel 7 schließt die Arbeit mit einem zusammenfassenden Überblick über den gesamten Inhalt.

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen für die Untersuchung von temperaturabhängigen, dynamischen Prozessen in CdSe-Halbleiter-Nanokristallen mittels eines optischen Mikroskops vorgestellt. Im ersten Teil dieses Kapitels (Abschnitt 2.1) wird die Synthese und die Kristallstruktur von CdSe-Nanokristallen beschrieben. In Abschnitt 2.2 werden die mit Hilfe des EMA-Modells¹ berechneten elektronischen Zustände von CdSe-Nanokristallen dargestellt.

Anhand der Ergebnisse dieses Modells wird ein 3-Niveau-System zur Beschreibung der fluoreszierenden Zerfallsraten in Abschnitt 2.3 vorgestellt.

Ein angeregtes Elektron eines Nanokristalls im Leitungsband relaxiert, abhängig von weiteren Ladungsträgern im oder außerhalb des Nanokristalls, nach einer bestimmten Zeit wieder in den Grundzustand. Die dabei möglichen Relaxationsprozesse werden mit Hilfe von Auger-Prozessen in Abschnitt 2.4 anhand von berechneten energetischen Zuständen nach dem Pseudopotential-Ansatz beschrieben.

Die Voraussetzungen und Grundlagen der Mikroskopie zur Detektion von einzelnen, fluoreszierenden Partikeln werden in Abschnitt 2.5 behandelt. Die Methoden, Interpretation und möglichen Grenzen der elektronischen Signalerfassung werden in Abschnitt 2.6 vorgestellt.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Interpretation aufgenommener Fluoreszenzzerfallskurven von CdSe-Nanokristallen. Da bisher keine Modelle zur Beschreibung aller auftretenden Zerfallsraten in Nanokristallen existieren, wurden die gemessenen Daten zuerst modellfrei ausgewertet. Die damit verbundene numerische Analyse der Ratenverteilung bezeichnet man mathematisch als *Inverses Problem*. Der letzte Teil schließt daher mit einer

¹Effektiv-Massen-Ansatz

2 Theoretische und experimentelle Grundlagen

Beschreibung von Methoden und deren Auflösungsgrenzen zur Lösung dieser inversen Probleme ab.

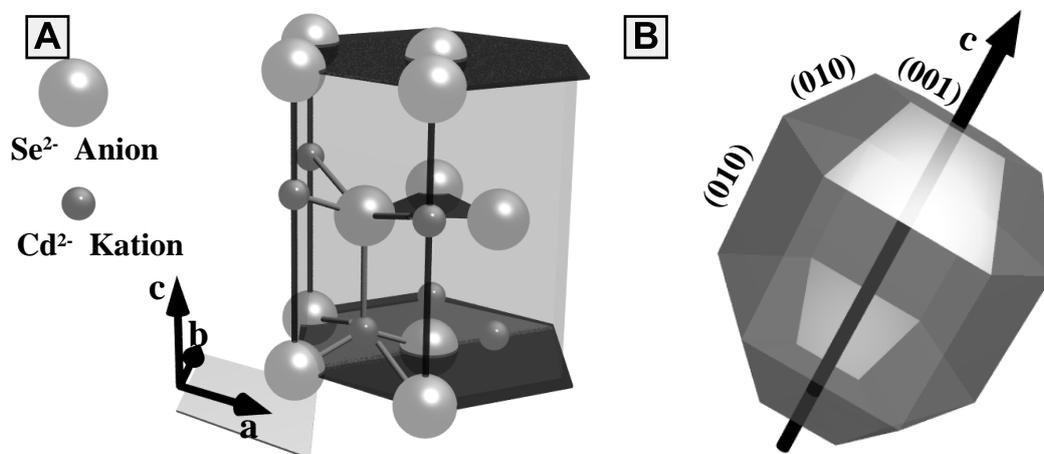


Abb. 2.1: Die Kristallstruktur des CdSe Nanokristalls. **A** zeigt die zusammengesetzte Elementarzelle des hexagonalen Wurtzitgitters. **B** stellt die Ausbildung der $\{001\}$, $\{101\}$, $\{100\}$ -Oberflächen dar.

2.1 Synthese und Habitus eines CdSe Halbleiter Nanokristalls

Die verwendeten CdSe-Nanokristalle wurden nach einem modifizierten Verfahren von Murray *et. al.* [1, 29] hergestellt. Dazu wurde Dimethylcadmium (CdMe_2) und in Tributylphosphan gelöstes Selen ($\text{Se}(\text{TBP})_3$) in eine 360°C heiße Lösung aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) injiziert. Bei dieser Temperatur zerfallen die Cd- und Se-Vorstufen sofort und setzen Cd- und Se-Ionen als Monomere zum Kristallaufbau frei. Es setzt Keimbildung ein. Aufgrund der zugeführten Lösungsmenge wird die Temperatur der Vorlage dabei jedoch soweit herabgesetzt, dass eine weitere Keimbildung nach kurzer Zeit verhindert wird. Um eine gewünschte Kristallgröße zu erhalten, lässt man anschließend bei etwa 270°C die Nanokristalle mehrere Minuten lang wachsen. Ist die gewünschte Kristallgröße erreicht, wird die Wachstumsphase durch rasches Abkühlen beendet.

Die mit diesem Verfahren synthetisierten CdSe-Nanokristalle (II-VI-Halbleiter) besitzen eine hexagonale Wurtzitstruktur [1, 3, 30, 31, 32]. Der bevorzugte Habitus basiert auf einem hexagonalen Prisma [30, 33, 34]. Die

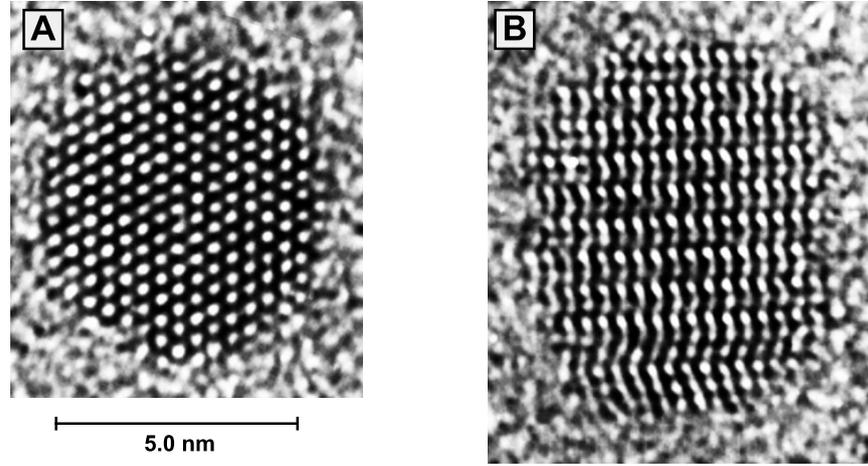


Abb. 2.2: Hochauflösende Elektronenmikroskopie an CdSe -Nanokristallen. **A** Ansicht parallel zur c -Achse ([001]-Richtung. **B** Ansicht senkrecht zur c -Achse ([010]-Richtung. Die hellen Bereiche zeigen die Lücken (Kanäle) zwischen den Atomen der Kristallstruktur.

hexagonale Elementarzelle der Wurtzitstruktur ist in Abbildung 2.1 **A** dargestellt. Die Beträge der Gittervektoren $|\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ zeigen eine für hexagonal prismatische Formen typische Anisotropie. Diese Anisotropie wirkt sich auch auf die Form des CdSe-Nanokristalls aus (siehe Abbildung 2.1 **B** und Abbildung 2.2). Die Se^{2-} -Anionen sind zu hexagonal gepackten Schichten mit der Schichtfolge ABAB... angeordnet. Die in Abbildung 2.1 **B** skizzierte Form eines CdSe Nanokristalls zeigt die Elongation in Richtung der c -Achse. In erster Näherung wird der Habitus auch als ein Ellipsoid mit der halben Höhe c und dem Radius b beschrieben. Der Nanokristall wird dann durch die Elliptizität ϵ und dem effektiven Radius R_{eff} einer Ellipse wie folgt charakterisiert:

$$\epsilon = \frac{c}{b} - 1 \quad \text{und} \quad R_{\text{eff}} = \sqrt[3]{b^2 c} \quad (2.1)$$

Das Verhältnis der Höhe zur Breite ϵ des Nanokristalls liegt bei der in dieser Arbeit verwendeten Synthese zwischen 1.0 (Nanokristalldurchmesser 2.0 nm) und 1.5 (Durchmesser 20 nm). Eine ausführliche Beschreibung der Kristallstruktur von CdSe-Nanokristallen wird in [35] vorgestellt.

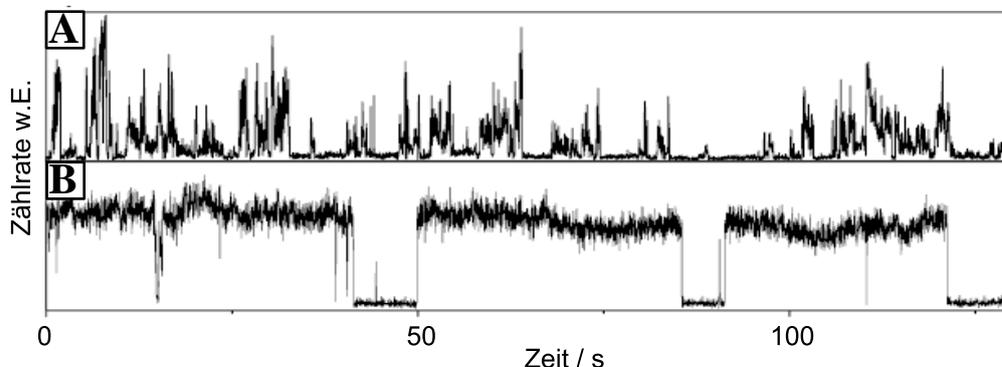


Abb. 2.3: Unterschied zwischen unbeschichteten und mit ZnS beschichteten Nanokristallen. **A** zeigt die aufgenommene Fluoreszenzintensitäts-Zeitspur eines unbeschichteten Nanokristalls. **B** zeigt die Zeitspur eines mit ZnS beschichteten CdSe Nanokristalls.

Die Absättigung der freien Valenzen auf der Oberfläche eines Nanokristalls wird durch eine zusätzliche ZnS Schicht bewerkstelligt. Durch langsame Zugabe von Diethylzink (ZnEt_2) und Bistrimethylsilylschwefel ($(\text{TMS})_2\text{S}$) werden bei 200°C ZnS-Schichten auf den Nanokristall aufgetragen. Das Material ZnS wird aufgrund eines Sprungs in der Bandlücke von 1.8 eV in CdSe auf 3.6 eV in ZnS verwendet, um photogenerierte Ladungsträger möglichst im Inneren des CdSe-Nanokristalls zu binden. Die CdSe-Nanokristalle können jedoch wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten und der daraus resultierenden Verspannungen in der Regel nur mit 1-2 Monolagen ZnS beschichtet werden [2]. Das Ergebnis sind Nanokristalle mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von über 50% und längeren fluoreszierenden Perioden („An“-Zeiten). Ein Vergleich der Fluoreszenzfluktuationen von beschichteten **A** und unbeschichteten **B** Nanokristallen ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Eine genaue Beschreibung der Synthese wird in [29] vorgestellt.

2.2 Elektronische Zustände in einem Halbleiter-Nanokristall

Die quantenphysikalisch zugelassenen Energien der Elektronen in einem CdSe-Makrokristall liegen energetisch sehr dicht beieinander und bilden Bereiche bestimmter Breite, die sogenannten Energiebänder. Makroskopische Halbleiter zeichnen sich durch eine Bandlücke (E_{gap}) zwischen dem höchsten mit Elektronen besetzten Band (Valenzband, VB²) und dem niedrigsten, unbesetzten Band (Leitungsband, CB³) aus. Diese energetische Zustandslücke liegt meistens im Bereich weniger Elektronenvolt und verhindert bei Raumtemperatur ($kT(T=298\text{ K})=26\text{ meV}$) weitgehend den thermischen Übergang von Elektronen aus dem Valenzband in das unbesetzte Leitungsband. Um die energetische Zustandslücke zu überwinden und das Leitungsband mit Elektronen zu bevölkern, reicht jedoch bei den meisten Halbleitern die Energie von Lichtquanten des sichtbaren Spektrums (400 – 700 nm entsprechen 3.1 – 1.8 eV) aus.

Die energetische Struktur eines Halbleiter-Nanokristalls besitzt ebenfalls kontinuierliche Bereiche, aber auch diskrete Zustände an den Rändern der Energiebänder – ähnlich den molekularen Energiezuständen eines Moleküls. Die photogenerierten Ladungsträger sind im Gegensatz zum makroskopischen Halbleiter nicht mehr frei beweglich. Die von der Größe des Nanokristalls abhängige Diskretisierung der Niveaus an der Bandkante führt im Nanokristall zu diskreten Übergängen nahe der Absorptionskante und damit zu einem Anwachsen der Zustandslücke. Damit verschiebt sich die maximal absorbierte Lichtwellenlänge (Absorptionskante) in den blauen Spektralbereich, was mit einer größenabhängigen Farbänderung einher geht.

Der Übergang von höher angeregten Zuständen in den niedrigsten angeregten Zustand erfolgt im Makrokristall durch eine Wechselwirkung mit Gitterschwingungen, den Phononen. Im Nanokristall ist der energetische Abstand der diskreten elektronischen Niveaus unter Umständen größer als die Energie eines Phonons, wodurch die Wahrscheinlichkeit sehr gering wird, durch direkte Anregung von Phononen in den niedrigsten angeregten Zustand zu gelangen. Das im folgenden diskutierte Energieniveauschema gibt eine Übersicht über die in einem CdSe Nanokristall möglichen elektronischen Zustände. Für eine

²engl.: valence band, VB

³engl.: conduction band, CB

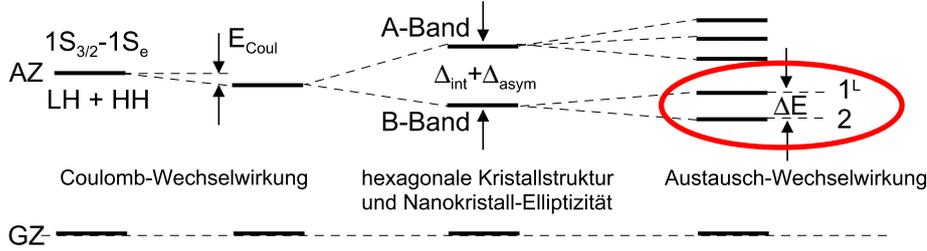


Abb. 2.4: Exzitonische Feinstruktur, des energetisch niedrigsten, angeregten Zustand $1S_{3/2} - 1S_e$, eines CdSe-Nanokristalls. GZ ist der Grundzustand ohne Elektron-Loch-Paar.

ausführliche Zusammenfassung der theoretischen Annahmen zur Beschreibung der energetischen Verhältnisse sei auf KOBERLING [35] verwiesen.

Die Größe (mittlerer Durchmesser) der in dieser Arbeit untersuchten Nanokristalle liegt im Bereich von 3–4 nm und damit in der gleichen Größenordnung wie das gebundene Elektronen-Loch-Paar (Exziton) an einem Makrokristall [35]. Die zusätzliche Einschränkung der Bewegungsfreiheit des Ladungsträgers führt zu einer Diskretisierung der energetischen Zustände von Elektron und Loch. Zur Beschreibung eines Elektron-Loch-Paares in einem Nanokristall werden im Rahmen des sog. Effektiv-Massen-Ansatzes (EMA)⁴ zwei Ladungsträger gleichzeitig betrachtet, deren dreidimensionale Bewegung durch das endliche Nanokristallvolumen räumlich beschränkt ist [36, 37, 38, 39, 40, 41]. Wird in einem ersten Schritt jedwede Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch vernachlässigt, so lässt sich die Wellenfunktion eines Elektronen-Loch-Paares⁵ $\psi_{ehp}(r_e, r_h)$ vollständig separieren:

$$\psi_{ehp}(r_e, r_h) = \psi_r(r_e)\psi_h(r_h) \quad (2.2)$$

Das sphärische Potential $V_i(r_i)$ der Ladungsträger ($i = e, h$) beschreibt die

⁴engl.: effective mass approximation.

⁵electron hole pair

Größe und Form des Nanokristalls idealisiert als Kugel mit dem Radius R :

$$V_i(r_i) = \begin{cases} 0 & \text{für } r_i < R, \\ \infty & \text{für } r_i \geq R \end{cases} \quad (2.3)$$

Der Hamilton-Operator für diesen Teilchen-im-Kasten-Ansatz lautet für einen Ladungsträger ($i = e, h$) mit der effektiven Masse m^* und dem Nabla-Operator $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla^2 + V_i(r_i) \quad (2.4)$$

Die Beeinflussung der Beweglichkeit der Ladung durch das gitterperiodische Potential wird durch die scheinbare Veränderung der Ladungsträgermasse m_i^* berücksichtigt. Mit der Energiedispersion $E(k)$ eines Ladungsträgers im reziproken Raum gilt:

$$m_i^* = \frac{\hbar}{\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}} \quad (2.5)$$

Die Lösungen der stationären Schrödingergleichung sind [39]:

$$\phi_i^{nlm}(r_i) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} Y_{lm} \frac{J_l(\chi_{nl} \frac{r_i}{R})}{J_{l+1}(\chi_{nl})} \quad (2.6)$$

Y_{lm} ist eine Kugelfunktion, J_l sind Besselfunktionen und χ_{nl} ist die n -te Nullstelle von J_l . Die Orientierungsquantelungen $l = 0, 1, 2$ werden auch als S,P,D-Zustände bezeichnet. Die Wellenfunktion $\phi_i^{nlm}(r_i)$ muss außerhalb der Kugel verschwinden und es gilt $\phi_i^{nlm}(r_i = R) = 0$. Mit Hilfe dieser Randbedingung erhält man die diskreten Energiewerte eines Ladungsträgers in einem Band:

$$E_i^{nl} = \frac{\hbar^2}{2m_i^*} \frac{\chi_{nl}^2}{R^2} \quad (2.7)$$

Die diskreten Energiewerte der Ladungsträger skalieren somit mit dem inversen Quadrat des Nanokristallradius R . Die Quantisierungsenergie in dem energetisch niedrigsten Zustand eines Bandes ($n = 1, l = 0, \chi_{10} = \pi$) beträgt:

$$E_i^{10} = \frac{\hbar^2}{2m_i^*} \frac{\pi^2}{R^2} \quad (\text{entspricht dem 1S Zustand}) \quad (2.8)$$

Bis hier wurde angenommen, dass Elektron und Loch in einem Nanokristall nicht miteinander wechselwirken. In den nächsten Abschnitten werden die verschiedenen Möglichkeiten von Wechselwirkungen diskutiert und das theoretische Modell Schritt für Schritt an die Eigenschaften eines realen Nanokristalls angepasst.

2.2.1 Coulombwechselwirkung

Im angeregten Zustand kommt es zu einer nicht vernachlässigbaren elektrostatischen Anziehung zwischen den erzeugten Ladungsträgern, die das Elektron-Loch-Paar energetisch stabilisiert. Der Hamiltonoperator in Gleichung 2.4 wird daher um eine Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch erweitert [35]:

$$\hat{H}_{ehp} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla^2 + V_e(r_e) + V_h(r_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_\infty |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad (2.9)$$

Der letzte Term der Gleichung enthält die Elementarladung e und die makrokristalline Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ des Halbleitermaterials.

2.2.2 Elektron-Confinement

Bedingt durch die sehr geringe effektive Masse des Ladungsträgers ist deren Delokalisierung sehr stark. Dadurch kann die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen und Löchern an der Oberfläche des Nanokristalls nicht vernachlässigt werden. Damit die Ladungsträger partiell in die Umgebung des Nanokristalls tunneln können, muss der Nanokristall an der Oberfläche ein endliches Potential $V_e(r_e \geq R) = V_e$ aufweisen. Die Folge ist die Abnahme der Confinement-Energie des Elektrons und damit der Energie jedes angeregten Zustands.

2.2.3 Kristallfeldaufspaltung

Während das Leitungsband der betrachteten Halbleitermaterialien mit einer Näherung sehr gut beschrieben werden kann, ist die Struktur des Valenzbandes bereits bei kubischen Kristallen aufgrund von Entartungen sehr komplex,

und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung, besteht eine zusätzliche Wechselwirkung dieser Bänder untereinander [35]. Ein bestimmter Lochzustand muss somit durch eine Superposition mehrerer Lochzustände beschrieben werden. Das Valenzband setzt sich somit, aufgrund des Bahndrehimpulses der beteiligten Se-4p-Orbitale von $L = 1$, aus drei verschiedenen Bändern zusammen: Das Heavy-Hole (HH), Light-Hole (LH) sowie das Split-Off-Band (SO). Jeder Lochzustand ist $(2F + 1)$ -fach entartet, mit dem Gesamtdrehimpuls $F = J + l, \dots, |J - l|$.

Tatsächlich hat der CdSe Nanokristall jedoch eine hexagonale Wurtzitstruktur. Diese Struktur geht als Störung der kubischen Struktur in die weitere Berechnung ein. Das Ergebnis der Störungsrechnung für das Valenzband ist das Wegfallen der Entartung von Heavy- und Light-Hole-Band für $k=0$ und eine tatsächliche Aufspaltung des Bandes in ein A- und B-Band. Der Abstand dieser Bänder lässt sich jetzt aus den Lochmassenquotienten $\beta = \frac{m_{LH}^*}{m_{HH}^*} = 0.28$ [42] und der A-B-Aufspaltung im hexagonalen Makrokristall $\Delta_{int}^{makro} = 25$ meV [32] berechnen zu [40, 18, 43]:

$$\Delta_{int}^{NC}(\beta, k = 0) = 23 \text{ meV} \quad (2.10)$$

2.2.4 Elliptizität

Zur Vereinfachung wurde bisher stets von einem kugelförmigen Nanokristall ausgegangen. Tatsächlich ähnelt die Struktur jedoch eher einer Ellipse. Die Form des Nanokristalls wird mit dessen Elliptizität $\epsilon = c/b - 1$ und dem effektiven Radius $R_{eff} = \sqrt[3]{b^2 c}$ [18] beschrieben. Die Ellipsenhalbachse c ist hier parallel zur hexagonalen c -Achse des Wurtzitgitters und b senkrecht dazu angeordnet. Diese, je nach unterschiedlichen Bedingungen der Nanokristallsynthese variierende, Elliptizität resultiert in einem zusätzlichen anisotropen Störpotential V_ϵ in der Störungsrechnung. Die Anisotropie spaltet nur die entarteten Zustände auf, die eine Bahndrehimpulskomponente $\neq 0$ besitzen. Das Valenzband spaltet, als Folge der elliptischen Asymmetrie analog zur Kristallfeldaufspaltung, zusätzlich zwischen A- und B-Band auf ($\Delta_{asym}(\epsilon, R_{eff}, \beta)$).

2.2.5 Austauschwechselwirkungen

Die Austauschwechselwirkung beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron und Loch am gleichen Ort zu finden. Die Energieaufspaltung dieser Wechsel-

wirkung ist abhängig von der räumlichen Beschränkung der Wellenfunktionen von Elektron und Loch im Nanokristall.

Die bisher gemachten Annahmen geben ein geeignetes Modell ab, um die Prozesse im Nanokristall generell zu verstehen. Hochaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen zeigen jedoch, dass der theoretische (optische) Übergang ($1S_{3/2} - 1S_e$) sich in mehrere Übergänge aufspaltet und der emittierende Zustand energieärmer ist als der niedrigste absorbierende Zustand. Die entarteten Zustände in den A- und B-Bändern spalten sich in fünf nur noch teilweise entartete Zustände auf [18, 44] (siehe Abbildung 2.4). Das Aufspalten des niedrigsten (bandkantennahen) Zustands in unterschiedliche optisch aktive Zustände wird auch als exzitonische Feinstruktur bezeichnet. Diese Zustände werden jetzt durch eine Projektion der Gesamtdrehimpulsquantenzahl $N = (F - h + s_e), \dots, |F_h - s_e| = \{2, 1\}$ auf die c-Achse des hexagonalen Kristalls $N = N_m (N = 2) = \{0, \pm 2, \pm 1\}$ [40] beschrieben. Da ein einzelnes Photon nur einen Drehimpuls von $\Delta L = 1$ übernehmen kann, ist der niederenergetische Zustand $|N_m| = 2$ optisch inaktiv. Dieser verbotene elektrische Dipolübergang wird auch als „dark exciton“ bezeichnet [44].

2.3 CdSe Nanokristalle als 3-Niveau-System

Nach der Relaxation eines Exzitons in den Grundzustand kann die Rekombination der Ladungsträger erfolgen. Die Rekombinationsdynamik kann über zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie gemessen werden. Aufgrund der Feinstruktur des exzitonischen Grundzustandes (siehe Abbildung 2.4) kann die Rekombinationsdynamik im Rahmen eines 3-Niveau-Systems beschrieben werden.

Die Abklingkurven der detektierten Fluoreszenz aus zeitkorrelierten Einzelphotonenzählungen einzelner CdSe-Nanokristalle sind temperaturabhängig. In Abschnitt 2.2 wurde gezeigt, dass das bandkantennahe Exziton ($1S_{3/2} 1S_e$) sich aufgrund der Elliptizität, des intrinsischen Kristallfeldes und der erweiterten Elektron-Loch-Wechselwirkung in fünf Übergänge aufspaltet. Der Übergang von oder zum exzitonischen Grundzustand („dark“-Zustand) ist aufgrund seines Drehimpulses $J = 2$ jedoch verboten. Strahlende Rekombination von diesem Zustand wird nur durch Absorption oder Emission von Phononen ermöglicht. Aufgrund des geringen energetischen Abstands zu dem energetisch höheren optisch aktiven Zustand („bright“ Zustand) mit der Drehimpulsquan-

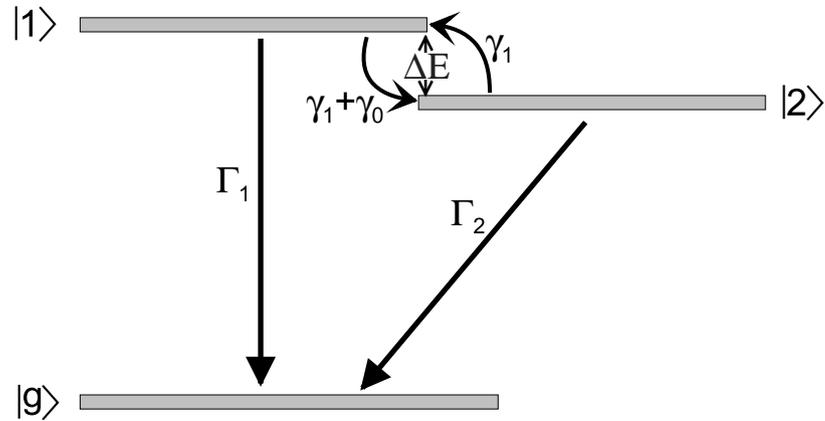


Abb. 2.5: 3-Niveau-System eines CdSe-Nanokristalls mit dem optisch inaktiven Übergang von $|2\rangle$ und den optisch aktiven Übergang von $|1\rangle$ in den Grundzustand $|g\rangle$. Die verschiedenen Übergangsraten sind mit Γ bzw. γ bezeichnet. (Erläuterung siehe Text).

tenzahl $J = 1^L$ kann ein Exziton durch Aufnahme von Phononen über diesen höheren Zustand rekombinieren.

Dieses 3-Niveau-System wurde erstmals von O. Labeau *et. al.* [45] zur Interpretation verwendet und im Folgenden näher beschrieben. Das 3-Niveau System setzt sich zusammen aus dem Grundzustand $|g\rangle$ und den beiden exzitonischen Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ mit den Rekombinationsraten Γ_1 und Γ_2 in den Grundzustand (siehe Abbildung 2.5). Die Raten $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ und $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ werden als $\gamma_1 + \gamma_0$ und γ_1 bezeichnet. Die Rate γ_0 entspricht der Rate $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ bei $T=0$ und $\gamma_1 = \gamma_0 N_B$ mit der Wahrscheinlichkeit N_B (Bose-Einstein-Verteilung) mit einem Phonon bei der Temperatur T Energie auszutauschen:

$$N_B = \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} - 1} \quad (2.11)$$

Die Konstante k_B ist die Boltzmannkonstante ($k_B=1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K). Die Rategleichung für dieses System ist:

$$\dot{N}_g = +\Gamma_1 N_1 + \Gamma_2 N_2 \quad (2.12)$$

$$\dot{N}_1 = -(\Gamma_1 + \gamma_1 + \gamma_0) N_1 + \gamma_1 N_2 \quad (2.13)$$

$$\dot{N}_2 = -(\Gamma_2 + \gamma_1) N_2 + (\gamma_0 + \gamma_1) N_1 \quad (2.14)$$

Zur Bestimmung der allgemeinen Lösung dieses Systems linearer Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten werden die Eigenwerte λ bestimmt:

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \Gamma_1 & \Gamma_2 \\ 0 & -(\Gamma_1 + \gamma_0 + \gamma_1 + \lambda) & \gamma_1 \\ 0 & \gamma_0 + \gamma_1 & -(\Gamma_2 + \gamma_1 + \lambda) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.15)$$

Die Lösungen für λ sind:

$$-\lambda_{1,2} = \frac{\gamma_0 + 2\gamma_1 + \Gamma_1 + \Gamma_2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\gamma_0 + 2\gamma_1)^2 \left(1 + \left(\frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{\gamma_0 + 2\gamma_1} \right)^2 + \frac{2\gamma_0(\Gamma_1 - \Gamma_2)}{(\gamma_0 + 2\gamma_1)^2} \right)} \quad (2.16)$$

Dieser Ausdruck (Gleichung 2.16) wird vereinfacht durch die Approximation $\Gamma_2 \ll \Gamma_1 \ll \gamma_0$ ⁶:

$$-\lambda_{1,2} \approx \frac{\gamma_0 + 2\gamma_1 + \Gamma_1 + \Gamma_2}{2} \pm \frac{1}{2}(\gamma_0 + 2\gamma_1) + \frac{\gamma_0(\Gamma_1 - \Gamma_2)}{\gamma_0 + 2\gamma_1} \quad (2.17)$$

Mit $\Gamma_1 + \Gamma_2 \ll \gamma_0 + 2\gamma_1$ und $\gamma_1/\gamma_0 = \frac{1}{e^{\Delta E/k_B T} - 1}$ erhält man den schnellen Zerfallskanal:

$$-\lambda_1 \approx \gamma_0 + 2\gamma_1 = \gamma_0 \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} - 1} \right) \quad (2.18)$$

⁶ $\frac{\Gamma_1}{\gamma_0 + \gamma_1} \ll \gamma_0$ und damit $\left(\frac{\Gamma_1}{\gamma_0 + \gamma_1} \right)^2 \ll \frac{\gamma_0 \Gamma_1}{\gamma_0 + \gamma_1}$

und den langsamen Zerfallskanal:

$$\begin{aligned}
 -\lambda_2 &\approx \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2} - \frac{\gamma_0(\Gamma_1 - \Gamma_2)}{2(\gamma_0 + 2\gamma_1)} \\
 &= \Gamma_2 + \frac{1}{e^{\Delta E/kT} + 1}(\Gamma_1 - \Gamma_2) \\
 &= \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2} - \frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right)
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Summe der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ gleich eins ($N_1(0) + N_2(0) = 1$). Die Koeffizienten C_k der Lösung der Differentialgleichung sind:

$$N_1(t) = C_1 \exp(-\lambda_1 t) + C_2 \exp(-\lambda_2 t) \tag{2.20}$$

$$N_2(t) = C_3 \exp(-\lambda_1 t) + C_4 \exp(-\lambda_2 t) \tag{2.21}$$

mit den Randwertbedingungen

$$N_1(0) = C_1 + C_2 = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad N_2(0) = C_3 + C_4 = \frac{1}{2} \tag{2.22}$$

Mit Hilfe der Ableitungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten

$$\dot{N}_1(0) = -(\Gamma_1 + \gamma_0 + \gamma_1)(C_1 + C_2) + \gamma_1(C_3 + C_4) = \frac{\gamma_1}{2} - \frac{\Gamma_1 + \gamma_0 + \gamma_1}{2} \tag{2.23}$$

$$\dot{N}_2(0) = (\gamma_0 + \gamma_1)(C_1 + C_2) - (\Gamma_2 + \gamma_1)(C_3 + C_4) = \frac{\gamma_0 + \gamma_1}{2} - \frac{\Gamma_2 + \gamma_1}{2} \tag{2.24}$$

lassen sich die Koeffizienten bestimmen:

$$C_1 = \frac{\lambda_1 - \gamma_0 - \Gamma_1}{2(\lambda_1 - \lambda_2)} \approx \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} + 1} \quad C_2 = \frac{\lambda_1 - 2\gamma_1}{2\lambda_1} = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \tag{2.25}$$

$$C_3 = \frac{\lambda_1 + \gamma_0 - \Gamma_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)} \approx \frac{1}{e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} + 1} \quad C_4 = \frac{\lambda_1 - 2(\gamma_0 + \gamma_1)}{2\lambda_1} = -\frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \tag{2.26}$$

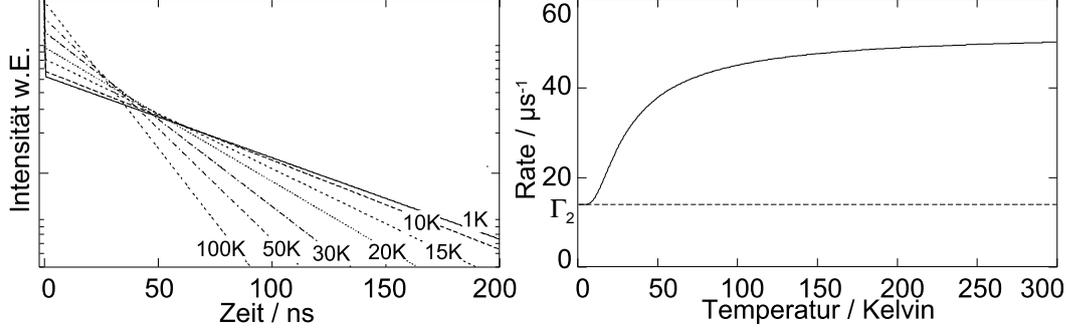


Abb. 2.6: Die theoretische Zerfallsfunktion eines CdSe-Nanokristalls nach Labeau *et. al.*. **A** Abklingkurven bei verschiedenen Temperaturen. **B** Rate der „langsamen“ Komponente für verschiedene Temperaturen.

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ sind folglich:

$$N_1(t) = \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} + 1} \exp(-\lambda_1 t) + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \exp(-\lambda_2 t) \quad (2.27)$$

$$N_2(t) = \frac{1}{e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} + 1} \exp(-\lambda_1 t) - \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \exp(-\lambda_2 t) \quad (2.28)$$

Das zu messende Lumineszenz-Signal $S(t)$ ist proportional zu $(\eta_1 \Gamma_1 N_1 + \eta_2 \Gamma_2 N_2)$ mit der Wahrscheinlichkeit η des Exzitons strahlend zu rekombinieren:

$$S(t) = \frac{\eta_1 \Gamma_1 + \eta_2 \Gamma_2 e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} + 1} \exp(-\lambda_1 t) + \frac{1}{2} (\eta_1 \Gamma_1 - \eta_2 \Gamma_2) \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \exp(-\lambda_2 t) \quad (2.29)$$

Bei hohen Temperaturen mit $k_b T \gg \Delta E$ verschwindet die langsamere Komponente λ_2 . In diesem Fall erhält man eine exponentiell verlaufende Abklingkurve mit $S_{T>}(t) = \eta_A \Gamma_A / 2 \exp(-\Gamma_A / 2t)$. Die Lumineszenz kommt vom Zustand $|1\rangle$; die Abklingzeit beträgt zweimal die Lebenszeit dieses Zustandes. Bei sehr tiefen Temperaturen mit $k_b T \ll \Delta E$ erhält man einen biexponentiellen Zerfall mit $S_{T<}(t) = \eta_F \Gamma_F \exp(-\Gamma_F t) + \eta_A \frac{\Gamma_A}{2} \exp(-\gamma_0 t)$.

In Abbildung 2.6 ist diese Funktion für den Zeitbereich t von 0-200 ns darge-

stellt. Die Werte wurden für einen „gelben“ Nanokristall mit $\Delta E = 3.8 \text{ meV}$, $\Gamma_2 = 1.4 \mu\text{s}^{-1}$ und $\Gamma_1 = 92 \mu\text{s}^{-1}$ aus [45] entnommen.

2.4 Relaxationsprozesse eines angeregten Exzitons im CdSe-Nanokristall

Wird in einem CdSe-Nanokristall ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt, relaxiert es sukzessive in den exzitonen Grundzustand, um anschließend strahlend zu rekombinieren. Die Möglichkeiten, in den Grundzustand zu relaxieren, sind aufgrund der räumlichen Beschränkung der Ladungsträger und der damit verbundenen Diskretisierung der energetischen Zustände stark eingeschränkt. Damit ein „heißes“ Elektron wieder in den Grundzustand im Nanokristall übergehen kann, muss es zuerst seine Energie an seine Umgebung abgeben. In einem Makrokristall geschieht das „Abkühlen“ des Elektrons durch Energieaustausch mit dem Kristall normalerweise durch Phononenemission. Die Wahrscheinlichkeit, dass die diskreten energetischen Abstände der möglichen elektronischen Zustände des Nanokristall-Halbleiters mit der Energie möglicher (LO)-Phononen übereinstimmt, ist jedoch sehr gering. Tatsächlich sind die energetischen Abstände der Elektronenzustände um ein vielfaches größer als die in einem einzelnen LO-Phonon dissipierbare Energie [32]⁷. Erste theoretische Arbeiten zur Beschreibung der Relaxation sagten noch eine starke Verlangsamung der Ladungsträgerrelaxation aus höher angeregten Zuständen voraus (sog. phonon bottleneck) [46, 47, 48]. Aufgrund von experimentellen Untersuchungen, die sogar eine Zunahme der Wahrscheinlichkeit des $1P_e \rightarrow 1S_e$ -Übergangs mit abnehmender Nanokristallgröße zeigen konnten [19], sowie den theoretischen Arbeiten von Efros und Rosen [49], geht man in aktuellen Modellvorstellungen von einer Auger-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch aus. Im einfachsten Fall überträgt das Elektron seine Energie an das Loch, das aufgrund der geringeren Energieabstände im Valenzband seine Energie leichter an die Umgebung abgeben kann (siehe Abbildung 2.7[A]).

Die in Abbildung 2.7 vorgestellten Effekte der QD Ladungsträgerdynamik basieren auf theoretische Berechnungen von Zunger *et. al.* [50] mit einem empirischen Pseudopotential Vielkörper-Ansatz. Zur Beschreibung der Zerfallspro-

⁷z. B. $\Delta E(1P_e - 1S_e) \approx 300 \text{ meV}$ für einen Nanokristall mit $R = 2.3 \text{ nm}$ (LO-Phonon: max. 26 meV)

2.4 Relaxationsprozesse eines angeregten Exzitons im CdSe-Nanokristall

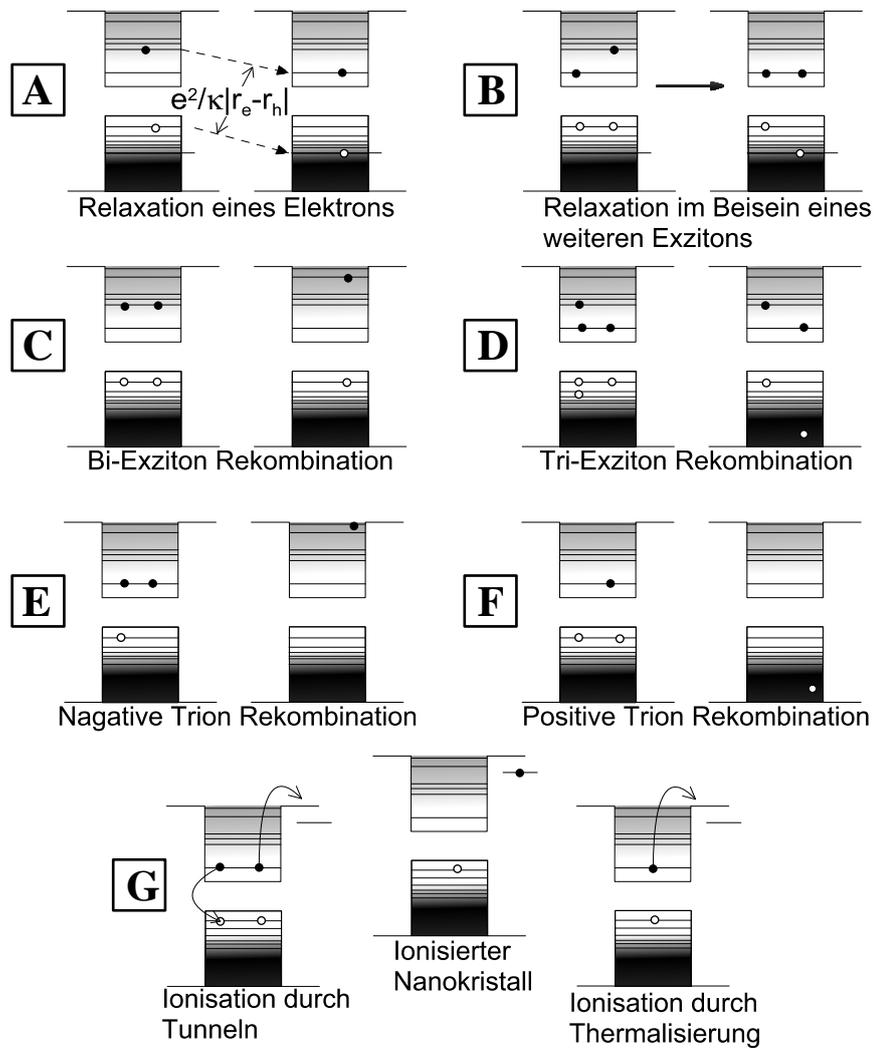


Abb. 2.7: Übersicht der Auger-Prozesse im CdSe Nanokristall. Erläuterungen siehe Text.

zesse in einem Nanokristall werden zwischen der Rekombination eines Exzitons (electron cooling) und der mehrerer Exzitonen (Auger multiexciton recombination) unterschieden.

In Abbildung 2.7 **A**-**B** sind die Auger-Relaxationsprozesse eines Elektrons in den exzitonischen Grundzustand dargestellt. In einem Makrokristall relaxiert ein angeregtes Elektron normalerweise durch Phononenemission. Die diskrete Natur von Quanten-Punkten erschwert die phononenbasierte Relaxation [49]. Es wird daher angenommen, dass das photogenerierte, „heiße“ Elektron seine Energie über einen Auger-Prozess an das Loch überträgt und damit die großen energetischen Abstände überwindet. Wang *et. al.* [50] nahmen zur Berechnung der Zerfallsrate einen Auger Endzustand mit einer endlichen Lebensdauer \hbar/Γ an. Die ermittelte phänomenologische Gleichung für die Auger-Rate W_i mit dem Anfangszustand $|i\rangle$ und dem Endzustand $|f_n\rangle$, deren Eigenenergien E_{f_n} und E_i sowie der Coulombwechselwirkung ΔH ist:

$$W_i = \frac{\Gamma}{\hbar} \sum_n \frac{|\langle i|\Delta H|f_n\rangle|^2}{(E_{f_n} - E_i)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.30)$$

Jeder Endzustand n trägt dabei einen Teil zur Auger-Rate $W = 1/\tau$ bei. Zur Entwicklung der Auger Matrix Elemente $\langle i|\Delta H|f\rangle$ muss das folgende Coulomb-Integral berechnet werden mit der Wellenfunktion $\{\phi\}$ eines Teilchens und der dielektrischen Funktion des Quantenpunktes $\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$J(j, k, l, m) = \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \phi_j^*(\mathbf{r}, \sigma) \phi_k^*(\mathbf{r}', \sigma') \frac{e^2}{\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \phi_l(\mathbf{r}, \sigma) \phi_m(\mathbf{r}', \sigma') d^3r d^3r' \quad (2.31)$$

Die Möglichkeit eines Teilchens sich außerhalb des Nanokristalls zu befinden, verlangt eine Trennung zwischen dem Augerprozess im Inneren des Nanokristalls mit $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq 1$ und auf der Oberfläche des Nanokristalls mit $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim 1$. Mit dieser Näherung erhält man:

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} = 1 + \left(\frac{1}{\bar{\epsilon}_{in}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} - 1 \right) m(r) m(r') \quad (2.32)$$

Die Funktion $m(r)$ nimmt innerhalb des Nanokristalls den Wert 1 und außerhalb den Wert 0 an. Die dielektrische (Filter)-Funktion $\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist gleich $\bar{\epsilon}_{in}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ innerhalb des Nanokristalls und gleich 1, wenn r, r' oder beide sich

außerhalb befinden.

2.4.1 Auger Elektron-Thermalisierung

Abbildung 2.7 **[A]** zeigt die Relaxation eines Elektrons vom p-Zustand e_p in den ersten angeregten Zustand e_s . In einem Auger Thermalisierungs-Prozess ist dies stets mit einem Übergang des Lochs von h_s nach h_n verbunden. Die Abklingrate mit der Energiedifferenz $\Delta E = \epsilon_{e_p} - \epsilon_{e_s}$ zwischen dem Initial- und dem Grundzustand des Exzitons ist:

$$\tau^{-1} = \frac{\Gamma}{\hbar} \sum_{n\alpha} \frac{|J(h_s, e_p, h_n, e_s, \alpha)|^2}{(\Delta E + \epsilon_{h_n} - \epsilon_{h_s})^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.33)$$

Im realen Nanokristall beeinflussen zusätzliche Faktoren die Aufspaltung des S-P Übergangs ΔE wie Form- und Größen-Verteilung, Oberflächeneffekte, Ladungsträger in der Nähe des Nanokristalls, etc.. In Abbildung 2.8 **[A]** und **[B]** sind die Raten $\tau^{-1}(h_s e_p \rightarrow h_n e_s)$ gegen die Energie ΔE für drei mögliche Werte Γ (5, 10 und 20 meV) aufgetragen. Ist $\Delta E \sim \epsilon_{h_s} - \epsilon_{h_n}$,⁸ so befindet sich das System in Resonanz und der Übergang läuft am schnellsten ab ($\tau = 0.1$ ps). Außerhalb der Resonanz ist die Lebenszeit umgekehrt proportional zu Γ . Für $\Gamma = 10$ meV erhält man $\tau = 0.5$ ps für beide berechneten Nanokristallgrößen. Diese theoretische Berechnung stimmt gut mit experimentell bestimmten Lebenszeiten von 0.12 ps und 0.25 ps von Nanokristallen mit $R = 1.7$ nm und $R = 2.3$ nm überein [19].

2.4.2 Auger Thermalisierung in Gegenwart eines weiteren Exzitons

Thermalisierung von e_p nach e_s ist ebenfalls möglich, wenn bereits ein weiteres Exziton existiert (siehe Abbildung 2.7 **[B]**). In Abbildung 2.8 **[C]** ist die theoretisch berechnete Lebenszeit eines Exzitons mit (*with spectator*) und ohne (*no spectator*) bereits vorhandenem Exzitons im Grundzustand dargestellt. Die Berechnungen wurden für Raumtemperatur erstellt. Ein Elektron braucht demnach bei Raumtemperatur fast zehn mal länger für den $p - s$ Übergang, wenn ein weiteres Exziton sich bereits im Grundzustand befindet. Bei $T = 0$

⁸Großes $J(h_s, e_p, h_n, e_s)$ vorausgesetzt

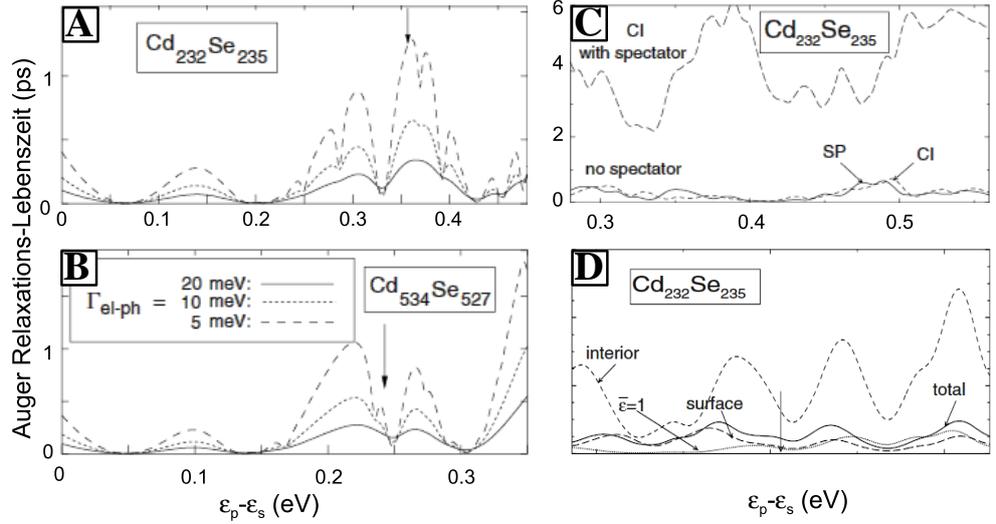


Abb. 2.8: Auger Lebenszeiten im Leitungsband. **A**-**B** Auger Lebenszeiten eines Elektrons im Leitungsband bei $T=0\text{ Kelvin}$ mit drei unterschiedlichen Energieabständen Γ . **C** Auger Lebenszeiten bei $T=300\text{ Kelvin}$ in Gegenwart (*with spectator*) und ohne (*no spectator*) zusätzliches Exziton im Grundzustand. Die Initial-Zustände enthielten alle drei p-Elektronenzustände und beide s-Lochzustände. Die Endzustände enthielten den Endzustand e_s und 30 Lochzustände h_n mit einer Energie um $E_{n0} = \epsilon_{h_{s1}} - \epsilon_{e_p} + \epsilon_{e_s}$. **D** Auger Biexziton-Rekombination Lebenszeit $\tau_{e-h}^{2 \rightarrow 1}$ ($T=0\text{ Kelvin}$), bei verschiedenen Energieabständen, zerlegt in den Oberflächen- (*surface*) und Bulk- (*interior*) Anteil. (Quelle: Wang *et. al.* [50])

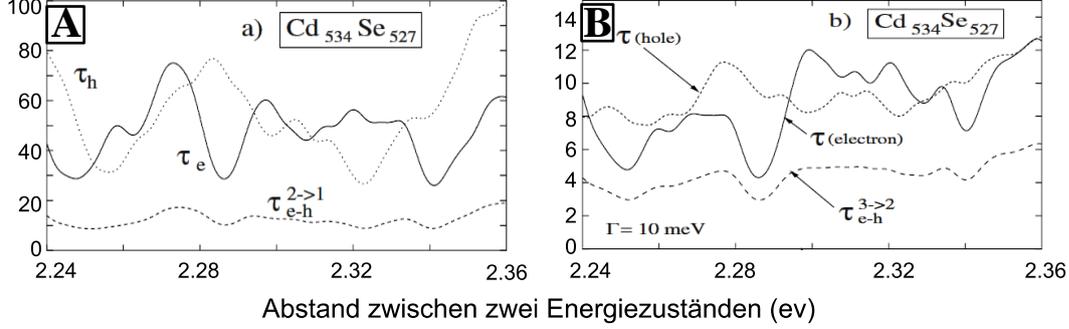


Abb. 2.9: Auger Multiexziton-Rekombination Lebenszeiten bei $T=0$ Kelvin. **A** Übergang $\tau_{e-h}^{2 \rightarrow 1}$ zerlegt in den Anteilen von τ_e und τ_h an der gesamten Lebenszeit. **B** Der Übergang $\tau_{e-h}^{3 \rightarrow 2}$ zusammen mit den beiden Beiträgen aus der Diffusion eines einzelnen Elektrons und Lochs.

steigt die Lebenszeit sogar um das hundert-fache an [50]. Eine mögliche Begründung könnte, aufgrund von Korrelierungseffekten zwischen den Auger Ladungsträgern und dem „Besucher“-Exziton, in der Bildung eines sogenannten „dark“-Spin Zustands liegen.

2.4.3 Auger Bi-Exziton Rekombination

Die Auger Bi-Exziton Rekombination beschreibt den Zerfall zweier Exzitonen vom Grundzustand in ein angeregtes Exziton. Die Wahrscheinlichkeit dieses Zerfalls $\tau_{e-h}^{2 \rightarrow 1}$ (siehe Abbildung 2.7 **C**) lässt sich aus der Summe der Wahrscheinlichkeiten einer negativen (τ_e Abbildung 2.7 **E**) und positiven (τ_h Abbildung 2.7 **F**) Trion-Rekombination beschreiben:

$$\frac{1}{\tau_{e-h}^{2 \rightarrow 1}} = \frac{2}{\tau_e} + \frac{2}{\tau_h} \quad (2.34)$$

Aufgrund der doppelten Anzahl an Zerfallskanälen von 2 Exziton \rightarrow 1 Exziton im Vergleich zu den Prozessen Exziton + Loch \rightarrow Loch und Exziton + Elektron \rightarrow Elektron, verdoppelt sich auch die Wahrscheinlichkeit $\tau_{e-h}^{2 \rightarrow 1}$ gegenüber der Summe der Wahrscheinlichkeiten τ_e und τ_h . Die Bestimmung von τ_e und τ_h erfolgt mittels einer Slater-Determinante zur Beschreibung der Zu-

stände $|i\rangle$ und $|f_n\rangle$:

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\hbar} \sum_n \frac{\Gamma}{(\epsilon_{gap} - \epsilon_{e_n} + \epsilon_{e_s})^2 + (\Gamma/2)^2} \times |J(e_{s,\uparrow}, e_{s,\downarrow}, e_n, h_s) - J(e_{s,\downarrow}, e_{s,\uparrow}, e_n, h_s)|^2 \quad (2.35)$$

und

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\hbar} \sum_n \frac{\Gamma}{(\epsilon_{gap} + \epsilon_{h_n} - \epsilon_{h_s})^2 + (\Gamma/2)^2} \times |J(h_{s,\uparrow}, h_{s,\downarrow}, h_n, e_s) - J(h_{s,\downarrow}, h_{s,\uparrow}, h_n, e_s)|^2 \quad (2.36)$$

Die Indizes \uparrow bzw. \downarrow beschreiben die spinentarteten Kramerdoublets. Die Energie ϵ_{gap} entspricht der Energielücke eines einzelnen Teilchens (siehe Abbildung 2.7 [A]). In Abbildung 2.8 [D] sind die Lebenszeiten für verschiedene Energieabstände eines $\text{Cd}_{232}\text{Se}_{235}$ Nanokristalls bei $T=0$ Kelvin aufgetragen. Das berechnete $\tau^{2\rightarrow 1}$ wurde in den Anteil der Oberfläche (*surface*) und den Prozessen im Inneren des Nanokristalls (*interior*) aufgespalten. Aus der Grafik geht hervor, dass die Prozesse an der Oberfläche ($\bar{\epsilon} = 1$) dominieren. Der Oberflächenanteil entspricht fast der Gesamtfunktion (*total*). Das Verhältnis $f = \tau_{e-h}^{2\rightarrow 1}(\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')) / \tau_{e-h}^{2\rightarrow 1}(\bar{\epsilon} = 1)$ zwischen der Lebenszeit mit der dielektrischen Funktion aus Gleichung 2.32 und der Lebenszeit mit $\bar{\epsilon} = 1$ ist ~ 2 .

Abbildung 2.9 [A] stellt die Lebenszeit $\tau_{e-h}^{2\rightarrow 1}$ für verschiedene Übergänge ϵ_{gap} eines $\text{Cd}_{534}\text{Se}_{527}$ Nanokristalls mit $\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1$ und $\Gamma = 10$ meV dar. Die berechneten Lebenszeiten beider Nanokristalle (~ 24 ps für $\text{Cd}_{534}\text{Se}_{527}$ und ~ 5 ps für $\text{Cd}_{232}\text{Se}_{235}$ stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen von 22 und 6 ps für Nanokristalle mit $R = 1.7$ und 1.2 nm Radius [51] überein.

2.4.4 Auger Tri-Exziton Rekombination

In Abbildung 2.9 [B] sind die $\tau_{e-h}^{3\rightarrow 2}$ Lebenszeiten gegen ϵ_{gap} mit $\bar{\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1$ für $\text{Cd}_{534}\text{Se}_{527}$ aufgetragen. Aus der Abbildung erhält man $\tau_{e-h}^{3\rightarrow 2} \sim 5$ ps. Das Verhältnis $\tau_{e-h}^{2\rightarrow 1} / \tau_{e-h}^{3\rightarrow 2} = 2.4$ stimmt gut mit dem experimentellen Ergebnis von 2.1 [51] überein.

2.4.5 Auger „Quenching“ der Photolumineszenz durch einen zusätzlichen Ladungsträger

Im Gegensatz zu Ensemble-Proben fluktuiert die gemessene Fluoreszenz-Intensität einzelner CdSe-Nanokristalle mit der Zeit. In Abbildung 2.3 **B** ist eine typische Zeitspur dargestellt. Die Anzahl der gemessenen Photonen in einem festen Zeitintervall springt spontan zwischen einem „An“-Zustand, mit maximaler Intensität, und einem „Aus“-Zustand, indem der Nanokristall keine Photonen emittiert. In Abbildung 2.3 ist weiterhin zu erkennen, dass die mittlere An-Zeit eines mit ZnS beschichteten Nanokristalls größer ist als die des unbeschichteten Nanokristalls. Weitere experimentelle Untersuchungen zeigten außerdem eine Abnahme der Dauer der An-Perioden mit steigender Anregungsintensität, während die Aus-Perioden meistens unabhängig von der Anregungsintensität blieben. Die Unterdrückung (Quenching) der Photolumineszenz wird durch das Auftreten einer zusätzlichen Ladung an der Oberfläche begründet. Der Nanokristall wird dann als ionisiert bezeichnet. Die Anregung eines Elektron-Loch-Paares in einem ionisierten Nanokristall resultiert nicht in der Emission eines Photons, da die Energie an das zusätzliche Elektron oder Loch weitergegeben wird. In einem Nanokristall ist diese Augerrate viel größer als die strahlende Zerfallsrate. Der zusätzliche Ladungsträger verhindert („quencht“) somit die Photolumineszenz. Zerfallsraten des nichtstrahlenden Prozesses wurden für gedopte Halbleiter-Gläser in der Größenordnung zwischen 10-100 ps gemessen.

Für die Auto-Ionisation werden zwei Mechanismen angenommen (siehe Abbildung 2.7 **G**). Beim ersten Mechanismus entsteht eine Auger Auto-Ionisation des Nanokristalls durch die gleichzeitige Erzeugung von zwei Elektron-Loch-Paaren. Die anschließend durch die Vernichtung eines Elektron-Loch-Paares erzeugte Energie stößt ein Elektron aus den Nanokristall heraus, welches in der Umgebung des Nanokristalls gebunden werden kann. Die thermische oder getunnelte Auto-Ionisation eines Nanokristalls beschreibt die endliche Wahrscheinlichkeit eines Elektrons oder Lochs, thermisch die effektive Barriere zu überschreiten oder durch direktes Tunnel aus dem Nanokristall in der Matrix eingeschlossen zu werden. Die Energie braucht daher noch nicht einmal größer als die normalerweise für die Ionisation notwendige Energie zu sein. Dieses Elektron (Loch) wandert nach einer gewissen Zeit wieder in den Nanokristall zurück und versieht während die Dauer bis zur Rückkehr in den Nanokristall mit der Aus-Periode.

Ein weiterer Prozess ist die Auger Multiexziton Rekombination. Ein Biexziton im Grundzustand zerfällt zu ein *Mono*-Exziton in einem angeregten Zustand. Wegen der großen Anzahl an möglichen angeregten Zuständen konkurrieren dieses Prozesse mit der strahlenden Rekombination und „quenchen“ so die Photolumineszenz. Ähnliche Prozesse treten bei Triexziton im Grundzustand auf, die zu einem angeregten Biexziton zerfallen. Dieser $3 \rightarrow 2$ Auger-Zerfall verläuft viel schneller als der $2 \rightarrow 1$ Zerfall. Ein weiter Auger-Prozess ist der Zerfall eines Trions im Grundzustand zu einem „heißen“ Elektron im angeregten Zustand.

2.4.6 Veränderung der exzitonischen Zustände des Nanokristalls in der Gegenwart zusätzlicher Ladungen

Im folgenden wird auf neuste ab-initio Berechnungen der Gruppe von Zunger *et. al.* [52] eingegangen. Diese Berechnungen basieren auf den Pseudopotential-Ansatz und standen zum Zeitpunkt der Dissertation nur als Vorabinformation zur Verfügung. Diese neuen theoretischen Berechnungen eines neutralen CdSe Nanokristalls berücksichtigen die Veränderung der exzitonischen Zustände des Nanokristalls in der Gegenwart zusätzlicher Ladungen. Die Ergebnisse des neutralen CdSe Nanokristalls bei Raumtemperatur zeigten eine Lebensdauer von 10-20 ns des „bright“-Zustandes und bei tiefen Temperaturen eine Lebenszeit des „dark“-Zustandes von einigen Millisekunden. Des weiteren wurden beide Lebenszeiten als größenabhängig angenommen. Die Sättigungstemperatur T_0 wird ebenfalls als abhängig von der Nanokristallgröße angenommen, da diese von der Energielücke zwischen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ abhängig ist.

In Abbildung 2.10 werden die Zustände mit einem neutralen CdSe-Nanokristall X (a), positives Trion X^+ (b), positives Trion mit einem Loch im Oberflächen-Zustand $X s^+$ (c) und einem neutralen Exziton in der Gegenwart eines Oberflächen-Zustandes $X s$ (d) schematisch dargestellt. Die berechneten Elektronen-Loch-Zustände sind in der oberen Zeile und die exzitonischen Zustände in der unteren Zeile dargestellt. Die exzitonischen Zustände sind hauptsächlich von den Elektronen-Loch-Zuständen (e_l, h_i) abgeleitet. Die Bezeichnung $e_l^m h_i^j$ beschreibt die mit m und j Partikel besetzten Zustände. Die Bezeichnung xn kennzeichnet die n-fache Entartung des exzitonischen Zustandes. Durchgezogene horizontale Linien bilden die „bright“-Exzitonen ab, während

2.4 Relaxationsprozesse eines angeregten Exzitons im CdSe-Nanokristall

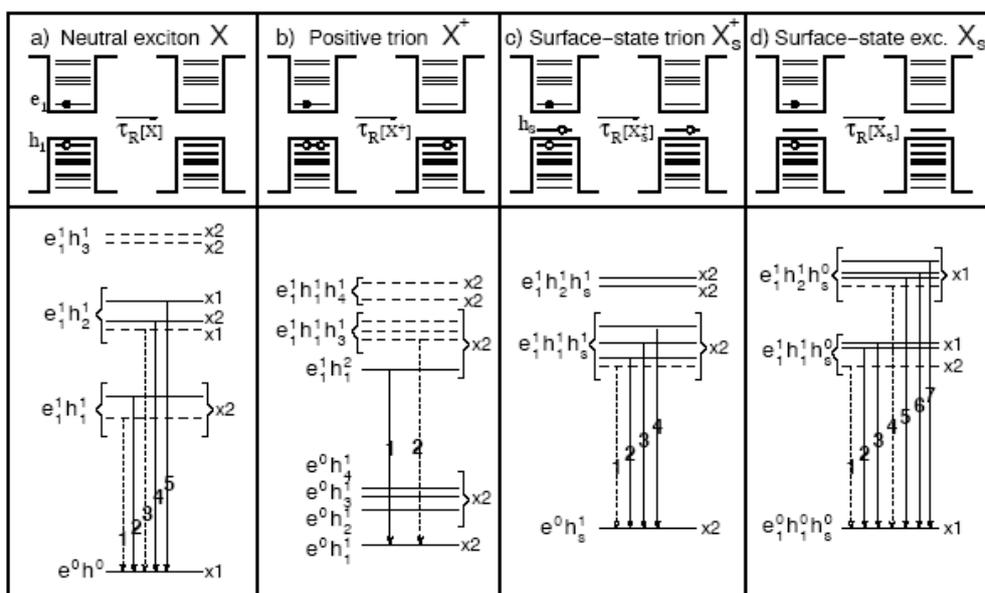


Abb. 2.10: Die nach Zunger *et. al.* schematisch dargestellten Ergebnisse von Berechnungen der Elektron-Loch (obere Zeile) und exzitonischen Übergänge (untere Zeile). (a) neutrales Exziton X , (b) positives Trion X^+ , (c) positives Trion mit einem Loch im Oberflächenzustand X_s^+ , (d) neutrales Exziton in der Gegenwart eines Oberflächenzustandes X_s . Weitere Erläuterung siehe Text.

die gestrichelten Linien die „dark“-Exzitonen kennzeichnen.

Berechnungen mit im Kern geladenen Nanokristall (b) zeigen, dass der niedrigste Energiezustand von X^+ ein zweifach entartetes „bright“-Exziton ist, abgeleitet von der $e_1^1 h_1^2$ Elektron-Loch-Konfiguration. Der niedrigste Energieübergang bei X^+ und X^- (nicht dargestellt) ist optisch erlaubt und hat eine kurze, temperaturunabhängige Lebenszeit (~ 10 ns).

Die berechneten Exzitonen-Zustände in Gegenwart eines Oberflächen-Zustandes (d) sind ähnlich zum neutralen Partikel. Der Unterschied liegt in der Entartung der Zustände. Nur der Grundzustand des Exzitons ist zweifach entartet wie beim neutralen Exziton, während alle höheren Energie-Zustände, die zweifach entartet sind, in einzelne entartete Zustände mit einem Energieabstand kleiner 2 meV aufspalten.

Im Gegensatz zum Trion-Exziton X^+ ist der niedrigste angeregte exzitonische Zustand $X s^+$ (c) „dark“. Oberhalb des „dark“-Zustandes befinden sich jedoch drei zweifach entartete „bright“-Zustände $X s_{B1}^+$, $X s_{B2}^+$, $X s_{B3}^+$ mit den Energieabständen vom „dark“-Zustand: $\Delta_1 = 1$ meV, $\Delta_2 = 7$ meV, $\Delta_3 = 12$ meV für ein Partikel mit $R = 1.46$ nm. Die entsprechenden Lebensdauern bis zum Übergang in den Grundzustand $e^0 h_s^1$ sind: $\tau_R[X s_{B1}^+] = 100$ ns, $\tau_R[X s_{B2}^+] = 18$ ns, $\tau_R[X s_{B3}^+] = 10$ ns. Die bei tiefen Temperaturen gemessene Rotverschiebung der Photolumineszenz entspricht fast genau der Energieaufspaltung Δ_3 .

Anschaulich sind die beschriebenen Effekte und Vorhersagen dadurch zu erklären, dass die Gegenwart eines Oberflächenzustandes die Symmetrie des Systems erniedrigt, unabhängig davon ob es besetzt ist oder nicht, was zur Heraufsetzung der Entartung und einer Vermischung zwischen den optisch verbotenen und erlaubten exzitonischen Zuständen führt. Diese Vermischung resultiert einerseits in einer Steigerung der Zerfallsrate des „dark“-Zustandes und andererseits zu einer Verminderung der „bright“ Zerfallsrate. Die berechneten Werte für die Zerfallsrate des „dark“-Zustandes sind laut [52] unabhängig von der Kristallgröße und liegen bei $\sim 1 \mu s$. Verglichen mit einem Exziton in einem passivierten Nanokristall ohne Oberflächenzustände sinkt die strahlende Lebenszeit um drei Größenordnungen. Die Rekombination eines Elektrons mit einem Oberflächenloch in einem neutralen Loch hat ebenfalls eine relativ kurze Zerfallsrate ($\sim 10 \mu s$ bei $T=0$). Bei hohen Temperaturen wird die strahlende Lebenszeit nur minimal durch die Gegenwart von Oberflächen-Zuständen verändert. Die berechneten Lebenszeiten bei Raumtemperatur für Partikel $X s^+$ mit 1.92 nm und 1.46 nm Radius beträgt 25 ns bzw. 30 ns, verglichen mit den Exziton X mit 16 ns und 17 ns.

2.4 Relaxationsprozesse eines angeregten Exzitons im CdSe-Nanokristall

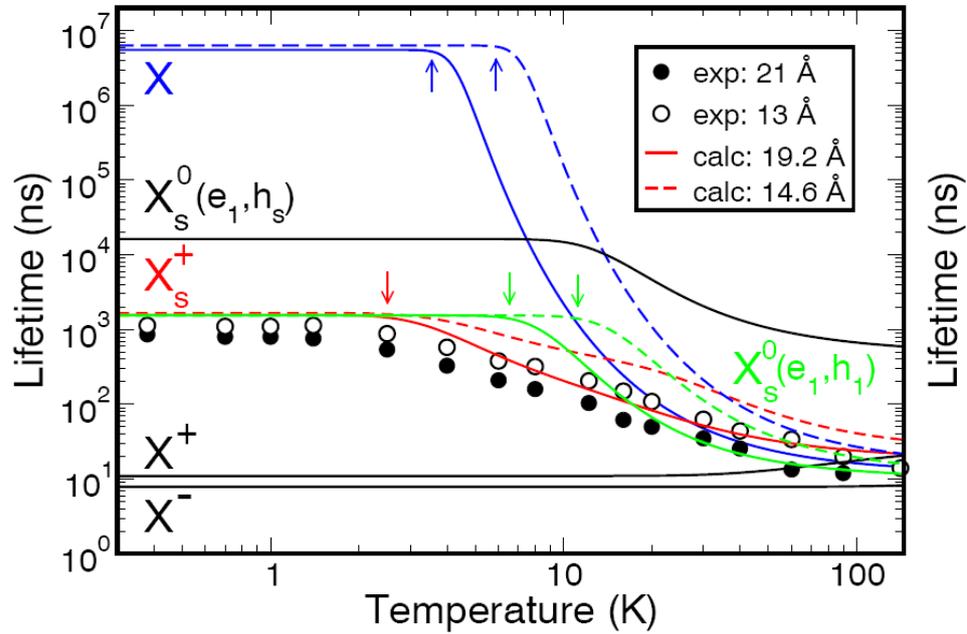


Abb. 2.11: Nach Zunger *et. al.* berechneten mittleren Lebenszeiten der fluoreszierenden Übergänge des CdSe-Nanokristalls als eine Funktion der Temperatur. Weitere Erläuterung siehe Text.

2.5 Optische Mikroskopie

In diesem Abschnitt werden die benötigten Grundlagen der optischen Mikroskopie und Spektroskopie vorgestellt.

Die modernen Methoden zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von nanoskaligen Objekten sind die Weitfeld-Mikroskopie [53, 54, 26], Nahfeldmikroskopie [55, 56, 25] und die konfokale Mikroskopie [23, 24, 57]. Während die Weitfeld-Mikroskopie einen relativ großen Bereich der Probe ($10 \times 10 - 100 \times 100 \mu\text{m}^2$) homogen ausleuchtet und auf eine empfindliche Kamera abbildet, führt das optische Nahfeldmikroskop⁹ eine kleine Apertur (Durchmesser ca. 100 nm) im Nahfeld des Fluorophors über die Probe und baut das Bild punktweise auf.

In der konfokalen Fluoreszenz-Mikroskopie wird im Gegensatz zu einem Weitfeld-Mikroskop nur ein kleiner Bereich auf der Probe ausgeleuchtet und ein Bild durch punktweises Rastern der Probe erstellt. Zwar lassen sich nicht so hohe räumliche Auflösungen wie mit einem Nahfeldmikroskop erzielen, es sind jedoch höhere Anregungsleistungen möglich, der experimentelle Aufwand ist geringer und eventuelle Wechselwirkungen mit einer Spitze in der Nähe der Probe werden vermieden.

Wichtig sind bei allen genannten Methoden neben einer ausreichenden optischen Auflösung eine hohe Photonen-Detektions-Effizienz und ein möglich schwaches Untergrundsignal. Im nächsten Abschnitt wird der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise eines konfokalen Mikroskops beschrieben, während die darauffolgenden Abschnitte den Anregungsstrahlengang und das räumliche und zeitliche Auflösungsvermögen behandeln.

2.5.1 Aufbau

Die zentralen Elemente des hier verwendeten Mikroskops zur Detektion einzelner Fluorophore sind eine Linse zum Abbilden der Probenebene, eine Lochblende zum Filtern des Bildes in der Brennebene der Linse und eine weitere Linse zum Abbilden des gefilterten Bildes auf einen Detektor. Der prinzipielle Aufbau des Mikroskops ist in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt. Zur besseren Übersicht ist nur der Detektionsstrahlengang skizziert. Ein hochwertiges, auf unendlich korrigiertes, Mikroskopobjektiv, das auf die Probenebene fokussiert

⁹(scanning near-field optical mikroskop, SNOM)

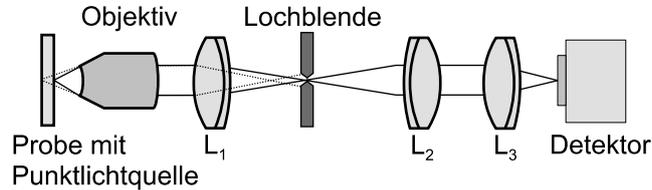


Abb. 2.12: Prinzip des Scanning-Mikroskops. Das Licht einer *Punktlichtquelle* wird mit einem hochwertigen *Objektiv* eingesammelt und auf einen Detektor gerichtet. Befindet sich die Punktlichtquelle in der Brennebene des *Objektivs* (durchgezogene Kurve), so fokussiert die *Linse* L_1 das Licht auf die *Lochblende*. Eine zweite *Linse* L_2 , deren Brennebene sich in der Ebene der *Lochblende* befindet, bildet das Bild über die *Linse* L_3 auf einen *Detektor* ab. Durch Abrastern der Probe wird dann Punkt für Punkt ein Bild der Probenebene erzeugt.

ist, sammelt möglichst viel Licht von dem beobachteten Probenpunkt ein. Das Objektiv parallelisiert das Licht und kann somit über eine weite Distanz ohne Informationsverlust übertragen werden. Zum räumlichen Filtern des Lichts wird der Strahl über eine Linse L_1 auf eine Lochblende fokussiert. Eine zweite Linse L_2 bildet das gefilterte Licht wieder gegen Unendlich ab. Zur Detektion des Bildes wird der Strahl dann wieder über eine Linse L_3 auf einen Detektor fokussiert. Durch Abrastern der Probe wird dann Punkt für Punkt ein Bild der Probenebene erzeugt.

2.5.2 Anregungsintensität

Das von einem Laser stammende parallele Anregungslicht mit einem Gauß-Profil wird durch das Mikroskopobjektiv gebeugt. Der Fokus in der Brennebene des Objektivs hat daher eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung entsprechend einem Airy-Muster [58]. Die mit einer Gauß-Funktion angenäherte laterale Intensitätsverteilung $I(r)$ lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi w_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w(z)^2}\right) \quad (2.37)$$

I_0 ist die maximale Intensität für $r = 0$. Die Größe w gibt an, bei welchem Radius ($r = (x^2 + y^2)^{1/2}$) die Intensität auf den Faktor I_0/e^2 , bezogen auf das Intensitätsmaximum I_0 , abgefallen ist. Der minimale Strahldurchmesser

$$\omega_0 \approx \frac{\lambda}{2 \cdot \text{NA}} \quad (2.38)$$

heißt auch Strahltaile und beschreibt den Abstand zum ersten Minimum der Intensitätsverteilung. Der Abstand wird aus der Approximation von ?? mit einer Gaußfunktion [59] bestimmt. NA ist die numerische Apertur des Objektivs. Sie lässt sich aus dem halben Öffnungswinkel α des fokussierten Lichtstrahls sowie dem Brechungsindex n des Mediums zwischen Linse und Fokalebene, gemäß $\text{NA} = n \sin \alpha$, für kleine Winkel berechnen.

Im Zentrum des Anregungsfokus ($r = 0$) lässt sich die Intensität I_0 wie folgt bestimmen [35]:

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi w_0^2} = \frac{c}{\lambda^2} P_0 \quad \text{mit} \quad c = \frac{8\text{NA}^2}{\pi} \quad (2.39)$$

Das maximale Auflösungsvermögen eines Systems zweier inkohärent emittierender „Punkte“ ist nach dem Rayleigh-Kriterium definiert als der minimale Abstand zwischen den Punkten, der gleich dem Radius des Airyscheibchens ist [27]. Bei einem geringeren Abstand gelten die beiden Lichtquellen nicht mehr als getrennt aufgelöst.

2.5.3 Zeitliches Auflösungsvermögen

Das entwickelte Mikroskop soll hauptsächlich für zeitaufgelöste Messungen der Dynamik von Emittlern verwendet werden. Die zu untersuchende Probe wird mit einem Laserpuls angeregt und die Zeit, bis die Probe ein Photon emittiert, gemessen. Die Antwortfunktion des konfokalen Mikroskops auf einen Laserpuls wird durch seine Impulsantwort im Zeitbereich beschrieben. Dazu wird die Reflektion eines Anregungspulses auf ein Glasplättchen in der Probenebene untersucht. Diese Konfiguration kann als ein lineares zeitinvariantes System angesehen werden¹⁰.

¹⁰Das Ausgangssignal $g(t)$, eine Überlagerung von einzelnen Anregungspulsen $s(t)$, lässt sich durch Superposition der Anregungspulse bestimmen und eine Zeitverschiebung des Anregungspuls führt auf die gleiche Zeitverschiebung t_0 in der Detektion.

Im Gegensatz zur Beschränkung des räumlichen Auflösungsvermögens, in der die optischen Komponenten limitierend sind, beschränken im wesentlichen die Pulsbreite des Anregungspulses und der Photo-Detektor das zeitliche Auflösungsvermögen [60]. Eine gemessene Abklingkurve wird hauptsächlich durch die endliche Breite des Anregungspulses und durch den limitierten Frequenzbereich des Detektors moduliert. Unter Annahme einer wellenlängenunabhängigen Antwortfunktion $a(t)$ und eines kommutativen Systems erhält man die gemessene Pulsform $e(t)$ des Anregungspulses $l(t)$ durch das Faltungsintegral [61]:

$$e(t) = l(t) * a(t) \quad (2.40)$$

Die gemessene Fluoreszenz $f(t)$ lässt sich darstellen als eine Faltung der effektiven Apparatefunktion $e(t)$ mit der wahren Antwortfunktion $h(t)$ des fluoreszierenden Systems:

$$f(t) = e(t) * h(t) \quad (2.41)$$

Ist die gemessene Abklingkurve kürzer oder in der Größenordnung der Antwortfunktion des Systems, so muss diese entfaltet werden.

2.6 Signalerfassung

Die vom Detektor erfassten Signale werden nicht unverändert ausgegeben, sondern von der Auswerteelektronik moduliert (siehe Unterabschnitt 2.6.1) und mit Untergrundrauschen (siehe Unterabschnitt 2.6.2) überlagert. Eine falsche Wahl des Messintervalls und der Anregungsleistung des Lasers können die Auflösung einer Messung vermindern. In diesem Abschnitt werden die Fehler der Analog/Digital-Wandlung der Signale untersucht und in Unterabschnitt 2.6.2 ein Vergleichswert zur Bestimmung der Qualität der Messung (Signal zu Untergrund) eingeführt. In den beiden letzten Unterabschnitten wird der Einfluss des gewählten Messbereichs und der Anregungsintensität untersucht.

2.6.1 Elektronische Datenerfassung

Die Signale eines Detektors einer Einzelphotonenzählung werden in Kanälen, die einem Zeitbereich zugeordnet sind, gezählt. Jeder Kanal besitzt eine Kanalbreite Δt . Die in diesem Zeitintervall entstehenden Photonen werden einem Kanal zugeordnet. Da die Anzahl der Kanäle der Messelektronik beschränkt ist, wird die Kanalbreite anhand des gesamten Messintervalls festgelegt. In Abschnitt 3.4 wird die Messelektronik genauer beschrieben. Die gemessenen Ereignisse in einem Kanal i werden dargestellt mit der Funktion:

$$I(t_i) = \int_{t_i}^{t_i+\Delta t} I_0(t) dt. \quad (2.42)$$

Approximierung des Integrals führt zu [62]:

$$I(t_i) \approx \Delta t I_0 \left(t_i + \frac{\Delta t}{2} \right). \quad (2.43)$$

2.6.2 Signal-zu-Rauschen-Verhältnis

Das detektierte Signal ist normalerweise noch mit einem Untergrundsignal überlagert. Dieses Untergrundsignal besteht z. B. aus rückgestreutem Anregungslicht (Raman- und Rayleigh-Streuung), Dunkelrauschen des Detektors, fluoreszierender Matrix und fluoreszierenden Verunreinigungen in der Probe zusammengesetzt. Typischerweise sind diese Ereignisse poissonverteilt mit einer Standardabweichung σ . Die Standardabweichung der Anzahl der Ereignisse

in jedem Kanal I ist pro Zeiteinheit:

$$\sigma_i = \sqrt{I}. \quad (2.44)$$

Das Signal-zu-Rauschen Verhältnis (SNR ¹¹) wird allgemein als Maß zur Bestimmung der Qualität einer Messung angegeben. Das SNR ist definiert als:

$$\text{SNR} = \frac{N}{\sqrt{N + N_U}}. \quad (2.45)$$

Mit der mittleren Zählrate N der gemessenen Fluoreszenz eines Emitters und der Summe der verschiedenen Untergrundsignale N_U [63].

2.6.3 Bestimmung des Messintervalls

Zur genauen Analyse der Ratenverteilung aus einer Abklingkurve ist es sehr wichtig, ein gutes Signal-zu-Rauschen Verhältnis zu erhalten, um den Verlauf der Abklingkurve möglichst lange verfolgen zu können. Wenn das Verhältnis der Amplituden zweier Exponentialfunktionen $A_1 \exp(-\lambda_1 t)$ und $A_2 \exp(-\lambda_2 t)$ mit einem kleinen Abstand zwischen den Fluoreszenzraten mit der Zeit wie $\exp[(\lambda_2 - \lambda_1)t]$ wächst, dann können diese Komponenten, zumindest theoretisch, unterschieden werden. Die Abklingkurve sollte so lange aufgenommen werden, bis die Amplitude des Signals den Rauschpegel übertrifft. Für ein Signal-zu-Rauschen Verhältnis $\text{SNR} = 100$ sollte der Messbereich T mindestens 4.6τ ($\exp(4.6) \approx 100$) betragen. Ein zu kleiner Aufnahmebereich T kann die Qualität der zeitlichen Auflösung daher stark begrenzen. In der Literatur findet man eine Vielzahl von Beispielen, wie das Signal-zu-Rauschen Verhältnis durch Erhöhen des Faktors T/τ verbessert wurde. Zhang *et.al* z. B. fand heraus, dass bei der Verwendung des LEVENBERG-MARQUARDT Algorithmus ein $T > 5\tau$ zu besseren Ergebnissen (Signal-zu-Rauschen Verhältnis) führt.

¹¹engl.: signal-to-noise-ratio

2.6.4 Emission von mehreren Photonen während einer Puls-Periode

Bei den in dieser Arbeit verwendeten einzelnen Fluorophoren geht man davon aus, dass sie nur ein Photon pro Anregung emittieren. Liegen diese Fluorophore jedoch als Ensemble vor, können unter Umständen mit einem Anregungspuls mehrere Fluorophore angeregt werden, wodurch auch mehrere Photonen emittiert werden. Bei der verwendeten inversen Start-Stop Methode wird nur das zuerst auf den Detektor eintreffende Photon gezählt. Dies führt zu einer Verzerrung der gemessenen Abklingkurve und die gemessene Lebenszeit erscheint als zu kurz. Bei einem System mit zwei Zerfallskanälen kann es z. B. dazu führen, daß stets nur der schnelle Kanal gezählt wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass der zweite Kanal p_{K2} detektiert wird ist (N ist die Anzahl der Emitter):

$$p_{K2} = (1 - N \cdot p_{K1}). \quad (2.46)$$

Die Funktion p_{K1} beschreibt die Wahrscheinlichkeit im ersten Kanal ein Photon zu emittieren.

Die gezählten Ereignisse nach N Start-Stop Experimenten werden in den n -Kanälen eines Vielkanalspeichers¹² in Abhängigkeit von dem Zeitabstand zwischen Anregungspuls und Emission verteilt. N_i ist die Anzahl der Ereignisse im Kanal i . Ist P_i die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ereignis gezählt wird, so gilt:

$$P_i = \frac{N_i}{(E - \sum_{j=1}^{i-1} N_j)}. \quad (2.47)$$

E ist die Anzahl der Anregungspulse im Messintervall. Die korrigierte Wahrscheinlichkeit S_i , mit der mittleren Anzahl pro Durchlauf detektierten Photonen im Kanal i ist:

$$S_i = -\ln(1 - P_i) \approx P_i + 0.5P_i^2 \quad (2.48)$$

Ist E bekannt, läßt sich damit die unverzerrte Abklingkurve für jeden Kanal berechnen. In der Praxis wird jedoch meist die Emissionswahrscheinlichkeit der Emitter durch eine geringere Anregungsleistung oder einer kleineren Dichteverteilung der Emitter auf der Probe reduziert. Dies geht jedoch auf Kosten einer längeren Messzeit und eines größeren Messfehlers durch Detekti-

¹²engl.: Multi Channel Analyser

onsrauschen. Weitere Fehlerquellen sind Schwankungen in der Zählrate (z. B. Dunkelrauschen der APD), der Anregungsintensität oder Zufallspulse der Anregungslichtquelle.

2.7 Analyse der gemessenen Abklingkurven

Dieser Abschnitt behandelt die numerische Analyse von experimentellen zeitabhängigen Abklingkurven $f(t)$, die einem nichtexponentiellen Gesetz folgen und sich aus einer Summe von Exponentialfunktionen zusammensetzen lassen. Um die Gewichtungen der Exponentialfunktionen zu ermitteln, müßte eine inverse Laplace-Operation durchgeführt werden, d. h. die direkte Messung der Ratenverteilung ist normalerweise nicht möglich und man muss von indirekten Beobachtungen auf diese Größe zurückschließen. Diese Art von Problemen lassen sich mathematisch der Klasse der *Inversen Probleme*¹³ zuordnen.

Die N gewonnenen Daten g_k werden dazu mit einem Modell (eine Funktion oder Vektor \mathbf{x}) und einem Operator O_k wie folgt in Beziehung gesetzt:

$$g_k = O_k \mathbf{x} + \epsilon, \quad k = 1, \dots, N \quad (2.49)$$

Die Konstante ϵ beschreibt den Messfehler. Ist es möglich das Problem durch einen linearen Integraloperator zu approximieren, kann man Gleichung 2.49 auch schreiben als:

$$g_k = \int_a^b K_k(\lambda) h(\lambda) d\lambda + \sum_{i=1}^{N_L} L_{ki} \beta_i + \epsilon_k \quad (2.50)$$

O_k wurde durch den bekannten Operator $K_k(\lambda)$ und \mathbf{x} durch die zu bestimmende Funktion $h(\lambda)$ ersetzt. Der zweite Term $\sum_{i=1}^{N_L} L_{ki} \beta_i$ berücksichtigt mögliche Untergrundsignale. Beispiele Inverser Probleme findet man häufig verstärkt in den Materialwissenschaften, der Physik und in der Chemie.

Ebenso vielfältig wie das Auftreten sind die Methoden zur Lösung derartiger Probleme. Dies liegt hauptsächlich daran, dass diese inversen Probleme *schlecht gestellt* sind. Nach J. HADAMARD ist ein Inverses Problem im mathematischen Sinn *gut gestellt*, falls folgende Bedingungen erfüllt sind [64]:

Sei $K : X \rightarrow Y$ mit topologischen Räumen X, Y . Das Problem (K, X, Y) heißt *gut gestellt*, wenn

1. $Kh = g$ für jedes $g \in Y$ eine Lösung h hat,
2. diese Lösung eindeutig ist,

¹³Auch als *Identifizierungsproblem* bezeichnet.

3. der inverse Operator $K^{-1} : Y \longrightarrow X$ stetig ist.

Ist eine der Bedingungen nicht erfüllt, so nennt man das Problem *schlecht gestellt*. Bei einer un stetigen Inversen können leichte Variationen $g_\delta = g + \delta g$ der Daten große Änderungen in h bewirken. Bei den experimentell bestimmten Daten ist δg als Messfehler enthalten. Für die meisten Operatoren $K_k(\lambda)$ bezeichnet man den Versuch $h(\lambda)$ zu bestimmen als ein „schlecht gestelltes Problem“. Dies lässt sich am besten mit Hilfe des Riemann Lebesgue Lemmas illustrieren. Existiert $\int_a^b |K_k(\lambda)| d\lambda$, so gilt:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \int_a^b K_k(\lambda) \sin(\omega\lambda) d\lambda = 0 \quad (2.51)$$

Dies bedeutet, dass auch für sehr kleine $\epsilon_k \neq 0$ und für große Amplituden A ein ω existiert mit $s(\lambda) + A \sin(\omega\lambda)$, die Gleichung 2.50 innerhalb der Messfehler ϵ_k erfüllt. Mit anderen Worten: Es existiert eine (unendliche) Lösungsmenge, die die Gleichung 2.50 innerhalb der Messfehler erfüllt. Die Lösungen können zusätzlich noch untereinander stark. Eine häufig verwendete Strategie um ein schlecht gestelltes Problem zu stabilisieren, besteht darin, die Freiheitsgrade durch Anfitten eines parametrisierten Modells an die Messdaten zu minimieren. Dabei muß die Anzahl der Freiheitsgrade genügend groß gewählt werden, um die tatsächliche Ratenverteilung wiedergeben zu können. Wählt man eine zu große Anzahl an Freiheitsgraden, kann die Lösung aufgrund des Rauschens zu „instabil“ werden. Die Wahl eines geeigneten Modells erweist sich daher bei einem System mit unbekanntem Freiheitsgraden als sehr schwierig.

Prinzipiell lässt sich die Verteilungsfunktion $h(\lambda)$ der Relaxationszeiten λ^{-1} aus der gemessenen Abklingkurve $g(t)$ durch folgende Integralgleichung bestimmen:

$$g(t) = \int_0^\infty h(\lambda) \exp(-\lambda t) d\lambda. \quad (2.52)$$

Diese Gleichung gehört zu der Klasse der *Fredholm Integralgleichungen* der ersten Art und ist bekannt dafür, dass sie schlecht gestellt ist. Des weiteren kann man zeigen, dass das Bild $\hat{K}(\omega)$ im Fourierraum des Laplace Operators $K(t, \lambda) = \exp(-\lambda t)$ limitiert im Frequenzband ist: $\hat{K}(\omega)$ geht gegen Null wie $1/(\omega^2 + \lambda^2)$ für $\omega \rightarrow \infty$. Der Laplace Operator kann mit einem Tiefpassfilter

Verteilung	Dichtefunktion	Erwartungswert	Varianz
Normal	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$	μ	σ^2
Poisson	$\sum_{i=0}^k \frac{\lambda^i}{i!} e^{-\lambda}$	λ	λ
Exponential	$\lambda e^{-\lambda x} \quad x \geq 0$	$1/\lambda$	$1/\lambda^2$
Weibull	$\alpha\beta x^{\beta-1} e^{-\alpha x^\beta} \quad x > 0$	$\alpha^{-1/\beta} \Gamma(\frac{1}{\beta} + 1)$	$\alpha^{-2/\beta} (\Gamma(\frac{2}{\beta} + 1) - (\Gamma(\frac{1}{\beta} + 1))^2)$

Tab. 2.12: Einige Verteilungen mit ihrer Dichtefunktion, Erwartungswert und Varianz zum Vergleich.

verglichen werden. Es wirkt wie ein Glättungsoperator, der hohe Frequenzen herausfiltert und damit die, aus den verrauschten Messdaten erhaltenen, Spektren $h(\lambda)$ verfälscht.

In Unterabschnitt 2.7.1 werden die verwendeten Methoden zur Bestimmung der Relaxationszeiten vorgestellt und in Unterabschnitt 2.7.2 die Auflösungsgrenzen diskutiert.

2.7.1 Verwendete Methoden

In diesem Teil werden die verwendeten Methoden, parametrisierte Modelle und die Bayes-Methode vorgestellt. Ist ein genaues theoretisches Modell zur Beschreibung gemessener Daten bekannt, so sind parametrisierte Modelle am besten geeignet. Existiert kein Modell oder kann das vorhandene Modell nicht alle gemessenen physikalischen Prozesse erklären, so ist das Bayes-Verfahren vorzuziehen.

Parametrisierte Modelle

Die wohl am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung von Lebenszeiten einer Abklingkurve ist das Anfitzen der gemessenen Kurve mit einer das System beschreibenden Funktion. Die Schwierigkeit dieser Methode besteht in der richtigen Wahl des Modells. In dieser Arbeit wurde neben einer Summe von Exponentialfunktionen, auch die Kohlrausch-William-Watts Funktion zum Anfitzen verwendet.

Die nichtlineare Least-Square Methode basiert auf der iterativen Suche nach dem Minimum des Funktional:

$$\chi^2(p) = \sum_{j=1}^N [f_{exp}(t_j) - f_0(t_j, p)]^2. \quad (2.53)$$

Durch die Wahl einer geeigneten Verteilungsfunktion ist es möglich, die Freiheitsgrade zum Anfitzen der Funktion an die Daten auf ein Minimum zu reduzieren. Dies setzt jedoch ein genaues Modell des Systems voraus. Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Lebensdauererweiterungen verwendet:

Die Exponentialverteilung Die Dichte der Exponentialverteilung mit Parameter λ , Erwartungswert und Varianz sind in Tabelle 2.1 aufgezeigt. Die Überlebenswahrscheinlichkeit, also die Wahrscheinlichkeit, dass ein Objekt mit exponentialverteilter Lebensdauer einen Zeitpunkt x überlebt ist: $e^{-\lambda x}$. Der Median einer Exponentialverteilung ist $\frac{1}{\lambda} \ln 2$. Sind t_1, \dots, t_N die Lebensdauern von a beobachteten Objekten, jeweils gemessen in M Kanälen $m_i(t_i) = a$, so ist der Punktschätzer für λ die Größe:

$$\hat{\lambda} = \frac{1}{\frac{1}{M \sum_i^M a_i} \sum_{i=1}^M a_i t_i} \quad (2.54)$$

Eine nichtexponentielle Relaxations-Funktion wird aus einer Superposition von exponentiellen Relaxations-Funktionen zusammengesetzt.:

$$f(t) = \sum_{i=1}^N A_i e^{-\lambda_i t} + B \quad (2.55)$$

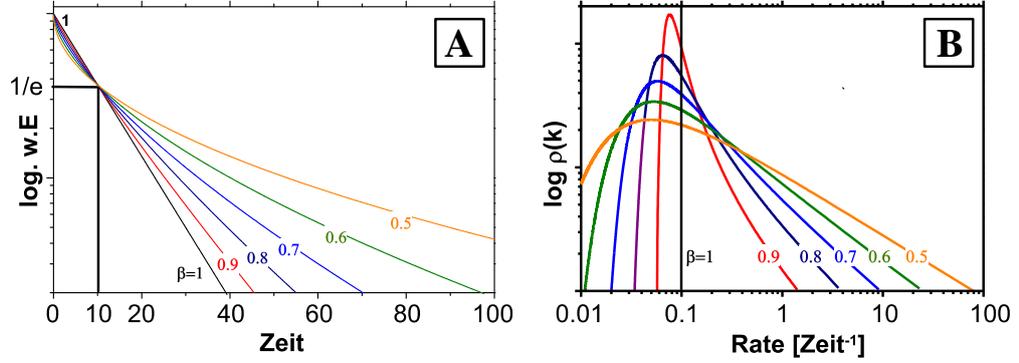


Abb. 2.13: Untersuchung der Kohlrausch-William-Watts Funktion. **A** Die Kohlrausch-William-Watts Funktion mit verschiedenen β -Werten. **B** Die aus den Funktionen numerisch transformierten Ratenverteilungen.

B bezeichnet hier das Untergrundsignal. Die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten $\rho(1/\lambda)$ erhält man durch die inverse Laplace Transformation. Ist:

$$g(t) = \int_0^\infty e^{-\lambda t} \frac{\rho(1/\lambda)}{\lambda^2} d\lambda = L \left(\frac{\rho(1/\lambda)}{\lambda^2} \right) \quad (2.56)$$

mit der Laplacetransformation L , so erhält man $\rho(1/\lambda)$ durch:

$$\rho(1/\lambda) = (1/\lambda^2) L^{-1}[g(t)] \quad (2.57)$$

Die mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$ und höhere Momente n lassen sich berechnen aus:

$$\langle \tau^n \rangle = \int_0^\infty \tau^n \rho(\tau) d\tau = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty t^{n-1} g(t) dt \quad (2.58)$$

Die Weibullverteilung Die Weibull-Verteilung wurde erstmals zur Beschreibung von Materialermüdungserscheinungen verwandt [65]. $\Gamma(z)$ bezeichnet in Tabelle 2.1 die Gammafunktion. Die Überlebenswahrscheinlichkeit eines weibullverteilten Objekts ist: $\exp(-\alpha x^\beta)$ und der Median: $(\frac{\ln 2}{\alpha})^{1/\beta}$. Ist $\beta = 1$, geht die Funktion in eine Exponentialverteilung über. Für $\beta \in]0, 1]$ wird die Funktion auch als Kohlrausch-William-Watts Funktion [66] bezeichnet. Diese Verteilungsfunktion ist auch unter dem Namen „stretched exponential“ be-

kannt und wird als eine Superposition von Exponential-Verteilungen mit der William-Watts Verteilungsfunktion ρ_{WW} angenommen:

$$e^{-(t/\tau_{WW})^\beta} = \int_0^\infty e^{-t/\tau} \rho_{WW}(\tau) d\tau \quad (2.59)$$

Die mittlere Relaxationszeit läßt sich aus Gleichung 2.58 bestimmen:

$$\langle \tau \rangle_{WW} = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (2.60)$$

Für $\beta = 1/2$ ist ρ_{WW} analytisch lösbar mit :

$$\rho_{WW,1/2}(\tau) = \frac{e^{-(1/4)\tau/\tau_{WW}}}{\sqrt{2(\pi\tau\tau_{WW})}} \quad (2.61)$$

Für andere Werte von β lässt sich die Verteilung nur numerisch durch Approximieren berechnen:

$$\rho_{WW}(\tau) = -\frac{\tau_{WW}}{\pi\tau^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sin \pi\beta k \Gamma(\beta k + 1) \left(\frac{\tau}{\tau_{WW}}\right)^{\beta k + 1} \quad (2.62)$$

Das Bayes Verfahren

Das in dieser Arbeit betrachtete Modell für die Relaxationszeitverteilungen der Fluorophore besteht aus einer Summe von Exponentialfunktionen mit zeitlich konstanten λ_i und den unbekanntenen Amplituden a_i .

$$y(t) = \sum_{i=0}^N a_i \exp(-t\lambda_i) \quad (2.63)$$

Über eine vorangehende Bereichsschätzung (Startwert und Schrittweite) werden die Werte λ_i festgelegt. Die Komponenten des linearen inversen Problems

$\mathbf{y} = \mathbf{A}\mathbf{x} + \epsilon$ sind

$$\mathbf{A} = \sum_i \exp(-t\lambda_i) \quad (2.64)$$

$$\mathbf{x} = \sum_i a_i \quad (2.65)$$

Die traditionelle Statistik führt Wahrscheinlichkeiten für zufällige Ereignisse aus Zufallsexperimenten ein. Die Wahrscheinlichkeiten lassen sich dann als relative Häufigkeiten interpretieren. In der Bayes-Statistik beschränkt man sich nicht darauf, Wahrscheinlichkeiten für das Eintreffen von Ereignissen von Zufallsexperimenten zu definieren, sondern führt die Wahrscheinlichkeit von Aussagen ein. Eine Aussage hängt im allgemeinen davon ab, ob eine weitere Aussage wahr ist. Ist die Aussage A wahr, unter der Bedingung, dass B wahr ist, so schreibt man $A|B$. Die Wahrscheinlichkeit von $A|B$, auch bedingte Wahrscheinlichkeit genannt, wird mit $P(A|B)$ bezeichnet. Es sei A die Aussage über ein unbekanntes Phänomen, B seien Aussagen, die Informationen über das unbekanntes Phänomen enthalten und C sei eine Aussage über Hintergrundwissen. Das Bayes Theorem [67]:

$$P(A|BC) = \frac{P(A|C)P(B|AC)}{P(B|C)} \quad (2.66)$$

stellt eine Beziehung zwischen der Posteriori-Wahrscheinlichkeit $P(A|BC)$, der a priori Wahrscheinlichkeit $P(A|C)$ und dem Likelihood $P(B|AC)$ her. Um das Bayes-Theorem anzuwenden, benötigt man die a priori Dichte, um die bereits über die unbekanntes Parameter vorhandenen Informationen auszudrücken. Anschließend werden mit den Bayes-Gesetzen das Posteriori-Gesetz der Unbekanntes abgeleitet. Dabei geht man wie folgt schrittweise vor:

- Übersetzen der unvollständigen a priori Information über die unbekanntes Parameter in Wahrscheinlichkeiten $p(x)$.
- Bestimmen eines Wahrscheinlichkeitsgesetzes zu den Messwerten y unter der Bedingung x : $p(y|x)$ (Likelihood)
- Bestimme anhand des Bayes-Gesetzes das Posteriori-Gesetz $p(x|y)$ für die unbekanntes Parameter.

- Definiere ein Entscheidungsverfahren zur Bestimmung geeigneter Werte \hat{x} .

Ist keine Vorinformation vorhanden, werden nichtinformativ a priori Dichten eingesetzt. Wenn z. B. keinerlei Informationen im voraus über den unbekannt Parameter X vorliegen, kann er Werte x zwischen $-\infty$ bis ∞ annehmen. Seine nichtinformativ a priori-Dichte $p(x|C)$ unter der Bedingung der Information C ist dann:

$$p(x|C) \propto \text{const} \quad \text{für} \quad -\infty < x < \infty \quad (2.67)$$

Da Vorwissen im allgemeinen unvollständig ist, sollte die a priori Dichte des weiteren möglichst unsicher sein. Sie wird also derart abgeleitet, dass unter der Bedingung der vorhandenen Information die Entropie maximal wird. Bildet man für eine stetige Zufallsvariable mit Werten x im Intervall $a \leq x \leq b$ und der Dichte $p(x|C)$ bei gegebener Information C den Erwartungswert der Unsicherheit, folgt die stetige Entropie:

$$H = - \int_a^b p(x|C) \ln p(x|C) dx \quad (2.68)$$

Die in dieser Arbeit verwendete Methode basiert auf dem Prinzip der *Sparsamkeit*¹⁴ [68]. Diese Strategie wählt das „simpelste“ Element aus der Menge aller möglichen Lösungen. Diese Methode wird verwendet, wenn die statistische a priori Information nicht ausreicht. Die Definition von „simpel“ hängt dabei vom Problem ab. So können z. B. scharfe Wechsel oder extra Peaks in $h(\lambda)$ zusätzliche signifikante und unerwartete Informationen enthalten. Das Ziel „Glättung mit einer minimalen Anzahl an einzelnen Peaks“ wäre in diesem Fall eine gute Definition des Prinzips Sparsamkeit, da es signifikante Artefakte minimiert. Ein geeigneter Parameter um den Grad der Glättung zu bestimmen ist $H = \int_a^b [h''(\lambda)]^2 d\lambda$.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte des Likelihood ist:

$$p(y|x, \phi) \propto \exp(-\phi \|\mathbf{y} - \mathbf{Ax}\|^2) \quad (2.69)$$

¹⁴engl.: Principle of *parsimony*

Mit diesen Hypothesen und dem Bayes-Gesetz wird das Posteriori Gesetz aufgestellt:

$$p(x|y) \propto \exp(-\|\mathbf{y} - c\mathbf{A}\mathbf{x}\|^2 - \lambda_L \exp(-\lambda_L H(x))) \quad (2.70)$$

Mit $\lambda_L = \alpha/\phi$. Dieses Posterior-Gesetz enthält sämtliche vorhandenen (unvollständigen) Informationen über die unbekannt Parameter \mathbf{x} . Mittels einer Punktschätzung können nun geeignete Parameter $\hat{\mathbf{x}}$ gewählt werden, die das Modell erfüllen. Dies wird durch Minimierung der Funktion:

$$J(\mathbf{x}) = -\ln p(\mathbf{x}|\mathbf{y}) = \|y - Ax\|^2 + \lambda_L H(x) \quad (2.71)$$

erreicht.

2.7.2 Auflösungsgrenzen

Der kleinste Abstand zwischen zwei Abklingraten, der in einer unendlichen Domäne $g(\lambda)$ noch aufgelöst werden kann ist:

$$\delta = \frac{\lambda_i}{\lambda_{i+1}} = \exp(\pi/\omega_{max}) \quad (2.72)$$

Wobei ω_{max} durch das SNR bestimmt wird mit:

$$\cosh(\pi\omega_{max}) = \pi(\text{SNR})^2 \quad (2.73)$$

Der Versuch $g(\lambda)$ für Bereiche kleiner $\lambda_i/\lambda_{i+1} = \exp(\pi/\omega_{max})$ zu bestimmen, führt zu unzuverlässigen Ergebnissen.

Ist der Bereich der zu erwartenden Fluoreszenzrate bekannt, so kann man die Domäne von $g(\lambda)$ einschränken und die Auflösung wird erhöht zu:

$$\delta = \frac{\lambda_i}{\lambda_{i+1}} = \left(\frac{b_0}{a_0}\right)^{1/M} \quad (2.74)$$

3 Experimenteller Aufbau

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute konfokale Fluoreszenzmikroskop ermöglicht die Beobachtung der Fluoreszenzzerfälle von CdSe-Nanokristallen von Raumtemperatur bis hin zu tiefen Temperaturen (1.4 Kelvin). Die Fluoreszenz kann sowohl zeitlich als auch spektral aufgelöst analysiert werden.

Das im Abschnitt 3.1 beschriebene Lasersystem erzeugt dafür Pulse von etwa 2 ps oder 120 fs Breite mit einer einstellbaren Wiederholungsfrequenz von 76 - 0.5 MHz. In Abschnitt 3.2 wird der Aufbau eines konfokalen Mikroskops beschrieben, der im Abschnitt 3.3 um einen Kryostaten für Tieftemperaturmessungen erweitert wird. Abschnitt 3.4 geht auf die Steuerung und Datenerfassung des Experiments ein. Der letzte Abschnitt 3.5 behandelt die Probenpräparation.

3.1 Das Lasersystem

Zur zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung von CdSe-Nanokristallen wird ein gepulstes Lasersystem mit einer Pulswiederholungsrate von ca. 500 kHz - 76 Mhz verwendet, das eine Wellenlänge von 457 nm und eine maximale mittlere Leistung von ca. 20 μ W erzeugt. Der in dieser Dissertationsarbeit konstruierte Aufbau verwendet einen cw-Pumplaser, einen Titan-Saphir-Laser zur Erzeugung kurzer Pulse mit einer Repetitionsrate von 76 MHz und einer Pulsbreite von 2 ps im „Picosekunden-Modus“, einem Einzel-Puls-Selektor¹ mit einem einstellbaren Teilverhältnis zwischen 1:2 bis 1:260000 sowie einem Frequenzverdoppler, der die vom Titan-Saphir-Laser erzeugte Wellenlänge halbiert. Das gesamte Lasersystem befindet auf einem schwingungsgedämpften optischen Tisch und wird durch eine Flow-Box von laminarer, staubfreier und temperierter Luft umspült. Die einzelnen Komponenten werden in den folgenden Unterabschnitten genauer beschrieben.

3.1.1 Pumplaser

Als Pumplaser waren während der Dissertationsarbeit zwei verschiedene Lasertypen im Gebrauch. Zuerst wurde ein Argon-Ionen-Laser (Innova Sabre TSM 15, Coherent Radiation) verwendet, mit dem die meisten Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Später wurde dieses System gegen einen diodengepumpte, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (mit Neodym dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat, Verdi V10, Coherent Radiation) ausgetauscht, der dann hauptsächlich bei den in der Arbeit beschriebenen Tieftemperaturexperimenten zum Einsatz kam. Beim Nd:YAG-Laser erzeugen zwei Diodenbänke jeweils etwa 20 W Laserlicht bei 808 nm, mit dem ein Nd:YAG-Kristall gepumpt wird. Im Laserresonator befindet sich weiterhin ein temperaturstabilisierter Lithium-Triborat-Kristall (LBO, LiB₃O₅), der sehr effizient die 1064 nm Strahlung des Nd:YAG frequenzverdoppelt. Die Ausgangsleistung beträgt im Dauerbetrieb 10 W bei 532 nm. Da die Anschlußleistung des Systems nur etwa 1/40 des Argon-Ionen-Lasers beträgt, ist die Aufwärmzeit des Gesamtsystems deutlich reduziert. Bereits nach 5 Minuten erreicht der optisch-parametrische Oszillator 60% seiner Endleistung.

¹oder auch Pulse Picker genannt

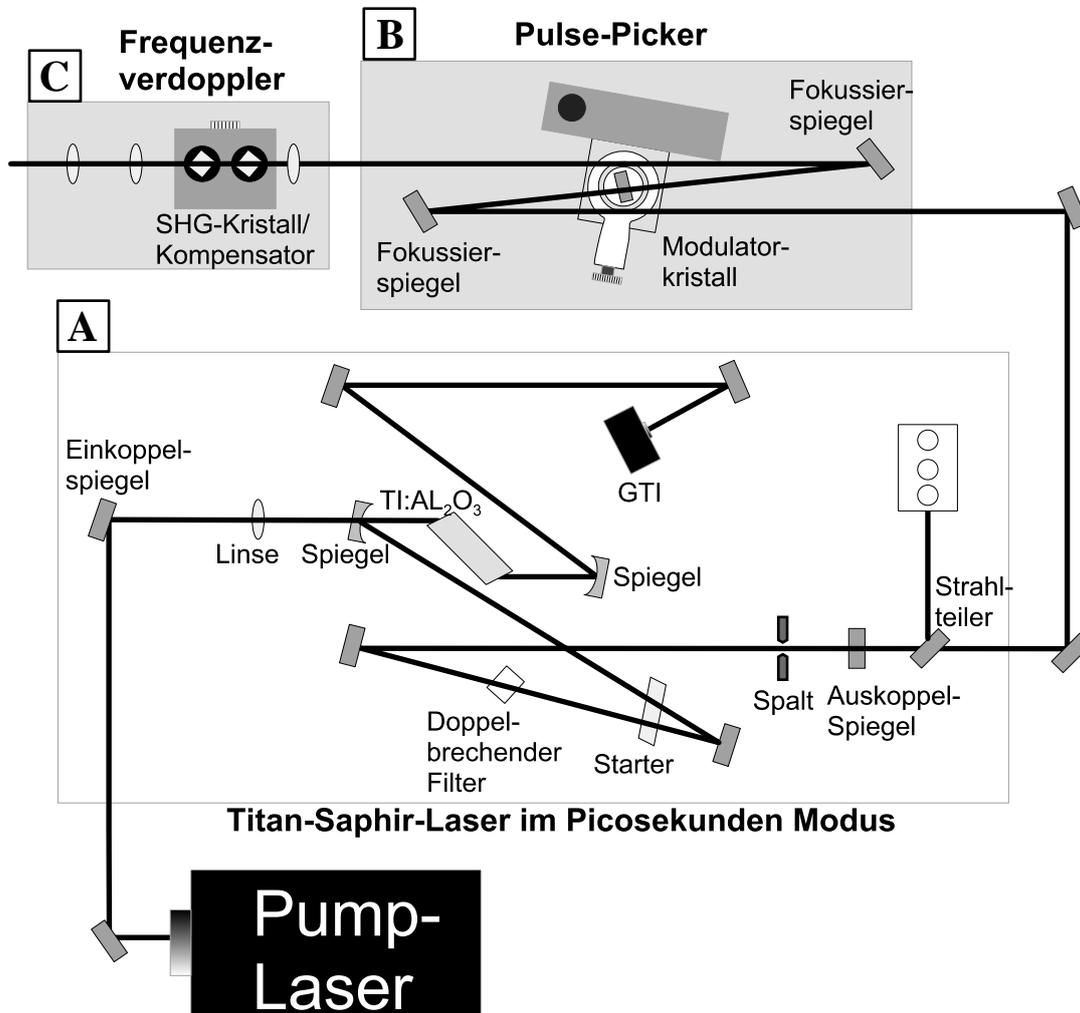


Abb. 3.1: Schematische Übersicht des Lasersystems. **A** Der Titan-Saphir-Laser im Pikosekunden-Modus. **B** Einzel-Puls-Selektor. **C** Frequenzverdoppler. Die einzelnen Komponenten werden in den Kapiteln 3.1.1 (Pumplaser), 3.1.2 (Titan-Saphir-Laser), 3.1.3 (Puls-Picker) und 3.1.4 (Frequenzverdoppler) näher beschrieben.

3.1.2 Titan-Saphir-Laser

Aus dem kontinuierlichen Licht des Anregungslasers erzeugt ein Titan-Saphir-Laser (Mira 900-D, Coherent Radiation) im Piko-Mode etwa 1-2 ps kurze Laserpulse im nahen Infraroten (700 - 1000 nm). Abbildung 3.1  zeigt den Aufbau des Laserresonators. Der Strahl des Anregungslasers wird durch die *Linse* auf den *Titan-Saphir-Kristall* ($\text{Ti} : \text{Al}_2\text{O}_3$) fokussiert, der sich in einer temperaturstabilisierten Halterung befindet. Mit Hilfe eines *doppelbrechenden Lyot-Filters* (birefringent Filter, BRF) wird aus dem Verstärkungsbereich ein Wellenlängenintervall ausgewählt. In diesem Filter dreht ein doppelbrechender Kristall die Polarisationsrichtung des Lichtes. Die Orientierung des Kristalls bestimmt, für welche Wellenlänge diese Drehung verschwindet und somit das Licht nicht aus der für den Resonator optimalen horizontalen Polarisationsrichtung gedreht wird [58]. Die kurzen Pulse werden durch eine sogenannte passive Modenkopplung mittels einer Kerr-Linse erzielt. Als Medium dient dabei der *Titan-Saphir-Kristall* selbst. Sein Brechungsindex variiert intensitätsabhängig und fokussiert den Strahl bei optimaler Leistung auf den *Spalt*. Die Breite des *Spalts* bestimmt den Verlust für den nicht-pulsenden Anteil der Energie im Oszillator und wird solange verringert, bis der Laser zu pulsen beginnt. Um dies zu überwachen, wird nach dem *Auskoppelspiegel* des Resonators ein geringer Teil des Lichtes abgetrennt und auf mehrere *Dioden* geleitet. Diese messen die Ausgangsleistung, liefern einen elektrischen Trigger-Puls synchron zum Laser-Puls und bestimmen den Dauerstrich-Anteil (continuous wave, cw) des Lasers, indem ein Etalon kontinuierlich moduliert wird [69]. Ist die spektrale Breite des Lasers geringer als der freie Spektralbereich des Etalons, wie es im cw-Modus der Fall ist, so moduliert das Etalon die transmittierte Intensität. Wenn die spektrale Breite des Lasers allerdings größer ist, so hat eine Modulation des Etalons keinen Einfluss auf die transmittierte Intensität. Mit diesem Verfahren kann eine dritte Diode bestimmen, ob ein Rest an kontinuierlicher Laserleistung vorhanden ist. Um die bei passiver Modenkopplung notwendigen zufälligen Leistungsspitzen zu provozieren, befindet sich im Resonator ein so genannter *Starter* [70]. Ein kleines Glasplättchen wird schnell verkippt, so dass sich die selektive Resonatorlänge ändert und dies Intensitätsfluktuationen bewirkt. Die Kontrollelektronik des Lasers zeigt einerseits die Werte der Dioden an, andererseits kann mit ihr auch die modengekoppelte Betriebsart ausgewählt werden. In dieser wird der cw-Anteil der Ausgangsleistung überwacht und der *Starter* betätigt, sobald solche festgestellt werden. Die Dispersion der

Gruppengeschwindigkeit wird über einen Gires-Tournois-Interferometer (*GTI*) kompensiert. Beim *GTI* wird der dispersive Effekt dadurch erzielt, das die Aufenthaltsdauer des Lichtes in der Interferometer-Struktur wellenlängenabhängig ist, wodurch sich die gewünschte zeitliche Verzögerung der „roten“ Anteile des Laserspektrums gegenüber den „blauen“ erreichen lässt. Durch justieren des GTIs in vertikaler und horizontaler Richtung kann man im Betrieb des Lasers die Ausgangsleistung optimieren und die Qualität der selektierten Mode variieren.

3.1.3 Puls-Selektor

Die Umlauffrequenz des Lichtes im Laserresonator entspricht 76 MHz und erzeugt somit einen Impulsabstand von 13 ns. Zur Messung über einen längeren Zeitbereich ist es jedoch wünschenswert, Impulse mit einer geringeren Folgefrequenz zur Verfügung zu haben. Dies wird durch einen Einzelimpulsselektor der Firma APE (**PulseSelect**) realisiert (Abbildung 3.1 [B]). Der **PulseSelect** selektiert einzelne Impulse modengekoppelter Laser außerhalb des Laserresonators durch Beugung des Laserlichtes an einem Kristall (z. B. Quarz, TeO_2). Der vom Resonator eintreffende Laserstrahl wird dabei mittels eines *Fokussierspiegels* auf einen *Modulatorkristall* fokussiert. Dieser Kristall wird durch Anlegen eines hochfrequenten Schallsignals kurzzeitig in seiner Dichte verändert und erzeugt somit ein räumliches optisches Gitter. Durch gezieltes kurzzeitiges Ein- und Ausschalten des HF-Signals können so einzelne Impulse aus dem Impulszug des Lasers durch die erzeugte Brechungsindexmodulation des Kristalls in die erste Beugungsordnung abgelenkt und damit räumlich von den anderen Impulsen getrennt werden. Nach dem Kristall wird der Strahl wieder mit einem *Fokussierspiegel* kollimiert.

3.1.4 Frequenzverdoppler

Der verwendete Frequenzverdoppler (Abbildung 3.1 [B]) basiert auf Komponenten eines konventionellen Frequenzverdopplers der Firma APE. Der vom Puls-Selektor getrennte Impuls wird durch eine *Linse* auf einen *optischen Kristall* fokussiert und erzeugt somit einen Fokus mit hoher Energiedichte. Die durch nichtlineare Wechselwirkung mit dem Kristall erzeugte frequenzverdoppelte Strahlung sowie die verbleibende Pumpstrahlung passieren danach einen *Kompensatorblock* zum Ausgleich des geometrischen Strahlversatzes. Danach

3 Experimenteller Aufbau

wird der Strahl durch zwei Zylinderlinsen wieder kollimiert. Ein dichroitischer Spiegel, sowie ein nachfolgendes Laserlinienfilter trennt zum Schluss die frequenzverdoppelte Strahlung ab.

3.2 Das Konfokalmikroskop

Um einzelne CdSe-Nanokristalle bei tiefen Temperaturen detektieren zu können, muss ein Mikroskop verschiedene Eigenschaften erfüllen. Es muss einen kleinen Strahlfokus aufweisen, damit so wenig Untergrundfluoreszenz wie möglich detektiert wird. Außerdem muss es eine hohe Einsammel- und Detektionseffizienz aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Mikroskop entwickelt, das diesen Anforderungen genügt. Das Mikroskop ermöglicht es, Proben auf runden Glaträgern mit einem Durchmesser von 2.5 cm zu untersuchen. In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des Mikroskops dargestellt und in den folgenden Abschnitten näher beschrieben. Der Laser wurde bereits im Abschnitt 3.1 erläutert.

3.2.1 Der Anregungsstrahlengang

Bevor der vom Lasersystem erzeugte Anregungsstrahl (siehe Abschnitt 3.1) den eigentlichen Mikroskopaufbau erreicht, wird ein Teil des Strahls für Start-Stop Experimente oder als Triggersignal für die intensivierte Kamera auf eine *Photodiode* (**PD**) gelenkt. Danach wird der Strahl mit einem variablen Graufilter abgeschwächt (*variabler Abschwächer*). Dieser Filter besteht aus zwei gegeneinander verschiebbaren Graukeilen, so dass die Transmission über das Strahlprofil homogen ist (M-925B, Newport).

Strahlaufweitung

Eine homogene Ausleuchtung des Mikroskopobjektivs ist wichtig für eine optimale räumliche Auflösung [71]. Mit einer starken Strahlaufweitung des gaußförmigen Strahlprofils versucht man, diese ebene Welle annähernd zu erreichen. Der Nachteil dieses Verfahren ist, dass nur noch ein geringer Anteil der Anregungsleistung durch die Apertur des Objektivs fällt. Als Linsen wurden ein Mikroskopobjektiv der Brennweite $f = 22,5$ mm und ein Achromat der Brennweite $f = 60$ mm verwendet, um ein Aufweitungsverhältnis von 1 : 2.7 zu erhalten. Durch die Positionierung einer Lochblende im Fokus des Strahlaufweilers wird eine Raumfilterung erreicht, um so eine optimale Wellenfront am Objektiv zu gewährleisten.

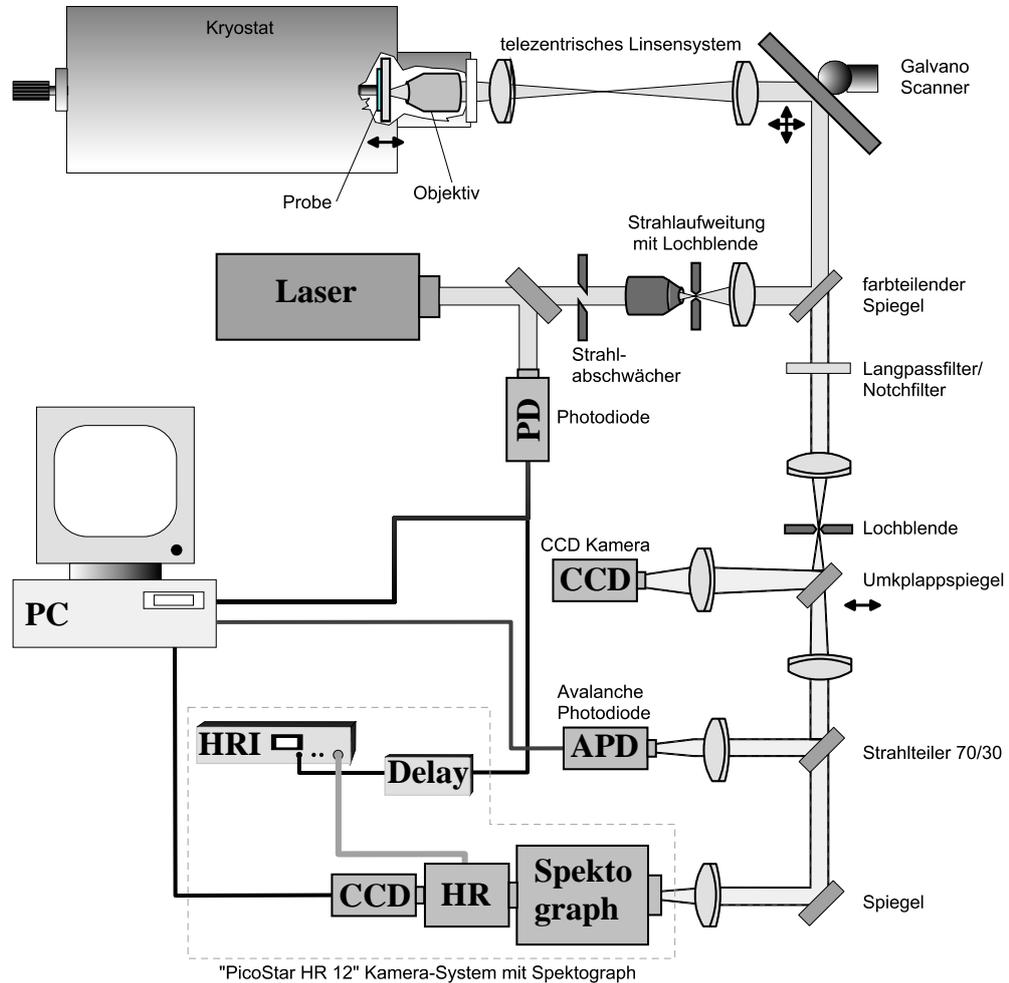


Abb. 3.2: Der **Laser** regt die Probe im **Kryostaten** an. Der Anregungsstrahl wird dabei über ein **Objektiv** auf die Probe fokussiert. Der **Galvano-Scanner** und das **telezentrische Linsensystem** ermöglichen ein Abrastern der Probenebene. Der **Farbteiler** und das **Langpassfilter/Notchfilter** filtern unerwünschte Wellenlängen im Detektionsstrahlengang heraus. Die darauffolgende Linse mit **Lochblende** filtert den Strahl räumlich um Streulicht zu minimieren. Mithilfe des **Umklappspiegels** und der **CCD-Kamera** wird der Fokus in der Probenebene justiert. Um Zeitspuren, Abklingkurven oder Spektren zu messen, wird der Strahl mit einer Linse hinter der Lochblende wieder parallelisiert und mit **Strahlteilern** und **Umlenkspiegeln** auf entsprechende Detektoren (**APD**, **Spektrograph**) gelenkt. Zur Durchführung von Start-Stop Experimenten (siehe Unterabschnitt 3.4.3) wird ein Teil des Anregungsstrahls nach dem Laser auf eine **Photodiode** als Stop-Signal gelenkt.

Farbteiler

Ein Farbteiler ist in der Regel so aufgebaut, dass sein Reflexionsbereich kurzwellig vom Transmissionsbereich liegt. Der in dieser Arbeit verwendete Farbteiler hat zwischen 400 und 480 nm sein Reflexionsband, und er transmittiert im Bereich 550-800 nm.

Telezentrische Linsensystem mit Spiegelscanner

Bei der konfokalen Mikroskopie erhält man durch punktweises Abrastern mit einem auf die Probe fokussierten Lichtstrahl eine Abbildung der Probe. Dies kann durch eine Bewegung der Probe selbst oder durch eine leichte Verkipfung des Anregungs- und Detektionsstrahls (Laserscannen) geschehen. Da die zum Bewegen der Probe verwendeten piezoelektrischen Verschiebetische für einen Einsatz im Kryostaten äußerst ungeeignet sind wurde die letztere Variante gewählt, bei der die für das Scannen verantwortlichen Elemente gut zugänglich außerhalb des Kryostaten installiert werden konnten. Das Prinzip des laserscannenden Konfokalmikroskop beruht darauf, mit beweglichen Spiegeln den Strahl in zwei Achsen zu verkippen. Wenn der Drehpunkt dieser Kippbewegung genau im Mikroskopobjektiv abgebildet wird, kann die Probenoberfläche punktförmig abgerastert werden. Nachteile bestehen in den zusätzlichen benötigten optischen Komponenten im Anregungs- und Abbildungsstrahlengang sowie in einem eingeschränkten Detektionsbereich: Je weiter der Strahl von der Hauptachse verkippt wird, desto weiter entfernt sich der Strahlfokus von der Probenebene. Die Intensität eines um die Hauptachse gerasterten Bildes nimmt zum Rand hin ab.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum Drehen der Spiegel zwei Galvanometerscanner (Servo-betätigte, begrenzte Drehmotoren) der Firma **Cambridge Technology, Inc.** verwendet. Ein telezentrisches Linsensystem bildet den Drehpunkt der Spiegeloberflächen auf das Mikroskopobjektiv im Kryostaten ab. Um einen kollimierten Strahl endlichen Durchmessers zu transformieren, wird ein Teleskop, also eine Kombination aus zwei Linsen, deren Abstand gerade der Summe ihrer Brennweiten entspricht, verwendet. Spiegel und Mikroskopobjektiv werden dann in den beiden Ebenen der äußeren Brennpunkte des Systems platziert. Das Verhältnis der Auslenkung des Strahls am Mikroskopobjektiv zum Spiegel ist dann umgekehrt proportional zum Verhältnis der

Brennweiten der Linsen².

$$\alpha_{\text{Objektiv}} = \frac{f_1}{f_2} \alpha_{\text{Spiegel}} \quad (3.1)$$

Für die Strahldurchmesser erhält man entsprechend:

$$d_{\text{Objektiv}} = \frac{f_1}{f_2} d_{\text{Spiegel}} \quad (3.2)$$

Hierbei bezieht sich f_1 auf die Linse hinter den Umlenkspiegeln und f_2 auf die Linse vor dem Mikroskopobjektiv (siehe Abbildung 3.2).

Aufgrund der Anordnung der optischen Komponenten und des Kryostaten wurden die Brennweiten $f_1 = 200$ mm und $f_2 = 100$ mm gewählt. Die gemessene Verkippung der Galvanoscanner liegt bei umgerechneten $0.15 \mu\text{rad}/\text{mV}$. Die Wiederholbarkeit beim Anfahren eines Punktes liegt bei ca. $20 \mu\text{rad}$. Die Schrittweite zwischen zwei Punkten wurde vorher auf 30 nm festgelegt. Mit einer Brennweite des Mikroskopobjektivs vom $f_{MO} = 2.2$ mm und Gleichung 3.1 ergibt sich somit eine minimal geforderte Verkippung des Spiegels mit einer maximalen Auslenkung von ca. $65 \mu\text{m}$

Objektiv und Probenhalterung

Eine zentrale Komponente des Mikroskops ist das *Objektiv*. Es muss eine hohe Einsammeffizienz aufweisen; chromatisch so korrigiert sein, dass sein Anregungsfokus bei 457 nm und sein Detektionsfokus zwischen 520 bis 650 nm übereinstimmen. Außerdem soll es bei tiefen Temperaturen bis 1.4 Kelvin möglichst unverändert funktionstüchtig sein. Während die ersten beiden Punkte heutzutage fast jedes käuflich erhältliche Mikroskopobjektiv erfüllt, erfüllen nur wenige Objektive die Forderung auf Tauglichkeit bei tiefen Temperaturen. Da die Linsensysteme bei den meisten Objektiven miteinander verklebt sind, platzen die Verklebungen ab einer bestimmten Temperatur auf und verschlechtern die Transmissionseigenschaften und damit die Einsammeffizienz im ungünstigsten Fall dramatisch. In dieser Arbeit wurde ein bereits bewährtes, auf Deckglas und unendlich korrigiertes Objektiv der Firma *Melles Griot* mit einer numerischen Apertur von 0.85 , $f=2.9$ mm, $60\times$ Vergrößerung verwendet. Die Transmission lag nach einem Tieftemperaturzyklus konstant für

²Für Dünne Linsen im Rahmen der paraxialen Näherung ($\tan \alpha_i \approx \sin \alpha_i \approx \alpha_i$)

mehrere Versuche bei 65 - 75%

Intensitätsverteilung im Anregungsfokus

Zur Beschreibung der Intensitätsverteilung im Anregungsfokus wird die Apertur des Mikroskopobjektivs als Kreisrund angenommen. Bei einer Beleuchtung der Apertur mit einer ebenen Welle erhält man in der Brennebene eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung, entsprechend einem Airy-Muster. Näherungsweise wird die Airy-Funktion durch eine gaußförmige, laterale Intensitätsverteilung $I(r)$ wie folgt angenähert:

$$I(r) = I_0 \cdot \exp\left(-4 \ln 2 \frac{r^2}{w^2}\right) \quad (3.3)$$

I_0 ist die maximale Intensität im Zentrum für $r=0$ und w die Halbwertsbreite (FWHM) des Gauß-Peaks.

3.2.2 Detektionsstrahlengang

Das vom Mikroskopobjektiv eingesammelte parallele Licht mit einem Verhältnis 1:2 über das telezentrische Linsensystem aufgeweitet. Der Farbteiler transmittiert das emittierte Licht in Richtung der Detektoren. Je nach Anwendung selektiert ein nach dem Farbteiler geschalteter Filter den zu untersuchenden Wellenlängenbereich aus. Nach den Filtern wird das Fluoreszenzlicht mittels einer Linse auf eine Lochblende fokussiert um den Strahl räumlich zu filtern. Hinter der Lochblende kollimiert eine weitere Linse den Strahl erneut und der nunmehr parallele Strahl kann entweder auf eine *CCD Kamera*, eine *Avalanche Photodiode (APD)* oder den *Spektrographen* umgeleitet werden. Als Umlenkspiegel wurden Silberspiegel verwendet.

APD

Zur Detektion der Fluoreszenzintensität wird der durch die Lochblende passierte Strahl mit einer Linse auf die aktive Fläche ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) einer Avalanche-Photodiode, *APD* (EG&G, SPCM-200-PQ) abgebildet. Mit einer Quanteneffizienz von ca. 60-80% (im Bereich 450-700 nm) ist es möglich mit einer *APD* Photonen einzeln zu detektieren. Dabei initiiert jedes vom Detektor erfasste Photon eine Ladunglawine, die von einer externen Elektronik als singu-

lärer Spannungspuls registriert wird. Dieser Spannungspuls wird über einen Analog/Digital-Wandler in einen Computer eingelesen und weiterverarbeitet. Die Dunkelzählrate des verwendeten Modells liegt bei ca. 100 cts/s.

Spektrograph

Als spektral auflösende Detektionseinheit dient eine Kombination aus Spektrograph und CCD-Kamera oder wahlweise eine CCD-Kamera mit vorgeschaltetem Verstärker. Dazu wird das Fluoreszenzlicht mit einer Quarz-Linse ($f = 30 \text{ mm}$) auf den Eintrittsspalt des *Spektrographen* (Acton Research, SpectraPro 300i) fokussiert und in diesem mit einem Gitter (150 Stufen/mm) dispersiert. Die Detektion der einzelnen Wellenlängenbestandteile erfolgt orts aufgelöst mit einer *CCD-Kamera* (**LaVision**, Modell Imager 3) oder wahlweise mit vorgeschalteten Bildverstärker. Hier soll zuerst nur das System mit CCD-Kamera beschrieben werden. Der verwendete Chipsatz besteht aus einer UV-Licht sensitiven Progressiv-CCD mit 12 Bit Dynamik, 1280x1024 Pixel Auflösung und einer elektronischen Blende mit einer minimal möglichen Belichtungszeit von 1 ms^3 . Trifft ein Photon auf ein Pixel des Kamerachips, erzeugt es dort mit einer wellenlängenabhängigen Quanteneffizienz von ca. 30% ein Photoelektron. Nach dem Ende der Belichtungsdauer werden die in den einzelnen Pixeln gezählten Ereignisse orts aufgelöst ausgelesen und über eine PCI-Karte im Computer dargestellt. Um die in diesem Aufbau gemessenen Spektren mit anderen vergleichen zu können, muß die spektrale Charakteristik des gesamten Detektionssystems bestimmt werden. Die Kalibrierung erfolgt mit einer Wolframbandlampe (1000 W, EG&G), deren Spektrum bekannt ist. Sie wird direkt vor der Lochblende im Abbildungsstrahlengang in den Detektionsstrahlengang eingekoppelt. Dies sorgte dafür, dass der Strahlengang bei der Kalibrierung mit dem des Fluoreszenzlichts übereinstimmt. Die beiden Strahlengänge unterscheiden sich nur in der größeren Divergenz der Wolframbandlampe. Das Verhältnis zwischen dem so gemessenen Kalibrierspektrum und dem tabellierten Spektrum wird als Detektionscharakteristik des Spektrographen verwendet.

CCD-Kamera mit Bildverstärker

Die in dieser Arbeit hauptsächlich in Verbindung mit dem Spektrographen verwendete Kamera war ein CCD Detektor mit einem vorgeschalteten, linsenge-

³Dunkelzählrate: $< 0.1 \text{ e-/pix/s}$; Ausleserate ca. 30 fps (**f**rames **p**er **s**econd)

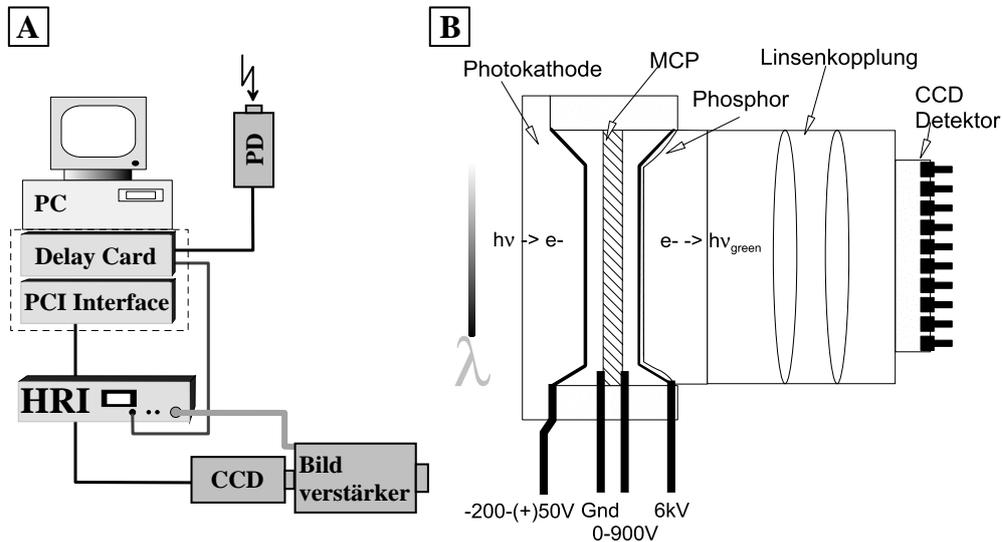


Abb. 3.3: **A** Aufbau des Kamerasystems mit getriggertem Bildverstärker. **B** Funktionsweise des Bildverstärkers. Erläuterung siehe Text.

koppelten Bildverstärker Modell *PicoStar HR* der Firma **LaVision**. Ein Bildverstärker sorgt für eine Vervielfachung der eintreffenden Photonen, bevor sie von einer Kamera detektiert werden. Zusätzlich kann man das *PicoStar HR*-System anweisen, nur Photonen ab einer bestimmten Zeit für eine wählbare Zeitdauer (Torbreite) zu verstärken. *PicoStar HR* ist in der Lage, 300 ps Torbreiten mit einer Wiederholungsrate von 100 MHz zu erzeugen. Der verwendete Aufbau des Kamerasystems sowie die Funktionsweise des Bildverstärkers sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Aufbau des PicoStar HR 12 Kamerasystems Der Bildverstärker wird von dem *HRI*⁴-Controller angesteuert, der alle für die Elektronik des Bildverstärkers benötigten Spannungen erzeugt. Über eine Photodiode (*PD*) werden optische Pulse detektiert, in ein elektrisches TTL-Signal umgewandelt und in einen, in einen Personal Computer eingebauten, Verzögerungs-Generator (ps Delay Module DEL 150) eingekoppelt. Der Generator verzögert nun das TTL Signal um eine gewählte Dauer, wandelt es in ein ECL-Signal um und sendet

⁴High Rate Imager

es zum *HRI*-Controller. Bekommt nun der Controller den Befehl zum Öffnen des Bildverstärkers, kann die CCD Kamera ein Signal detektieren und das Bild auf dem PC ausgeben.

Funktionsweise des Bildverstärkers Der Bildverstärker besteht hauptsächlich aus drei Komponenten: Photokathode, MCP (**M**icro **C**hannel **P**late) und einer Phosphorschicht. Das aufzunehmende Bild oder Spektrum wird dabei zuerst auf die Photokathode abgebildet. Die eintreffenden Photonen generieren dabei mit einer wellenlängenabhängigen Wahrscheinlichkeit Elektronen in der Kathode. Abhängig von der zwischen Kathode und Rückseite der MCP angelegten Spannung werden nun Elektronen gegen das MCP beschleunigt. Das MCP besteht aus einer 1 mm dünnen Platte mit einem Array aus hexagonal angeordneten Löchern mit $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Aufgrund einer hohen elektrischen Spannung zwischen Eintritts- und Austritts-Ebene des MCPs erzeugen die auf der Wand des MCPs treffenden Elektronen weitere, sekundäre Elektronen, die wiederum eine Elektronen-Kaskade bilden. Die Elektronenverstärkung hängt dabei stark von der angelegten Spannung ab. Diese Spannung kann über eine Steuersoftware eingestellt werden.

Detektionseffizienz

Die Detektionseffizienz eines optischen Aufbaus beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Photon detektiert wird. In Tabelle 3.1 ist der Einfluss aller beteiligten Bauelemente im Raum- und Tief-Temperatur Aufbau zusammengestellt. Die Werte beziehen sich auf eine Fluoreszenzwellenlänge von 570 nm. Die Detektionseffizienz der Fluoreszenz beträgt demnach im günstigsten Fall beim Raumtemperaturaufbau 2,5 % und beim Tieftemperaturaufbau 1.0 %. Nicht gemessen werden konnte die Transmissionseffizienz des Mikroskopobjektivs direkt bei tiefen Temperaturen. Das Anregungslicht selbst wird am Farbteiler und Farbfilter um das 10^7 Fache abgeschwächt. Bei einer gepulsten Anregung mit einer Wiederholfrequenz von 5 MHz, einem Nanokristall mit 40 % Quanteneffizienz⁵ und unter der Annahme, daß nur jeweils ein Nanokristall zur gleichen Zeit ein Photon emittiert, erhält man folgende theoretische Zählraten: Raumtemperaturaufbau: 50000 cts/s Tieftemperaturaufbau: 20000 cts/s.

⁵Bestimmt durch Ensemblemessung

Bauelement	Effizienz (%) Aufbau:	
	Tieftemperatur	Raumtemperatur
Objektiv, Einsammeleffizienz	19	24
Objektiv, Transmission	70	75
Kryostatfenster	54	
Galvanoscanner		96
Farbteiler		93
Filter		90
Linse		92
Lochblende		80
Linse		92
70/30 Strahlteiler		91
APD, Quanteneffizienz		40
Gesamtsystem	1,0	2,5

Tab. 3.3: Die Detektionseffizienz des Raum- und Tief-Temperatur Mikroskops, basierend auf die einzelnen Bauelemente im Detektionsstrahlengang

3.3 Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop

Zur Charakterisierung von Nanokristallen bei tiefen Temperaturen bis 1.4 Kelvin wurde ein optischer Kryostat (*Janis Research Company*, SVT-10CNDT) mit flüssigem Helium als Kühlmittel verwendet. Der Kryostat ist zylinderförmig mit einer Zwiebelstruktur aus Stützvakuumraum, Stickstoffraum zur Vorkühlung, Helium- und Proben-Raum thermisch isoliert. Zur Vermeidung von strahlenden Wärmeüberträgen sind die Zwischenräume zusätzlich noch mit Isolationsfolie ausgekleidet. Der Kryostat kann im Heliumbad- und im Verdampfer-Betrieb betrieben werden. Um die Proben im Heliumbad bei 4.2 Kelvin untersuchen zu können, ist der Probenraum mit dem Heliumreservoir über eine Kapillarleitung verbunden. Mittels eines speziellen Kaltventils kann die Einfüllgeschwindigkeit in den Probenraum geregelt werden. Durch Erniedrigung des Gasdrucks über dem flüssigen Helium kann dessen Temperatur bis auf 1.4 Kelvin gesenkt werden. Im Verdampferbetrieb fließt kontrolliert Helium in den Probenraum, wird gegebenenfalls von einem Heliumverdampfer erhitzt, umströmt gasförmig die Probe und wird wieder aus dem Probenraum abgepumpt. Zur Einstellung einer konstanten Temperatur sind in der Nähe des Heliumverdampfers und an der Probenhalterung Temperatursensoren (*Lakeshore*, DT-470-CU-13) angebracht. Zur Regelung der Temperatur im Probenraum dient ein Temperatur-Controller mit PID-Regelkreis (*Lakeshore*, Modell 330-11.) Der Controller kann wahlweise, abhängig von einem der beiden Temperatursensoren, die Temperatur nachregeln. Im Verdampferbetrieb lassen sich so Temperaturen zwischen 2-300 Kelvin wahlweise am Boden des Probenraums oder an der Probenhalterung konstant halten.

Der Probenhalter für Glasplättchen mit einem Durchmesser von 20 mm und das Mikroskopobjektiv sind an einem Probenstab befestigt. Eine genaue Beschreibung des Probenstabes findet man in [59]. Der Probenhalter wird in den Kryostaten eingeführt und ermöglicht es bei tiefen Temperaturen außerhalb der Probenkammer die Probe im Fokus des Mikroskopobjektivs zu platzieren. Das Objektiv selbst bleibt dabei ortsfest an der Position, die durch das telezentrische Linsensystem außerhalb des Kryostaten festgelegt ist.

Um nun eine Probe mit Laserlicht anzuregen oder um emittiertes Licht einzusammeln, muss das Licht, aufgrund der thermischen Isolierung, drei Quarzfenster im Kryostaten passieren. Dies und die Einschränkung bei der Auswahl eines geeigneten Mikroskopobjektiv für tiefe Temperaturen sorgen für eine erhebliche Minderung der Detektionseffizienz des Tieftemperatur-Konfokalmikroskops ge-

3.3 Das Tieftemperatur-Konfokalmikroskop

genüber dem Raumtemperaturaufbau.

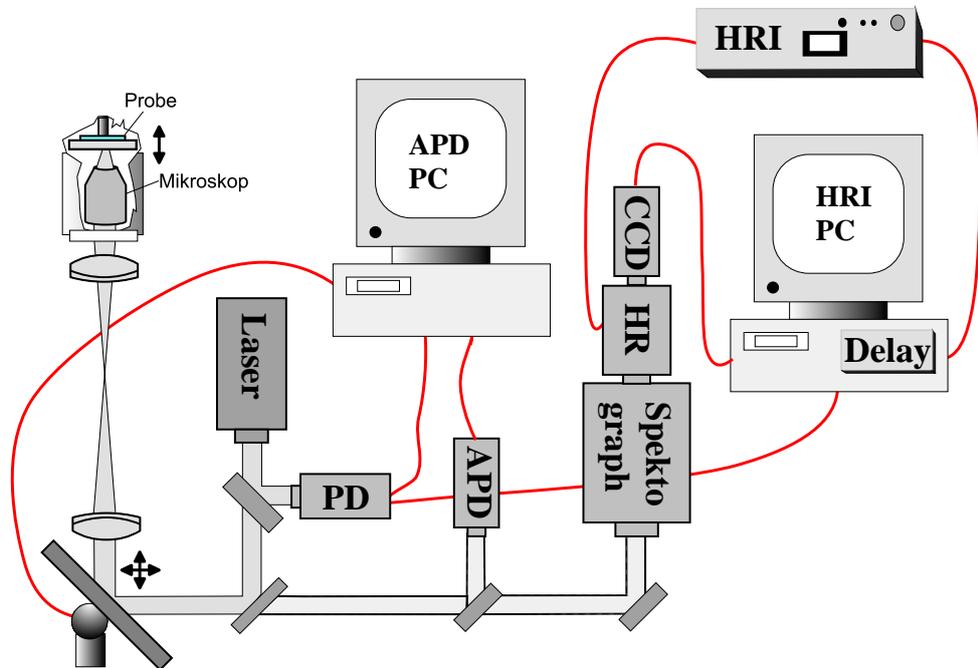


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der elektronischen Komponenten zur Datenerfassung und Regelung des Versuchsaufbaus.

3.4 Experimentsteuerung und Datenerfassung

Die Steuerung und Datenerfassung des Experiments erfolgt mit zwei voneinander unabhängigen Computern. Abbildung 3.4 gibt einen Überblick über die dazu benötigten Komponenten. Die Ansteuerung der Galvanospiegel und das Einlesen der Signale von der APD wird über den ersten Rechner (**APD-PC**) und die Steuerung und Datenerfassung der bildverstärkten Kamera mit einem weiteren Rechner (**HRI-PC**) verwirklicht. Für die Aufnahme von Fluoreszenzbildern und Zeitspuren wurde ein eigenes Programm unter der graphischen Entwicklungsumgebung LabView (*Nationals Instrument*) entwickelt, während von anderen Herstellern erworbene Programme für die Messung von Fluoreszenzabklingkurven (*Becker&Hickl*, SPC) und Spektren (*LaVision*, DaVis) ver-

wendet werden.

3.4.1 Fluoreszenzbilder

Fluoreszenzbilder ermöglichen eine Orientierung und geben eine Übersicht über die Verteilung der Nanokristalle auf der Probe. Die Aufnahme eines Bildes in der fokussierten Ebene des Probenbereiches wird durch zeilenweises Abrastern der Oberfläche mittels Verkippung des Anregungsstrahls erzeugt. Angesteuert wird das Scannersystem mit einem 12 Bit Digital/Analog-Wandler der Firma **National Instruments** Modell *PCI-6711*. An jedem angefahrenen Punkt werden dann emittierte Photonen in einem festen Zeitintervall detektiert. Am Ende jeder Linearbewegung kehrt der Scanner die Richtung um, kehrt zur Ausgangslage zurück und wiederholt die Abtastung.

3.4.2 Zeitspuren einzelner Fluorophore

Unter einer „Zeitspur“ versteht man den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz-zählrate eines observierten Ortes. Mit Hilfe eines Fluoreszenzbildes kann z. B. ein Fluorophor ausgewählt und angefahren werden. Dann werden die, in einem festen Zeitintervall gemessenen Ereignisse gegen die Zeit aufgetragen, auf dem Bildschirm dargestellt und abgespeichert. Das minimale Zeitintervall zum Einlesen der Daten in den Computer (APD-PC) beträgt 10 ms. Es ist über die Softwareansteuerung möglich, bis zu vier Intensitätsbereiche festzulegen, in denen parallel Fluoreszenz-Abklingkurven aufgenommen werden können (s.u.).

3.4.3 Fluoreszenzabklingkurven

Zur Bestimmung der Zeitabklingkurve wird das invertierte Start-Stop Verfahren verwendet. Ein Fluorophor wird dabei mit einem Laserpuls angeregt und die Zeit zwischen dem emittierten Photon und dem *nächsten* Anregungspuls gemessen. Aufgrund der hohen Frequenzstabilität des modengekoppelten Lasers ist dies ohne große Abweichung von wiederholt gemessenen Zeitabständen möglich. Zum Messen der Zeitabstände wird eine invertierte Start-Stop Karte (**SPC300**, *Becker & Hickl*) mit 1024 Kanälen verwendet. Die APD liefert das „Start“-Signal an die Karte. Der Laserpuls wird über eine separate „Stop“-Diode registriert. Über eine spezielle Ansteuerung der Karte kann man die Kanäle in kleiner Bereiche aufteilen und separat ansprechen. Dadurch ist es

möglich, mittels einer Zeitspurmessung Abklingkurven verschiedener Bereiche von Zählraten in unterschiedlichen Kanälen aufzunehmen. Bedingt durch das Betriebssystem sind Totzeiten im Programmablauf von 100 ms keine Seltenheit. Dies verfälscht jedoch die Messung von Nanokristallen, da die Intensitätssprünge in der Mehrzahl unter 100 ms liegen. Das Verfahren eignet sich jedoch gut, um Untergrundsignale herauszufiltern, wenn der Nanokristall während der Messung in dem Dunkelzustand übergeht.

3.4.4 Fluoreszenzspektren

Die Ansteuerung des Spektographen und das Auslesen der Kamera erfolgt über den Computer HRI-PC. Das System wird über DaVis, ein Programm der Firma *LaVision* angesteuert.

3.5 Proben und Probenpräparation

Zur Untersuchung einzelner Nanokristalle wird diese mit einem mittleren Abstand, der größer ist als die Auflösungs Grenze des Mikroskops, auf ein optisch transparentes Glas-Deckgläschen (Durchmesser 2.5 cm) aufgebracht. Dazu wird das Deckgläschen vorher in einem Ofen auf 300 °C erhitzt, um eventuell vorhandene organische Verunreinigungen zu zersetzen. Die Synthese der CdSe-Nanokristalle und CdSe/Dye-Komplexe ist in [29] beschrieben. Für die Untersuchung standen die Nanokristalle in Form einer kolloidalen Lösung in Toluol zur Verfügung.

Um die Fluoreszenzlichtausbeute zu erhöhen, werden die Nanokristalle in einen Polymerfilm (Poly-Methylacrylat (PMMA), Zeonex[®]) eingelagert. Zur Herstellung des Polymerfilms wurde jeweils eine Lösung von 12 g/l Polymer in Toluol (Merk, Uvasol) angesetzt.

Anhand des gemessenen Absorptionsmaximums der Nanokristalllösung kann mit einer von O. Schmelz [10, 72] erstellten Tabelle die Konzentration abgeschätzt werden. Mit der Polymerlösung wird dann die Lösung mit den Nanokristallen auf die gewünschte Konzentration zur Belegung der Probe herunterverdünnt. Das gereinigte Glas-Deckgläschen wird auf einen Drehteller angebracht und die Lösung mit einer Pipette aufgeträufelt.

Um die gewünschte Verteilung zu erhalten, wird die Probe auf 10^9 Mol/L verdünnt und auf dem Drehteller mit 3000 U/min (Beschleunigung Stufe:9) 20 s rotiert. Der auf der Probe aufgebrachte Flüssigkeitsfilm trocknet noch während der Rotation zu einem ca. 50-100 nm dünnen und optische transparenten Film ein.

4 Das Programm BitFit

Zur Bestimmung der Ratenverteilung aus den gemessenen Abklingkurven der Nanokristalle wurde im Rahmen dieser Promotionsarbeit ein Computerprogramm mit Namen BitFit in der Programmiersprache Java (JDK Version 1.4) erstellt. BitFit läuft auf allen Betriebssystemen, die die Java Runtime JRE 1.4 zur Verfügung stellen. In Abbildung 4.1 [\[A\]](#) ist das Programm unter Microsoft Windows XP dargestellt. Es ist in der Lage schlecht gestellte inverse Probleme mit einer Summe von Exponentialfunktionen mit einem vorher festgelegten Bereich an konstanten Raten durch Variieren der Vorfaktoren an die gemessenen Daten anzupassen. Der verwendete Algorithmus basiert auf der in 2.7.1 beschriebenen Bayes-Statistik und verwendet Methoden der Verteilten Globalen Optimierung für die Wahl der geeigneten Fitparameter. Das Programm benötigt als Eingabe einen Wertebereich für die vermutete Ratenverteilung und die Anzahl an Stützstellen (Raten) in diesem Bereich. Die Abstände zwischen den Raten sind logarithmisch gewählt. Zusätzlich muss noch die Auflösung bei der Bestimmung der Vorfaktoren, sowie ein minimaler Wert (untere Schranke) für die Vorfaktoren gewählt werden. Der verwendete Algorithmus wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

4.1 Das Optimierungsproblem

Optimierungsprobleme werden im wesentlichen durch einen Suchraum S und eine Zielfunktion $f : S$ definiert. Die Aufgabe der Zielfunktion in BitFit besteht darin anzugeben, wie gut bzw. als Fehlfunktion wie schlecht eine Summe $y = \sum a_i e^{\lambda_i t}$ von Exponentialfunktionen den gegebenen Datensatz approximiert. Die Raten λ_i werden vor der Berechnung festgelegt und nur die Vorfaktoren a_i variiert. Der Suchraum in BitFit wird durch einen Startwert und einen Endwert festgelegt. Die Werte der Vorfaktoren werden mit einer Bitfolge kodiert und die Länge der Bitfolge gibt die Auflösung und damit die Schritt-

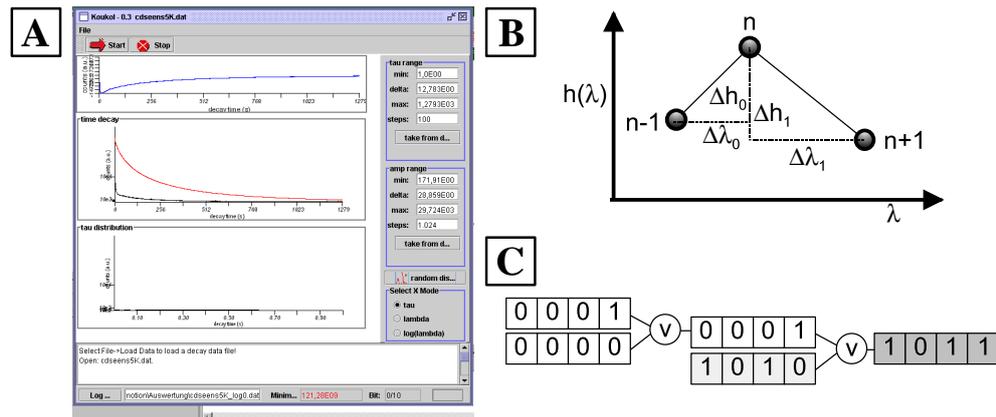


Abb. 4.1: **A** Ein Screenshot des Programms BitFit. **B** Die Priori-Information. Die Gewichtung $h(\lambda)$ der Raten sind gegen die Raten λ aufgetragen. Durch Minimierung der Abstände zwischen den Raten soll nur die Lösung mit dem geringsten Rauschen gewählt und Ausreißer minimiert werden. **C** Die Methode zur Optimierung der Vorfaktoren. Der Wert des Vorfaktors der Exponentialfunktion wird zur Optimierung in eine Bitfolge umgewandelt. Anhand der eingestellten Länge der Bitfolge wird die Auflösung festgelegt. In diesem Beispiel besteht die Folge aus 4 Bit und damit aus 16 Werten. Wird ein Suchraum im Wertebereich $[0, 1]$ festgelegt, entspricht dies einer Schrittweite von 0.0625.

Um den Vorfaktor besser an den Datensatz anzupassen wird er mit einer generierten Bitfolge über eine Oder-Verknüpfung verändert und überprüft, ob die Zielfunktion ein neues Minimum erreicht. Wird ein neues Minimum ermittelt, so wird der neue Parameterwert beibehalten.

weite des Suchraumes an.

Es werden noch Nebenbedingungen eingeführt, die nur bestimmte Elemente des Suchraums als korrekte Lösungen zulassen. In Abschnitt 2.7 wurde gezeigt, dass die Bestimmung der Ratenverteilung aus der gemessenen Zerfallskurve zu den schlecht gestellten inversen Problemen gehört und damit selten nur eine exakte Lösung liefert. Es sind vielmehr eine Menge an Lösungen möglich, die die Transformation erfüllen. Um die Anzahl an Lösungen zu minimieren bzw. weiter einzuschränken werden neben der klassischen Zielfunktion – der Methode der kleinsten Fehlerquadrate – noch a priori Wissen über die durchgeführte Messung angewandt. In Abbildung 4.1 $\boxed{\text{B}}$ ist die weitere Bedingung dargestellt. Hier soll aus der Menge der Lösungen nur diejenige gewählt werden, dessen Ratenverteilung besonders geglättet ist (siehe Gleichung 4.1). Die Steigung zwischen den Vorfaktoren a_i sollte minimal sein. Dies wird durch Minimieren der Summe der zweiten Ableitung der Ratenverteilung erreicht:

$$\frac{1}{2\Delta\lambda} \sum (\Delta h_1 - \Delta h_0) \quad (4.1)$$

Die Abstände $\Delta\lambda$ sind hier konstant gewählt.

4.2 Algorithmus zur Minimierung der Zielfunktion

Die Minimierung der Funktion (Gleichung 2.69) wird durch eine einfache Methode zur verteilten globalen Optimierung erreicht. Der verwendete Algorithmus benötigt keine Abbruchbedingung und die Funktion muss nicht stetig und differenzierbar sein, wie bei der Newton-Methode. Der Algorithmus startet entweder mit Zufallswerten $S(0)$ oder mit Werten aus Vorwissen über die Parameter. Anhand des Maximums der Abklingkurve bei $t=0$ wird der Wertebereich festgelegt $[0, \max(\mathbf{y})]$. Dieser Wertebereich wird später, bei zu großer Abweichung mit dem maximalen Vorfaktor, an die Vorfaktoren angepasst. Die in diesen Versuchen verwendete Auflösung lag meistens bei 12 Bit $\rightarrow 2^{12} = 8192$ Punkten. Bei einem hypothetischen Wertebereich $S \in [0, 1000]$ ergibt sich somit eine Schrittweite von $d = 0.12$. Jede Iteration des Algorithmus erzeugt einen neuen Wert $S(i)$. Durch eine Transformation $T(m_1, m_2, S)$ werden zwei neue Punkte für jeden Punkt S erzeugt. Der Operator verändert nur die durch m_1 und m_2 repräsentierten Bit-Positionen des Punktes. Der Algorithmus zum

Anfitten der Werte ist wie folgt:

1. Setze die Auflösung $n:=1$
2. Für jeden Parameter berechne:
 - a) für $j=0,\dots,n$ setze

$$P(j) := \bigcup_{k=0}^{2^j-1} T(k2^{n-j}, (k+1)2^{n-j} - 1, S(i)) \quad (4.2)$$

3. Finde einen Punkt k mit einem neuen Minimum aus den 2^{n+1} Punkten.
4. Ist dieser Wert ein neues Minimum setze $S(i+1) := k$ und goto 2.
5. Erhöhe die Auflösung n (z. B. $n:=n+1$)
6. Ist die Auflösung kleiner als die Maximale Auflösung goto 2.
7. Stop.

4.3 Filtern der Parameter

Um den Algorithmus zu beschleunigen wurde noch ein Filter zur Minimierung der Parameter eingebaut: Ist nach einer erfolgreichen Minimierung der Funktion der angefittete Parameter kleiner als eine vorher gewählte untere Schranke $\epsilon > a > 0$ und erfüllen die Nachbar-Stützstellen ebenfalls diese Bedingung, so wird dieser Parameter nicht mehr zum anpassen an die Messkurve herangezogen. Dies hat zur Folge, dass die großen Abstände zwischen den Raten des Nanokristalls nicht weiter in der Minimierungsprozedur einfließen und damit die weitere Berechnung beschleunigen.

4.4 Charakterisierung von BitFit

Die Genauigkeit von BitFit soll anhand von zwei simulierten Abklingkurven demonstriert werden. Die erste simulierte Abklingkurve (siehe Abbildung 4.2 [\[A\]](#)) besteht aus einer diskreten Rate mit der Lebenszeit 20 und einer

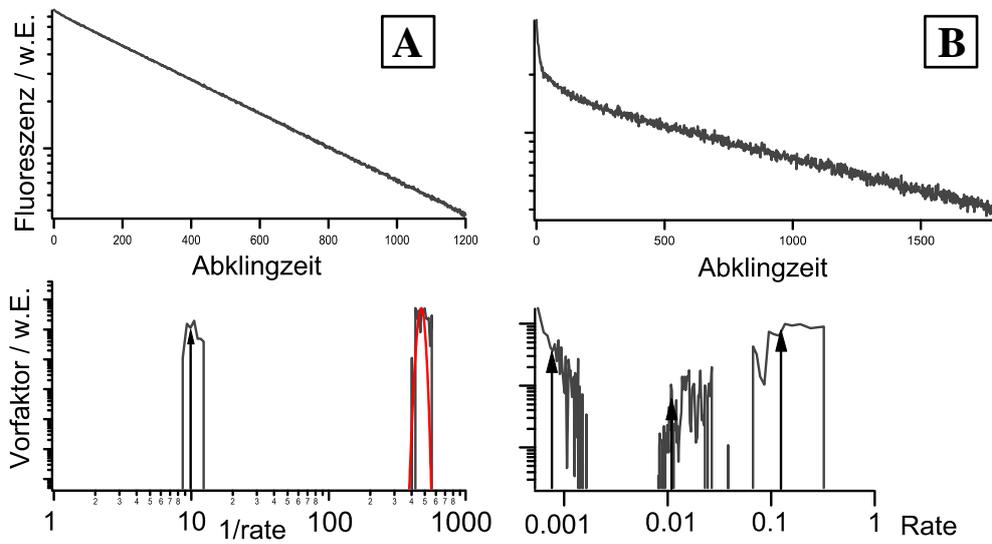


Abb. 4.2: Simulierte Abklingkurven und die berechneten Ratenverteilungen. **A** zeigt die simulierte Ratenverteilung mit einer diskreten und einer kontinuierlichen Verteilung von Raten. **B** Die Ratenverteilung mit überlagerten Poisson-Rauschen und den "Lebenszeiten" 8, 100 und 1300. Die Y-Achse ist logarithmisch dargestellt.

sehr schmalen Ratenverteilung bei 400 mit einer Breite von 30. Die zweite simulierte Abklingkurve besteht aus einer Summe von drei Exponentialfunktionen $\sum_{i=0}^2 a_i \exp(-\lambda_i x)$ mit den Raten $\lambda^{-1} = 8, 100$ und 1300 (siehe Abbildung 4.2 **[B]**). Anschließend wurden die Funktionen noch mit Poisson-Rauschen überlagert. Das Ergebnis von BitFit ist jeweils unterhalb der simulierten Abklingkurve zu sehen. Die aus der Abklingkurve **[A]** ermittelte Ratenverteilung passt sich sehr gut den simulierten Werten an. In **[B]** sind drei Bereiche mit einer breiten Ratenverteilung zu erkennen, die in den Bereichen der drei Raten der simulierten Abklingkurve liegen. Die ermittelten Raten der zweiten Funktion sind jedoch sehr viel breiter verteilt als die theoretischen Raten. Auf eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften und Ergebnisse von BitFit soll hier jedoch verzichtet werden.

5 Experimentelle Ergebnisse

Während die Photoabsorption der CdSe-Nanokristalle [15, 73] heutzutage gut verstanden ist und theoretische Modelle entwickelt wurden, die die experimentellen Ergebnisse erklären, sind die Relaxationsprozesse noch nicht vollständig geklärt. Gerade die im Gegensatz zum CdSe-Festkörper gemessene, teilweise stark mit der Zeit fluktuierende Fluoreszenz (siehe Abbildung 2.3) einzelner Nanokristalle [74] und die nichtexponentielle Fluoreszenz-Abklingkurve wirft neue Fragen auf. Untersuchungen zeigten, dass das Blinken einzelner Nanokristalle z. B. von der Temperatur [75] oder Anregungsleistung [76] abhängig ist. Bisherige Untersuchungen gingen bis jetzt von der Vermutung aus, dass die Nanokristalle nur einen *AN*-Zustand und einen *AUS*-Zustand besitzen. Intensitätsfluktuationen während der *AN*-Periode wurden mit einer Vermischung mit *AUS*-Zeiten erklärt, die kleiner sind als die Auflösungsgrenze der Messmethode.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen an CdSe/ZnS Nanokristallen wurden mit dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen konfokalen Fluoreszenzmikroskop bei Raum- und Tieftemperatur (bis 2 Kelvin) durchgeführt. Zur Bestimmung von Fluoreszenzlebensdauern wurde die Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (TCSPC)¹ angewandt. Der erste Abschnitt beschreibt die Probenpräparation und die Charakterisierung der Nanokristalle. In Abschnitt 5.2 und Abschnitt 5.3 werden die Anregung und Detektion einzelner Nanokristalle sowie die Messung von Fluoreszenzzerfallskurven beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse der untersuchten Nanokristalle bei Raumtemperatur, tiefen Temperaturen und von Nanokristall/Farbstoff-Komplexen werden in den darauf folgenden Abschnitten vorgestellt.

¹engl.: Time Correlated Single Photon Counting

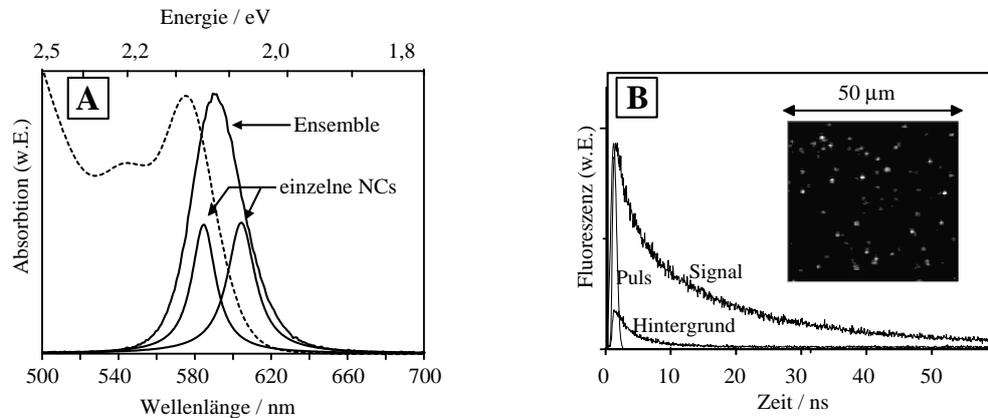


Abb. 5.1: Gemessene Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren sowie Abklingkurven von CdSe-Nanokristallen. **A** Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren von ZnS beschichteten CdSe Ensembleproben und Fluoreszenz-Spektren von einzelnen Nanokristallen. Das Fluoreszenz-Spektrum der einzelnen Emittter ist nicht so breit wie beim Ensemble und liegt innerhalb des Ensembles. **B** Fluoreszenz-Abklingkurve eines einzelnen Nanokristalls bei Raumtemperatur sowie das herausgerechnete Hintergrund-Signal. Das eingefügte Bild zeigt die Fluoreszenz von gepulst angeregten und statistisch verteilten Nanokristallen eines $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (256×256 Pixel) großen Ausschnitts einer Probe.

5.1 Charakterisierung der verwendeten Proben

Die verwendeten Nanokristalle wurden im Arbeitskreis Prof. Basché von Inga Potapova, Jolanta Bohnenberger und Renguo Xie hergestellt. Die Nanokristalle standen in Form einer kolloidalen Lösung in Toluol zur Verfügung und wurden mit den Oberflächenliganden Trioctylphosphinoxid (TOPO) bzw. Dodecylamin (DA) belegt. Dadurch wurden die Nanokristalle in der Lösung stabilisiert und freie Oberflächenvalenzen weitgehend abgesättigt. Die Nanokristalle selbst wurden mit mehreren Monolagen ZnS beschichtet, um den Einfluss von Ladungsträgerhaftstellen auf der Oberfläche der CdSe-Kerne zu minimieren. Bei einer angenommenen Dicke einer Monolage ZnS von 0.3 nm steigt der Durchmesser des CdSe-Kerns mit jeder aufgetragenen Monolage ZnS um 0.6 nm an. Bei der Beschreibung der Nanokristalle wird jedoch nur

der Durchmesser des eigentlichen CdSe-Kerns angegeben. Zur Präparation isolierter Nanokristalle wurden diese in eine Polymermatrix eingebettet. Da das Polymer selbst einen Einfluss auf den Nanokristall ausübt, wurden im Lauf der Untersuchungen verschiedene Polymere getestet. Bei Raumtemperaturexperimenten wurde Zeonex und bei den Tieftemperatur-Untersuchungen sowie CdSe/Farbstoff-Komplexen wurde Poly-Methylacrylat (PMMA) verwendet. Ein typisches Absorption- und Fluoreszenz-Spektrum der verwendeten CdSe-Nanokristalle ist in Abbildung 5.1 [A] dargestellt. Das niederenergetische Maximum im Absorptionsspektrum entspricht einen Übergang in den $1S_{3/2} - 1S_e$ -Zustand. Die Ausprägung dieses Maximums ist abhängig von der Größendispersion der Probe. In den Untersuchungen wurden Nanokristalle mit einem niederenergetischen Maximum zwischen 520 - 620 nm verwendet. Dies entspricht einem Kerndurchmesser von 2.4-6.7 nm. Aufgrund der Größendispersion der Nanokristalle bei einer Ensemble-Probe ist das Fluoreszenzspektrum stark inhomogen verbreitert. Für die einzelnen Nanokristalle aus der Probenlösung, liegen die Spektren innerhalb des Ensemble-Spektrums (Abbildung 5.1 [A]). Die relativ große, nichtresonante Stokes-Verschiebung zwischen dem Maximum der Fluoreszenz und dem ersten lokalen Maximum der Absorption führt, neben der unterschiedlichen Phononenbeteiligung in Absorption und Fluoreszenz, ebenfalls zu einer Überlagerung von Spektren verschieden großer Nanokristalle.

5.2 Anregung und Detektion einzelner Nanokristalle

Um einzelne Nanokristalle auf einer dünn belegten Probe zu finden, wird das Anregungslicht über ein Mikroskopobjektiv auf die Probenebene fokussiert und die Oberfläche zeilenweise abgerastert. Es wurden Bildausschnitte der Probenebene zwischen $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ aufgenommen. Sendet ein Emitter ein Photon aus, wird es im Idealfall wieder vom Mikroskopobjektiv eingesammelt und mit Filtern (Farbteiler und Notch-Filter) vom Anregungslicht getrennt. Das Fluoreszenzlicht wird schließlich über einen Strahlteiler zu 70% auf eine Avalanche Photo Diode und zu 30% auf einen Spektrographen mit einer CCD-Kamera gelenkt (siehe Abbildung 2.12). Einzelne Nanokristalle werden mit den galvanischen Spiegeln angefahren und gleichzeitig Zeitpur,

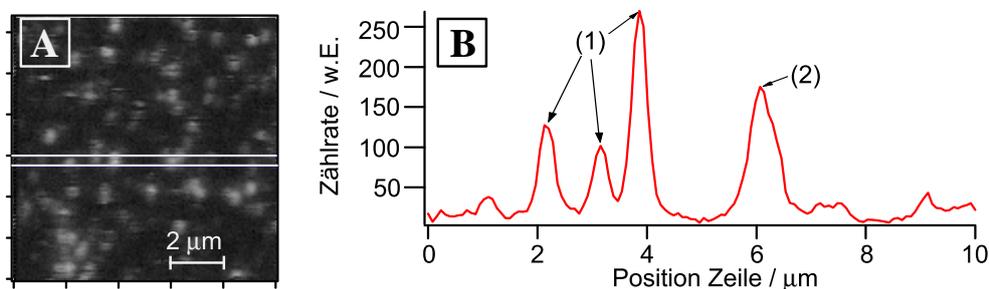


Abb. 5.2: **A** Ein aufgenommenes Bild von der Probenoberfläche. **B** Ein Zeilenscan aus dem gemessenen Bild. Der in **A** weiß umrandete Bereich wurde zu einer Zeile zusammengefasst.

Abklingkurve und Spektrum von diesem Nanokristall aufgenommen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon von einem Emittor detektiert wird liegt beim Raumtemperaturaufbau bei 2,5% und beim Tieftemperaturaufbau bei ca. 1% (siehe Tabelle 3.1). Reflektiertes Anregungslicht erreicht noch mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 10^{-7} % die APD.

Eine typische Aufnahme ist in Abbildung 5.2 **A** zu sehen. Sie zeigt einen $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ großen, mit CdSe-Nanokristallen belegten Bereich der bei 2 Kelvin aufgenommen wurde. In **B** ist die Zählratenverteilung mehrerer zusammengefasster Zeilen dargestellt. Um sicherzustellen, dass es sich nur um einen einzelnen Emittor handelt, werden die Halbwertsbreiten der aufgenommenen Emittor verglichen. Die mit (1) gekennzeichneten Emittor sind möglicherweise einzelne Nanokristalle, während der mit (2) gekennzeichnete Emittor aus mindestens zwei Fluorophoren besteht. Anhand der Zählrate kann keine Aussage über die Anzahl der Nanokristalle im Detektionsfokus getroffen werden, da die Fluoreszenz eines einzelnen CdSe Nanokristalls sehr stark mit der Zeit fluktuiert. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die maximalen Zählraten der einzelnen Nanokristalle in den gemessenen Zeitspuren miteinander zu vergleichen. Zusätzlich können, anhand des simultan aufgenommenen Fluoreszenz-Spektrums des Detektionsbereichs (siehe Abbildung 5.1), einzelne Nanokristalle anhand ihrer Halbwertsbreite der Fluoreszenzbanden selektieren werden.

5.3 Messen von Zeitabklingkurven

Die Proben wurden in das Konfokalmikroskop eingebaut und die Nanokristalle stets mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen gepulsten Lasersystem bei 457 nm (2.71 eV) angeregt. Die Pulsbreite betrug bei den Untersuchungen 2 ps oder 120 fs mit einer Pulswiederholfrequenz zwischen 4.7 MHz und 540 kHz. Die mittlere Anregungsleistung bei den durchgeführten Messungen betrug zwischen 20-500 nW mit einer Leistung im Anregungspuls zwischen 14 mW (Picosekunden-Modus) und 213 mW (Femtosekunden-Modus). Aufgrund der Trägheit der Detektoren (APD) wird ein verbreiteter Antwortpuls mit einer Halbwertsbreite von ca. 400 ps gemessen (siehe Abbildung 5.1 [B]). Da die gemessenen, temperaturabhängigen Abklingkurven von CdSe-Nanokristallen Lebenszeiten zwischen 20 ns - 1.6 μ s zeigten, wurde auf das Entfalten der gemessenen Fluoreszenz mit der Antwortfunktion des Aufbaus weitgehend verzichtet.

Wird ein Nanokristall in einen höher angeregten Zustand angeregt, relaxieren die Ladungsträger strahlungslos in den niedrigsten angeregten Zustand $1S_{3/2} - 1S_e$. Durch das Aussenden eines Photons rekombiniert das Elektronen-Loch-Paar. Wird die Messung mehrfach hintereinander wiederholt und jeweils die Zeit zwischen Anregung und Detektion eines Photons gemessen, so erhält man eine Abklingkurve. Diese Messung wird gleichzeitig während der Aufnahme des Spektrums und der Zeitspur mit einem inversen Start-Stop Experiment realisiert (siehe Abschnitt 3.4). Der durch Probenmatrix und optische Elemente erzeugte Hintergrund wurde stets auf der gleichen Probe an einer Position ohne Nanokristalle aufgenommen, mit einer exponentiellen Verteilungsfunktion höheren Grades angefitet und vom gemessenen Fluoreszenz-Signal subtrahiert.

5.4 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei Raumtemperatur

Die bei Raumtemperatur untersuchten Nanokristalle besitzen ein Maximum im Fluoreszenz-Spektrum zwischen 610 und 640 nm. Dies entspricht einem Kern-Durchmesser zwischen 5-6.5 nm. Die Proben wurden, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, in eine Zeonex-Matrix eingebettet. Zum An-

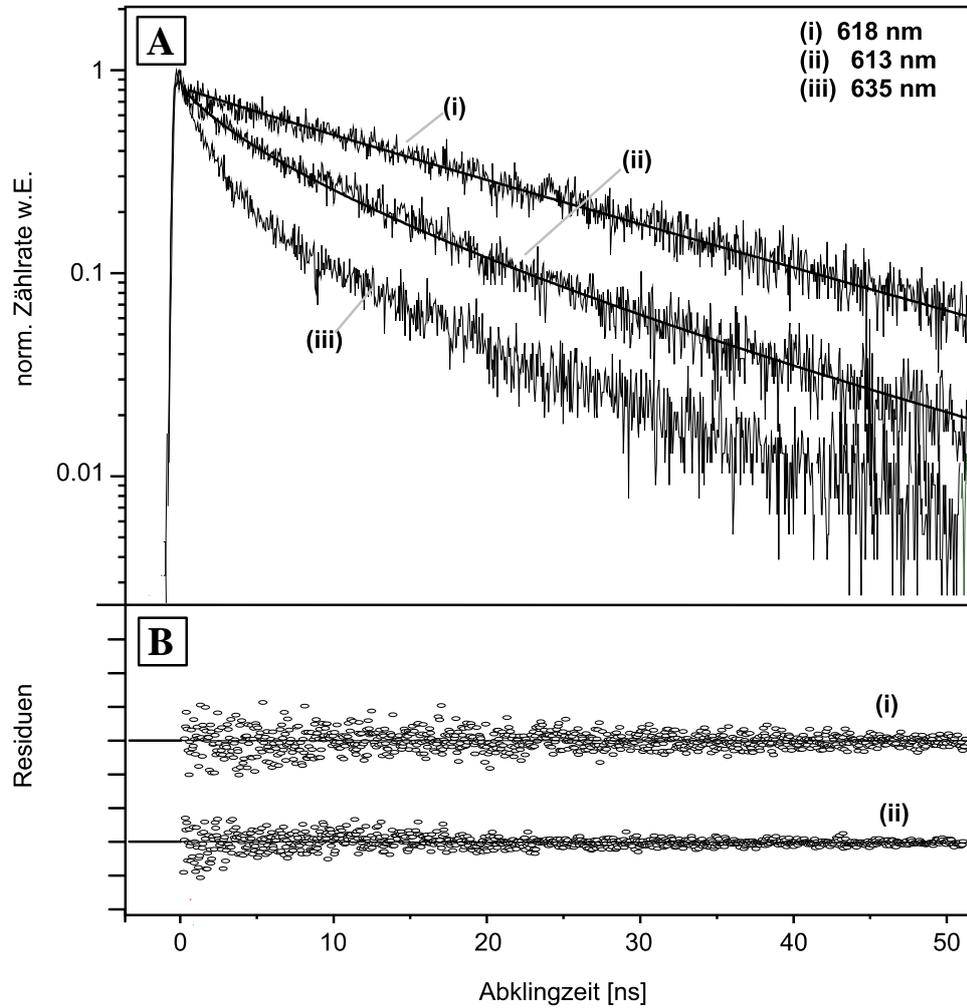


Abb. 5.3: Gemessene Abklingkurven und angefitzte Kohlrausch-William-Watts Funktionen. **A** Fluoreszenz-Abklingkurven von drei verschiedenen Nanokristallen **(i)**,**(ii)** und **(iii)**. Kurven **(i)** und **(ii)** wurden mit einer Kohlrausch-William-Watts-Funktion angefitzt. **B** Die aus dem Fit resultierenden Residuen.

5.4 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei Raumtemperatur

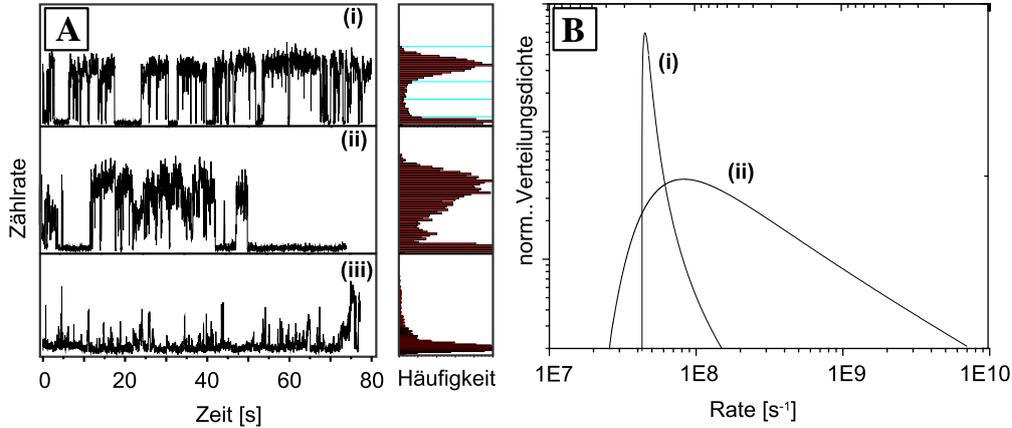


Abb. 5.4: Vergleich zwischen Zählratenhistogramm und Verteilung der Zerfallsraten. **A** Fluoreszenz-Zeitspuren und Zählratenhistogramme der drei Nanokristalle (i),(ii) und (iii). **B** Raten-Verteilung der Nanokristalle resultierend aus einem Fit mit der Kohlrausch-William-Watts Funktion. Erläuterung siehe Text.

regen der Nanokristalle und einsammeln der emittierten Photonen wurde ein Öl-Immersions-Mikroskopobjektiv (NA=1.25, 60x) der Firma Melles Griot verwendet. Die Probe wurde mit einer Wellenlänge von 457 nm und mit 4.7 MHz Pulsfrequenz (200 ns Periode) angeregt. Prinzipiell zeigen die vermessenen Nanokristalle mit ungefähr gleicher Größe stark variierende Abklingkurven. Auch konnte kein Unterschied bei der Anregung im ps-Modus oder fs-Modus festgestellt werden.

Desweiteren reicht die Anzahl der vermessenen Nanokristalle nicht aus, um eine Größenabhängigkeit, einen Unterschied zwischen fs-Modus/ps-Modus oder bei verschiedenen Anregungsleistungen zu untersuchen. Die durchgeführten Untersuchungen konzentrieren sich daher auf die Analyse der Zerfalls-Charakteristik der Nanokristalle.

Die Nanokristalle, mit den in Abbildung 5.3 vorgestellten Abklingkurven, wurden mit 3 ps Pulsbreite angeregt, während bei den Nanokristallen in Abbildung 5.5 200 fs Pulsbreite bei gleicher mittlerer Anregungsleistung verwendet wurde.

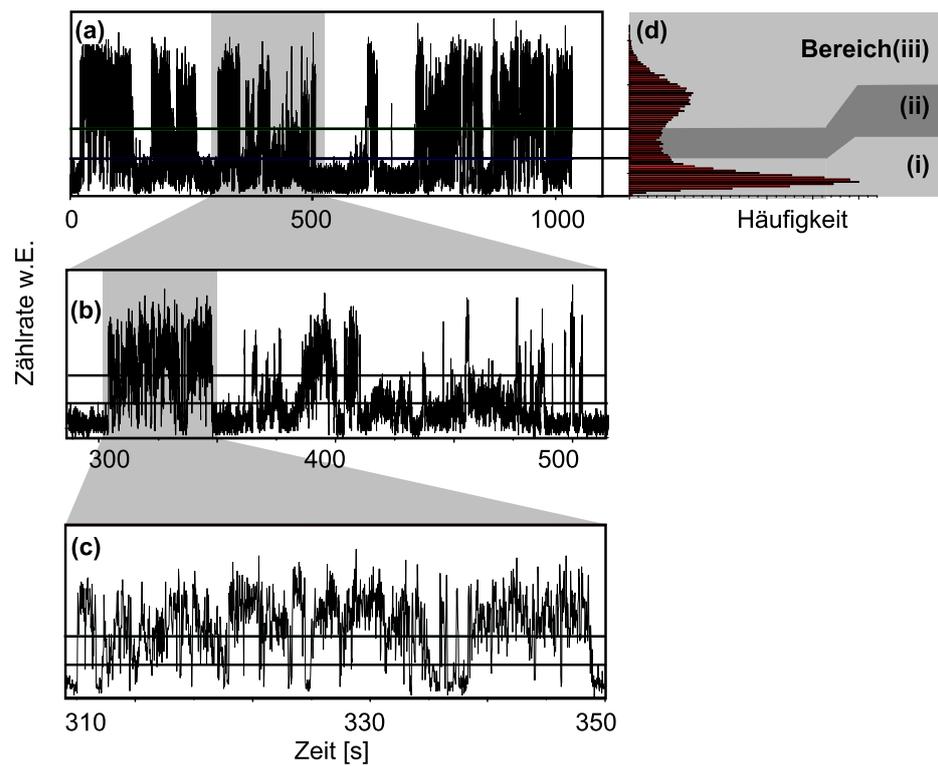


Abb. 5.5: (a)-(c) Fluoreszenz-Zeitspur eines einzelnen Nanokristalls, in verschiedenen Zeitskalen aufgelöst. Der Nanokristall fluktuiert in der Zählrate stark mit der Zeit. Das Zählratenhistogramm der Zeitspur ist in (d) dargestellt.

5.4 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei Raumtemperatur

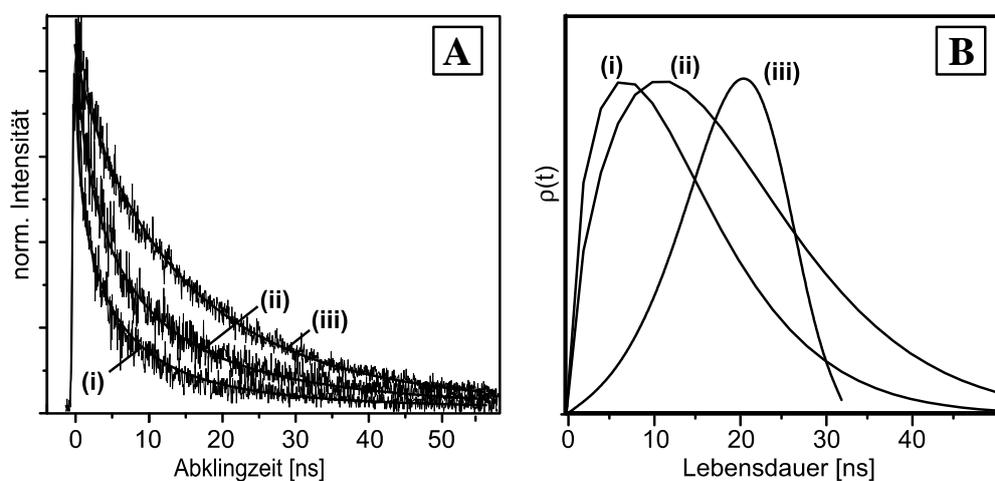


Abb. 5.6: Abklingkurven und Ratenverteilungen einzelner Nanokristalle bei Raumtemperatur. **A** Fluoreszenz-Abklingkurven des Nanokristalls aufgenommen bei verschiedenen Bereichen der Zählraten (Die Bereiche sind in Abbildung 5.5(d) farbige unterlegt). **B** Die Ratenverteilung aus dem KWW-Fit. Das Maximum der Verteilung wandert zu höheren Zeiten bei höheren Zählraten.

In Abbildung 5.3 **[A]** sind exemplarisch drei aus einer TCSPC Messung gewonnene Abklingkurven dargestellt. Die Nanokristalle wurden im Pico-Modus mit 3 ps Pulsbreite angeregt. Die mittlere Anregungsleistung betrug 500 nW mit einer daraus resultierenden Intensität von 200 W/cm^2 im Fokus des Mikroskopobjektivs. Die Pulsenergie betrug 100 fJ mit einer Leistungsspitze von 40 mW. Der Messbereich betrug 55 ns. Die Abklingkurven unterschieden sich teilweise stark in ihrem Kurvenverlauf: Nanokristall **(i)**, mit einem Maximum im Fluoreszenzspektrum bei 618 nm, fällt in der logarithmischen Skala fast linear ab - was auf einen monoexponentiellen Zerfall hinweist. Nach ca. 20 ns fällt die Zählrate auf $1/e$ -tel ab. Der überwiegende Teil (ca. 90%) der gemessenen Abklingkurven verläuft jedoch wie bei Nanokristall **(ii)**. Die gemessene Abklingkurve von Nanokristall **(ii)** verläuft nicht exponentiell. Sie fällt bereits nach 6.5 ns auf $1/e$ -tel der Zählrate bei $t = 0$ ab.

Die parallel zu den Abklingkurven aufgenommenen Zeitspuren sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die während der Messung gezählten Photonen wurden in einem Zeitfenster von 30 ms zusammengefasst und die daraus gewonnenen Zählraten gegen die Zeit aufgetragen. Diese Zeitspur gibt Aufschluss über die zeitlich variierende Quanteneffizienz des Nanokristalls. Der Nanokristall verändert die Wahrscheinlichkeit ein Photon zu emittieren nach einer gewissen Zeit schlagartig (blinken). Die maximale Zählrate beträgt ca. 10000 Hz. Zur Verdeutlichung der Quanteneffizienz ist neben dem Zeitspur-Diagramm jeweils das Zählraten-Histogramm dargestellt. Während Nanokristall **(i)** fast binär zwischen einem Zustand mit hoher Zählrate (AN-Zustand) und einem mit geringerer Zählrate (AUS-Zustand) blinkt, zeigt Nanokristall **(ii)** eine breite Verteilung von AN-Zuständen. Die AN-Zeiten von Nanokristall **(iii)** sind im Vergleich zu den beiden anderen vorgestellten Nanokristallen sehr viel kürzer und weisen eine geringere Zählrate auf.

Die An-Zeiten von Nanokristall **(iii)** sind im Vergleich zu den beiden anderen vorgestellten Nanokristallen sehr viel kürzer mit einer geringeren Zählrate. Der An-Zustand flackert fast Pulsartig immer nur kurz auf. Ferner deutet das Histogramm auf eine geringe Quantenausbeute (emittiertes Photon/Anregung) hin. Es besteht scheinbar eine Korrelation zwischen dem schnellen Abklingen und der Intensitäts-Fluktuation der Fluoreszenz. Dies wird sehr gut durch Nanokristall **(iii)** verdeutlicht: Die Abklingkurve ist eindeutig nichtexponentiell und die mittlere Lebenszeit ist eindeutig kürzer als in **(i)** und **(ii)**. Das ungünstige Signal zu Rauschen Verhältnis macht jedoch eine detaillierte Analyse von **(iii)** unmöglich.

Um die Fluoreszenzdynamik aus den nichtexponentiellen Zerfallskurven mit der Zählratenstatistik aus den Zeitspuren vergleichen zu können, muss zunächst ihre Ratenverteilung ermittelt werden. Dies geschieht in der Regel mit Hilfe einer Laplace-Transformation der Abklingkurve. Da die Laplace-Transformation von fehlerbehafteten Daten selbst sehr fehlerbehaftet ist, (siehe Abschnitt 2.7) wurde in diesem Fall versucht, die Daten mit einer Kohlrausch-William-Watts-Funktion $I(t) = I_0 \exp(-\lambda t)^\beta$ (siehe Unterabschnitt 2.7.1) anzufitten und diese dann zu transformieren. Diese Funktion beschreibt einen exponentiellen Zerfall mit der Zeit $\tau_{1/e}$, bei der das Signal auf $1/e$ abgeklungen ist. Der Wert β beschreibt die Breite der Ratenverteilung und liegt im Bereich $0 < \beta \leq 1$. Je kleiner β , desto breiter ist die Verteilung. Bei $\beta = 1$ geht sie in eine monoexponentielle Funktion über. Zusätzlich lässt sich noch die mittlere Lebenszeit $\langle \tau \rangle$ bestimmen (siehe Gleichung 2.60). Da sich die Laplacetransformation der Kohlrausch-William-Watts-Funktion nur für bestimmte Werte β analytisch lösen lässt, muss die Funktion numerisch angenähert werden.

Die angefittete KWW-Funktion ist in Abbildung 5.3 **A** mit einer durchgezogene Linie bei den Abklingkurven von Nanokristall **(i)** und **(ii)** dargestellt. Die Residuen sind in **B** dargestellt. Offensichtlich konnte die Funktion gut an die gemessenen Daten angefittet werden. Für Nanokristall **(i)** erhält man folgende Werte: $\tau_{1/e(i)} = 19.9$ ns, $\beta_i = 0.97$, $\langle \tau_i \rangle = 20.2$ ns. Das Anfitten der gemessenen Abklingkurve von Nanokristall **(ii)** ergab die Werte: $\tau_{1/e(ii)} = 6.5$ ns, $\beta_{ii} = 0.66$, $\langle \tau_{ii} \rangle = 9$ ns.

Die aus der numerischen Laplacetransformation berechneten Ratenverteilungen für die Nanokristalle **(i)** und **(ii)** sind in Abbildung 5.4 **B** dargestellt. Die Ratenverteilung von **(ii)** ist sehr viel breiter als von Nanokristall **(i)**. Vergleicht man die Zählraten-Histogramme der beiden Nanokristalle, so zeigt sich ebenfalls eine Verbreiterung.

Daraus folgt, dass höhere Zählraten und damit eine höhere Quantenausbeute einzelner Nanokristalle zu einer längeren Zerfallsrate und einer schmäleren Ratenverteilung führen und umgekehrt.

Zur weiteren Überprüfung dieser Aussage wurden Abklingkurven in Abhängigkeit von vorher gewählten Zählratenbereichen aufgenommen. Nur die in einem bestimmten Bereich auftretenden Ereignisse wurden zu einer Abklingkurve zusammengefasst. Insgesamt wurden drei Bereiche gewählt. In Abbil-

Abbildung 5.5(a) sind die Bereiche in der Zeitspur eines über einen Zeitraum von 1000 s aufgenommenen, in der Zählrate stark fluktuierenden Nanokristalls eingezeichnet. Zur Verdeutlichung der starken Schwankung der Zählrate wurde die Zeitspur in kleiner werdende Zeitbereiche (Abbildung 5.5(b), (c)) zerlegt. Die gemessenen Ereignisse wurden alle 20 ms zusammengefasst und bei einer bestimmten Zählrate ein Kanal der Becker & Hickl Messkarte freigeschaltet. Die gemessenen Abklingkurven der drei Kanäle sind in Abbildung 5.6 [A] dargestellt. Offensichtlich unterscheiden sich selbst in einem einzelnen Nanokristall die Abklingkurven abhängig von der Zählrate. Nach dem Herausrechnen des Hintergrundsignals aus den Messdaten, wurden diese mit der Kohlrausch-William-Watts-Funktion angefitet. Die aus den Fitparametern berechnete Ratenverteilung ist in Abbildung 5.6 [B] dargestellt. Anhand der zählratenabhängigen Ratenverteilung erkennt man eine Verbindung zwischen kleinen Zählraten und kurzen Fluoreszenz-Lebensdauern.

5.5 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei tiefen Temperaturen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von CdSe/ZnS Nanokristall-Proben bei tiefen Temperaturen von 2 Kelvin bis 200 Kelvin vorgestellt. Die verwendeten Nanokristalle haben ein Absorptionsmaximum bei 530 nm (entsprechen einem Durchmesser des CdSe-Kerns von ~ 3 nm), sind mit zwei Monolagen ZnS beschichtet und besitzen eine Quantenausbeute (Ensemble-Proben) bei Raumtemperatur von 40 %.

Die Nanokristalle wurden in eine PMMA Matrix eingelagert und, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, präpariert. Die Proben wurden direkt nach der Herstellung in das Tieftemperatur-Mikroskop eingebaut und anschließend der Probenraum sofort evakuiert oder mit Helium geflutet. Die Ensemble-Proben wurden mit einer höheren Konzentration von ca. 10^{-6} mol/L Nanokristallen nach dem gleichen Verfahren hergestellt.

5.5 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei tiefen Temperaturen

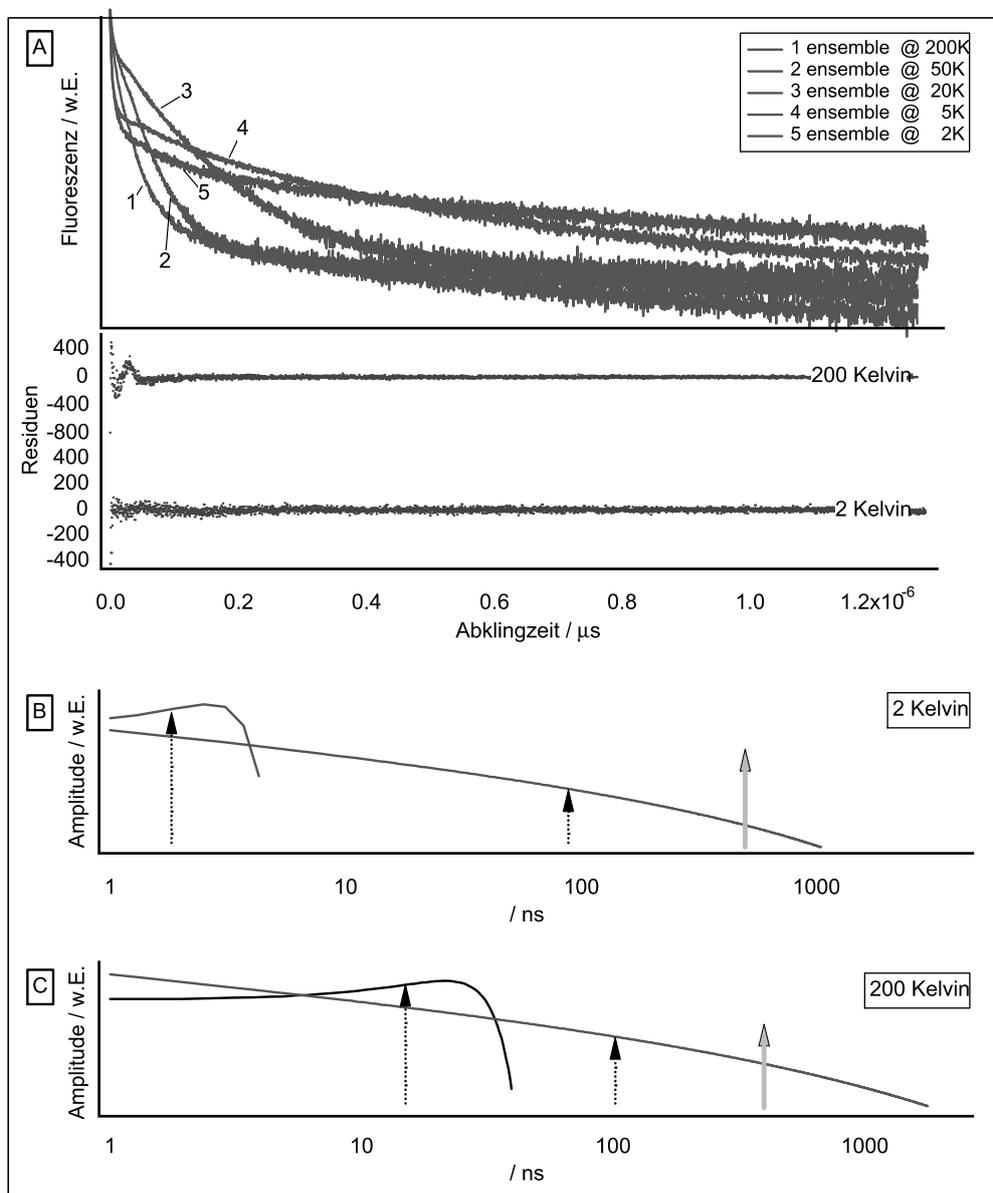


Abb. 5.7: **A** Abklingkurven von CdSe Ensemble-Proben bei verschiedenen Temperaturen. Die Zählrate (Y-Achse) ist logarithmisch dargestellt. **B**, **C** Die aus den Abklingkurven bei 2 K und 200 K mit verschiedenen Methoden gewonnene Ratenverteilungen. Details siehe Text.

5.5.1 Ensemble Messungen an Nanokristallen

In Abbildung 5.7 **A** sind aufgenommene Abklingkurven der Ensemble-Probe bei Temperaturen von 2 K bis 200 K dargestellt. Die mittlere Anregung betrug $84,9 \text{ J/cm}^2$ bei einer Pulswiederholungsrate von ca. 540 kHz. Dies entspricht einem Pulsabstand von $1,9 \mu\text{s}$.

Die Ensemble-Kurven zeigen eine multiexponentielle Dynamik mit einem schnellen Zerfallskanal im Bereich einiger Nanosekunden und einen besonders langsamen Zerfallskanal. Dieser langsame Zerfallskanal ist bei allen gemessenen Temperaturen präsent und sein Anteil nimmt zu tieferen Temperaturen hin zu.

Das von Labeau *et. al.* [45] vorgestellte Modell zur Beschreibung von Fluoreszenzabklingkurven besteht aus einer Summe von zwei Exponentialfunktionen mit einem schnellen und einem langsamen Zerfallskanal. Analog dazu wurden die gemessenen Abklingkurven der Ensembleproben bei 2 und 200 Kelvin mit zwei Kohlrausch-William-Watts² (KWW) Funktionen angefitet und daraus die Ratenverteilung der einzelnen Kanäle bestimmt. Die Residuen sind in **A** dargestellt und zeigen, dass sich generell die Summe aus zwei KWW-Funktionen schlecht an die Messdaten anfiten lassen. Die Abweichung von den Messwerten ist bei 200 Kelvin ausgeprägter als bei 2 Kelvin.

Die Fitparameter bei 200 Kelvin sind: $\langle\tau_1\rangle = 15 \text{ ns}$, $\beta_1 = 0.60$, sowie $\langle\tau_2\rangle = 103.3 \text{ ns}$, $\beta_2 = 0.24$. Wird nur die langsame Komponente durch eine Exponentialfunktion ab 500 ns vom maximalen Signal zum Zeitpunkt $t = 0$ angefitet, so erhält man $\tau = 520 \text{ ns}$. Bei 2 Kelvin erhält man folgende Parameter: $\langle\tau_1\rangle = 1.8 \text{ ns}$, $\beta_1 = 0.85$, sowie $\langle\tau_2\rangle = 89 \text{ ns}$, $\beta_2 = 0.31$. Wird nur die langsame Komponente angefitet, erhält man $\tau_2 = 601 \text{ ns}$.

Vergleicht man diese Werte mit den berechneten Werten aus dem Modell von Labeau *et. al.* ($\tau_1 < 1 \text{ ns}$, $\tau_2 \approx 700 \text{ ns}$), so fällt auf, dass der erste Wert $\langle\tau_1\rangle$ zwar sehr gut passt, aber die zweite gemessene, mittlere Lebenszeit $\langle\tau_2\rangle$ sehr breit verteilt und, verglichen mit dem theoretischen Wert, kleiner ist.

Die aus den Fitparametern berechneten Ratenverteilungen der beiden KWW-Funktionen sind in Abbildung 5.7 **B** und **C** dargestellt. Die gepunkteten Pfeile markieren die berechnete, mittlere Lebensdauer der beiden Funktionen. Die Lebensdauer des, mit einer Exponentialfunktion angefiteten, langsamen Fluoreszenzkanals wird durch einen grauen Pfeil mit durchgezogener Linie dargestellt.

²Die Kohlrausch-William-Watts Funktion ist in 2.7.1 beschrieben.

5.5 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei tiefen Temperaturen

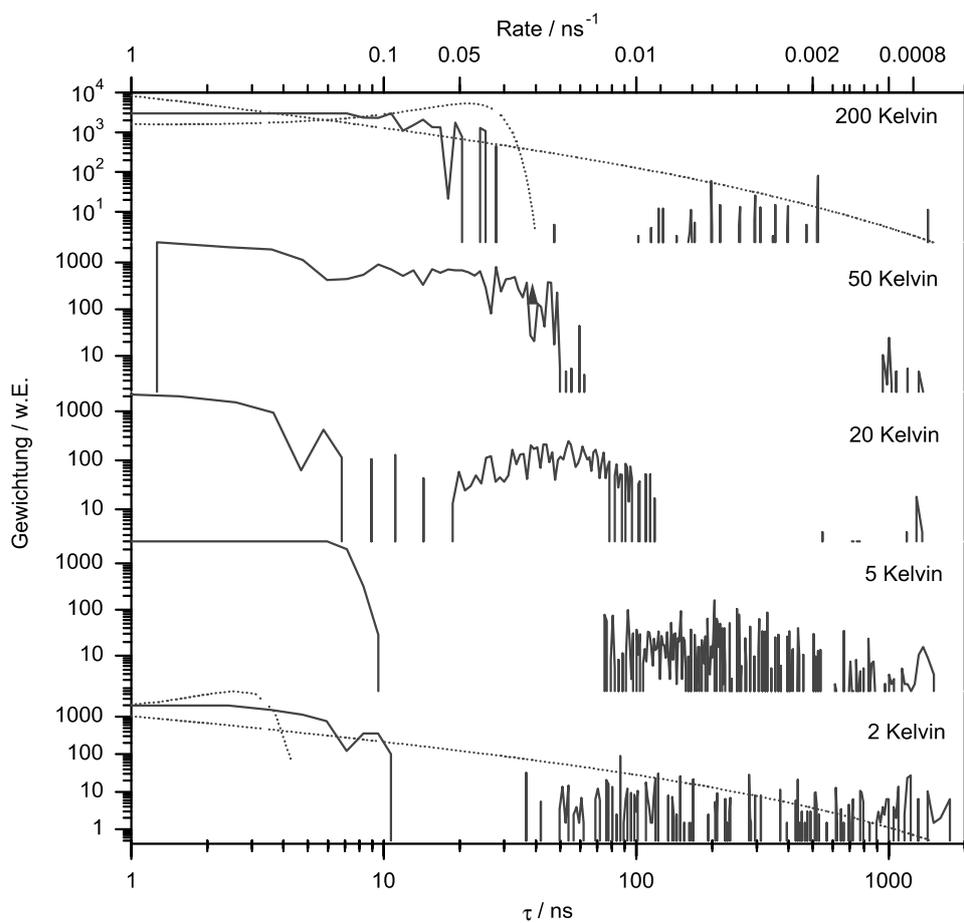


Abb. 5.8: Ratenverteilung von CdSe Ensemble-Proben bei 2, 5, 20, 50 und 200 Kelvin. Die Ratenverteilung aus den angefitzten KWW-Funktionen sind mit einer gestrichelten Linie dargestellt. Erläuterung siehe Text.

Da die bisher verwendeten Modellfunktionen sich nur ungenügend an die gemessenen Abklingkurven bei tiefen Temperaturen anfitzen ließen, wurde das Programm BitFit entwickelt. Das Programm wurde mit der Programmiersprache Java (JDK 1.4) geschrieben und verwendet Methoden aus der Bayes-Statistik zur Berechnung der Ratenverteilung. Das Programm wurde in Kapitel 4 näher vorgestellt. Die Messdaten lassen sich in ihren gesamten Bereich gut durch das Programm BitFit anfitzen. Folgende Parameter wurden verwendet: τ -Bereich 0.2-2000 ns, 300 Stützstellen (logarithmisch verteilter Abstand); der Amplituden-Bereich wurde mit 12 Bit Auflösung gewählt.

In Abbildung 5.8 sind die berechneten Ratenverteilungen von CdSe Ensemble-Proben bei 2, 5, 20, 50, 200 Kelvin übereinander dargestellt. Zum Vergleich sind die Ratenverteilungen der KWW-Funktionen für 2 und 200 Kelvin nochmals eingezeichnet (gepunktete Linie). Bei 200 Kelvin ist zwischen 100 ns und 500 ns eine zusätzliche Ratenverteilung zu erkennen. Diese Verteilung widerspricht dem theoretischen Modell. Eine extrem breite Verteilung zwischen 40 bis 1300 ns kennzeichnet die Ratenverteilung bei 2 Kelvin.

Die in Abbildung 5.8 aufgetragenen Vorfaktoren (Gewichtung) der Exponentialfunktion geben den Anteil der Fluoreszenz zum Zeitpunkt $t = 0$ wieder. Zur Bestimmung der Anteile der einzelnen Raten λ an der gesamten gemessenen Fluoreszenzintensität wurde das Integral der Exponentialfunktion im Bereich 0-2000 ns für jede Rate berechnet:

$$f(\lambda, a) = \frac{a}{\lambda} \left(1 - e^{-2000\lambda} \right) \quad (5.1)$$

Ein Diagramm mit den prozentualen Anteil der einzelnen Zerfallskanäle an der gesamten Fluoreszenzintensität bei 2 und 200 Kelvin ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Offensichtlich haben die Komponenten mit kleinen Zerfallsraten, also langen Fluoreszenzlebensdauern bei beiden Temperaturen einen großen Anteil an der gesamten Fluoreszenz. Die Ratenverteilung (3) bei 200 Kelvin zwischen 0.01 ns^{-1} (100 ns) und 0.002 ns^{-1} (500 ns) ist nicht mit dem theoretischen Modell vereinbar, trägt jedoch einen großen Anteil (21%) zur Fluoreszenz bei. Der Anteil der schnelleren Raten oberhalb 24 ns beträgt 80%.

Aufgrund der hohen Unsicherheit bei der Bestimmung der Lebenszeiten aus den gemessenen Fluoreszenzabklingkurven ist es schwierig die Lebenszeiten bei (1) 19 ns und (2) 24 ns als zusätzliche Zerfalldynamik des Nanokristalls

5.5 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei tiefen Temperaturen

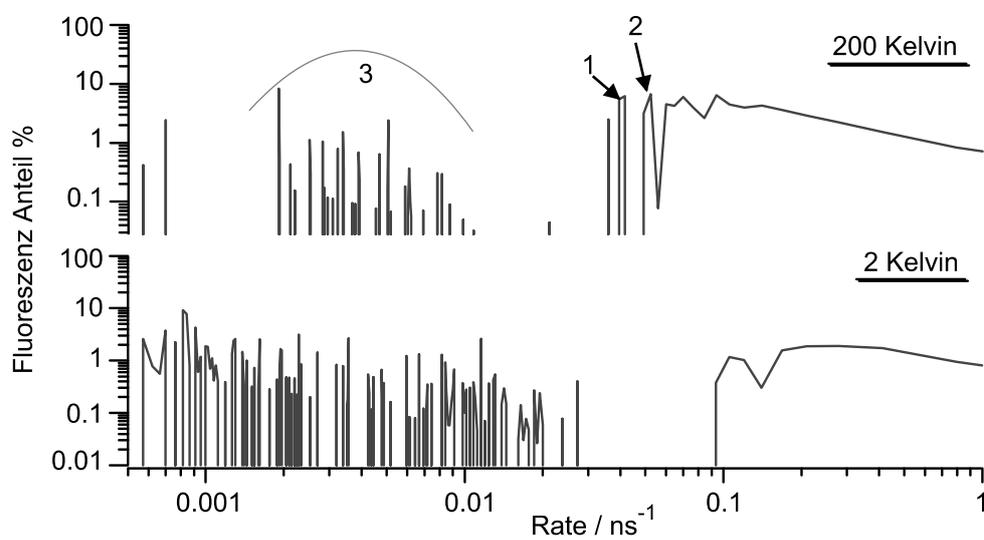


Abb. 5.9: Anteil der Raten an der Fluoreszenz von CdSe-Ensemble bei 200 Kelvin und 2 Kelvin. Markante Bereiche der Ratenverteilung werden im Text näher erläutert.

oder als Rauschen in der Ratenverteilung zuzuordnen.

Zur Verdeutlichung der relativen Anteile von Bereichen der Ratenverteilung wurden in Abbildung 5.10 die Raten für Temperaturen 2, 5, 20, 50 und 200 Kelvin integriert. Die durchgezogene Linie beschreibt das Integral der Ratenverteilung aus Abbildung 5.9. Jede dieser Ratenverteilungen weist eine lange Zerfallskomponente bei ca. 1200 ns auf. Nimmt man diese Komponente als Rate (Γ_2) des optisch verbotenen Übergangs $|2\rangle$ an, so kann man die theoretische, langsame Lebensdauer

$$\tau_2 \approx \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2} - \frac{\Gamma_1 - \Gamma_2}{2} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right)$$

berechnen. Als Lebenszeit des ersten optisch erlaubten Übergangs in den Grundzustand wird $\Gamma_1 = 12$ ns angenommen. Dies entspricht ca. der Hälfte der gemessenen Lebenszeit eines exponentiell zerfallenden Nanokristalls bei Raumtemperatur.

Das theoretisch berechnete Integral ist als gepunktete Linie dargestellt. Der Unterschied zwischen dem theoretisch berechneten Anteil der langen Komponente und dem aus den Messdaten gewonnene Wert nimmt mit steigender Temperatur ab. Inwieweit das „Auswaschen“ der theoretischen Stufenfunktion auf die unterschiedlichen Nanokristalle im Ensemble zurückzuführen ist, wird im nächsten Abschnitt untersucht.

5.5.2 Einzelne Nanokristalle

Die mit einzelnen Nanokristallen belegten Proben wurden wie in Abschnitt 5.4 beschrieben bei Raumtemperatur präpariert. Die Nanokristalle wurden mit 500 kHz Pulswiederholungsrate angeregt.

Die Abklingkurven einzelner Nanokristalle wurden aus den An-Zeiten der Zeitspur einer Messung zusammengesetzt. Das Untergrund-Signal wurde von einem bei gleicher Anregungsleistung und Aufnahmezeit gemessenen Bereich ohne Nanokristall auf der gleichen Probe abgezogen. Abhängig von der Temperatur und der AN-Zeit des Nanokristalls wurden ein unterschiedlich gutes Signal-zu-Rauschen Verhältnis erreicht.

In Abbildung 5.11 werden Abklingkurven einzelner CdSe-Nanokristalle (mit (b) und (c) gekennzeichnet) bei verschiedenen Temperaturen (2, 20,

5.5 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei tiefen Temperaturen

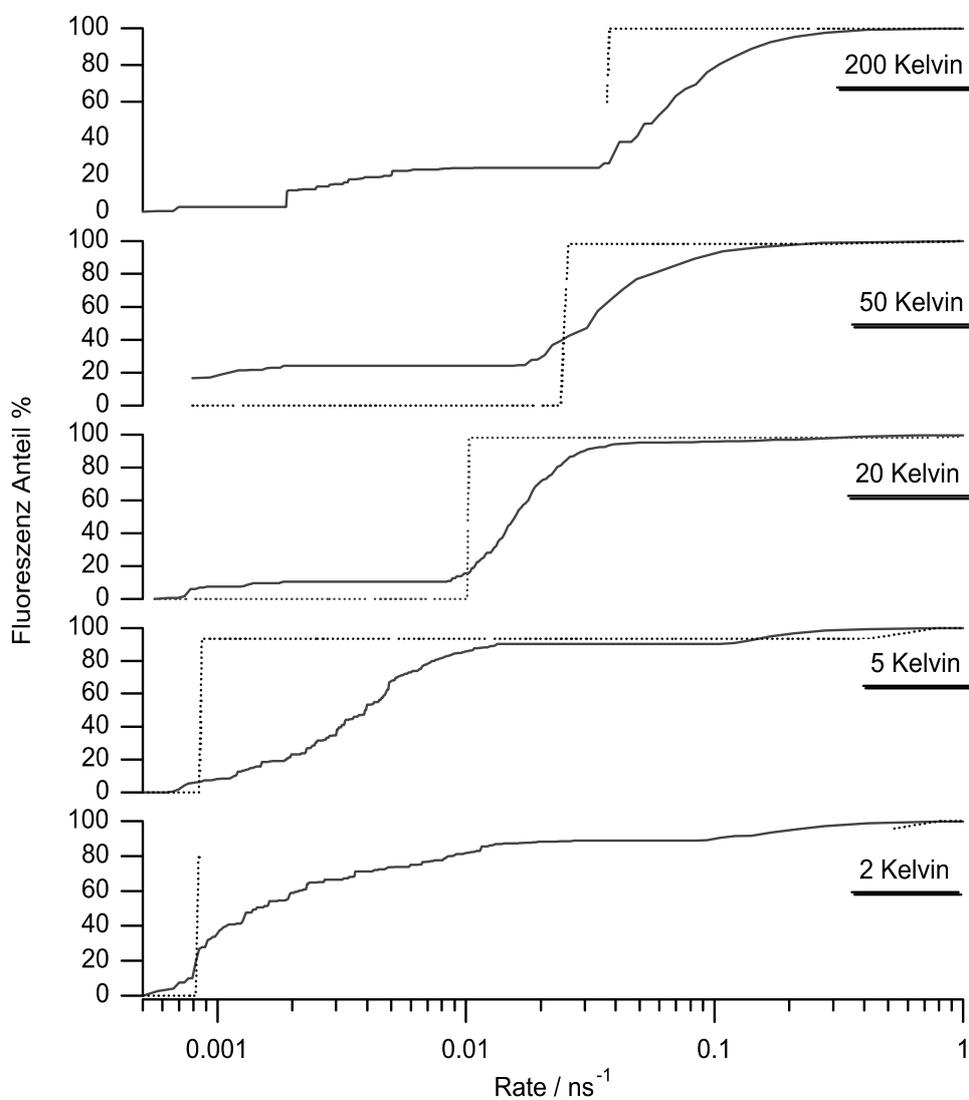


Abb. 5.10: Der Anteil der berechneten Raten der Ensemblemessung an der gesamten Fluoreszenz bei verschiedenen Temperaturen. Der nach dem 3-Niveau-System berechnete Anteil ist mit einer gepunkteten Linie dargestellt. Erläuterung siehe Text.

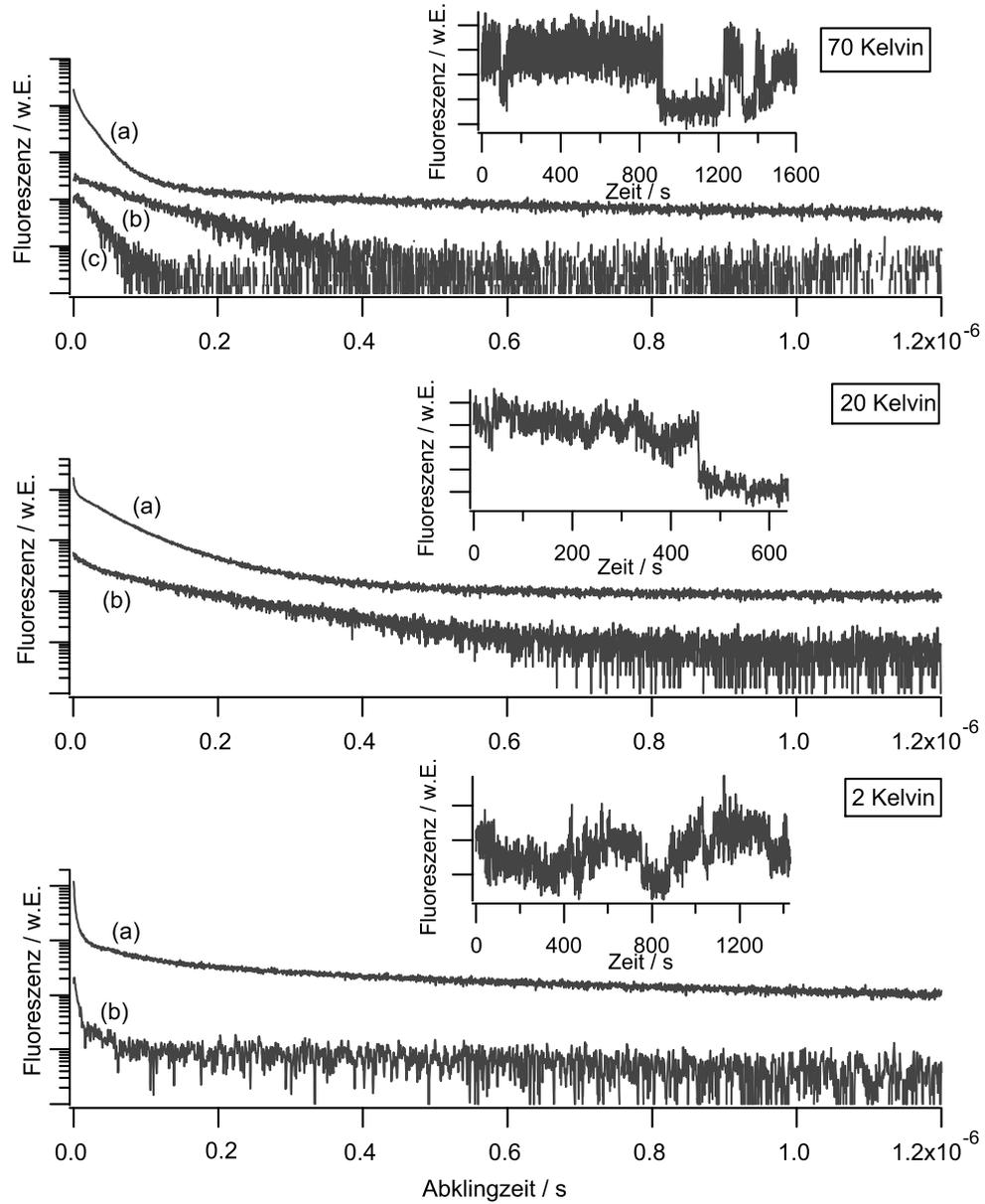


Abb. 5.11: Abklingkurven von CdSe-Nanokristallen bei verschiedenen Temperaturen. Es ist jeweils die an einer Ensemble-Probe (a) und exemplarisch an einem einzelnen Nanokristall (b) gemessene Abklingkurve dargestellt. Um die unterschiedlichen gemessenen Abklingkurven einzelner CdSe-Nanokristalle bei hohen Temperaturen zu verdeutlichen, wurde bei 70 Kelvin noch eine weitere Abklingkurve (c) abgebildet.

5.5 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei tiefen Temperaturen

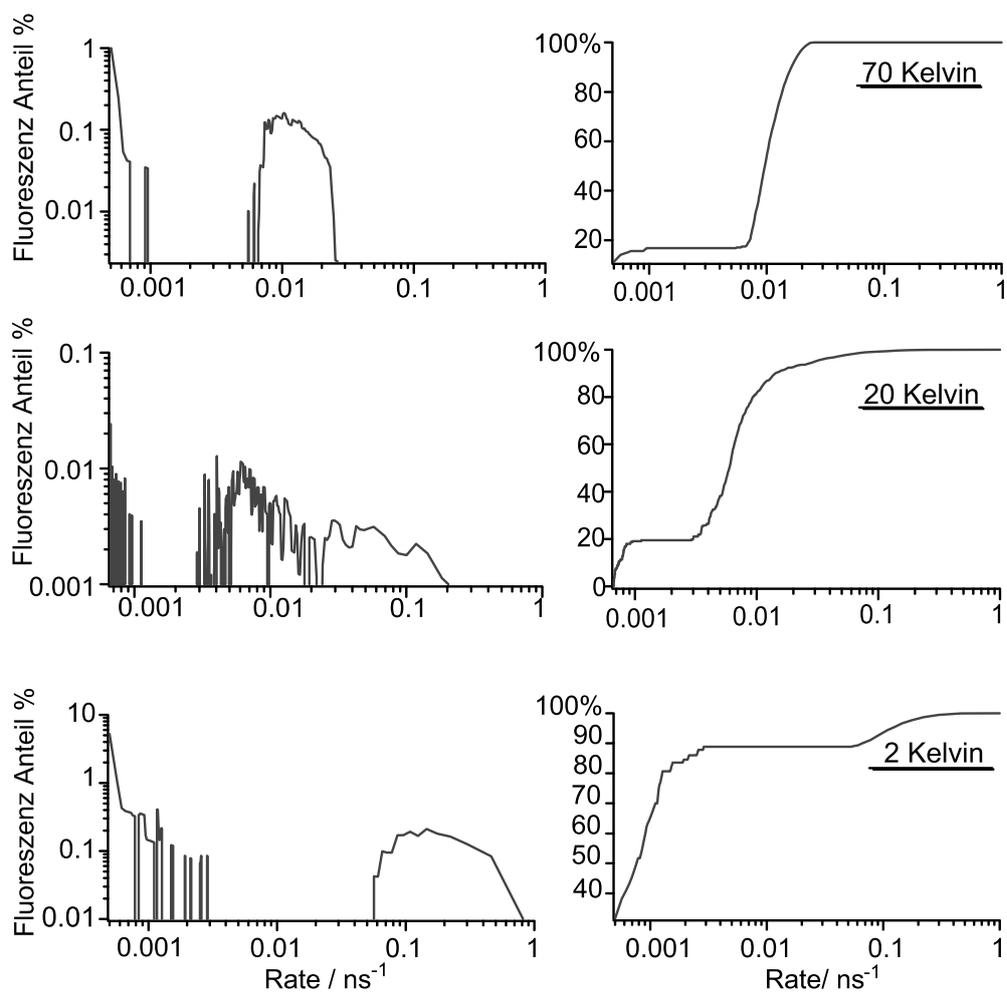


Abb. 5.12: Ratenverteilung und der Anteil der Rate an der gesamten Fluoreszenz einzelner CdSe-Nanokristalle bei verschiedenen Temperaturen (2 Kelvin, 20 Kelvin, 70 Kelvin)

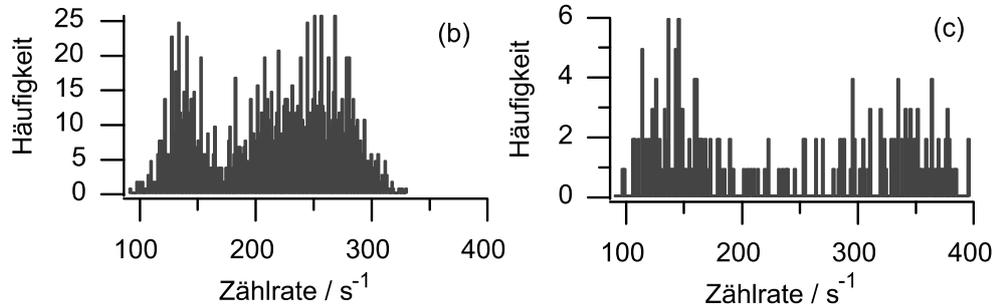


Abb. 5.13: Zählratenhistogramme der gemessenen Abklingkurven (a) und (b) aus Abbildung 5.11 bei 70 Kelvin. Details siehe Text.

70 Kelvin) mit den entsprechenden Ensemble-Abklingkurven (a) verglichen. Die simultan zur Abklingkurve gemessene Zeitspur ist im jeweiligen Diagramm abgebildet. Die Abklingkurven einzelner Nanokristalle sind im Gegensatz zu den Abklingkurven von Ensembleproben scheinbar aus weit weniger Zerfallsraten zusammengesetzt. Die Unterschiede sind zu höheren Temperaturen hin ausgeprägter als bei tiefen Temperaturen. Die Ensembleproben zeigen bei jeder Temperatur einen multiexponentiellen Verlauf. Die in Heliumatmosphäre gemessenen einzelnen Nanokristalle zeigen dagegen bis 20 Kelvin scheinbar nur einen monoexponentiellen Zerfall, der zu tieferen Temperaturen hin „langsamer“ wird. Unterhalb von 20 Kelvin wird die Zerfallskurve deutlich in zwei Komponenten (einen langsamen und einen zusätzlichen schnellen Kanal) aufgetrennt.

Die bei gleicher Temperatur gemessenen Abklingkurven einzelner Nanokristalle unterscheiden sich teilweise, besonders in der langsamen Zerfallskomponente, sehr. Dieser Unterschied wird mit den zwei Abklingkurven (b) und (c) in Abbildung 5.11 bei 70 Kelvin verdeutlicht. Die Zeitspur von Nanokristall (b) bei 70 Kelvin blinkt binär und die aufgenommene Abklingkurve verläuft, ähnlich wie bei den Raumtemperaturexperimenten, exponentiell. Die mittlere Lebenszeit, ermittelt durch anfitzen mit einer KWW-Funktion, beträgt $\langle\tau\rangle = 85.7$ ns und einem $\beta = 0.94$. Die Abklingkurve von (c) verläuft ebenfalls exponentiell mit den gefitteten Parametern $\langle\tau\rangle = 19.3$ ns und $\beta = 0.88$. Die Zählratenhistogramme der Zeitspuren von (b) und (c) sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Während Nanokristall (b) über 1600s aufgenommen wurde,

5.5 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei tiefen Temperaturen

emittierte Nanokristall (c) bereits nach 200 s keine messbaren Photonen mehr. Das Zählratenhistogramm von (b) zeigt zwei Bereiche mit angenähert gaussverteilten Ereignissen. Die erste Verteilung mit einer maximalen Häufigkeit bei ~ 120 Hz ist der „Aus“-Zustand des Nanokristalls, während die zweite Verteilung bei ~ 250 Hz den „An“-Zustand beschreibt. Das Zählratenhistogramm von (c) ist nicht gaussverteilt, hat jedoch eine insgesamt höhere Zählrate als (b).

Bei 20 und 2 Kelvin ließ sich die KWW-Funktion nicht mehr an die Messdaten anpassen. Der Fit mit einer Summe aus zwei KWW-Funktionen ergab bei 20 Kelvin: $\langle\tau_1\rangle = 20.5$ ns, $\beta = 0.69$ sowie $\langle\tau_2\rangle = 165.2$ ns, $\beta_2 = 0.99$. Bei 2 Kelvin wurden folgende Parameter ermittelt: $\langle\tau_1\rangle = 2.2$ ns, $\beta_1 = 0.57$ sowie $\langle\tau_2\rangle = 847$ ns, $\beta_2 = 0.90$. Verglichen mit der Ensemble-Messung ($\langle\tau_2\rangle = 89$ ns) ist die berechnete mittlere Lebensdauer der zweiten KWW-Funktion größer und schmaler verteilt ($\beta_2 = 0.31$). Der schnelle Zerfallskanal, gemessen mit KWW-Funktion 1, hat eine ähnliche mittlere Lebensdauer ($\langle\tau_1\rangle = 1.8$ ns) ist jedoch viel breiter verteilt ($\beta_1 = 0.85$).

Die gemessenen Zerfälle einzelner Nanokristalle wurden zum Vergleich mit den Ensemblemessungen ebenfalls mit dem Programm BitFit angefitet. Die mit BitFit berechnete Ratenverteilung der einzelnen Nanokristalle bei 70, 20 und 2 Kelvin sind in Abbildung 5.12 dargestellt. BitFit wurde mit 300 Stützpunkten, 12 Bit Auflösung im Bereich 1-2000 ns ausgeführt. In der Abbildung sind die Anteile der gemessenen Fluoreszenz in Abhängigkeit von den Zerfallsraten aufgetragen. Neben den Ratenverteilungen sind ihre Integrale dargestellt.

Bei 70 Kelvin dominiert eine Ratenverteilung mit einem mittleren Wert bei $\sim \langle\tau\rangle = 82$ ns. Die Verteilung liegt zwischen 39-135 ns und trägt mit 83% zu der Gesamtintensität bei. Wird die Abklingkurve mit einer exponentiellen Funktion angefitet, erhält man einen Wert für $\tau = 88.8$ ns. Bei 20 Kelvin erscheinen weitere Verteilungen im Messbereich. Der Großteil der gemessenen Fluoreszenz (89%) liegt bei 2 Kelvin zwischen 344 - 2000 ns.

In Abbildung 5.14 sind die Zeitspuren und Abklingkurven von zwei einzelnen, bei 50 Kelvin aufgenommenen, CdSe-Nanokristallen dargestellt. In [A](#) werden die Abklingkurven (i) und (ii) miteinander verglichen. Sie zeichnen sich durch einen unterschiedlichen Kurvenverlauf aus: (i) zerfällt relativ zu (ii) schneller und verläuft nahezu exponentiell. Die Zeitabklingkurve von

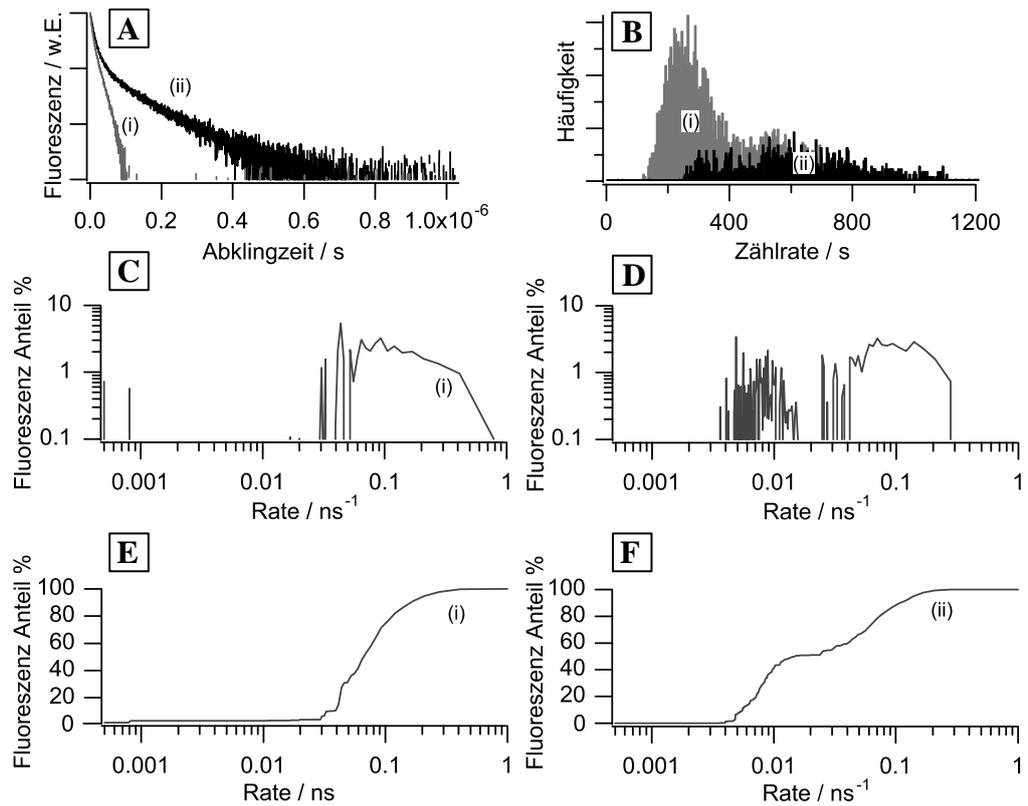


Abb. 5.14: Zeitspur und Abklingkurve zweier Nanokristalle bei 50 Kelvin. **A** und **B** zeigt die Zeitspur zweier einzelner CdSe-Nanokristalle (a) und (b) bei 50 Kelvin. In **C** sind die beiden dazu aufgenommenen Abklingkurven und in **D** das Zählraten-Histogramm der Zeitspuren dargestellt. **E** zeigt die mit BitFit berechnete Ratenverteilung von Nanokristall (a) und **F** die von Nanokristall (b). Weitere Erläuterung siehe Text.

5.5 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei tiefen Temperaturen

Beschreibung	Temperatur	τ_1	β_1	τ_2	β_2
single NC	295 K	20.2 ns	0.97	-	-
single NC	295 K	9 ns	0.66	-	-
single NC	70 K	86 ns	0.94	-	-
single NC	70 K	19.3 ns	0.88	-	-
ensemble	295 K	15 ns	0.6	103.3 ns	0.24
ensemble	2 K	1.8 ns	0.85	89 ns	0.31
single NC	2 K	2.2 ns	0.57	847 ns	0.9
single NC	20 K	20.5 ns	0.69	165.2 ns	0.99

Tab. 5.14: Übersicht der aus Zerfallskurven bestimmte Parameter der KWW-Funktion.

Nanokristall (ii) klingt sehr viel langsamer ab und verläuft nichtexponentiell. In [B](#) sind die Zählraten-Histogramme aus der Zeitspur der Nanokristalle zu sehen. Die Ratenverteilungen sind in [C](#) (i) und [D](#) (ii) dargestellt. Nanokristall (ii) besitzt zusätzlich eine Verteilung von Raten um 0.01 ns^{-1} . Dafür ist die Gewichtung der Verteilung bei 0.04 ns^{-1} kleiner als in (i). Abbildung 5.14 [E](#) und [F](#) zeigen die Integrale der Ratenverteilungen von [C](#) und [D](#). Die Komponenten mit kurzer Lebensdauer scheinen bei beiden Nanokristallen fast identisch zu sein.

Obwohl der Untergrund vor dem Anfitten abgezogen wurde, können aufgrund des ungünstigen Signal-zu-Rauschen Verhältnisses noch vorhandene Anteile des Untergrunds eine Rolle spielen und die berechnete Ratenverteilung verfälschen.

In Tabelle 5.1 sind nochmals die Ergebnisse aus dem Fit mit KWW-Funktionen an den gemessenen Zerfallskurven einzelner Nanokristalle und im Ensemble für verschiedene Temperaturen zusammengefasst. Vergleicht man die Tabelle mit den Ergebnissen von BitFit, sind offensichtlich die Ratenverteilungen der Komponenten der einzelnen Nanokristalle aus den Zeitabklingkurven schmaler als bei den Ensemblemessungen. Das dies sich nicht ausschließlich auf eine Größenverteilung der Nanokristalle in der Probe zurückführen lässt verdeutlichen die unterschiedlichen Abklingkurven exemplarisch vorgestellter einzelner Nanokristalle bei 50 Kelvin in Abbildung 5.14 und 70 Kelvin in Abbildung 5.11. Hier treten bei verschiedenen Partikel gleicher Größe teilweise

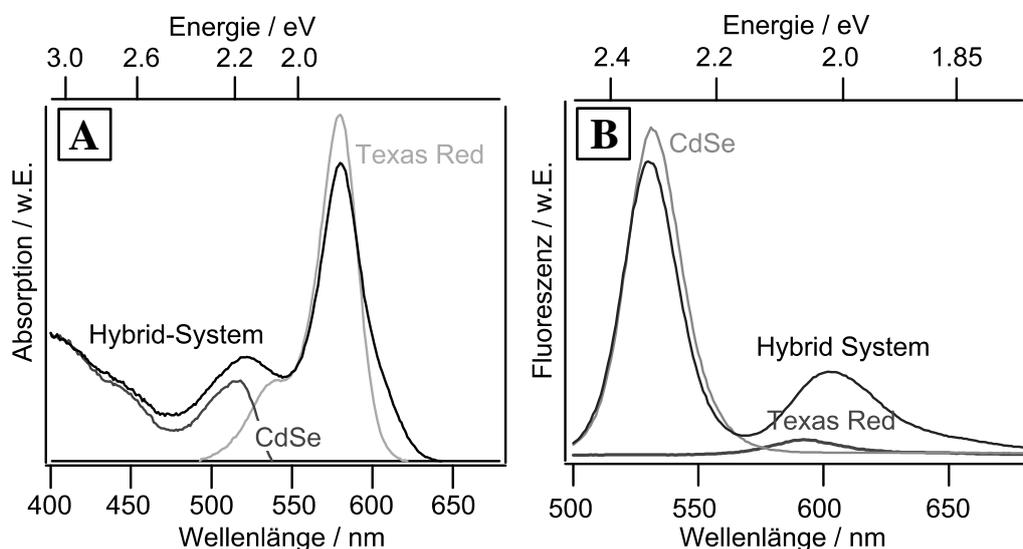


Abb. 5.15: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-Nanokristallen, dem Farbstoff TexasRed und CdSe/Farbstoff Komplexen. **A** Absorptionsspektren, **B** Fluoreszenz-Spektren. Details siehe Text.

unterschiedliche Raten auf.

5.6 Experimentelle Ergebnisse von CdSe/Farbstoff Komplexen

Gegen Ende der Doktorarbeit wurden Fluoreszenzuntersuchungen an Ensembles von Hybridsystemen bestehend aus Nanokristallen und chemisch angebotenen organischen Farbstoffmolekülen durchgeführt. Die im Folgenden vorgestellten Experimente sollen zeigen, dass es grundsätzlich Möglich ist, den Energietransfer innerhalb dieser anorganisch-organischen Hybridsysteme mit zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie zu verfolgen. Es wurde der Farbstoff (Texas Red[®]) gewählt, der eine chemische Ankergruppe zur Anbindung an die Nanokristalle aufweist und die notwendigen physikalischen Bedingungen für einen resonanten Fluoreszenz-Energietransfer vom Nanokristalle auf den Farbstoff aufweist. Die chemischen und physikalischen Bedingungen sind im

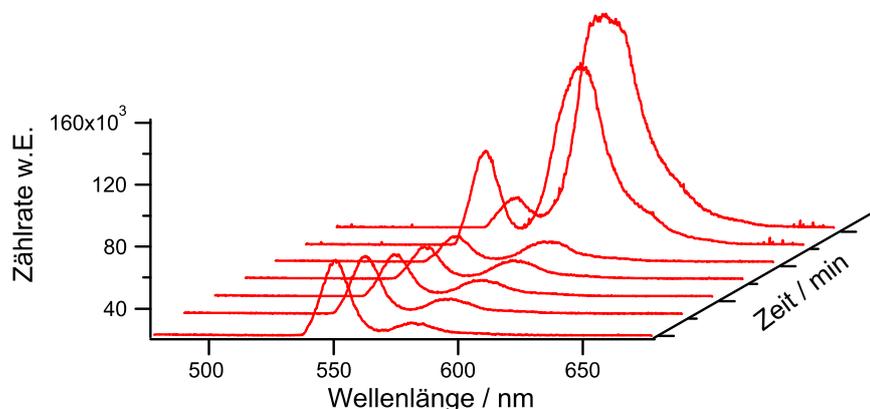


Abb. 5.16: Mit der Zeit variierendes Spektrum eines NC/TR-Komplexes in Lösung. Die Spektren wurden in 1 Minuten-Abständen aufgenommen.

Detail in der Doktorarbeit von Inga Potapova beschrieben und sollen hier nicht näher erklärt werden [29]. Die Absorptions-Spektren von Texas Red[®] und CdSe-Nanokristallen sowie dem Hybrid-System in Chloroform-Lösungen sind in Abbildung 5.15 [\[A\]](#) dargestellt.

In [\[B\]](#) sind die resultierenden Fluoreszenz-Spektren nach einer Anregung der Proben mit 457 nm aufgetragen. Deutlich ist ein Energietransfer zwischen Nanokristall und Farbstoff zu erkennen. Bei der Herstellung dieses Systems stellte sich heraus, dass die Energietransfereffizienz vom CdSe-Nanokristall zum Farbstoff in Lösung schnell (innerhalb von Minuten) mit der Zeit abnahm. Das Spektrum wurde zumeist direkt nach dem Zusammenmischen der Komponenten aufgenommen.

Der experimentelle Aufbau musste zur Messung von Fluoreszenz-Abklingkurven von Chromophoren in Lösung angepasst werden. Dazu wurde hinter den Umlenkspiegeln (siehe Abbildung 3.2) eine Linse positioniert und der Anregungsstrahl in die Mitte einer Küvette fokussiert. Die im Fokus emittierten Photonen wurden dann zurück in den Abbildungsstrahlengang eingekoppelt. Der Farbstoff wurde erst kurz vor der Messung in die Küvette mit der Nanokristall-Lösung zugegeben.

In Abbildung 5.16 sind die in Lösung aufgenommenen Spektren von CdSe/TR-Komplexen dargestellt. Die Lösung wurde permanent mit $400 \mu\text{W}$ mittlerer Leistung bestrahlt und zehn mal hintereinander alle 10 Minuten

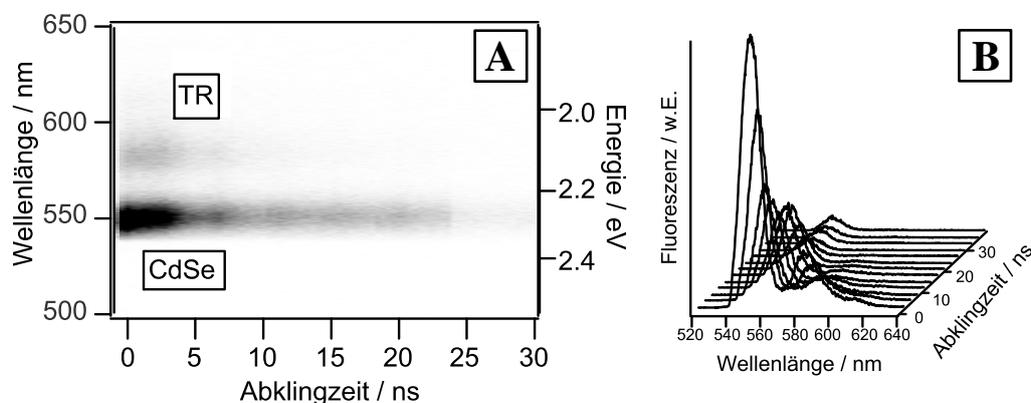


Abb. 5.17: **A**) Nach der Anregung mit einem Laserpuls und einem Nanosekundenabstand aufgenommene Spektren von einem NC/TR-Komplex bei Raumtemperatur. **B**) Darstellung der Spektren anhand eines Wasserfall-Diagramms.

das emittierte Licht mit einem Spektrographen aufgenommen. Die Intensität der gemessenen maximalen Fluoreszenz des Nanokristalls ist zunächst größer als die des Farbstoffs im Komplex. Die maximale Intensität des Farbstoffs steigt jedoch nach ca. 50 Minuten auf das fünffache an und übersteigt das Fluoreszenz-Maximum des Nanokristalls.

Im Hybridsystem ist die Fluoreszenz des Nanokristalle im Vergleich zur reinen Komponente erniedrigt, während die Farbstofffluoreszenz zunimmt. Allerdings konnte in der Doktorarbeit von I. Potapova gezeigt werden, dass die absolute Transfereffizienz von verschiedenen Faktoren wie Reaktionszeit, Konzentrationsverhältnis, Nanokristallgröße, Lösungsmittel, etc. abhängt. Auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Energietransferexperimenten konnte festgestellt werden, dass sich die Transfereffizienz mit der Zeit um bis zu 50% variieren kann. Um dennoch vergleichende Messungen über einen längeren Zeitraum durchführen zu können, wurden die Nanokristall-Farbstoffkomplexe unmittelbar nach der Synthese in einen dünnen Polymerfilm eingebracht, auf ein Deckgläschen aufgetragen und mit einem Spin-Coater abrotiert (siehe Abschnitt 3.5) in dem sich die Transfereffizienz über einen Zeitraum von Stunden nicht veränderte.

In Abbildung 5.17[A] sind die mit dem Bildverstärker *PicoStar HR* (siehe Unterabschnitt 3.2.2) aufgenommenen Fluoreszenzspektren eines NC/TR-Komplexes in einer Zeonex-Matrix in Nanosekundenabständen nach einem Laserpuls abgebildet. In [B] sind die Messdaten anhand eines Wasserfall-Diagramms visualisiert.

Zur Bestimmung der Fluoreszenzspektren und Abklingkurven bei tiefen Temperaturen wurde die Probe nach der Herstellung sofort in der Probenhalterung des Kryostaten befestigt und über Nacht auf unter 200 Kelvin herunter gekühlt. Aufgrund der stark schwankenden Detektionseffizienz bei verschiedenen Tieftemperatur-Messungen (schlechtere Transfereffizienz des Mikroskopobjektiv, beschlagende Kryostatenfenster, etc.) ist es sehr schwierig, die Tranfereffizienz $E_{tr} = I_{NC}/I_{NC-dye}$ über einen Vergleich der Fluoreszenzintensitäten der isolierten Nanokristalle I_{NC} und der Nanokristalle im Hybridsystem I_{NC-dye} zu bestimmen. In Abbildung 5.18 sind die Spektren der Hybridsystem mit denen der reinen Nanokristalle bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Bei dieser speziellen Probe ist deutlich zu erkennen, dass die relative Fluoreszenzintensität der Farbstoffe im Vergleich zu der der Nanokristalle Temperaturabhängig variiert. Bei gleicher Anregungsleistung sollte das Spektrum stets das gleiche Maximum aufweisen. Eine Unsicherheit bleibt jedoch aufgrund des Wellenlängenunterschieds zwischen Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge sowie unterschiedlicher Probenkonzentration bestehen.

Zur Messung von Fluoreszenzabklingkurven wurde die in Unterabschnitt 3.4.3 beschriebene Methode zum zeitkorrelierten Einzelphotonenzählen verwendet. Um die emittierte Fluoreszenz des Systems vom Farbstoffanteil zu trennen, wurde sie mit einem Bandpassfilter, zum Unterdrücken der Farbstoff-Fluoreszenz, spektral gefiltert. Das Bandpassfilter besitzt einen Durchlassbereich von 500-550 nm. In Abbildung 5.19 sind die Abklingkurven von einer NC-Ensemble-Probe und eines NC/TR-Systems in einer Polymermatrix dargestellt. Der Nanokristall im Hybridsystem hat eine kürzere Lebensdauer als der Nanokristall allein. Die gemessene Abklingkurve des Nanokristalls im Hybridsystem bei 2 Kelvin hat scheinbar keine lange, dem verbotenen Übergang $|2\rangle$ entsprechenden Komponente mehr. Durch abschätzen der Lebenszeit der Zerfallskurve nach $1/e$ -tel der Fluoreszenzintensität bei $t = 0$ wurde mit der Formel $E = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$ die Transfereffizienz bei Raumtemperatur mit 0.23 und bei

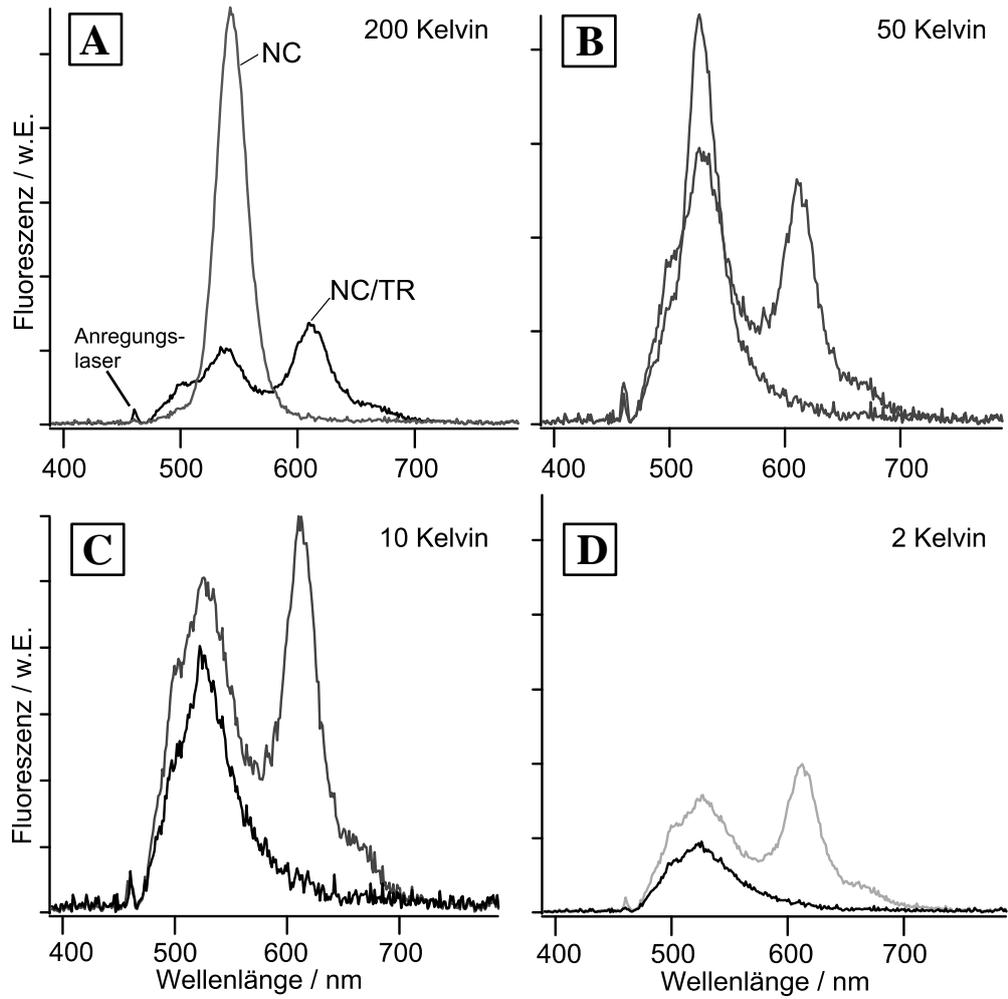


Abb. 5.18: Vergleich der Fluoreszenz-Spektren vom CdSe-Nanokristall und NC/TR-Komplex bei verschiedenen Temperaturen. Die beiden Proben wurden mit einem gepulsten Laser bei einer Wellenlänge von 457 nm angeregt.

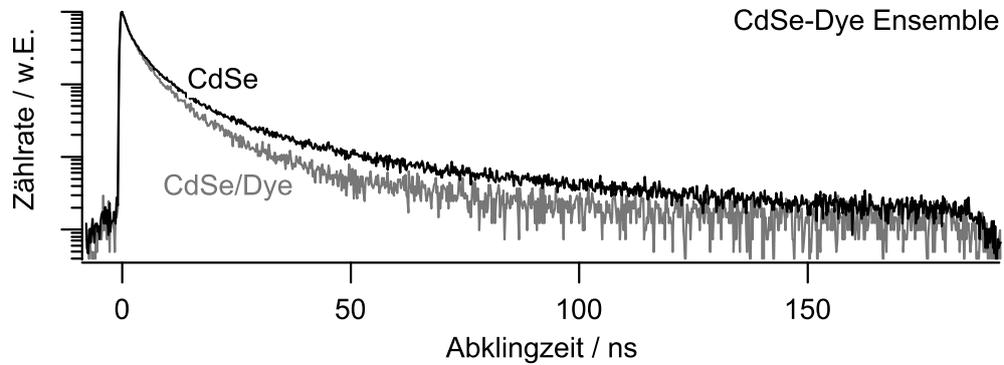


Abb. 5.19: Abklingkurven von Ensemble-Proben bei Raumtemperatur mit CdSe-Nanokristallen und NC/TR-Komplexen aufgenommen mit einem Bandfilter zum herausfiltern der Farbstoff-Fluoreszenz.

tiefen Temperaturen mit 0.94 berechnet.

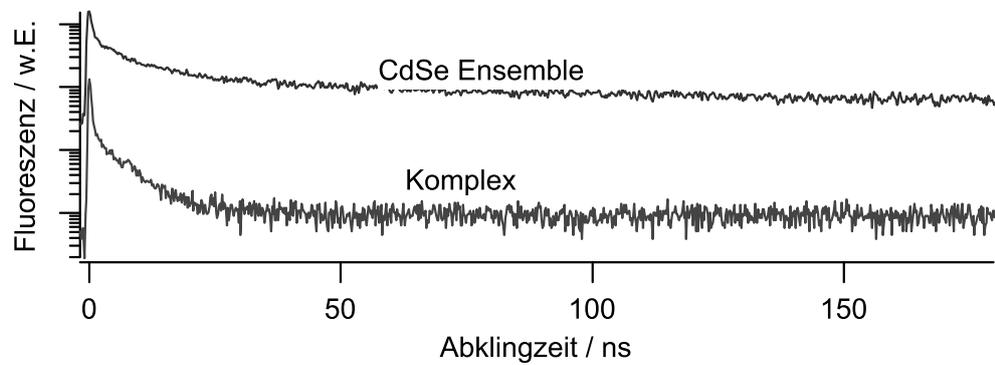


Abb. 5.20: Abklingkurven von Ensemble-Proben bei 2 Kelvin mit CdSe-Nanokristallen und NC/TR-Komplexen aufgenommen mit einem Bandfilter zum herausfiltern der Farbstoff-Fluoreszenz.

6 Diskussion der Ergebnisse

Bislang wurde angenommen, dass die Abklingkurve eines einzelnen CdSe-Nanokristalls bei Raumtemperatur exponentiell verläuft. Gemessene nicht- bzw. multi-exponentielle Abklingkurven von CdSe-Nanokristall-Ensembleproben [77, 78, 79, 80] wurden mit der Superposition unabhängiger Abklingkurven einzelner Nanokristalle unterschiedlicher Größe erklärt. Der Großteil der in dieser Arbeit erstmals untersuchten Abklingkurven *einzelner* CdSe-Nanokristalle, verlief jedoch ebenfalls multiexponentiell. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass Intensitätsfluktuationen in der gemessenen Zeitspur mit der Breite der Ratenverteilung aus der Abklingkurve korrelieren. Die zeitliche Fluktuation der Fluoreszenz-Intensität einzelner CdSe-Nanokristalle wird allgemein auf Oberflächen-Prozesse zurückgeführt, die zur strahlungslosen Relaxation des angeregten Zustands führen [78]. In Abbildung 2.7 [G] wurden zwei Auger-Prozesse – Tunnel-Prozess und Thermalisierung – vorgestellt, die zur Ionisierung des Nanokristalls führen können. Diese intrinsischen Vorgänge werden auch als statische Quench-Prozesse bezeichnet. Die Erzeugung eines Photons wird bei der nächsten Anregung sofort verhindert. Weitere dynamische Oberflächen-Prozesse können durch temporär adsorbierte Moleküle oder durch Umorientierung der umgebenen Matrix entstehen. Wird angenommen, dass sich die elektronischen Zustände des Nanokristalls in Gegenwart weiterer, interner (innerhalb des Nanokristalls selbst) oder externer (in der Nähe der Oberfläche des Nanokristalls) Ladungen nicht verändern, können die bereits bestehenden Modelle um einen weiteren Quencher-Zustand erweitert werden.

Ein System mit einem Quencher-Zustand $|q\rangle$ ist in Abbildung 6.1 skizziert. Der Zustand $|1\rangle$ ist der Grundzustand des Exzitons, also der erste angeregte Zustand des Nanokristalls. Von diesem Zustand aus kann das Exziton mit der Rate Γ_1 strahlend rekombinieren. Wird die Fluoreszenz jedoch mit einer Rate

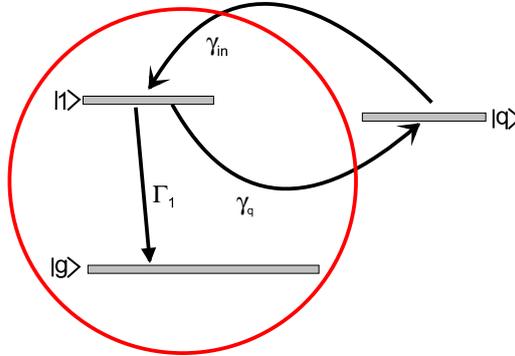


Abb. 6.1: Modell eines CdSe-Nanokristalls mit einem Quencher-Zustand. Details siehe Text.

γ_q zusätzlich dynamisch gequencht, wird folgende Zerfallsrate gemessen:

$$-\lambda_Q = \Gamma_1 + \gamma_q \quad (6.1)$$

Das von Olivier Labeau *et. al.* [45] (siehe Abschnitt 2.4) vorgestellte Modell zur Beschreibung der Zerfallskanäle eines CdSe-Nanokristalls sieht bei Raumtemperatur einen (mono)exponentiellen Zerfall vor. Tatsächlich verlaufen bei Raumtemperatur die Zerfallskurven der Mehrzahl der untersuchten Emitter stark unterschiedlich und nichtexponentiell. Allerdings zeigen die Partikel mit definierten An- und Aus-Zuständen (binäres Blinken) und exponentieller Zerfallskurve stets eine höhere Fluoreszenzintensität als die Partikel mit nichtexponentieller Abklingkurve. Unter Einbeziehung dieses Modells könnte man darauf schließen, dass die (mono)exponentiellen Zerfälle mit hoher Fluoreszenzintensität dem neutralen, ungestörten Nanokristall entsprechen und die multiexponentiellen Zerfälle Nanokristallen mit Quencher-Molekülen oder interner Ladungen zugeschrieben werden können. Die Lebensdauer des gequenchten Nanokristalls sollte demnach stets kleiner sein als die Lebensdauer des ungestörten Nanokristalls. Die gemessenen Abklingkurven einzelner Partikel bei tiefen Temperaturen (z. B. Abbildung 5.14) wiesen jedoch Lebensdauern (weit) oberhalb des berechneten Wertes eines neutralen Nanokristalls auf.

Gemessene Abklingkurven von Ensemble-Proben bei tiefen Temperaturen [78]

zeigen einen langsamen Übergang mit einer Lebenszeit $\sim 1 \mu\text{s}$ welcher dem niederenergetischen, optisch verbotenen Zustand $|2\rangle$ des Exzitons zugeschrieben wird. Die Zerfallsrate dieses Zustandes ist nur sehr schwach größenabhängig mit einer größenunabhängigen Sättigungstemperatur $T_0 \sim 2$ Kelvin. Der für einen optisch verbotenen Zustand unerwartet schnelle Zerfall des „dark“-Exzitons wird durch Phononenkopplung begründet. Diese Hypothese wurde durch beobachtete Rotverschiebung der Photolumineszenz von 13 meV für Nanokristalle mit $R = 1.3$ nm bei tiefen Temperaturen verstärkt [78]. Bei höheren Temperaturen ($T \sim 100$ Kelvin) liegt die mittlere Lebenszeit der Photolumineszenz in der Größenordnung von 20 ns, abhängig vom thermisch aktivierten „bright“ Exziton $|1\rangle$. Die Lebensdauer dieses Zustandes nimmt mit zunehmender Nanokristallgröße ab.

Diese Lebenszeit wird interpretiert als die zweifache strahlende Lebenszeit $\tau_{|1\rangle}$ des „bright“-Zustandes des Exzitons. Die Lebenszeit des „dark“-Zustandes des Exzitons liegt bei $k_B T \gg \Delta$ in der Größenordnung $0.5 \mu\text{s}$ und steigt mit der Partikelgröße an.

In Unterabschnitt 2.4.6 wurde der Einfluss weiterer Ladungen in der Nähe oder im Nanokristall auf die exzitonischen Zustände behandelt. Die Symmetrie des Nanokristalls wird erniedrigt und dies erhöht einerseits die Zerfallsrate des „dark“-Zustandes und vermindert andererseits die „bright“ Zerfallsrate. Die gemessenen, relativ kurzen Lebensdauern des „dark“-Zustandes können folglich durch die Gegenwart eines Ladungsträgers erklärt und ohne weitere nicht-strahlende Zerfallskanäle beschrieben werden. Übertragen auf die Raumtemperaturegebnisse würde dies bedeuten, dass die hohen Zählraten, verbunden mit dem binären Blinken, von Nanokristallen in Gegenwart eines Ladungsträgers stammen und nicht vom isolierten Nanokristall. Die Quantenausbeute wird dann durch interne bzw. externe Ladungen erhöht. Der Versuch den Nanokristall durch äußere ZnS-Schichten von seiner Umgebung zu isolieren, führt dazu, die Verweilzeit des Trion-Exzitons im Nanokristall zu erhöhen.

Auch die mit BitFit erhaltenen breiten Ratenverteilungen der schnellen Zerfälle bis 10 ns, von Ensembleproben bei tiefen Temperaturen, lassen sich mit diesem Modell erklären. Bei den Ensembleproben sind alle Ratenverteilungen der verschiedenen Zustände enthalten. Allerdings lassen sich die Ratenverteilungen bei 200 Kelvin im Bereich von ~ 250 ns, die immerhin 20% der gesamten Intensität ausmachen, nicht mit den vorgestellten Modellen

erklären. Weitere Ratenverteilungen passen jedoch sehr gut. Zum Beispiel ist in Abbildung 5.11 zu erkennen, dass sich die Ensemblekurven denen der einzelnen Nanokristalle mit abnehmender Temperatur immer mehr angleichen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei tiefen Temperaturen aufgrund der geringen Quantenausbeute automatisch nur „geladene“ Nanokristalle ausgewählt werden, während bei höheren Temperaturen eine Vermischung zwischen den verschiedenen Systemen erfolgt. Im Gegensatz zu den höheren Temperaturen scheint die Mehrzahl einzelner Nanokristalle bei tiefen Temperaturen einen Zustand mit Trion-Exziton zu besitzen.

In Abbildung 5.14 sind zwei Nanokristalle mit unterschiedlichen Abklingkurven dargestellt. Während Nanokristall (i) nur eine breite Verteilung mit einer maximalen Lebensdauer bei ~ 10 ns hat, besitzt (ii) eine weitere breite Verteilung bei ~ 110 ns. Laut Diagramm in Abbildung 2.11 sind folgende Raten unter Berücksichtigung sämtlicher Modelle mit $R = 1.46$ nm möglich: $X s^+$ ca. 80 ns, $X \sim 60$ ns, $X s(e_1, h_1) \sim 40$ ns, $X^- \sim 9$ ns, $X^+ \sim 15$ ns und $X s(e_1, h_0) \sim 1000$ ns. Die nach dem Model von Olivier Labeau *et. al.* [45] berechnete Lebensdauer beträgt mit $\Gamma_1^{-1} = 8$ ns, $\Gamma_2^{-1} = 1000$ ns und einem Energieabstand zwischen diesen beiden Zuständen von 3.5 meV: 26 ns. Der Unterschied zwischen Nanokristall (i) und (ii) könnte an einem Zustand mit Trion-Exziton in Gegenwart eines geladenen Teilchens ($X s^+$) (ii) und ohne (i) liegen.

Der Einfluss von Liganden mit Farbstoffmolekül auf die Nanokristalle wurde in Abschnitt 5.6 untersucht. Die NC/TR-Hybridssysteme in Lösung veränderten in ersten Messungen die Energietransfer-Effizienz und das Fluoreszenzmaximum des Farbstoffs mit der Zeit. Der experimentelle Aufbau wurde daher für die Messung von Proben in Lösungen angepasst und die einzelnen Komponenten erst kurz vorher zusammen gemischt. Wird das Hybridssystem über einen längeren Zeitraum mit einem Laser angeregt, steigt zunächst die Transfereffizienz mit der Zeit langsam an. Während dieser Zeit ist die maximale Intensität der Nanokristall-Komponente stets größer als die des Farbstoffs. Nach ca. 60 Minuten fällt die Transfereffizienz zunächst ab, um dann wieder auf den vorherigen Wert zu steigen. Das Intensitätsmaximum des Farbstoffs steigt mit einer größeren, maximalen Intensität relativ zur Nanokristall-Komponente. Die genauen Ursachen für diesen Vorgang sind unklar. Es ist ein sehr langsamer Prozess für dieses Umschalten verantwortlich. Dieser Prozess kann entweder im Farbstoff selbst zu einer höheren Fluoreszenzausbeute führen, während die

Transferrate vom Nanokristall unverändert bleibt, oder der Nanokristall wird zuerst gequench und erst durch eine Zustandsänderung des Nanokristalls der Energietransfer zum Farbstoff begünstigt. Da die Komponenten sich in der Lösung frei bewegen, könnte auch ein langsamer chemischer Prozess die Anzahl der Farbstoff-Liganden an den Nanokristall verändern und die Wahrscheinlichkeit, die Energie an einen Farbstoff abzugeben, erhöhen.

Wird das Hybridsystem in eine Polymermatrix eingebettet, ist das System über einen längeren Zeitraum im Wellenlängenspektrum stabil. Um das System bei tiefen Temperaturen zu vermessen, musste es zunächst über mehrere Stunden langsam heruntergekühlt werden. Die bei tiefen Temperaturen aufgenommenen Spektren zeigen dann ebenfalls eine höhere maximale Fluoreszenzintensität des Farbstoffs. Im Gegensatz zum Nanokristall ist die Fluoreszenzausbeute der Nanokristall-Komponente im Hybridsystem nahezu bis 2 Kelvin konstant, während die Fluoreszenz des Farbstoffs leicht abnimmt.

Die gemessenen Abklingkurven der Nanokristall-Komponente haben stets kürzere Lebensdauern als der Nanokristall allein. Die gemessene Abklingkurve der Nanokristall-Komponente bei 2 Kelvin hat keine lange, dem optisch verbotenen Übergang $|2\rangle$ entsprechende, Lebenszeit mehr. Dies könnte ein Hinweis auf eine Veränderung der elektronischen Zustände im Nanokristall selbst und nicht nur auf den Energietransfer vom Nanokristall zum Farbstoff zurückzuführen sein.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zeitaufgelöste, fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen CdSe-Halbleiternanokristallen durchgeführt. Die als Kolloide in Lösung synthetisierten CdSe-Halbleitersysteme zeigen eine hohe Photostabilität mit einer intensiven Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich und ermöglichen somit, einzelne Emittoren zu identifizieren, um eine Vielzahl optischer Experimente zur Charakterisierung ihrer photophysikalischen Eigenschaften durchzuführen. Werden einzelne Partikel optisch angeregt, fluktuiert die Intensität des emittierten Lichts. Durch Beschichten der Proben mit mehreren Monolagen ZnS werden die photogenerierte Ladungsträger im Inneren des Partikels konzentriert und von der Kristalloberfläche ferngehalten. Diese Partikel zeigen in vielen Fällen ein nahezu digitales Blinkverhalten in ihrer Fluoreszenz und weisen in Lösung bei Raumtemperatur Fluoreszenzquantenausbeuten bis über 50% auf.

Zur Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens einzelner CdSe-Nanokristalle wurde ein konfokales Fluoreszenzmikroskop aufgebaut. Das Mikroskop wurde in dieser Arbeit dazu verwendet, um bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen einzelne CdSe-Nanokristalle mit einer bestimmten Wellenlänge anzuregen und die emittierten Photonen zu detektieren. Das System wurde von Anfang an so konzipiert, dass es in Kombination mit einem Kryostaten für Tieftemperaturmessungen zu verwenden ist. Die Proben konnten im Kryostaten bis zu 1.4 Kelvin gekühlt werden. Der Laserstrahl wurde mit einem beweglichen Spiegelsystem über ein telezentrisches Linsensystem auf die Probe im Kryostaten gelenkt. Um bei Raumtemperatur Messungen durchführen zu können, wurde der Kryostat verschoben und durch ein System aus Probenhalter und Mikroskopobjektiv ersetzt.

Die Nanokristalle wurden mit einem gepulsten Lasersystem mit Pulsbreiten

im Bereich von Piko- oder Femtosekunden angeregt. Mithilfe eines Pulsselektors konnten Anregungsfrequenzen zwischen 500 kHz bis 75 MHz erzeugt werden, in einem Zeitintervall bis ca. $2 \mu\text{s}$.

Zur Messung der Fluoreszenzabklingkurven wurde die Zeitdauer zwischen Anregung und Detektion mit der Methode des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens (time-correlated single photon counting, TCSPC) bestimmt. Anhand der statistischen Verteilung dieser wiederholten Start-Stop Experimente konnten erstmals Fluoreszenzlebenszeiten einzelner Nanokristalle bei Raumtemperatur bestimmt werden.

Die Messungen zeigen exponentielle und nicht exponentielle (multiexponentielle) Zerfallskurven. Die simultan zu den exponentiellen Abklingkurven aufgenommene Zeitspur blinkte fast digital zwischen einem An-Zustand mit maximaler Zählrate und einem Aus-Zustand, mit einer Zählrate ähnlich dem Untergrundsignal. Die mittlere Lebenszeit und die maximale Zählrate der multiexponentiellen Zerfälle waren stets kleiner als bei den monoexponentiellen Zerfällen. Die kürzeren Lebenszeiten werden daher mit Quench-Prozessen verursacht durch Oberflächenprozesse erklärt.

Zur Bestimmung der Ratenverteilung wurden die gemessenen Abklingkurven mit einer Kohlrausch-William-Watts-Funktion $\exp(-\lambda t)^\beta$ angefitet. Verglichen mit der parallel zur Abklingkurve gemessenen Zeitspur war die Zählratenverteilung bei multiexponentiellen Abklingkurven ebenfalls breiter verteilt als bei monoexponentiellen Zerfällen. Die nur in einem bestimmten Zählratenbereich gemessenen Abklingkurven zeigten eine von der Fluoreszenzintensität abhängige Verbreiterung der Ratenverteilung. Mit kleiner werdender Zählrate zerfallen die Abklingkurven schneller und die Lebensdauern sind breiter verteilt.

Theoretische Modelle über die Zerfallsraten der fluoreszierenden Übergänge von CdSe-Nanokristallen sagen Elektronen-Loch-Zustände (Exzitonen) mit einem optisch verbotenen ersten angeregten Übergang $|2\rangle$ und einen mit wenigen meV -Abstand darüber liegenden optisch erlaubten Zustand $|1\rangle$ voraus. Der Abstand Δ zwischen diesen beiden Zuständen ist abhängig von der Größe des Nanokristalls und kleiner als die Energie bei Raumtemperatur $\Delta < k_B T$. Die theoretische Lebensdauer des Grundzustandes des Exzitons wird im Bereich von Millisekunden angegeben. Bei Raumtemperatur sollte Zustand $|1\rangle$ durch Wechselwirkung mit Phononen von $|2\rangle$ aus repopulieren und das Elektronen-Loch-Paar von dort strahlend zerfallen. Bei tiefen Temperaturen sinkt die

Wahrscheinlichkeit der Repopulation und ab einer bestimmten, von der Nanokristallgröße abhängigen, Grenztemperatur sollte der Nanokristall hauptsächlich von Zustand $|2\rangle$ aus fluoreszieren.

Gemessene Abklingkurven von CdSe-Ensembleproben zeigen bereits bei Raumtemperatur multiexponentielle Zerfälle und eine längere Zerfallskomponente bei $\sim 1 \mu\text{s}$, die bei tieferen Temperaturen dominiert. Mithilfe eines selbst entwickelten Programms namens BitFit wurde versucht, die Ratenverteilung aus der Abklingkurve zu ermitteln. BitFit versucht eine Summe von Exponentialfunktionen mit konstanten Zerfallsraten anhand von Vorfaktoren und mit Methoden aus der Bayes-Statistik an die Messdaten anzupassen. Die so bestimmte Ratenverteilung bestätigte die von Labeau *et. al.* [45] berechneten theoretischen Zerfallsraten, zeigte jedoch noch weitere, mit dem Modell nicht vereinbarte Raten.

Neue theoretische Untersuchungen der Zerfallsraten eines CdSe-Nanokristalls mit einer Ladung im Kern (Trion-Exziton) und/oder einer Ladung an der Oberfläche des Kristalls von Zunger *et. al.* [52] erklären teilweise diese zusätzlichen Raten. Während die verschiedenen berechneten exzitonischen Zustände ähnliche Lebenszeiten bei Raumtemperatur besitzen, können sie bei tiefen Temperaturen unterschieden werden.

Der Einfluss von einem Liganden mit Farbstoffmolekül an der Oberfläche des Nanokristalls wurde in Abschnitt 5.6 untersucht. Das zunächst in Lösung untersuchte System verändert mit der Zeit die Fluoreszenzeigenschaften signifikant. Während dieses Vorgangs fällt die Fluoreszenz der Nanokristall-Komponente kurzzeitig. Dieser sehr langsame Prozess kann entweder im Farbstoff selbst zu einer höheren Fluoreszenzausbeute führen, während die Transferate vom Nanokristall unverändert bleibt, oder der Nanokristall wird zuerst gequench und erst durch eine Zustandsänderung des Nanokristalls der Energietransfer zum Farbstoff begünstigt. Da sich die Probe jedoch in Lösung befindet könnten auch weitere, bisher nicht beachtete, langsame Vorgänge (z. B. Veränderung der Anzahl der Liganden am Nanokristall) das System beeinflussen. Wird das Hybridsystem in eine Polymermatrix eingebettet, ist das System über einen längeren Zeitraum im Spektrum stabil. Die bei tiefen Temperaturen aufgenommenen Spektren zeigen jedoch ebenfalls eine höhere maximale Fluoreszenzintensität des Farbstoffs. Dies ist wahrscheinlich auf die lange Vorbereitungszeit zum Herunterkühlen des Systems zurückzuführen. Die gemessenen Fluoreszenz-Abklingkurven der Nanokristall-Komponente im Komplex haben stets kleinere Lebensdauern als der Nanokristall allein. Dies lässt ebenfalls auf

einen Energietransfer zwischen Nanokristall und Farbstoff schließen. Um das Zusammenspiel von CdSe-Nanokristallen mit weiteren molekularen Systemen zu untersuchen, könnten sich weitere experimentelle und theoretische Untersuchung über den Einflusses von Farbstoff-Liganden auf die elektronischen Zustände des Nanokristalls in Zukunft als sehr hilfreich erweisen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi.
Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e = s, se, te) semiconductor nanocrystallites.
J. Am. Chem. Soc., 115:8706–8715, 1993.
- [2] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi.
(cdse)zns core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites.
J. Phys. Chem. B, 101(46):9463–9475, 1997.
- [3] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos.
Epitaxial growth of highly luminescent cdse/cds core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility.
J. Am. Chem. Soc., 119(30):7019–7029, 1997.
- [4] Z. A. Peng and X. Peng.
Mechanisms of the shape evolution of cdse nanocrystals.
J. Am. Chem. Soc., 123(7):1389–1395, 2001.
- [5] V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, and U. Banin.
Molecular limit of a bulk semiconductor: Size dependence of the „band gap“in cdse cluster molecules.
J. Am. Chem. Soc., 122:2673–2674, 2000.
- [6] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, and H. Weller.
Cds nanoclusters: Synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperatur shift of the excitonic transition energy and reversible absorbance shift.

- J. Phys. Chem.*, 98:7665–7673, 1994.
- [7] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos.
Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels.
Science, 281:2013–2016, 1998.
- [8] W. C. W. Chan and S. Nie.
Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection.
Science, 281:2016–2018, 1998.
- [9] A. P. Alivisatos, K. P. Johnson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth,
M. P. Bruchez, and P. G. Schulz.
Organization of nanocrystal molecules using dna.
Science, 382:609–611, 1996.
- [10] O. Schmelz, A. Mews, and T. Basché.
Supramolecular complexes from cdse nanocrystals and fluorescing chromophores.
Langmuir, 17(9):2861–2865, 2001.
- [11] I. Potapova.
PhD thesis, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz (in Vorbereitung),
???
- [12] H. Mattoussi, J. M. Maoro, E. R. Goldman, G. P. Anderson, V. C. Sundar,
F. A. Mikulec, and M. G. Bawendi.
Self-assembly of cdse-zns quantum dot bioconjugates using an engineered recombinant protein.
J. Am. Chem. Soc., 122:12142–12150, 2000.
- [13] Quantum dot corporation, hayward, ca (www.qdots.com).
- [14] N. A. Hill and K. B. Whaley.
Two-particle calculation of excitonic effects in semiconductor nanocrystals.
Chem. Phys., 210:117–133, 1996.
- [15] A. Franceschetti, H. Fu, L.-W. Wang, and A. Zunger.
Pseudopotential calculations of nanoscale cdse quantum dots.
Phys. Rev. B, 60(3):1819–1829, 1999.
- [16] L.-W. Wang and A. Zunger.
High-energy excitonic transitions in cdse quantum dots.
J. Phys. Chem. B, 102(34):6449–6454, 1998.

- [17] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi.
Photoluminescence spectroscopy of single cdse nanocrystallite quantum dots.
Phys. Rev. Lett., 77(18):3873–3876, 1996.
- [18] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirnal, D. J. Norris, and M. Bawendi.
Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states.
Phys. Rev. B, 54(7):4843–4856, 1996.
- [19] V. I. Klimov.
Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals.
J. Phys. Chem. B, 104(26):6112–6123, 2000.
- [20] W. E. Moerner and L. Kador.
Phys. Rev. Lett., 62:2535–2538, 1989.
- [21] M. Orrit and J. Bernard.
Phys. Rev. Lett., 65:2716–2719, 1990.
- [22] L. E. Brus and J. K. Trautman.
Nanocrystals and nano-optics.
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 353:313–321, 1996.
- [23] J. K. Trautman and J. J. Macklin.
Chem. Phys., 205:221–229, 1996.
- [24] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus.
Science, 272:255–258, 1996.
- [25] X. S. Xie and R. C. Dunn.
Probing single molecule dynamics.
Science, 265:361–364, 1994.
- [26] T. Funatsu, Y. Harada, M. Tokunaga, K. Daito, and T. Yanagida.
Imaging of single fluorescent molecules and individual atp turnovers by single myosin molecules in aqueous solution.
Nature, 374:555–559, 1995.
- [27] Matt Young.
Optik, Laser, Wellenleiter.
Springer Verlag, Heidelberg, 1997.

- [28] S. A. Blanton, A. Dehestani, P. C. Lin, and P. Guyot-Sionnest.
Photoluminescence of single semiconductor nanocrystallites by two-photon excitation spectroscopy.
Chem. Phys. Lett., 229:317–322, 1994.
- [29] I. Potapova.
Surface modification of CdSe semiconductor nanocrystals.
PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2004.
- [30] J. J. Shiang, A. V. Kadavanich, R. K. Grubbs, and A. P. Alivisatos.
Symmetry of annealed wurtzite cdse nanocrystals: Assignment to the c_{3v} point group.
J. Phys. Chem., 99:17417–17422, 1995.
- [31] A. P. Alivisatos.
Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals.
J. Phys. Chem., 100(31):13226–13239, 1996.
- [32] O. Madelung, M. Schultz, and H. Weiss (Hrsg.).
Landolt Börnstein: Semiconductors, volume 17a,b.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
new series.
- [33] M. Allais and M. Gandais.
Habit and structure of cd(s, se) quantum dots in silicate glasses: High resolution transmission electron microscopy.
Phil. Mag. Lett., 65(5):243–248, 1992.
- [34] A. V. Kadavanich.
The structure and morphology of semiconductor nanocrystals.
PhD thesis, University of California, Berkeley, USA, oct 1997.
- [35] F. Koberling.
Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen.
PhD thesis, Johannes-Gutenberg-Universität, 2003.
- [36] A. I. Ekimov and A. A. Onushenko.
JETP Lett., 34:345, 1981.
- [37] Al. L. Efros and A. L. Efros.
Sov. Phys. Semicond., 16:772, 1982.

- [38] L. E. Brus.
Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state.
J. Chem. Phys., 80(9):4403–4409, 1984.
- [39] U. Woggon.
Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots.
Springer, Berlin Heidelberg, 1. edition, 1997.
- [40] D. J. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen, and M. G. Bawendi.
Size dependence of exciton fine structure in cdse quantum dots.
Phys. Rev. B, 53(24):16347–16355, 1996.
- [41] J.-B. Xia.
Electronic structures of zero-dimensional quantum wells.
Phys. Rev. B, 40(12):8500–8507, 1989.
- [42] D. J. Norris and M. G. Bawendi.
Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in cdse quantum dots.
Phys. Rev. B, 53(24):16338–16346, 1996.
- [43] Al. L. Efros.
Luminescence polarization of cdse microcrystals.
Phys. Rev. B, 46(12):7448–7458, 1992.
- [44] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros, and M. Rosen.
Observation of the „dark exciton“ in cdse quantum dots.
Phys. Rev. Lett., 75(20):3728–3731, 1995.
- [45] Olivier Labeau, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis.
Temperature dependence of the luminescence lifetime of single cdse=zn quantum dots.
Phys. Rev. Lett., 90(25):257404–1 – 257404–4, 2003.
- [46] H. Benisty, C. Sotomajor-Torres, and C. Weisbuch.
Phys. Rev. B, 44:10945–10948, 1991.
- [47] U. Bockelmann and G. Bastard.
Phys. Rev. B, 42:8947–8951, 1990.
- [48] P. Guyot-Sionnest, M. Shim, Ch. Matranga, and M. Hines.

- Intraband relaxation in cdse quantum dots.
Phys. Rev. B, 60(4):R2181–R2184, 1999.
- [49] Al. L. Efros, V. Karchenko, and M. Rosen.
Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots: role of auger-like processes.
Solid. State Commun., 93(4):281–284, 1995.
- [50] L.-W. Wang, M. Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti.
Pseudopotential theory of auger processes in cdse quantum dots.
Phys. Rev. Lett., 91(5), 2003.
- [51] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi.
Quantization of multiparticle auger rates in semiconductor quantum dots.
Science, 287:1011–1013, 2000.
- [52] Marco Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti.
Radiative decay of “bright“ and “dark“ excitons in cdse nanocrystal quantum dots.
unveröffentlicht, 0(0):1–13, 2004.
- [53] F. Güttler, J. Sepiol, T. Plakhotnik, A. Mitterdorfer, A. Renn, and U. P. Wild.
J. Lumin., 56:29–38, 1993.
- [54] F. Güttler, T. Irngartinger, T. Plakhotnik, A. Renn, and U. P. Wild.
Chem. Phys. Lett., 217:393–397, 1994.
- [55] E. Betzig and R. J. Chichester.
Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy.
Science, 262:1422–1425, 1993.
- [56] J. K. Trautman, J. J. Macklin, L. E. Brus, and E. Betzig.
Nearfield spectroscopy of single molecules at room temperature.
Nature, 369:40–42, 1994.
- [57] T. R. Corle and G. S. Kino.
Confocal Scanning Optical Microscopy and related Imaging Systems.
Academic Press, San Diego, USA, 1996.
- [58] W. Demtröder.
Laserspektroskopie.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 4. edition, 2000.

- [59] F. Kulzer.
Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl.
PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, nov 2000.
- [60] V. Brückner, K.-H. Feller, and U.-W. Grummt.
Applications of Time-Resolved Optical Spectroscopy.
Akadem. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig, 1. edition, 1990.
- [61] Urs P. Wild, Alfred R. Holzwarth, and Hans P. Good.
Measurement and analysis of fluorescence decay curves.
Rev. Sci. Instrum., 48(12):1621–1627, 1977.
- [62] O' Connor and V. Desmond.
Time correlated Single Photon Counting.
Academic Press Inc. (London) LTD, London, 1. edition, 1984.
- [63] T. Basché and W. E. Moerner.
Angew. Chemie, 105:537–557, 1993.
- [64] A.K. Louis.
Inverse und schlecht gestellte Probleme.
Teubner, Stuttgart, 1. edition, 1989.
- [65] W. Weibull.
A statistical theory of the strength of materials.
Ing. Vetenskaps Akad. Handl., 151:1–45, 1939.
- [66] C. P. Lindsey and G. D. Patterson.
Detailed comparison of the william-watts and cole-davidson functions.
J. Chem. Phys., 73(7):3348–3357, 1980.
- [67] K.-R. Koch.
Einführung in die Bayes-Statistik.
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 200.
- [68] S.W. Provencher.
A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations.
Compute. Phys. Commun., 27:213–227, 1982.
- [69]
- [70] Claude Rulliere (Edt).

- Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments.*
Springer Verlag, 1. edition, 1998.
- [71] M. Born and E. Wolf.
Principles of Optics.
Cambridge University Press, 6 edition, 1993.
- [72] O. Schmelz.
Synthese und oberflächenchemie von cdse-halbleiter-nanokristallen.
Master's thesis, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, dez 1999.
- [73] A. L. Efros and M. Rosen.
The electronic structure of semiconductor nanocrystals.
ANNUAL REVIEW OF MATERIALS SCIENCE, 30:475–521, 2000.
- [74] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, and M. G. Bawendi.
Photoluminescence from single semiconductor nanostructures.
Adv. Mat., 11:1243–1256, 1999.
- [75] U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss, and D. S. Chemla.
Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single
cdse/cds core/shell nanocrystals.
J. Chem. Phys., 110(2):1195–1201, 1999.
- [76] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Traut-
man, T. D. Harris, and L. E. Brus.
Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals.
Nature, 383:802–804, 1996.
- [77] M. A. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, and A. I.
Ekimov.
Enhancement of electron-hole exchange interaction in cdse nanocrystals:
A quantum confinement effect.
Phys. Rev. B, 53:1336–1342, 1996.
- [78] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov.
Multiple temperature regimes of radiative decay in cdse nanocrystal quan-
tum dots: Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime.
Appl. Phys. Lett., 82(17):2793–2795, 2003.
- [79] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, and L. E. Brus.
Luminescence properties of cdse quantum crystallites: Resonance between
interior and surface localized states.

J. Chem. Phys., 96(2):946–954, 1992.

- [80] M. O’Neil, J. Marohn, and G. McLendon.
J. Phys. Chem., 94:4356, 1990.

