

Untersuchungen an Halbleitermikro-  
und -nanokristallen mittels  
korrelativer Rasterkraft- und  
konfokaler Fluoreszenzmikroskopie

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Chemie

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

Marco Hans Jürgen Jakob Galle  
geboren in Neustadt an der Weinstraße

Mainz, 2022



Dekanin: Prof. Dr. Tanja Schirmeister

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatterin: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 27.03.2023



# Kurzzusammenfassung

Die Kombination von konfokaler Fluoreszenz- mit Rasterkraftmikroskopie bietet vielfältige Möglichkeiten zur Untersuchung und Charakterisierung von Halbleiterpartikeln. Beide Methoden ergänzen sich und liefern als bildgebende Verfahren sehr unterschiedliche Informationen. Darüber hinaus kann das Rasterkraftmikroskop zur nanoskopischen Kraftausübung auf Probenpartikel verwendet werden.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Sorten von Halbleiterpartikeln untersucht. An **CdSe-basierten Quantenpunkt-Aggregaten** wurden Energietransfereffizienzen bestimmt, wobei die Kombination beider Mikroskopietechniken zur Unterscheidung unterschiedlich zusammengesetzter Aggregate diente. Mittels axialer Kraftausübung durch die Spitze des Rasterkraftmikroskops konnten die Energietransferraten beeinflusst werden. Mit umfangreichen spektroskopischen Untersuchungen an quasi-2-dimensionalen **CdSe-basierten Nanoplättchen** konnten verschiedene Einflüsse auf die photophysikalischen Eigenschaften charakterisiert werden, darunter unterschiedliche Anregungsintensitäten und -Arten. Außerdem wurde der Einfluss mechanischer Kräfte auf die Photolumineszenz untersucht. Als dritte Stoffklasse wurden halbleitende **MAPbI<sub>3</sub>**-Partikel gezielt mechanisch beschädigt und der Einfluss auf die Photolumineszenzeigenschaften untersucht. Dabei konnten neue Erkenntnisse über sogenannte *self-healing* Prozesse der Photolumineszenz erlangt werden.

## Abstract

The combination of Confocal Fluorescence Microscopy and Atomic Force Microscopy offers diverse possibilities of analyzation and characterization of semi conductor particles. Both methods complement one another and provide as imaging tools diverse information. Furthermore, the atomic force microscope can be used as a tool to apply nanoscopic forces on sample particles.

Within this thesis three different kinds of semi conductor particles were analyzed. Energy transfer efficiencies of **CdSe-based quantum dot-aggregates** were determined whereat the combination of both microscopic techniques was used to distinguish between differently composed aggregates. Through application of an axial force using the tip of the atomic force microscope, energy transfer rates could be influenced. By extensive spectroscopic studies on quasi-2-dimensional **CdSe-based Nanoplatelets** different dependencies on the photophysical properties could be characterized, such as different excitation intensities and ways of excitation. Besides, the influence of mechanical forces on the photoluminescence was tested. As a third material class, semi conducting **MAPbI<sub>3</sub>**-particles were mechanically damaged and the influence on photoluminescence characteristics was analyzed. Hereby, new insights in so called *self healing processes* of photoluminescence could be attained.







# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. Theoretische Grundlagen der Untersuchungsmethoden und der Probensysteme</b>            | <b>9</b>  |
| 2.1. Konfokale Fluoreszenzmikroskopie . . . . .  | 9         |
| 2.2. Rasterkraftmikroskopie . . . . .  | 13        |
| 2.2.1. Aufbau und Funktionsweise . . . . .   | 13        |
| 2.2.2. Wechselwirkungen und Kräfte . . . . .   | 15        |
| 2.2.3. Methoden und Messmodi . . . . .   | 17        |
| 2.2.3.1. Kontaktmodus . . . . .  | 17        |
| 2.2.3.2. Intermittierender Kontaktmodus / <i>Tapping</i> -Modus . .                          | 18        |
| 2.2.3.3. nicht-Kontaktmodus . . . . .  | 19        |
| 2.2.3.4. Kraftversatzkurven . . . . .  | 19        |
| 2.2.4. Auflösungsvermögen . . . . .  | 24        |
| 2.3. CdSe-Nanopartikel . . . . .   | 27        |
| 2.3.1. CdSe als makroskopisches Material . . . . .   | 27        |
| 2.3.2. CdSe - QDs . . . . .  | 29        |
| 2.3.2.1. Energietransferprozesse in aggregierten QD-Oligomeren                               | 35        |
| 2.3.3. CdSe - NPLs . . . . .   | 37        |
| 2.4. MAPbI <sub>3</sub> - Perowskit Kristalle . . . . .                                      | 46        |
| <b>3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme</b>                       | <b>51</b> |
| 3.1. Experimentelle Aufbauten . . . . .  | 51        |
| 3.1.1. Konfokale Fluoreszenzmikroskopie (Aufbau 1) . . . . .                                 | 52        |
| 3.1.2. Konfokale Fluoreszenzmikroskopie bei kryogenen Temperaturen<br>(Aufbau 2) . . . . .   | 54        |
| 3.1.3. Korrelative konfokale Fluoreszenz- und Rasterkraftmikroskopie<br>(Aufbau 3) . . . . . | 59        |
| 3.1.3.1. Rasterkraftmikroskop . . . . .  | 59        |
| 3.1.3.2. Konfokales Fluoreszenzmikroskop . . . . .   | 63        |

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

|   |            |
|---|------------|
| 3.2. Experimentelle Methodik . . . . .  | 69         |
| 3.2.1. Rasteraufnahmen . . . . .  | 69         |
| 3.2.1.1. Aufnahmen von Fluoreszenzbildern . . . . .   | 69         |
| 3.2.1.2. Rasterkraftaufnahmen . . . . .   | 70         |
| 3.2.1.3. Korrelierte Rasterkraft- und konfokale Fluoreszenzaufnahmen . . . . .                              | 71         |
| 3.2.2. PL-Emissionsspektren . . . . .   | 72         |
| 3.2.3. PL-Anregungsspektren . . . . .   | 73         |
| 3.2.4. PL-Intensitätszeitspuren . . . . .   | 74         |
| 3.2.5. PL-Zerfälle . . . . .  | 75         |
| 3.2.6. Messung von Koinzidenzzählraten . . . . .  | 76         |
| 3.2.7. Untersuchung von Umgebungseffekten . . . . .   | 76         |
| 3.2.7.1. Umgebungsatmosphäre . . . . .  | 77         |
| 3.2.7.2. Temperatur . . . . .   | 77         |
| 3.2.8. Ausübung nanoskopischer Kräfte . . . . .   | 78         |
| 3.2.8.1. Kraftversatzkurven . . . . .   | 79         |
| 3.2.8.2. Durchführung von „Schnitten“ und „Kratzern“ . . . . .  | 80         |
| 3.3. Probensysteme . . . . .  | 82         |
| 3.3.1. CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QD-hetero-Dimere . . . . .  | 82         |
| 3.3.2. CdSe/CdS-Kern/Schale-NPL . . . . .   | 85         |
| 3.3.3. MaPbI <sub>3</sub> -Perowskit-Partikel . . . . .   | 87         |
| 3.4. Probenpräparation . . . . .  | 89         |
| 3.4.1. Reinigung der Deckgläser . . . . .   | 89         |
| 3.4.2. Silanisierung der Deckgläser . . . . .   | 90         |
| 3.4.3. Auftragen der Probe . . . . .  | 91         |
| <b>4. Energietransferuntersuchungen an QD-Aggregaten</b>  | <b>93</b>  |
| 4.1. Mikroskopische und spektroskopische Charakterisierung von Donor- und Akzeptor-QDs . . . . .            | 96         |
| 4.2. Bestimmung der Energietransfereffizienz . . . . .  | 102        |
| 4.3. Axiale Kraftausübung auf QD-Monomere und -Dimere . . . . .   | 111        |
| 4.4. Fazit und Ausblick . . . . .   | 120        |
| <b>5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs mittels konfokaler Fluoreszenz- und Rasterkraftmikroskopie</b> | <b>123</b> |
| 5.1. Mikroskopische und spektroskopische Charakterisierung der NPLs . . . . .                               | 126        |
| 5.2. Abhängigkeit der NPL Photolumineszenzeigenschaften von der Anregungsintensität . . . . .               | 133        |
| 5.2.1. Diskussion . . . . .   | 151        |

### 5.3. Abhängigkeit der NPL PL-Eigenschaften von der Umgebungstemperatur

|   |            |
|---|------------|
| 5.3. Abhängigkeit der NPL Photolumineszenzeigenschaften von der Umgebungstemperatur . . . . .                                     | 158        |
| 5.4. Abhängigkeit der NPL Photolumineszenzeigenschaften von der Umgebungsatmosphäre . . . . .                                     | 165        |
| 5.5. Axiale Kraftausübung auf einzelne CdSe/CdS-NPLs . . . . .  | 169        |
| 5.6. NPL Photolumineszenzeigenschaften bei tiefen Temperaturen . . . . .  | 178        |
| 5.6.1. PL-Anregungsspektren . . . . .   | 184        |
| 5.7. Fazit und Ausblick . . . . .   | 188        |
| <b>6. Untersuchung des Einflusses nanoskopischer Kräfte auf die Emissionseigenschaften von polykristallinem MAPbI<sub>3</sub></b> | <b>193</b> |
| 6.1. Mikroskopische und spektroskopische Charakterisierung der MAPbI <sub>3</sub> -Proben . . . . .                               | 195        |
| 6.2. Ausübung nanoskopischer Kräfte . . . . .   | 198        |
| 6.3. Diskussion . . . . .   | 206        |
| 6.4. Fazit und Ausblick . . . . .   | 210        |
| <b>7. Zusammenfassung</b>   | <b>213</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>219</b> |
| <b>A. Anhang</b>  | <b>251</b> |
| A.1. Pseudo-Voigt-Funktionen . . . . .  | 251        |
| A.2. Messdaten . . . . .  | 252        |
| A.3. Veröffentlichungen und Vorträge . . . . .  | 253        |



# 1. Einleitung

Die korrelierte Rasterkraft- und konfokale Fluoreszenzmikroskopie kombiniert zwei mächtige Methoden, die heutzutage zu Standardverfahren in der Physik, Biologie, Materialwissenschaft und Chemie avanciert sind [1–6]. Dabei ergänzen sich beide Mikroskopietechniken in ihren Möglichkeiten. Die Rasterkraftmikroskopie (AFM; engl.: *Atomic Force Microscopy*) weist ein Auflösungsvermögen weit unterhalb des Beugungslimits elektromagnetischer Strahlung im UV/VIS-Bereich auf und kann daher Strukturen abbilden, die mit einem herkömmlichen Lichtmikroskop nicht sichtbar gemacht werden können [7, 8]. Demgegenüber können mit der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie (CFM; engl.: *Confocal Fluorescence Microscopy*) photophysikalische Eigenschaften einer Probe untersucht und daraus Rückschlüsse auf deren elektronische Struktur gezogen werden [9, 10]. Durch eine Kombination beider Techniken ist es möglich, photophysikalische Eigenschaften mit Form und Größe eines Analyten zu korrelieren, um somit den Einfluss der einen Eigenschaft auf die andere zu verstehen [11, 12]. Darüber hinaus ermöglicht ein AFM die Ausübung nanoskopischer Kräfte an den Proben [13–15], während zeitgleich mit dem CFM die photophysikalischen Auswirkungen beobachtet werden können.

Beide Mikroskopietechniken haben ihren Ursprung in den 1980er Jahren und wurden – im Fall des AFM über die artverwandte Vorgängermethode der Rastertunnelmikroskopie (STM; engl.: *Scanning Tunneling Microscopy*) [16], im Fall des CFM als Grundlage für supraauflösende Methoden wie z. B. STED (engl.: *Stimulated Emission Depletion*) [17] – mit Nobelpreisen honoriert [18–20].

Binnig et al. [16] entwickelten im Jahr 1982 zunächst das STM, welches als erster Vertreter der Rastersondenmikroskope zählt. Als weitere Methode dieser Familie entwickelten Binnig et al. [21] im Jahr 1986 das AFM. Im Gegensatz zum STM, welches Tunnelströme misst und daher auf leitende oder halb-leitende Proben angewiesen ist [16], erfolgt im Fall des AFM eine Wechselwirkung zwischen einer AFM-Spitze und der Probe in Form von Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Pauli-Repulsion [22]. Die dabei auftretenden Kräfte führen zur Verbiegung eines Federbalkens (engl.: *Cantilever*), an dessen frei stehendem Ende die AFM-Spitze befestigt ist. Unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen ist mit dieser Methode eine atomare Auflö-

## 1. Einleitung

sung erreichbar [23, 24]. Neben bildgebenden Verfahren kann das AFM auch variabel zur mechanischen Beeinflussung sowie zur Detektion lokaler Kräfte eingesetzt werden [13–15, 25]. So ist z. B. eine Untersuchung von Proteinfaltungsprozessen möglich [26].

Erste spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Molekülen wurden 1989 von Moerner und Kador bei kryogenen Temperaturen durchgeführt [27]. Dabei fand jedoch vorerst keine räumliche Trennung zwischen den Molekülen, sondern eine spektrale Trennung in den Flanken eines inhomogen verbreiterten Absorptionsspektrums statt. Die Entwicklung von Lasern sowie ausreichend sensitiver Elektronik und Detektoren ermöglichten schließlich die Untersuchung einzelner, räumlich getrennter Chromophore, nun auch bei Raumtemperatur [28, 29]. Hierdurch war es möglich, photophysikalische Eigenschaften einzelner Emitter zu untersuchen, welche in Ensembleexperimenten durch Mittelung über die Eigenschaften vieler Chromophore verloren gehen. Zu diesen Eigenschaften zählen Intensitätsblinker [6, 30], spektrale Dynamik der Photolumineszenz (PL) [31–34], Übergänge zwischen verschiedenen Multiplizitäten (vor allem Triplettkinetik) [35–38] oder Photonantibunching im Fall von idealen Einphotonenemittern [39, 40]. Wie beim AFM können auch beim CFM neben den bildgebenden Verfahren einzelne Chromophore aktiv beeinflusst werden – in diesem Fall durch Bestrahlung. Hierzu gehören die Isomerisierung von Farbstoffmolekülen z. B. an photosensitiven Doppelbindungen [41] oder die Photooxidation [42].

Korrelierte AFM- und CFM-Aufnahmen ermöglichen, den Zusammenhang zwischen photophysikalischen Eigenschaften einzelner Chromophoren und deren Form und Größe zu bestimmen. Im einfachsten Fall kann über die AFM-Aufnahme sichergestellt werden, dass tatsächlich einzelne, isolierte Partikel<sup>1</sup> bei spektroskopischen Untersuchungen betrachtet werden. Im Fall von Polarisationsabhängigkeiten der PL aufgrund von z. B. nicht symmetrischen, unterschiedlichen lateralen Dimensionen eines Partikels kann die Ausrichtung des Partikels auf der Probenoberfläche bestimmt und die Polarisation des Anregungslichtes entsprechend angepasst werden [43–45]. Darüber hinaus ermöglicht die Kombination aus AFM und CFM bei geeigneten Proben eine Beeinflussung der photophysikalischen Eigenschaften durch Kraftausübung auf die Chromophoren [15, 25]. Dabei können z. B. Farbstoffmoleküle zu einer Konformationsänderung getrieben [25] oder die Gitterparameter einzelner Halbleiternanopartikel reversibel verändert werden [15].

---

<sup>1</sup>Bei ausreichend großen Chromophoren, im Fall dieser Arbeit meist Nanopartikeln.

Halbleiternanopartikel waren in den vergangenen Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung. Ein wichtiger Vertreter dieser Stoffklasse sind quasi-0-dimensionale CdSe-Quantenpunkte bzw. -Quantendots (QDs) [46–49]. Die Möglichkeit, Radius und Zusammensetzung der QDs bei der Synthese kontrolliert einzustellen [50–52], erlaubt eine gezielte Kontrolle von deren photophysikalischen Eigenschaften. Hierdurch kann unter anderem ein breiter Bereich des sichtbaren Spektrums in Absorption und Emission abgedeckt werden [50, 53]. Aufgrund der Halbleitereigenschaften des Materials sind die QDs für die Umwandlung von Licht in elektrischen Strom und umgekehrt von Interesse. Es ergeben sich mögliche Anwendungen in der Solartechnik [54], aber auch in Form von Leuchtdioden [55]. Serienmäßig werden QDs daher bereits als Leuchtmittel in Bildschirmen verwendet [56].

Ein weiterer Vertreter von Halbleiternanopartikeln, der in jüngerer Zeit durch die erfolgreiche kolloidale Synthese [57] an wissenschaftlicher Bedeutung gewonnen hat, sind quasi-2-dimensionale CdSe-Nanoplättchen bzw. -Nanoplatelets (NPLs) [40, 49, 58–60]. Diese zeichnen sich darüber aus, dass deren Höhe in der Synthese – auf einzelne Monolagen genau – kontrolliert werden kann [57, 58]. Da die Höhe (neben der Zusammensetzung) hauptverantwortlich für die spektrale Position der Maxima in Absorption und Emission ist, resultieren geringe inhomogene Verbreiterungen in den Ensemblespektren [59, 61]. Durch zusätzlich hohe Absorptionsquerschnitte [62] und hohe Quantenausbeuten bei Kern/Schale-Strukturen [63] sind NPLs – neben den bereits für QDs genannten möglichen Anwendungsgebieten – vielversprechende Kandidaten zur Anwendung als Lasermedium [59]. Die im Vergleich zur Höhe deutlich größeren lateralen Dimensionen dieser Partikel führen darüber hinaus zu einer Vielzahl von physikalischen Prozessen, mit deren tiefergehendem Verständnis weitere Anwendungsgebiete eröffnet werden können [64–66].

Eine gänzlich unterschiedliche Familie von Halbleitermaterialien sind Organometallhalogenid-Perowskit-Verbindungen. Hierzu zählt Methylammonium-Blei(IV)-Iodid ( $\text{MAPbI}_3$ ) [67]. Diese Material zeichnet sich durch hohe Umwandlungseffizienzen von Sonnenlicht in elektrischen Strom aus [68, 69] und ist daher ein vielversprechender Kandidat für neuartige Solarzellen [67]. Eine einfache Herstellungsweise [70, 71], verbunden mit einer ausgeprägten Defekttoleranz der elektronischen Eigenschaften [72] sowie einer Tendenz zur „Selbstheilung“ [73] dieser Eigenschaften nach Beschädigung sind weitere vorteilhafte Charakteristiken des Materials.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente an den drei vorgestellten verschiedenartigen Arten von Halbleiterpartikeln durchgeführt. Dabei wurden Energietransfer-

## 1. Einleitung

prozesse an Aggregaten aus CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QDs untersucht, CdSe/CdS-Kern/Schale-NPLs umfassend spektroskopisch charakterisiert und MAPbI<sub>3</sub>-Perowskit-Partikel im Hinblick auf deren Beständigkeit gegen nanoskopische Beschädigungen getestet.

Energietransferprozesse zwischen CdSe-QDs wurden in der Literatur bereits beschrieben [48, 49, 74–77]. Allerdings fanden bisher keine gezielten Untersuchungen an einzelnen hetero-QD-Dimeren statt, welche das einfachste System für solche Energietransferprozesse darstellen. Die Kombination aus AFM und CFM ermöglicht eine genaue Identifizierung von hetero-QD-Dimeren und höheren QD-Aggregaten sowie eine Bestimmung von zugehörigen Energietransfereffizienzen.

Durch das Aufbringen einer partiell aggregierten Suspension, bestehend aus zwei verschiedenen QD Spezies (Donor und Akzeptor im Energietransferprozess), auf einen Glaträger, werden homo- und hetero-Aggregate unterschiedlicher Größe auf der Probe erhalten. Mittels AFM-Aufnahmen konnte bei der Untersuchung solcher Proben zwischen Mono-, Di- und höheren Oligomeren differenziert werden. Eine Analyse der PL-Emissionsspektren isolierter Aggregate ermöglichte eine Einordnung in homo- oder hetero-Aggregate. Somit konnten gezielt PL-Lebenszeitmessung an isolierten Donor-Partikeln, wie auch an Donor-Partikeln in hetero-Dimeren und größeren hetero-Aggregaten durchgeführt werden. Anhand der hierdurch erzielten Ergebnisse wird in dieser Arbeit gezeigt, dass die PL-Lebenszeit von Donor-QDs in hetero-QD-Dimeren (und größeren Aggregaten) gegenüber isolierten Donor-QDs signifikant verkürzt ist. Dies ist ein klarer Hinweis auf einen Energietransferprozess.

Die Energietransfereffizienz hängt von verschiedenen Parametern ab, unter anderem der spektralen Lage des Donor-PL-Emissions- und des Akzeptor-Absorptionsspektrums [78, 79]. In der Literatur konnte bereits gezeigt werden, dass axiale Kraftausübungen mit einer AFM Spitze auf QDs zu spektralen Verschiebungen der QD-PL führen können [15]. Anhand analoger Experimente an QD-Dimeren konnte im Zuge dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine Krafteinwirkung simultan auf beide QDs möglich ist, was bei einzelnen Beispielen zu einer entgegengesetzten spektralen Verschiebung der Donor- und der Akzeptor-PL führte. Veränderte PL-Intensitätsverhältnisse in den Emissionsspektren führen zu der Vermutung, dass hierdurch eine Veränderung der Energietransfereffizienz induziert wurde.

Durch die veränderte Geometrie unterscheiden sich einige photophysikalische Eigenschaften von NPLs grundlegend gegenüber denjenigen von QDs [80], z. B. eine verlängerte Multiexzitonlebenzeit und ein erhöhter Absorptionsquerschnitt [64]. Dabei sind die ablaufenden Prozesse bisher jedoch nicht vollständig verstanden. Untersuchungen an einzelnen NPLs bei Raumtemperatur und unter kryogenen Temperaturen, in verschiedenen Atmosphären sowie bei unterschiedlichen Anregungsbedingun-



gen sollten daher einen wichtigen Erkenntnisgewinn für weitergehendes Verständnis liefern. Die Kombination optischer Methoden mit der Rasterkraftmikroskopie hilft dabei sicherzustellen, dass tatsächlich einzelne isolierte Partikel untersucht werden. Außerdem können Partikelform und -Lage mit detektierten Signalen korreliert werden und es ist möglich, die PL-Eigenschaften durch Ausübung nanoskopischer Kräfte gezielt zu beeinflussen.

In den hier vorgestellten Experimenten wurde unter anderem der Einfluss verschiedener Anregungsintensitäten bei cw- und gepulster Strahlung auf die photophysikalischen Eigenschaften der NPLs untersucht. Auch ein Einfluss der Umgebungsatmosphäre (Luft, Helium und Vakuum) wurde überprüft. Unterschiedliche Umgebungstemperaturen wie auch die Ausübung von axialen Kräften können die Höhe der NPLs beeinflussen was anhand einer spektrale Verschiebung der PL zu beobachten war [61,81]. Zusätzlich wurde der Einfluss unterschiedlicher Temperatureffekte auf die PL-Intensität und die spektrale Lage untersucht. Bei kryogenen Temperaturen ermöglichte das weitestgehende Einfrieren von Phononen die Beobachtung einer ausgeprägten spektralen Dynamik, die bei Raumtemperatur durch inhomogene Verbreiterung verdeckt ist [82,83].

Anhand der Ergebnisse dieser umfassenden Untersuchungen wird in dieser Arbeit unter Anderem darauf geschlossen, dass sich die NPLs nicht wie einfache Einphotonenemitter verhalten. Dies wird auf die Existenz mehrerer Emissionszentren sowie verschiedener strahlender Zustände zurückgeführt. Auch kann gezeigt werden, dass eine graduell abnehmende Partikelhöhe mit einer hypsochromen Verschiebung der NPL-PL einhergeht, was somit qualitativ dem Erklärungsansatz über die Theorie des Teilchens im Potentialkasten entspricht.

Eine wichtige Charakteristik von  $\text{MAPbI}_3$  und verwandten Perowskiten ist die Fähigkeit des Materials zur „Selbstheilung“, was unter anderem in den PL-Eigenschaften zu beobachten ist [84–86]. Daher stellte sich die Frage, welche Auswirkungen nanoskopische Kraftausübungen auf die PL polykristalliner  $\text{MAPbI}_3$ -Partikel haben. Mit der Kombination aus AFM und CFM können solche nanoskopischen Kräfte ausgeübt und die PL simultan beobachtet werden.

Bei den Experimenten dieser Arbeit wurde die AFM-Spitze z. B. wie eine Art Messer eingesetzt, um Kratzer in dem Material zu verursachen bzw. einen Partikel in mehrere Teile zu zertrennen. Weiterhin wurden durch axiale Kraftausübung punktuelle nanoskopische Deformationen des Materials erreicht. Hierdurch ausgelöst konnte eine abrupte Löschung der PL-Intensität beobachtet werden, die anschließend verzögert durch einen „Selbstheilungs“-Prozess wieder bis zum ursprünglichen Niveau anstieg. Mittels Durchführung von AFM-Aufnahmen vor und nach einer Kraftausübung

## 1. Einleitung

konnte zusätzlich festgestellt werden, ob eine mögliche „Selbsteilung“ sich auf die beschädigte Oberfläche des Materials auswirkte.

Entsprechend den Theorien von [redacted] und [redacted] [87] werden die PL-Intensitätslöschungen auf metastabile *Supertraps* [88, 89] zurückgeführt, welche durch die induzierten Gitterspannungen stabilisiert werden. Viskoelastische Materialeigenschaften von MAPbI<sub>3</sub> [90] werden dabei für verzögerte Reaktionen in der PL-Intensität verantwortlich gemacht.

In Kapitel 2 dieser Dissertation werden sowohl die Grundlagen der Untersuchungsmethoden als auch der untersuchten Probensysteme vorgestellt, welche für das weitere Verständnis dieser Arbeit nötig sind. Es werden die grundlegenden experimentellen Aufbauten beschrieben, sowie deren Funktionsweisen und die sich daraus ergebenden experimentellen Möglichkeiten diskutiert. Bei den Probensystemen werden die Kristallgitter und die sich daraus ergebende elektronische Struktur besprochen. Außerdem wird auf den Einfluss einer 3-dimensionalen Beschränkung von Ladungsträgern im Fall von QDs und einer 1-dimensionalen Beschränkung im Fall von NPLs eingegangen. Zusätzlich werden aktuelle Erkenntnisse bezüglich exzitonischer Prozesse diskutiert.

Die verwendeten experimentellen Aufbauten, Vorgehensweisen sowie die Charakterisierung der Probensysteme durch Ensemblespektren und TEM-Aufnahmen werden in Kapitel 3 vorgestellt. Darüber hinaus wird die Präparation der Mikroskopieproben besprochen. Die im Arbeitskreis [redacted] aufgebauten und im Zuge dieser Arbeit modifizierten experimentellen Aufbauten werden detailliert beschrieben und die verbauten Elemente aufgezählt. Ein besonderer Fokus wird dabei auf die jeweiligen Besonderheiten der einzelnen Aufbauten gelegt. Die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Methoden werden vorgestellt, einstellbare Parameter aufgezählt und darüber generierbare Messdaten anhand von Beispielen erklärt. Eine Charakterisierung der untersuchten Probensysteme findet über TEM-Aufnahmen und die daraus bestimmten Partikeldimensionen sowie anhand der spektralen Positionen der Maxima in Absorptions- und PL-Emissionsspektren statt. Abschließend wird für jedes Probensystem die durchgeführte Probenpräparation beschrieben.

In den Kapiteln 4 bis 6 werden die Untersuchungsergebnisse der Experimente vorgestellt und interpretiert. Kapitel 4 beschäftigt sich dabei mit den Energietransferprozessen in QD-Aggregaten, Kapitel 5 mit der umfassenden einzelpartikelspektroskopischen Charakterisierung der NPLs und Kapitel 6 mit den Auswirkungen von nanoskopischen mechanischen Kräften auf die PL von MAPbI<sub>3</sub>. Die Kapitel beginnen jeweils mit einer mikroskopischen und spektroskopischen Charakterisierung der

Probensysteme. Anschließend werden die Untersuchungsergebnisse vorgestellt und interpretiert.

Schließlich werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 7 zusammengefasst, eingeordnet und ein Ausblick auf deren Relevanz sowie mögliche darauf aufbauende Untersuchungen diskutiert.



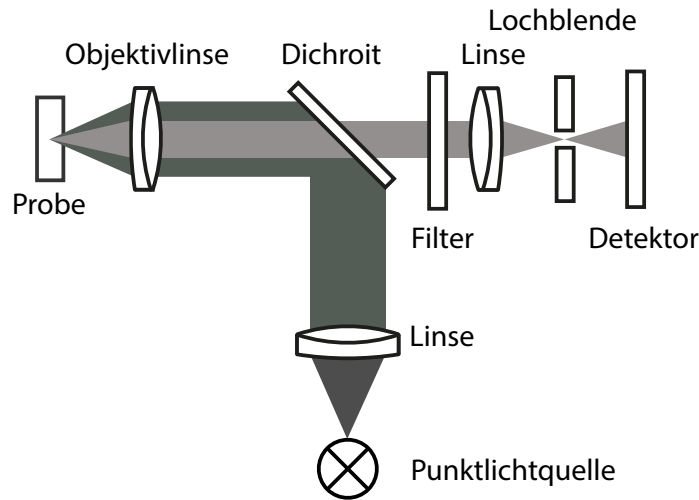
## 2. Theoretische Grundlagen der Untersuchungsmethoden und der Probensysteme

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen geschaffen, welche zum Verständnis der durchgeführten Experimente, ihrer Auswertung und Interpretation notwendig sind.

Dabei werden zunächst die beiden angewendeten Mikroskopietechniken vorgestellt: die konfokale Fluoreszenzmikroskopie und die Rasterkraftmikroskopie. Anschließend werden die Probensysteme behandelt und Erklärungsansätze für deren photophysikalische Eigenschaften diskutiert, auf welche später bei der Interpretation der Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit zurückgegriffen wird.

### 2.1. Konfokale Fluoreszenzmikroskopie

Ensemblespektroskopische Untersuchungen haben das grundlegende Problem, dass simultan eine große Anzahl an Chromophoren untersucht wird und hierdurch eine Mittelung über – oder eine Überlagerung von – verschiedenen photophysikalischen Eigenschaften stattfindet. Erst unter Einzelpartikelbedingungen können z. B. Emissionsdynamiken wie PL-Intensitätsblinker oder spektrale Sprünge der Emission beobachtet werden [34, 78, 91]. Zudem kann zwischen globalen Analyteigenschaften und Eigenschaften eventuell vorliegender Subspezies unterschieden werden. Beispielsweise konnten Fischer et al. im Einzelpartikelexperiment aufklären, dass ein durch Druckausübung auftretendes Dublett in QD-Ensemble-PL-Emissionsspektren durch verschiedene Subspezies zustände kommt und keine Eigenschaft individueller Partikel ist [15]. Eine Voraussetzung für die Durchführbarkeit solcher Untersuchungen an einzelnen Partikeln ist eine geringe Belegungsichte der Probe, sodass sich im Idealfall lediglich ein einziges Teilchen im beugungslimitierten Beobachtungsvolumen befindet. Ebenso ist ein hoher Kontrast, verbunden mit einem hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis, notwendig [78, 91]. Hierfür sind zum einen geeignete Detektoren erforderlich, welche eine Detektion einzelner Photonen ermöglichen und ein geringes elektrisches Rauschen



**Abbildung 2.1.:** Vereinfachte schematische Darstellung eines konfokalen Mikroskops.

aufweisen. Zum anderen sollten lediglich Photonen des untersuchten Partikels zu den Detektoren gelangen. Erreicht wird dies über eine möglichst nicht-emittierende und nicht-streuende Umgebung, sowie über ein (zusätzliches) geometrisches Filtern von Photonen aus der Partikelumgebung [92,93]. Ein hoher Kontrast wird weiterhin über einen großen Absorptionsquerschnitt, eine hohe PL-Quantenausbeute (PL-QY) und hohe PL-Raten des Analyten erreicht [92], was eine PL mit entsprechend hoher Intensität zur Folge hat.

Eine Standardmethode für solche Untersuchungen einzelner Emitter ist die konfokale Fluoreszenzmikroskopie [78,93]. Eine starke Fokussierung durch ein Objektiv mit hoher numerischer Apertur führt zu einem beugungslimitierten Beobachtungsvolumen auf der Probe. Gleichzeitig wird durch ein geometrisches Filtern über eine Lochblende sichergestellt, dass lediglich Photonen aus dem Anregungsvolumen zu den Detektoren gelangen [78]. In Abbildung 2.1 ist der Strahlengang eines konfokalen Mikroskops schematisch dargestellt.

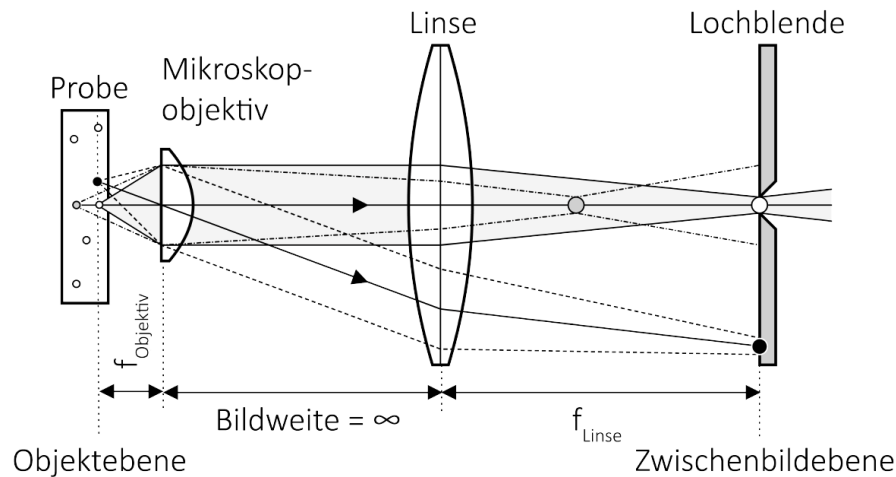
Von einer Punktlichtquelle ausgehendes Anregungslicht mit anschließender Parallelisierung durch eine Linse wird über einen Dichroiten in ein Objektiv geleitet, welches das Licht auf die Probe fokussiert. Von der Probe ausgehendes Emissionslicht – das im Vergleich zum Anregungslicht bathochrom verschoben ist – gelangt über das gleiche Objektiv zum Dichroiten. Aufgrund der längeren Wellenlänge des Emissionslichtes wird dieses vom Dichroiten nicht reflektiert, sondern kann diesen passieren<sup>1</sup>. Durch

<sup>1</sup>Anstelle eines Dichroiten ist auch die Verwendung eines wellenlängenunabhängigen Strahlteilers möglich.

entsprechende Filter wird das Emissionslicht spektral aufgereinigt. Eine Linse fokussiert das Licht auf eine Lochblende. Ausschließlich Licht, welches parallel zur optischen Achse verläuft – das bedeutet, Licht das aus dem Fokus des Objektivs stammt – kann diese passieren (dies ist in Abbildung 2.2 durch drei beispielhafte Strahlengänge verdeutlicht). Auf die Lochblende folgt schließlich der Detektionsbereich. Das konfokale Prinzip ergibt sich daraus, dass Anregungs- und Detektionsstrahlengang auf einen gemeinsamen Punkt der Probe fokussiert werden [94,95].

Neben der Untersuchung einzelner Moleküle eignet sich die konfokale Fluoreszenzmikroskopie auch zur Strukturaufklärung größerer Gebilde, z. B. an biologischen Proben [5,96]. Dabei werden Farbstoffmoleküle als emittierende Marker verwendet [96] und die Struktur des Gebildes mittels 3-dimensionalen sequentiellen Rastern abgebildet [5].

Bei Untersuchungen einzelner Emittierer werden zur Lokalisation geeigneter Teilchen zunächst Rasteraufnahmen durchgeführt – im Regelfall in den beiden Dimensionen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts. Die Auftragung der Intensitätssignale eines jeden Punktes gegen die zugehörigen Ortskoordinaten ergibt eine sogenanntes Fluoreszenzbild [97].



**Abbildung 2.2.:** Darstellung von drei möglichen Emissionsstrahlengängen eines konfokalen Mikroskops mit Emission aus dem Fokus (—), lateral versetzt aus der Fokalebene (---) und axial versetzt hinter dem Fokus der Objektivlinse (---). Entnommen aus Referenz [98].

## Auflösungsvermögen

Die Fokussierung bzw. Beugung des Anregungslichtes durch das Objektiv führt in dessen Fokalebene zu einer lateralen Intensitätsverteilung in Form eines Airy-Musters. Im Fluoreszenzbild wird dieses Muster von jedem Emitter abgebildet<sup>2</sup> [95]. Zwei benachbarte Leuchtpunkte gelten dann als eindeutig voneinander unterscheidbar – und somit aufgelöst –, wenn das Maximum des einen Airy-Musters mindestens im ersten Minimum des zweiten Airy-Musters liegt (oder weiter von dessen Maximum entfernt ist). Hieraus ergibt sich das Rayleigh-Kriterium und das Auflösungsvermögen von konfokalen Fluoreszenzmikroskopen  $d_{\text{conf}}$  nach Gleichung 2.1.1 [99, 100].

$$d_{\text{conf}} = \frac{0,61 \lambda}{\sqrt{2} NA} \quad (2.1.1)$$

$\lambda$  ist dabei die Wellenlänge des Anregungslichtes<sup>3</sup> und  $NA$  die numerische Apertur des Objektivs. Diese entspricht dem Produkt aus dem Brechungsindex des umgebenden Mediums  $n$  und  $\sin(\theta)$ , mit  $\theta$  als dem halben Öffnungswinkel des Objektivs ( $NA = n \cdot \sin(\theta)$ ). Typischerweise liegt  $NA$  bei Werten zwischen 0,8 und 1,4. Somit ergeben sich für konfokale Fluoreszenzmikroskope Auflösungsvermögen im Bereich mehrerer 100 Nanometer.

Die Lichtleistung, welche direkt vor dem Objektiv vorliegt (Anregungsleistung,  $P_{\text{exc}}$ ) kann über Gleichung 2.1.2 in die Lichtintensität im Fokus umgerechnet werden [101]. Dafür ist es nötig, die Halbwertsbreite ( $FWHM$  engl.: *Full Width at Half Maximum*) des zentralen Maximums der zugehörigen Airy-Muster zu bestimmen. Dies ist mit Hilfe einer Anpassung über eine 2-dimensionalen Gauss-Funktion möglich [95].

$$I_{\text{exc}} = \frac{4 \ln(2)}{\pi} \cdot \frac{P_{\text{exc}} \eta_{\text{trans}}(\lambda)}{FWHM^2} \quad (2.1.2)$$

$\eta_{\text{trans}}(\lambda)$  ist der wellenlängenabhängige Transmissionsgrad des Objektivs. Je nach Überleuchtung der Eingangsapertur des Objektivs wird Gleichung 2.1.2 um einen entsprechenden Korrekturfaktor erweitert [102].

---

<sup>2</sup>Unter der Voraussetzung, dass die untersuchten Partikel lateral deutlich kleiner sind als das zentrale Maximum des Airy-Musters.

<sup>3</sup>Streng genommen gilt dies so nur für Anregung und Emission bei gleicher Wellenlänge.



## 2.2. Rasterkraftmikroskopie

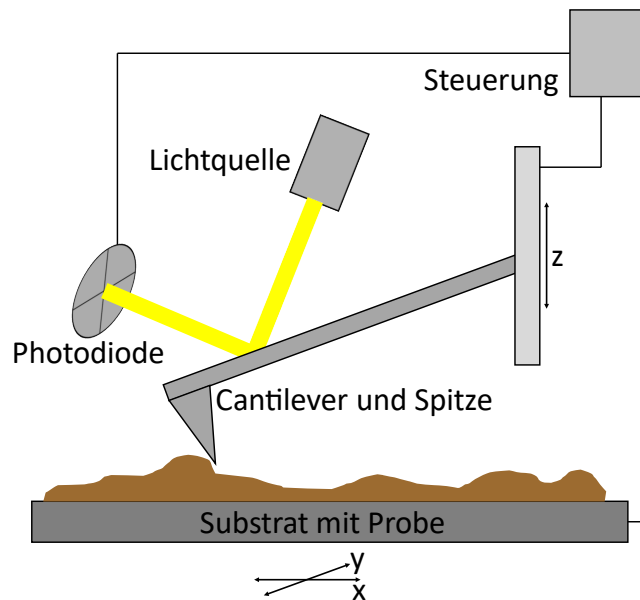
Der Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde an einem kombinierten Aufbau, bestehend aus einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop und einem AFM, durchgeführt. Das AFM ist einer der wichtigsten Vertreter der Rastersondenmikroskope und wurde 1985 von Binnig et al. [21] entwickelt. Während verwandte Methoden auf Analyten mit bestimmten Stoffeigenschaften beschränkt sind – leitende und halbleitende Materialien im Fall des Rastertunnelmikroskops (STM) – kann das AFM universell zur Untersuchung aller Oberflächen von Festkörpern eingesetzt werden [103]. Neben bildgebenden Verfahren können Interaktionen mit der Probe, wie z. B. einer aktiven Manipulation von Analyten, durchgeführt werden. So eignet sich das AFM zur Untersuchung von Proteinfaltungsprozessen [26] oder zur gezielten axialen Kraftausübung auf Moleküle oder Nanopartikel [15, 25].

Nachfolgend werden methodische Grundlagen des AFM erläutert, welche zum Verständnis und zur Interpretation der Experimente dieser Arbeit notwendig sind. Für weitere Details wird auf die Dissertation von ██████████ verwiesen [77].

### 2.2.1. Aufbau und Funktionsweise

Der schematische Aufbau eines AFM ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Bei der Rasterkraftmikroskopie werden Wechselwirkungen zwischen der Probenoberfläche und einer AFM-Spitze untersucht. Form und Material der Spitze bestimmen maßgeblich Art und Ausmaß der auftretenden Kräfte. Vor allem der Spitzenradius ist dabei für das Auflösungsvermögen des Mikroskops verantwortlich und sollte daher möglichst klein, die Spitze möglichst scharf sein (mit einem Radius im Bereich weniger Nanometer). Je nach Anforderung können spezielle Spitzenformen gewünscht sein: von absichtlich großen Radien bis zu tellerartigen Stempeln [104, 105]. Um eine schnelle Abnutzung scharfer Spitzen und eine hieraus resultierende rasche Abnahme des Auflösungsvermögens zu verhindern, eignen sich vor allem harte Materialien. Standardmäßig verwendete Spitzen bestehen aus Silizium, Siliziumoxid und Siliziumnitrid [106]. Allerdings werden auch Spitzen aus Diamant oder gehärtetem Graphit verwendet [105, 107].

Befestigt sind AFM-Spitzen am Ende eines Biegebalkens, der meist entsprechend des englischen Begriffs als *Cantilever* bezeichnet wird. Bei Verbiegung weist ein solcher *Cantilever* die Eigenschaften einer Feder mit resultierender Rückstellkraft auf – dies kann entsprechend dem Hook'schen Gesetz (siehe Gleichung 2.2.1) beschrieben werden. Eine für die Experimente entscheidende Charakteristik ist dabei die Federkonstante  $K_c$ , welche die Proportionalität zwischen der Auslenkung bzw. Verbiegung  $\delta_c$  des *Cantilevers* und der daraus resultierenden Rückstellkraft  $F_c$  herstellt.



**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung eines AFM. Die Aufhängung des Cantilevers ermöglicht eine Verschiebung in z-Richtung, die Probe kann in x- und y-Richtung verschoben werden. Die Photodiode sowie die Positionierungsvorrichtungen von Cantilever und Probe sind mit der Steuerungseinheit verknüpft.

$$F_c = -K_c \cdot \delta_c \quad (2.2.1)$$

Je nach Anforderungsprofil eignen sich *Cantilever* mit verschiedenen Federkonstanten. Bei niedrigen Konstanten führen bereits geringe Kräfte zu signifikanten Verbiegungen, wodurch auch kleine Kraftdifferenzen unterschieden werden können. *Cantilever* mit größeren Federkonstanten erlauben hingegen die Untersuchung eines größeren Kraftbereiches. Außerdem weisen diese eine höhere Resonanzfrequenz und eine größere Schwingungsgüte auf und zeigen hierdurch bei dynamischen Messmodi (siehe Abschnitt 2.2.3.2 und 2.2.3.3) eine schnellere Reaktion auf veränderte Wechselwirkungen [108, 109]. Die Federkonstante eines *Cantilevers* ergibt sich über Gleichung 2.2.2 aus dem Elastizitätsmodul des *Cantilever*-Materials  $E_c$  sowie dessen Länge  $L_c$ , Breite  $W_c$  und Höhe  $H_c$  [108]. Außerdem kann sie experimentell z. B. über eine in Abschnitt 2.2.3.4 beschriebene Methode bestimmt werden.

$$K_c = \frac{E_c W_c H_c^3}{4L_c^3} \quad (2.2.2)$$

Im Regelfall besteht der *Cantilever* aus dem gleichen Material wie die Spitze. Allerdings ist die Rückseite häufig mit einem reflektierenden Material beschichtet, was die

Detektion von Position und Verbiegung erleichtert.

Es existieren verschiedene Detektionsmethoden: Ursprünglich wurde hierfür ein STM verwendet, welches oberhalb des *Cantilevers* montiert war [21]. In kommerziellen AFMs wird heutzutage in der Regel ein Lichtstrahl auf die *Cantilever*-Oberfläche fokussiert, dort reflektiert und auf eine Photodiode mit meist zwei oder vier Detektionssegmenten geworfen. Aus dem Signal dieses Detektors kann anschließend die Position und Verbiegung des *Cantilevers* berechnet werden [108, 110].

Axiale und laterale Verschiebungen von *Cantilever* und/oder Probe werden (meist) durch Piezoelemente realisiert.

### 2.2.2. Wechselwirkungen und Kräfte

Kräfte, die zwischen Probe und Spitze wirken, sind unterschiedlichen Ursprungs und bei verschiedenen Abständen vorherrschend [110, 111].

Elektrostatische Wechselwirkungen durch Coulombkräfte können bei elektrischer Aufladung von Probe und Spitze auftreten. Die Abstandsabhängigkeit von Coulombkräften skaliert mit  $\frac{1}{D^2}$ , weshalb sie zu den langreichweitigen Kräften gezählt werden [112, 113]. Deswegen und je nach Betrag können Coulombkräfte das Annähern der Spitze an die Probe erschweren und AFM-Untersuchungen stören [111]. Aus diesem Grund wird bei standard-AFM-Messungen versucht, elektrostatische Aufladungen zu vermeiden bzw. zu neutralisieren.

Weitere Wechselwirkungen, die bei großen Abständen von Probe und Spitze einen signifikanten Einfluss aufweisen, sind magnetische Wechselwirkungen [114]. Diese spielen in dieser Arbeit wegen der verwendeten Spitzen- und Probenmaterialien jedoch keine Rolle.

Zu den kurzreichweitigen Kräften, welche bei AFM-Untersuchungen relevant sind, gehören attraktive van-der-Waals-Kräfte und die Pauli-Repulsion [22]. Die van-der-Waals-Kräfte fassen verschiedene Wechselwirkungen zwischen permanenten und induzierten Dipolen zusammen [115]:

- Unter **Keesom-Wechselwirkungen** versteht man Wechselwirkungen zwischen zwei permanenten Dipolen.
- **Debye-Wechselwirkungen** sind Wechselwirkungen zwischen einem permanenten Dipol und einem induzierten Dipol.
- Wechselwirkungen zwischen zwei induzierten Dipolen werden als **London-Wechselwirkungen** bezeichnet.

Kräfte zwischen zwei Punktdipolen (und somit van-der-Waals-Kräfte) skalieren mit

einer Abstandsabhängigkeit von  $\frac{1}{D^7}$  [116].

Bei sehr geringen Abständen zwischen zwei Objekten kommt es zu einer örtlichen Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen. In diesem Abstandsbereich wird die Pauli-Repulsion relevant, welche eine Folge des Pauli-Prinzips ist [117]. Demnach können an einem Ort keine zwei Elektronen mit identischen Quantenzahlen existieren. Grund hierfür ist deren fermionischer Charakter. Daher müssen Elektronen in höher angeregte Zustände „ausweichen“, um die Voraussetzungen des Pauli-Prinzips zu erfüllen [117]. Dies ist energetisch sehr aufwendig und hat eine starke Repulsion mit einer (modellierten) Kraftskalierung von  $\frac{1}{D^{13}}$  zur Folge [116].

Van-der-Waals-Kräfte und Pauli-Repulsion können gemeinsam über ein Lennard-Jones-Potential ( $V_{LJ}$ ) (bzw. die Kraft als dessen negative örtliche Ableitung) beschrieben werden (siehe Gleichung 2.2.3). Entsprechend der Abstandsabhängigkeiten beschreibt der erste Term der Klammer die van-der-Waals-Wechselwirkung und der zweite Term die Pauli-Repulsion.  $\epsilon_{LJ}$  ist dabei ein Energie- und  $\sigma_{LJ}$  ein Abstandsparameter [116, 118].

$$V_{LJ} = \epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{D} \right)^6 - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{D} \right)^{12} \right] \quad (2.2.3)$$

Diese Näherung für interagierende Punkte trifft im Experiment allerdings nur für den Fall zu, dass lediglich jeweils ein Atom von Spitze und Probe miteinander wechselwirken. Nähert man die Spitze als Kugel und die Probe als planare Fläche an, ergibt sich nach Hamaker [119] eine Abstandsabhängigkeit der Dipolwechselwirkungen von  $F \propto \frac{1}{D^2}$ , was einer langreichweitigen Abstandsabhängigkeit wie z. B. derjenigen der Coulombwechselwirkung entspricht. Im Experiment kann jedoch beobachtet werden (siehe z. B. Abbildung 3.15 in Kapitel 3.2.8.1), dass diese Wechselwirkungen weiterhin lediglich bei Abständen weniger Nanometer zwischen Spitze und Probe eine messbare Größe aufweisen.

Sind auf Glassubstrate aufgebrachte Proben der Umgebungsluft ausgesetzt, so setzt sich abhängig von der Luftfeuchtigkeit ein Wasserfilm auf der hydrophilen Glasoberfläche ab [120]. Ist die Spitze ausreichend nah an der Probe, bildet sich ein Meniskus und es ergeben sich vergleichsweise starke attraktive Wechselwirkungen, welche die Wechselwirkungen zwischen dem eigentlichen Probenmaterial und der Spitze überlagern können [121]. Abhängig sind diese Kapillarkräfte von der Hydrophilie von Spitze und Substrat sowie der Luftfeuchtigkeit und skalieren mit  $F \propto \frac{1}{1+D}$  [108, 122]. Detailliert beschrieben ist dieses Phänomen in der Dissertation von [77].

### 2.2.3. Methoden und Messmodi

Die Rasterkraftmikroskopie wird hauptsächlich als bildgebendes Verfahren angewendet. Hierfür wurden verschiedene Messmodi entwickelt, die sich je nach experimentellen Anforderungen und experimentellem Aufwand unterscheiden. Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal sind dabei die effektiven Kontaktzeiten zwischen Spitze und Probe<sup>4</sup>. Darüber hinaus können Kraftversatzkurven weitere Informationen über die Probenbeschaffenheit liefern und über Kraftkarten ebenfalls als bildgebendes Verfahren eingesetzt werden.

Neben der Bildgebung kann ein AFM hierüber auch zu lokalen nanoskopischen Kraftausübungen eingesetzt werden. Prinzipien, Anforderungen und Möglichkeiten der verschiedenen Modi und Methoden werden nachfolgend erklärt.

#### 2.2.3.1. Kontaktmodus

Im Kontaktmodus befinden sich Spitze und Probe während der Messung (möglichst) ununterbrochen in Kontakt [123]. Die Verbiegung des *Cantilevers* wird hierbei als Observable aufgezeichnet. Ohne weitere Regelung wird der *Cantilever* auf einen voreingestellten Versatz in axialer (z-)Richtung verfahren, mit der Probe in Kontakt gebracht und bei diesem Versatz während der gesamten Messung gehalten (*constant height* Modus). Ein sequentielles Rastern wird über laterales Verschieben von *Cantilever* oder Probe realisiert<sup>5</sup>. An jedem Punkt wird die Verbiegung des *Cantilevers* bestimmt und zur Konstruktion des Bildes verwendet. Allerdings können sich Probe und *Cantilever* hierbei leicht abnutzen. Ferner sollte die Probe keine großen Höhenunterschiede aufweisen, da die Spitze an solchen Stellen irreversibel beschädigt werden kann [3]. Ein solches Risiko kann mit Hilfe einer Regelung des *Cantilever*-Versatzes verringert werden. Dabei wird eine bestimmte Verbiegung (Kraft) des *Cantilevers* definiert. Über einen Regelkreis wird der Versatz (die Höhe) des *Cantilevers* variiert, sodass die Verbiegung und damit die Kraft konstant gehalten wird (*constant force* Modus). An jedem Punkt des gerasterten Gitters wird dieser Versatz des z-Piezoelements aufgezeichnet und daraus ein Höhenbild konstruiert [3]. Zusätzlich ergibt sich ein „Fehlerbild“. Darin dargestellt werden die Differenzen zwischen der voreingestellten Soll-Kraft und der tatsächlich gemessenen Kraft [124, 125] (anhand dieser Differenzen berechnet der Regelkreis die nötige Änderung des z-Piezo-Versatzes). Durch die Verwendung eines Regelkreises werden Spitze und Probe geschont, allerdings führt der ununterbrochene Kontakt weiterhin zu einer Abnutzung beider [123]. Ziel weiterer Messmodi ist es deshalb, die Kontaktzeiten zwischen Spitze und Probe zu verringern.

<sup>4</sup>Als „physischer Kontakt“ wird in dieser Arbeit eine dominant repulsive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe als Resultat der Pauli-Repulsion verstanden.

<sup>5</sup>Dies ist allen bildgebenden Messmodi gleich.

### 2.2.3.2. Intermittierender Kontaktmodus / *Tapping*-Modus

Indem der *Cantilever* weiter von der Probe entfernt und dort zum Schwingen ange-regt wird, können die Kontaktzeiten von Probe und Spitze erheblich reduziert wer-den. Der *Cantilever* ist eine Feder, die entsprechend der Theorie des harmonischen Oszillators [126] zur Schwingung befähigt ist. Über ein Piezoelement oder über opti-sche Anregung [127, 128] kann der *Cantilever* im Bereich der Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt werden. Die Distanz zur Probe wird entsprechend gewählt, dass die Spitze am unteren Umkehrpunkt der Oszillation mit der Probe in Kontakt tritt. Dieser Modus wird als intermittierender Kontaktmodus oder häufiger als *Tapping* (engl.: Klopfen)-Modus, bezeichnet [123, 129].

Ohne entsprechenden Regelkreis wird auch bei diesem Modus ein konstanter *Canti-lever*-Versatz in  $z$ -Position gewählt und beim sequenziellen Rastern für jeden Punkt die Größe der Schwingungsamplitude aufgezeichnet. Diese ändert sich je nach Wech-selwirkung zwischen Spitze und Probe: Kräfte, die auf die Spitze wirken, ändern die Eigenfrequenz des Cantilevers. Da die Anregungsfrequenz unverändert bleibt, ändert sich hierdurch die Schwingungsamplitude. Aus deren jeweiligen Werten wird schließ-lich ein Amplitudenbild erstellt.

Um eine Beschädigung der Spitze weiter zu minimieren, ist die Verwendung eines Regelkreises auch im *Tapping*-Modus sinnvoll. Dabei wird eine Schwingungsampli-tude voreingestellt und diese durch Variation des *Cantilever*-Versatzes in  $z$ -Position konstant gehalten. Durch sequentielles Rastern wird wie beim Kontaktmodus für je-den Punkt des Gitters ein Wert des  $z$ -Versatzes erhalten und daraus ein Höhenbild konstruiert. Zusätzlich ergibt sich wiederum aus den Differenzen zwischen der vorein-gestellten Soll-Amplitude und der jeweils gemessenen Amplitude ein Fehlerbild.

Darüber hinaus kann die Phasenverschiebung zwischen der *Cantilever*-Oszillation und der antreibenden Oszillation in beiden Fällen – mit und ohne Regelkreis – als weitere Observable der Methode verwendet und hieraus ein weiteres Bild konstruiert werden. In sogenannten Phasenbildern sind unter Umständen Details sichtbar, die im Ampli-tudenbild bzw. im Höhen- und Fehlerbild nicht erkennbar sind [22, 130]: Änderun-gen in der Probenzusammensetzung haben veränderte Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zur Folge und führen zu einer veränderten Phasenverschiebung. Unterschiedliche Probenzusammensetzungen führen jedoch nicht zwangsläufig zu Un-terschieden in der Proben-topographie und sind deshalb nicht immer in Höhenbildern sichtbar<sup>6</sup>. In einem Phasenbild kann in der Regel dennoch zwischen verschiedenen Zusammensetzungen unterschieden werden. Der größte Informationsgehalt ergibt sich

---

<sup>6</sup>Allerdings gilt zu beachten, dass dies lediglich in erster Näherung zutrifft, da sich in Realität auch das Höhenbild aus Topographie- und Wechselwirkungsaspekten zusammensetzt (siehe Abschnitt 2.2.4).

aus der gemeinsamen Betrachtung aller Bilder.

Durch Kontakt von Spitze und Probe am unteren Umkehrpunkt der Schwingung ergeben sich an dieser Stelle axiale Kräfte mit ähnlichen Beträgen wie im Kontaktmodus [131]. Fast komplett unterdrückt werden in diesem Modus allerdings laterale Kräfte und Scherkräfte. Eine weitere Reduktion der Kraftausübung kann erreicht werden, indem Spitze und Probe zu keinem Zeitpunkt in physischen Kontakt treten.

### 2.2.3.3. nicht-Kontaktmodus

Wechselwirkungen zwischen physikalischen Objekten finden bereits statt, bevor physischer Kontakt besteht. Dies ist z. B. für attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Fall (siehe Abschnitt 2.2.2). Der untere Umkehrpunkt einer getriebenen *Cantilever*-Schwingung muss deshalb nicht zwangsläufig ein Kontaktpunkt zwischen Probe und Spitze darstellen – es reicht aus, wenn sich dieser im Abstandsbereich der attraktiven Wechselwirkungen befindet, um Kräfte zwischen Spitze und Probe zu detektieren und AFM-Aufnahmen durchführen zu können. Der Einfluss der Wechselwirkungen auf die *Cantilever*-Schwingung kann über eine Änderung der Amplitude oder der Frequenz beobachtet werden [22]. Voraussetzung für eine schnelle Amplitudenänderung ist eine effektive Energiedissipation, welche über die Umgebung stattfinden kann [22, 132]. Genauere Messungen, mit einer fast instantan verlaufenden Änderung der Observablen aufgrund von Unterschieden in der Probenbeschaffenheit, können über Beobachtung von Frequenzänderungen durchgeführt werden – die Resonanzfrequenz ändert sich innerhalb eines Schwingungszyklus [22]. Solche Experimente werden in der Regel im Ultrahochvakuum durchgeführt, wobei eine atomare Auflösung erzielt werden kann [23]. Bei entsprechender Verwendung eines Regelkreises ergibt sich bei diesen Modi wiederum ein Höhenbild und ein Fehlerbild. Im Fall von frequenzmodulierten Aufnahmen wird die Phasenverschiebung zwischen Schwingungsanregung und *Cantilever*-Schwingung auf  $90^\circ$  geregelt, weshalb dort kein Phasenbild erhalten wird [108].

### 2.2.3.4. Kraftversatzkurven

Die Aufnahme von Kraftversatzkurven dient zur detaillierteren lokalen Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe und stellt für sich alleine keine bildgebende Methode dar. Es wird der Versatz des *Cantilevers* in axialer Position gesteuert und die zugehörige positionsabhängige Verbiegung bzw. Kraft detektiert [14, 108]. In der Regel ergeben sich Unterschiede beim Annähern und Entfernen der Spitze von der Probe, worüber zusätzlich Rückschlüsse auf Probeneigenschaften gezogen werden können [133].

In Form von sogenannten Kraftkarten können Aufnahmen von Kraftversatzkurven für

ein weiteres bildgebendes Verfahren eingesetzt werden: Dabei werden an den lateral versetzten Punkten eines Gitters konsekutiv Kraftversatzkurven aufgezeichnet und ausgewählte Parameter entsprechend der jeweiligen Positionen aufgetragen [134].

An dieser Stelle muss eine Differenzierung zwischen Spitzenversatz ( $z$ ) und Spitzenposition ( $D$ ) durchgeführt werden: Die (tatsächliche) Spitzenposition ergibt sich aus der steuerbaren Positionierung des *Cantilevers* und dessen Verbiegung (bei Annahme einer nicht verformbaren Probenoberfläche). Der Spitzenversatz hingegen berücksichtigt die Verbiegung des *Cantilevers* nicht. Im Fall eines starren *Cantilevers* oder in Abwesenheit von Kräften gilt  $z = D$ . Der Spitzenversatz wird gesteuert und ist bekannt, die Spitzenposition ist nicht exakt bestimmbar<sup>7</sup>.

In Abbildung 2.4 ist im oberen Koordinatensystem die Summe der Kräfte  $F$  aufgetragen, welche in Abhängigkeit von der Spitzenposition zwischen Spitze und Probe wirken. Im unteren Koordinatensystem ist eine Kraftversatzkurve dargestellt, die bei gegebener Federkonstante des *Cantilevers* aus einer solchen Kraft-Abstands-Abhängigkeit resultiert [115]. In diesem Modell wirken an jeder Position zwei Kräfte auf die Spitze: Die aus den Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe resultierende Lennard-Jones-Kraft [116] (schwarze Kurve, siehe Abschnitt 2.2.2) und die durch den *Cantilever* entgegengesetzte Rückstellkraft nach dem Hook'schen Gesetz (siehe Gleichung 2.2.1). Für die Rückstellkraft ergibt sich in der Auftragung eine Schar aus Geraden, je eine Gerade für jeden Spitzenversatz. Deren Steigung entspricht der Kraftkonstanten des *Cantilevers*. In Abbildung 2.4 sind im oberen Koordinatensystem beispielhaft drei solcher Geraden (blau) an wichtigen Positionen eingezeichnet.

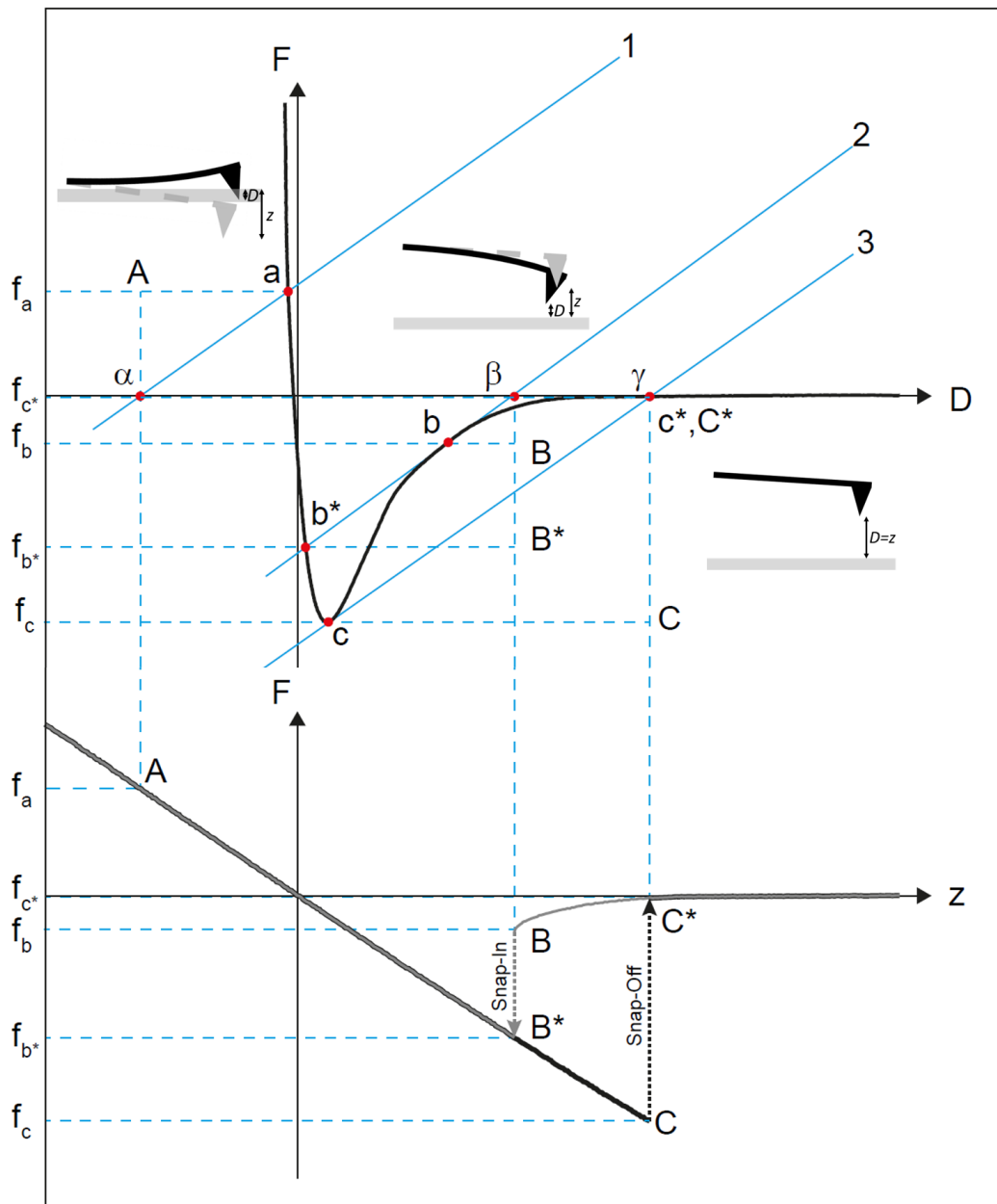
Bei großer Distanz zur Probe wirken keine Kräfte auf die Spitze. In Abbildung 2.4 ist dies bei allen Punkten der Abszisse der Fall, für die gilt:  $D = z > \mathbf{C}^*$ . Der *Cantilever* ist in Ruheposition. Spitzenversatz und Spitzenposition sind identisch. Bei einer Annäherung der Spitze über den Punkt  $\mathbf{C}^*$  hinaus wird der *Cantilever* durch attraktive Wechselwirkung bis zur Etablierung eines Kräftegleichgewichts konvex in Richtung der Probe verbogen. Dies führt zur Situation  $D < z$  – die tatsächliche Spitzenposition (in der entsprechenden Einfügung in der Abbildung schwarz dargestellt) ist näher an der Probe als der eingestellte Spitzenversatz (grau und gestrichelt dargestellt). An jedem Punkt auf der Abszisse kann entsprechend des Spitzenversatzes eine einzelne Gerade aus der Schar eingezeichnet werden, welche die entsprechende Rückstellkraft repräsentiert. Am Schnittpunkt einer solchen Gerade mit der Lennard-Jones-Kraft herrscht ein Kräftegleichgewicht: Bei einem Spitzenversatz auf Punkt  $\beta$  wird der *Cantilever* soweit verbogen, bis die Spitze ins Kräftegleichgewicht auf Position  $\mathbf{b}$  gelangt.

An dieser Stelle liegt eine Diskontinuität vor: Ein weiteres Annähern der Spitze führt

---

<sup>7</sup>Da die Abmessungen des *Cantilevers* nicht exakt bekannt sind und auch die Federkonstante nicht exakt bestimmt werden kann (siehe „Bestimmung der Federkonstante“ in diesem Abschnitt).





**Abbildung 2.4.:** Auftragung der zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte (oberes Koordinatensystem) und eine daraus konstruierte Kraftversatzkurve (unteres Koordinatensystem). Blaue Geraden symbolisieren Rückstellkräfte des *Cantilevers* bei drei verschiedenen Spitzenversätzen. An entsprechenden Stellen eingefügt sind drei Situationen: mit einem *Cantilever* in Ruhestellung, einem *Cantilever* bei attraktiven Wechselwirkungen mit konvexer Verbiegung und einem *Cantilever* bei repulsiven Wechselwirkungen mit konkaver Verbiegung. Bei den beiden letzten Fällen sind zusätzlich die jeweils zugehörigen Spitzenversätze ( $z$ ) über graue, gestrichelte *Cantilever* dargestellt. Die hieraus konstruierte Kraftversatzkurve (unten) setzt sich aus Messwerten zusammen, welche beim Heranfahren (grau) und beim Entfernen (schwarz) der Spitze von der Probe erhalten werden. Die Abbildung wurde aus Referenz [115] übernommen und angepasst.

erst ab Punkt  $\mathbf{b}^*$  auf der Lennard-Jones-Kraft wieder zu einem Kräftegleichgewicht. Deshalb wird die Spitze abrupt in diese Position „gezogen“. Die Diskontinuität beim Annähern der Spitze an die Probe wird als *Snap-in(to)* (engl.: Einrasten)-Kontakt bezeichnet. Die Punkte zwischen  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{b}^*$  können nicht erreicht werden.

Bei weiterem Heranfahren nehmen die repulsiven Kräfte zu. An Spitzenpositionen, für die  $F > 0$  gilt, wird der *Cantilever* konvex gebogen, da eine gegenteilige Rückstellkraft für ein Kräftegleichgewicht notwendig ist. Hierdurch befindet sich der eingestellte Spitzenversatz deutlich innerhalb der Probe, während die tatsächliche Spitzenposition diese allenfalls geringfügig penetriert. Bei Punkt  $\mathbf{a}$  auf der Lennard-Jones-Kraft entspricht dies in Abbildung 2.4 somit einem Spitzenversatz von Punkt  $\alpha$ .

Ausgehend von Punkt  $\mathbf{a}$  läuft das Entfernen der Spitze von der Probe bis Punkt  $\mathbf{b}^*$  analog zur Annäherung ab. An dieser Stelle liegt jedoch beim weiteren Entfernen keine Diskontinuität vor. Es können weiterhin kontinuierlich Geraden eingezeichnet werden, welche die Abszisse an ansteigenden Punkten schneiden. Dies ist bis Punkt  $\mathbf{c}$  möglich. Der Spitzenversatz ist hier bereits bis auf Punkt  $\gamma$  rückgeführt. Ein weiteres Entfernen würde zu einer weiteren Erhöhung der Rückstellkraft führen, welche von der Lennard-Jones-Kraft nicht weiter ausgeglichen werden kann. Die Rückstellkraft überwiegt die attraktiven Kräfte zwischen Spitze und Probe, die Spitze verliert hierdurch den Kontakt zur Probe und gelangt abrupt in Ruheposition. Diese Diskontinuität wird als *Snap-off* (engl.: abbrechen)-Kontakt bezeichnet.

Die beschriebenen Phänomene zeigen sich in einer Kraft-Versatz-Kurve entsprechend der Auftragung im unteren Koordinatensystem von Abbildung 2.4. Dort ist die Summe der zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte gegen den jeweiligen Spitzenversatz aufgetragen. Bei Werten von  $z > \mathbf{C}^*$  liegen auch hier analog zu  $D$  keine Kräfte vor. Zwischen den Punkten  $\gamma$  und  $\beta$  nimmt die attraktive Kraft schneller zu als im gleichen Bereich des oberen Koordinatensystems, da die Spitzenposition durch die konvexe Krümmung des *Cantilevers* der Probe näher ist als der in der Auftragung dargestellte Spitzenversatz. Bei einer Annäherung über den Punkt  $\beta$  hinaus ist der *Snap-into*-Kontakt anhand einer abrupt ansteigenden attraktiven Kraft zu erkennen. Bei weiterem Annähern ergibt sich eine Gerade, deren Steigung in etwa der Rückstellkraft des *Cantilevers* entspricht. Grund hierfür ist die fast senkrecht ansteigende repulsive Kraft in der Lennard-Jones-Kurve, wodurch die Kraft-Versatz-Relation in diesem Bereich von der Rückstellkraft des *Cantilevers* dominiert ist. Das Entfernen der Spitze von der Probe wird zunächst durch eine deckungsgleiche Gerade beschrieben, die allerdings bis zum Punkt  $\gamma$  fortgeführt wird, was eine Art Hysterese in der Kraft-Versatzkurve zur Folge hat. An dieser Stelle findet der *Snap-off*-Kontakt statt, wodurch abrupt alle auf die Spitze wirkenden Kräfte wegfallen.

### Bestimmung der Federkonstante

Von den üblicherweise verwendeten 2- oder 4-Segment-Photodioden werden keine Kräfte detektiert, sondern Potentialunterschiede, welche in *Cantilever*-Verbiegungen umgerechnet werden können. Um daraus nach Gleichung 2.2.1 Kräfte errechnen zu können, muss die Federkonstante des verwendeten *Cantilevers* bekannt sein. Hersteller geben zwar Kraftkonstanten an, allerdings innerhalb eines großen Toleranzbereichs. Anhand von Gleichung 2.2.2 können Federkonstanten berechnet werden, jedoch unterliegen die vom Hersteller angegebenen *Cantilever*-Abmessungen ebenfalls großen Toleranzen.

Über eine von Hutter et al. [135] und Butt et al. [136] entwickelte Methode kann die Federkonstante eines *Cantilevers* mittels Aufnahme eines thermischen Schwingungsspektrums bestimmt werden: Näherungsweise wird der *Cantilever* als harmonischer Oszillator im thermischen Gleichgewicht betrachtet. Dessen mittlere potentielle Energie entspricht der thermischen Energie nach Gleichung 2.2.4.

$$\left\langle \frac{1}{2} m_c \omega_{c,0}^2 \delta_c^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_b T \quad (2.2.4)$$

$m_c$  ist die Masse und  $\omega_{c,0}$  die Eigenfrequenz des *Cantilevers*,  $\delta_c$  ist dessen Auslenkung. Die thermische Energie ergibt sich aus der Temperatur  $T$  und der Boltzmannkonstante  $k_b$ . Da die Frequenz mit der Federkonstante  $K_c$  über  $\omega_{c,0}^2 = \frac{K_c}{m_c}$  zusammenhängt, kann daraus ein Zusammenhang für die Federkonstante nach Gleichung 2.2.5 hergestellt werden.

$$K_c = \frac{k_b T}{\langle \delta_c^2 \rangle} \quad (2.2.5)$$

Im thermischen Schwingungsspektrum eines *Cantilevers* ergibt sich an der Position von dessen Eigenfrequenz ein Lorentzprofil. Die Fläche dieses Profils  $A$  kann unter der Annahme von keinen weiteren thermisch angeregten Eigenmoden als mittlere quadratische Auslenkung  $\langle \delta_c^2 \rangle$  angenommen und damit die Federkonstante berechnet werden. Allerdings führt diese Annahme, zusammen mit einer leicht veränderten Verbiegung des balkenförmigen *Cantilevers* bei Krafteinfluss, zu einem systematischen Fehler, der über den Korrekturfaktor  $\zeta = 0,764$  berücksichtigt wird [136]. Zur Berechnung der Federkonstanten ergibt sich damit der Zusammenhang aus Gleichung 2.2.6. Auch hier wird jedoch von einer Ungenauigkeit von bis zu 20 % ausgegangen [137].

$$K_c = \zeta \frac{k_b T}{A} \quad (2.2.6)$$

#### 2.2.4. Auflösungsvermögen

Ein entscheidender Vorteil der Rasterkraftmikroskopie gegenüber Lichtmikroskopiemethoden ist das deutlich bessere Auflösungsvermögen. Oberflächenstrukturen weit unterhalb des Beugungslimits sichtbarer elektromagnetischer Strahlung können abgebildet werden – bei entsprechenden experimentellen Bedingungen ist eine atomare Auflösung erreichbar [22].

Das räumliche Auflösungsvermögen ist von verschiedenen Faktoren abhängig und in vertikaler und lateraler Richtung unterschiedlich.

##### Vertikales Auflösungsvermögen

Das vertikale Auflösungsvermögen wird signifikant von verschiedenen Rauschfaktoren beeinflusst [138], welche sich bei dynamischen Messmodi im Amplitudenrauschen der *Cantilever*-Schwingung akkumulieren. Hierzu zählen unter anderem das thermische Rauschen des *Cantilevers* und das Detektorenrauschen der optischen Positionsbestimmung [138]. Zusätzlich wird das vertikale Auflösungsvermögen durch äußere Einflüsse limitiert, wozu Gebäudeschwingungen oder auch Umgebungsgeräusche zählen. [REDACTED] konnte in seiner Dissertation nachweisen, dass die Umgebungsschwingungen des experimentellen Aufbaus dieser Arbeit andere Rauschfaktoren überwiegen [77]. Insgesamt wurde dort das akkumulierte Amplitudenrauschen auf  $125(\pm 16)$  pm bestimmt.

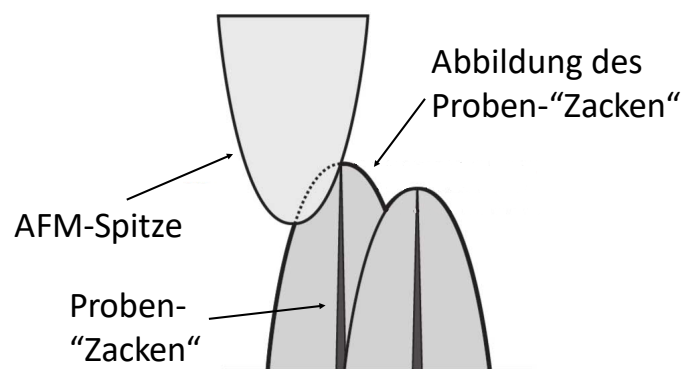
Systematische Effekte führen zusätzlich zu Fehlbestimmungen absoluter Höhen. Neben der tatsächlichen physikalischen Höhe einer Probe wird das Signal im Höhenbild einer AFM-Messung durch verschiedene Wechselwirkungen an unterschiedlichen Probenstellen beeinflusst [139]: Analyt und Substrat bestehen im Regelfall aus unterschiedlichen Materialien, was unterschiedliche Wechselwirkungen mit der AFM-Spitze zur Folge hat. Diese Unterschiede beeinflussen die Dämpfung der *Cantilever*-Schwingung verschieden effizient und ändern die Schwingungsamplitude bei gleicher realer Höhe in unterschiedlichem Ausmaß. Eine Änderung der Schwingungsamplitude führt zu einer Reaktion des Regelkreises und damit zu verschiedenen detektierten Höhen. Reale Höhenunterschiede lassen sich somit lediglich auf Proben mit durchgehend gleichartiger chemischer Zusammensetzung bestimmen – ansonsten wird die Analytenhöhe meist unterschätzt [139]. Einen besonderen Einfluss haben adsorbierte Wasserfilme, welche unter Umständen sogar zu einer irrtümlichen Bestimmung negativer

Höhen von Partikeln auf einer Substratoberfläche führen können [120]. Ein zusätzlicher verzerrender Effekt ergibt sich, wenn die Fläche untersuchter Teilchen kleiner als die Wechselwirkungsfläche zwischen Spitze und Probe ist. In diesem Fall spürt die Spitze neben den Kräften ausgehend vom untersuchten Teilchen immer auch Kräfte des umgebenden Substrats. Die Gesamtkraft – und damit auch die Gesamthöhe – setzt sich anteilmäßig nach den jeweils detektierten Flächenanteilen zusammen [120, 140].

### Laterales Auflösungsvermögen

Spitzengeometrie und -radius spielen eine entscheidende Rolle bei der lateralen Auflösung [142]. Abbildungen kleiner Partikel im Höhenbild ergeben sich aus einer Faltung der Spitzenform mit der Partikelform (siehe Abbildung 2.5). Zwei benachbarte Partikel können voneinander differenziert werden, wenn im Bereich zwischen den Partikeln ein topographisches Minimum detektiert werden kann. Dies hängt ab vom Abstand der Partikel, von der Form der Spitze, wie auch vom vertikalen Auflösungsvermögen. Dadurch ergibt sich auch eine indirekte Abhängigkeit von Rauschfaktoren und äußeren Einflüssen (siehe oben) [141].

Vermindert wird das laterale Auflösungsvermögen durch mögliche Deformation von Spitze und Probe. Hierdurch ergeben sich größere Kontaktflächen, welche ebenfalls durch Faltung in die Abbildung mit eingehen. Die Größe dieser Kontaktflächen begrenzen das Auflösungsvermögen [138]. Weiterhin hängt das laterale Auflösungsvermögen von Parametern der Rasteraufnahme ab: Die Pixelgrößen sollten so gewählt werden, dass sie unterhalb des gewünschten Auflösungsvermögens liegen.



**Abbildung 2.5.:** Schematische Darstellung einer Probe bestehend aus zwei „Zacken“ und einer AFM-Spitze. Darüber hinaus sind die Höhen-Abbildungen der „Zacken“ dargestellt, welche durch die spezifische Spitzenform erhalten werden. Die beiden „Zacken“ sind lateral aufgelöst, da in deren Höhen-Abbildungen ein vertikales Minimum zu erkennen ist. Die Abbildung wurde aus Referenz [141] übernommen und angepasst.

## *2. Theoretische Grundlagen der Untersuchungsmethoden und der Probensysteme*

Eine präzise Berechnung des Auflösungsvermögens lässt sich aufgrund vieler experimenteller Einflüsse nicht durchführen. Jede Probe, jede Spitze, jedes Mikroskop hat eigene Parameter. Im Fall der Untersuchungen dieser Arbeit kann aus experimentellen Befunden auf laterale und vertikale Auflösungsvermögen im Bereich weniger Nanometer geschlossen werden.

## 2.3. CdSe-Nanopartikel

Cadmiumselenid (CdSe) ist ein Vertreter der II-VI-Halbleiter-Gruppe und liegt bei Standardbedingungen in fester, kristalliner Form vor [143]. Von besonderem wissenschaftlichen Interesse ist die Verbindung in Form von Nanopartikeln verschiedener Geometrien: darunter quasi 0-dimensionale Quantenpunkte (Quantendots) [144], quasi 1-dimensionale Nanoröhrchen und -drähte (Nanorods und Nanowires) [145] und quasi 2-dimensionale Nanoplättchen (Nanoplatelets) [59]. CdSe-Nanopartikel zeichnen sich unter anderem durch ihre besonderen photophysikalischen Eigenschaften aus. Sie finden Anwendung in Bildschirmen [146], werden als vielversprechende Materialien in der Entwicklung neuer Solarzellentechnologien [147] und als Lasermedium gehandelt [59].

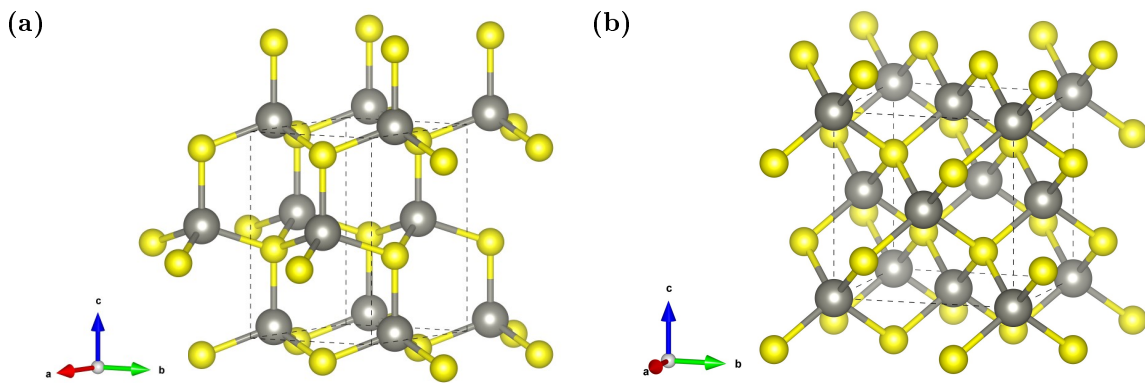
Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei Arten von CdSe-Nanopartikeln untersucht: Quantendots (QDs) und Nanoplättchen (NPLs). Die verschiedenen Geometrien dieser Partikel spiegeln sich in teils deutlichen Unterschieden in den photophysikalischen Eigenschaften wider.

Nachfolgend wird die atomare und elektronische Struktur von CdSe im Makrokristall erklärt. Anschließend wird gezeigt, wie sich eine dreidimensionale räumliche Beschränkung (engl.: *Confinement*) des Kristallgitters auf einen Bereich von wenigen Nanometern auf die elektronische Struktur und die damit einhergehenden photophysikalischen Eigenschaften auswirkt. Anhand sich hieraus ergebender CdSe-QDs werden die theoretischen Grundlagen von Förster resonanten Energietransferprozessen in aggregierten QD-Oligomeren beschrieben. Schließlich wird erläutert, welche Auswirkungen eine signifikante räumliche Beschränkung in einer *einzig*en Dimension auf die elektronische Struktur und die photophysikalischen Eigenschaften der Partikel hat.

### 2.3.1. CdSe als makroskopisches Material

In natürlichen Vorkommen liegt CdSe in der Kristallstruktur des Wurtzits (hexagonal) vor [148], synthetisch ist jedoch auch die Kristallstruktur der Zinkblende (kubisch) zugänglich [149]. Ausschnitte der beiden Kristallstrukturen sind in Abbildung 2.6 dargestellt. In beiden Fällen sind die Atome des einen Elements tetraedrisch von denjenigen des anderen Elements umgeben. Im Fall der isotropen Zinkblendestruktur sind alle Bindungen innerhalb eines solchen Tetraeders gleich lang. Im Fall der Wurtzitstruktur gibt es eine Vorzugsachse des Kristalls, in deren Richtung eine verringerte Bindungslänge innerhalb der Tetraeder vorliegt. CdSe-Kristalle dieser Struktur sind anisotrop.

Die verschiedenen Kristallstrukturen führen zu leicht unterschiedlichen Energie-Band-



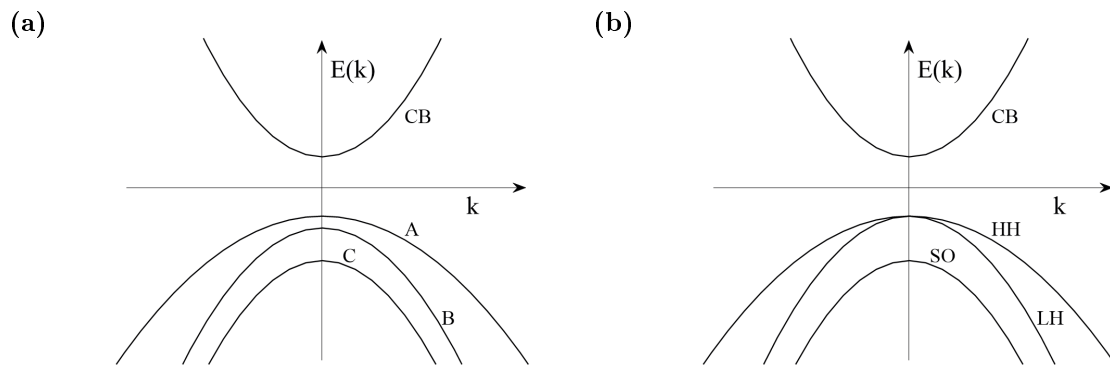
**Abbildung 2.6.:** Ausschnitte der Kristallstrukturen Wurtzit (a) und Zinkblende (b). Gelb dargestellt sind Schwefelatome, grau dargestellt sind Cadmiumatome. Mit gestrichelten Linien sind die Grenzen jeweiliger Elementarzellen eingezeichnet. Erstellt mit dem Programm VESTA (Ver. 3.5.4) [153] über Strukturdaten aus den Referenzen [154, 155].

strukturen. Beide Bandstrukturen sind in Abbildung 2.7 vereinfacht in Parabelform und im Zentrum der ersten Brillouinzone ( $\Gamma$ ) dargestellt. Deren Zustandekommen ist in der Dissertation von [REDACTED] aus dem AK [REDACTED] [98] ausführlich beschrieben. Im Modell eines LCAO-Ansatzes bildet sich das besetzte Valenzband aus den 4p-Orbitalen der  $\text{Se}^{2-}$ -Anionen und das unbesetzte Leitungsband aus den 5s-Orbitalen der  $\text{Cd}^{2+}$ -Kationen [150]. Der Entartungsgrad von 1 und die Radialsymmetrie der s-Orbitale führen dazu, dass sich im Kristall lediglich ein einziges Leitungsband bildet, unabhängig davon, ob eine hexagonale oder eine kubische Kristallstruktur vorliegt. Der Entartungsgrad von 3 und die geringere Symmetrie der p-Orbitale führt hingegen zu komplexeren Strukturen der Valenzbänder, die sich im kubischen und im hexagonalen Gitter unterscheiden [58, 150, 151]. Im Fall des isotropen kubischen Gitters ergibt sich bei einem Wellenvektor von  $k = 0$  eine Entartung des *Heavy-Hole*-Bandes (HH) und des *Light-Hole*-Bandes (LH)<sup>8</sup>. Zusätzlich existiert durch die Spin-Bahn-Kopplung des Elektronenspins und des elektronischen Bahndrehimpulses ein weiteres sogenanntes *Split-Off*-Band (SO). Durch die anisotrope Struktur des hexagonalen Gitters ist die Entartung der HH- und LH-Bänder bei  $k = 0$  aufgehoben [150]. Hierdurch ergeben sich neue Bänder, die häufig mit A, B und C bezeichnet werden [152].

Durch Einstrahlung von Licht passender Wellenlänge kann eine Anregung eines Elektrons aus den Valenzbändern in das Leitungsband stattfinden. Die sich daraus ergebende Vakanz in einem Valenzband wird als Loch ( $h^+$ ) bezeichnet. Dieses kann als Quasiteilchen mit einer positiven Elementarladung, einer eigenen effektiven Masse

<sup>8</sup>Je nach Krümmung der Energiedispersionsrelation des jeweiligen Valenzbandes werden die darin lokalisierten Löcher (siehe nachfolgenden Text) durch unterschiedliche effektive Massen charakterisiert. Es ergeben sich respektive ein leichtes Loch (engl. *light hole*) oder ein schweres Loch (engl. *heavy hole*). Dies führt zu den jeweiligen Bänderbezeichnungen *Heavy-Hole*- (HH) und *Light-Hole*- (LH) Band.





**Abbildung 2.7.:** Qualitative Darstellung der Energiebandstrukturen in parabolischer Vereinfachung von CdSe in der Wurtzit-Struktur (a) und der Zinkblendestruktur (b). Die Darstellung ist beschränkt auf das Zentrum der ersten Brillouinzone ( $\Gamma$ ) bei  $k \approx 0$ . CB: Leitungsband, HH: *Heavy-Hole* Band, LH: *Light-Hole* Band, SO: *Split-Off* Band. A, B und C sind eigenständige Bezeichnungen. Nach einer Vorlage aus Referenz [58].

(entsprechend dem jeweiligen Valenzband) und einem Spin beschrieben werden [156]. Reicht die Anregungsenergie des eingestrahlt Lichts nicht aus, um die Coulombanziehung zwischen dem Loch im Valenzband und dem Elektron im Leitungsband zu überwinden, bleiben beide in Form eines so genannten (Wannier-Mott-)Exzitons aneinander gebunden.

Ein Exziton kann ebenfalls als Quasiteilchen betrachtet werden [156, 157]. Zur theoretischen Beschreibung eignet sich die Theorie des Wasserstoffatoms, da dieses ebenso aus zwei unterschiedlich geladenen Elementarteilchen besteht, welche über Coulombwechselwirkungen gebunden sind. Zwei wichtige Kenngrößen eines Exzitons sind dessen Bohr'scher Radius [157], der die räumliche Ausdehnung innerhalb des Gitters beschreibt, sowie die Exzitonenzbindungsenergie [156]. Beides sind materialspezifische Größen und hängen von der Dielektrizitätskonstante des jeweiligen Stoffes ab.

### 2.3.2. CdSe - QDs

Als QDs werden sphärische Halbleiternanopartikel mit einem Durchmesser weniger Nanometer bezeichnet [158, 159]. Die beschränkte Größe hat spezielle Eigenschaften dieser Stoffklasse zur Folge, welche bei größeren Partikeln oder im Makrokristall nicht auftreten. Das große Oberflächen-zu-Volumenverhältnis führt zu einer hohen Oberflächenenergie und zum Bestreben der Teilchen, diese durch Zusammenlagerung zu verringern. Um dies zu verhindern, werden die Partikeloberflächen mit Liganden besetzt, welche die Oberfläche passivieren und gleichzeitig eine Dispersion der Partikel in verschiedenen Lösemitteln ermöglichen [160]. Zur Passivierung der Oberfläche und zur elektronischen Entkopplung des CdSe-Kristalls von der Umgebung, wird dieser häufig mit Schichten eines oder mehrerer Materialien ummantelt [161]. Eine solche

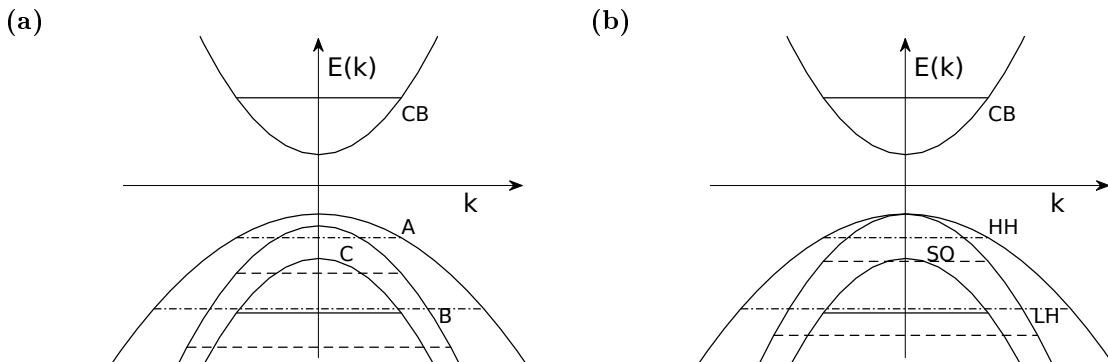
„Schale“ besteht häufig aus Materialien mit größerer Bandlücke als CdSe, z. B. CdS oder ZnS.

Die geringe räumliche Ausdehnung von QDs hat entscheidenden Einfluss auf deren elektronische Eigenschaften. Der sogenannte Größenquantisierungseffekt führt zu diskreten Energieniveaus an den Kanten der Energiebänder [158, 159]:

Die Grenzfläche eines idealisiert runden QD kann genähert als unendlich hohe Potentialbarriere für die Ladungsträger im Inneren angesehen werden. Damit ergibt sich ein System analog eines 3-dimensionalen, sphärischen „Teilchens im Potentialkasten“ [81]. Die diskreten Energieniveaus ( $E_{N,L}$ ) eines Ladungsträgers ergeben sich nach Formel 2.3.1 [81] aus dem Kugelradius  $r$  und der effektiven Teilchenmasse  $m_{\text{eff}}$  mit  $\hbar$  als dem reduzierten Planck'schem Wirkungsquantum. Der Faktor  $\chi_{N,L}$  bestimmt die Nullstellen der in der Teilchen-Wellenfunktion auftauchenden Besselfunktion und nimmt in sich daraus ergebenden Energieausdruck, abhängig von den Quantenzahlen  $N$  und  $L$ , unterschiedliche Ausdrücke an (für  $\chi_{N=1,L=0} = \pi$ ).

$$E_{N,L} = \frac{\hbar^2 \chi_{N,L}^2}{2m_{\text{eff}} r^2} \Rightarrow E_{N=1,L=0} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff}} r^2} \quad (2.3.1)$$

Die Bezeichnung der Zustände, welche von diesen Quantenzahlen beschrieben werden, läuft analog zu den Zuständen im Wasserstoffatom mit den Quantenzahlen  $n$  und  $l$ : Der Zustand mit  $N = 1$  und  $L = 0$  wird als 1S-Zustand, derjenige mit  $N = 2$ ,  $L = 1$  als 2P-Zustand bezeichnet. Die Quantenzahl  $L$  ist auch in diesem Fall – analog zu



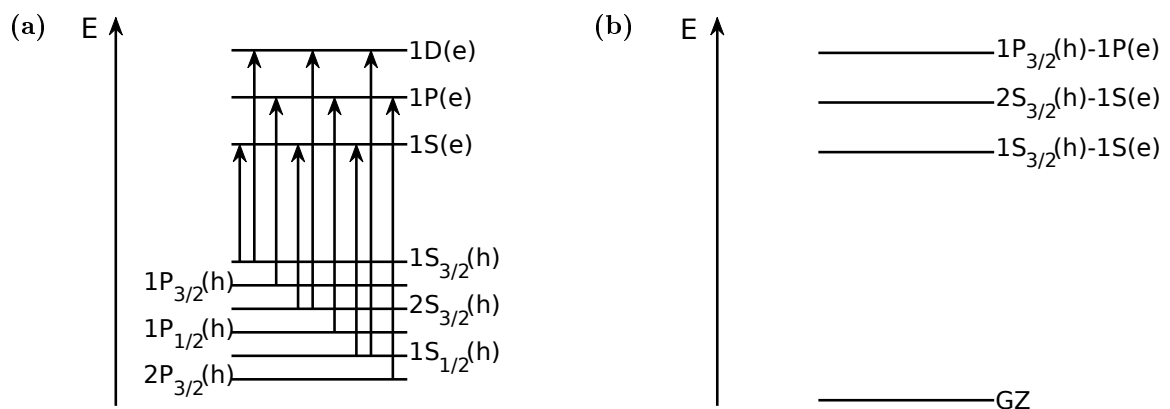
**Abbildung 2.8.:** Qualitative Darstellung der Energiebandstrukturen in parabolischer Vereinfachung von CdSe in der Wurtzit-Struktur (a) und der Zinkblendestruktur (b). Die Darstellung ist beschränkt auf das Zentrum der ersten Brillouinzone ( $\Gamma$ ) bei  $k \approx 0$ . CB: Leitungsband, HH: *Heavy-Hole* Band LH: *Light-Hole* Band, SO: *Split-Off* Band. A, B und C sind eigenständige Bezeichnungen. Waagrecht eingezeichnet sind diskrete Energieniveaus, die sich aus dem Größenquantisierungseffekt bei QDs mit Durchmessern weniger Nanometer ergeben. Nach einer Vorlage aus Referenz [58].

$l$  im Atom – eine Drehimpulsquantenzahl und führt zu einem Entartungsgrad von  $2L + 1$  [81].

Der Größenquantisierungseffekt wirkt sich auf alle Bänder nahe der Bandkante aus – sowohl für Löcher als auch für Elektronen. Statt eines Zustandskontinuums existieren dort somit diskrete Niveaus (siehe Abbildung 2.8). Deren Lage ist nach Gleichung 2.3.1 vom Partikeldurchmesser abhängig, was sich auf die spektrale Lage der entsprechenden Maxima in Absorptions- und PL-Emissionsspektren auswirkt [162].

Der Bahndrehimpuls eines Elektrons (oder eines Lochs) ( $l$ ) und dessen Spin ( $s$ ) sind über Spinbahnkopplung zu einem Gesamtdrehimpuls  $j = l + s$  gekoppelt. Dieser Drehimpuls der Elementarteilchen koppelt im sphärischen QD nun zusätzlich mit dem Bahndrehimpuls  $L$ , welcher sich aus der radialsymmetrischen Beschränkung ergibt. Daraus ergibt sich ein neuer Gesamtdrehimpuls  $F = j + L, \dots, |j - L|$ . Diese Kopplung führt zu einer Mischung der Valenzbänder, die nicht mehr gesondert betrachtet werden können [81]. Sich daraus ergebende Zustände werden über  $NL_F$  bezeichnet und sind  $2F + 1$  - fach entartet [81]. Es ergeben sich an der Valenzbandkante die in Abbildung 2.9 (a) dargestellten diskreten Niveaus. Erlaubte Übergänge sind darin über vertikale Pfeile verdeutlicht [163].

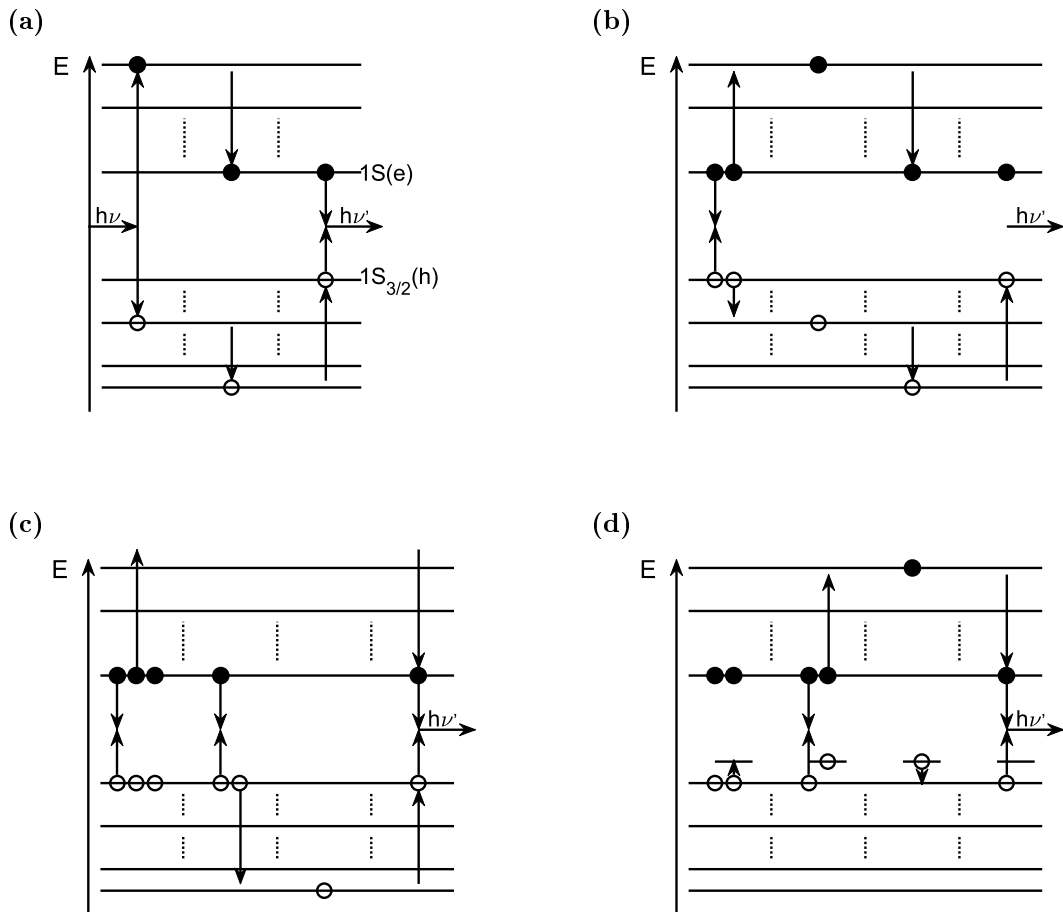
Die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband erzeugt im QD ein Exziton. Wegen der räumlichen Beschränkung bleiben Elektron und Loch aneinander gebunden und können bei der Betrachtung energetischer Zustände nicht unabhängig voneinander behandelt werden. Die ersten exzitonisch angeregten Zustände sind in Abbildung 2.9 (b) dargestellt. Deren Bezeichnung ergibt sich aus den beteiligten diskreten Zuständen im Valenzband und im Leitungsband [163].



**Abbildung 2.9.:** (a) Qualitatives Energieniveaudiagramm der Loch- ( $h^+$ ) und Elektronenzustände ( $e^-$ ) in einem sphärischen CdSe-QD. Die erlaubten Absorptionsübergänge sind mit Pfeilen eingezeichnet. (b) Qualitatives Energieniveaudiagramm der Exzitonenzustände eines CdSe-QD.

Die Relaxation eines Exzitons findet in mehreren Schritten statt, welche in Abbildung 2.10 (a) illustriert sind. Je nach Anregungsenergie wird zunächst nicht das Bandkantenexziton (der Exzitonengrundzustand,  $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ ), sondern ein höher energetisches Exziton erreicht. Strahlungslose Relaxation zum Exzitonengrundzustand findet über eine Kopplung mit Phononen des QD-Kristallgitters statt [164]. Durch die räumliche Begrenzung sind die Energien der Phononen ebenfalls diskretisiert [81]. Es existiert somit lediglich eine begrenzte Anzahl an übertragbaren Energiedifferenzen. Insbesondere im Leitungsband stehen nur wenige energetisch passende Phononen zur Relaxation des Elektrons zur Verfügung. Stattdessen gibt das Elektron meist Energie über einen Auger-artigen Prozess an das Loch ab und gelangt hierdurch in das Bandkantenniveau. Aufgrund der Valenzbandentartung ist die Anzahl der möglichen energetischen Zustände eines Lochs deutlich größer [164, 165]. Eine Relaxation des Lochs durch Energieabgabe an Phononen ist hierdurch im Vergleich zum Elektron vereinfacht, worüber schließlich auch das Loch in das Bandkantenniveau gelangt. Der gesamte Relaxationsprozess in den Exzitonengrundzustand findet im Bereich von  $10^{-13}$  s statt [164]. Die Lebenszeit des Bandkantenexzitons selbst liegt hingegen bei deutlich längeren Zeiten im Bereich von  $10^{-8}$  s [166], wodurch strahlende Rekombination ermöglicht ist.

Bei ausreichend hoher Anregungsintensität kann mehr als ein Exziton im QD erzeugt werden. Werden dabei die Bandkantenniveaus komplett besetzt, relaxieren weitere angeregte Ladungsträger in den energetisch nächst höheren Exzitonenzustand. Theoretisch ist Emission aus diesen höher angeregten Zuständen möglich und konnte auch beobachtet werden [167]. Allerdings existiert eine Vielzahl an Konkurrenzprozessen, welche im Regelfall effizienter ablaufen als die strahlenden Rekombinationsprozesse. Beispiele hierfür sind in Abbildung 2.10 (b-d) illustriert. Anstatt die Energie in Form eines Photons abzugeben, kann diese auf ein anderes Exziton übertragen werden. Solche sogenannten Auger-Prozesse können in schrittweiser Abfolge so lange in Energieübertrag-Relaxationszyklen stattfinden, bis ein letztes Exziton übrig ist, welches mit gewisser Wahrscheinlichkeit schließlich in Form von Emission rekombiniert [168]. Auger-Prozesse finden in einem zeitlichen Bereich von  $10^{-11}$  s statt und sind damit emittierenden Prozessen vorgelagert [168]. Neben der Anregung eines Exzitons in höher energetische Zustände ist bei entsprechender Energie auch eine Ionisation des QD möglich, bei der ein Ladungsträger den Partikel verlässt [169]. Der zurückbleibende gegenpolige Ladungsträger dient als Partner für weitere Auger-Prozesse. Dies führt im Zeitraum fortbestehender Ionisation zu einer fast vollständigen Löschung der PL-Intensität [170]. Wird der Partikel durch Wiederaufnahme eines entsprechenden Ladungsträgers aus der Umgebung wieder neutralisiert, ist der QD wieder zur PL be-



**Abbildung 2.10.:** Schematische Darstellungen der Relaxationsschritte eines hochenergetischen Exzitons zum Bandkanteniveau (a) und dreier verschiedener Situationen mit Auger-Prozessen zwischen mehreren Exzitonen (b,c,d) und jeweils abschließender strahlender Rekombination. Dargestellt sind jeweils Elektronen (schwarze Kreise) in diskreten Zuständen des Leitungsbandes und Löcher (leere Kreise) in diskreten Zuständen der Valenzbänder. Vertikale Punkte deuten nicht näher definierte Energieabstände an – dadurch sind Pfeillängen nicht quantitativ vergleichbar. Vertikale Pfeile verdeutlichen Energieniveauübergänge. (a) Zunächst Anregung eines hochenergetischen Exzitons, anschließend Relaxation des Elektrons zum Bandkanteniveau durch Energieübertrag auf das Loch, daraufhin Relaxation dessen zum Bandkanteniveau über Phononenkopplung und schließlich strahlende Rekombination. (b) Rekombination eines Exzitons mit resultierender energetischer Anregung eines zweiten Exzitons über einen Auger-Prozess. Anschließend Relaxation dessen. (c) Rekombination eines Exzitons mit daraus resultierender Ionisation des Partikels (Entfernung eines Elektrons). Anschließender Auger-Prozess eines dritten Exzitons mit dem übrigen Loch. Schließlich Neutralisation des geladenen Partikels und strahlende Rekombination. (d) Lokalisierung eines Loches in einem Fallenzustand. Anschließender Auger-Prozess eines weiteren Exzitons mit dem übrigen Elektron. Schließlich Rückkehr des Lochs in den exzitonicen Zustand mit abschließender strahlender Rekombination.

fähigt. Bei der Aufnahme einer PL-Intensitätszeitspur (siehe Abschnitt 3.2.4) äußert sich dies in einem für QDs charakteristischem Blinkverhalten.

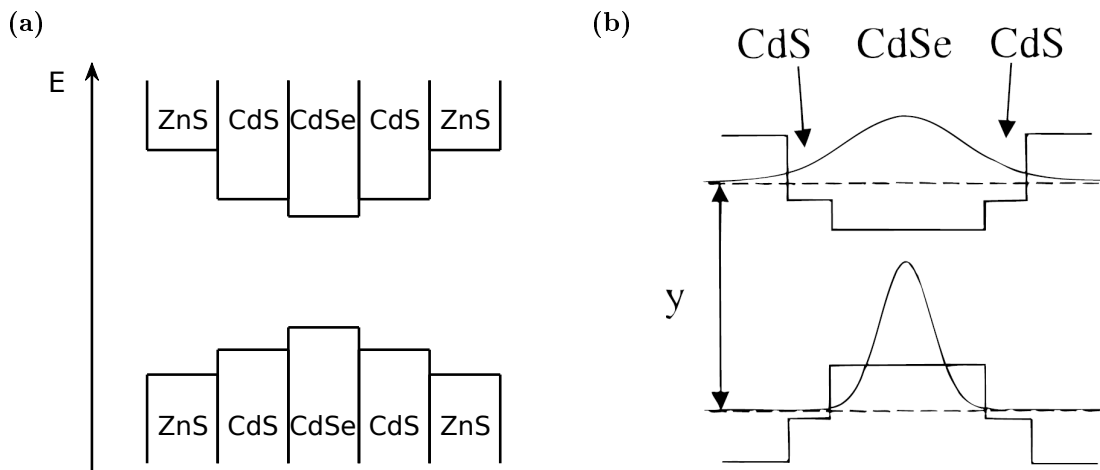
An der Oberfläche eines QD befinden sich ungesättigte Valenzen. Im Fall eines CdSe-Gitters sind dies leere s-Orbitale der  $\text{Cd}^{2+}$ -Kationen und voll besetzte p-Orbitale der  $\text{Se}^{2-}$ -Anionen. Diese stellen Fallenzustände für Elektronen respektive Löcher dar, in welchen Ladungsträger lokalisiert und (zeitweise) aus dem Photozyklus (siehe Abbildung 2.10) entfernt werden können. Analog zu ionisierten QD sind auch in diesem Fall Auger-Prozesse mit dem gegenpoligen Ladungsträger möglich. Ein Ladungsträger kann einen solchen Fallenzustand wieder verlassen und in den ursprünglichen Zustand zurückkehren, oder von dort strahlend oder strahlungslos mit dem gegenpoligen Ladungsträger rekombinieren. Diese Alternativen führen fallweise zu einer verzögerten Exzitonenemission und somit zu einer verlängerten Lebenszeit oder einer verringerten PL-Quantenausbeute [171–173].

Eine Sättigung der freien Valenzen und damit die Verringerung der Anzahl von aktiven Fallenzuständen ist über die geeignete Auswahl an Liganden möglich [174]. Allerdings kann aus sterischen Gründen keine Absättigung aller freien Valenzen erreicht werden.

### Kern/Schale - QDs

Eine effektivere Passivierung der Oberfläche kann durch das Aufbringen einer oder mehrerer (kristalliner) Schichten anderer Materialien erreicht werden [170]. Diese sollten gleiche Kristallstrukturen mit ähnlichen Gitterkonstanten wie der CdSe - „Kern“ aufweisen, sodass ein epitaktisches Aufwachsen ohne zu große Gitterspannungen möglich ist. Hierzu eignen sich weitere Vertreter der II-VI-Halbleiter, z. B. CdS oder ZnS. Außerdem müssen Lage und Größe von deren Bandlücke dem jeweils gewünschten Einfluss der Schale auf die elektronische Struktur des QD entsprechen [161, 175].

Die CdSe-Kerne der in dieser Arbeit untersuchten Systeme wurden entweder mit CdS oder mit einer Kombination aus CdS und ZnS beschichtet. In Abbildung 2.11 (a) sind die Bandlücken dieser drei Materialien dargestellt [175]. CdSe weist die kleinste Bandlücke auf. Da sowohl Elektronen als auch Löcher zur Energieminimierung zu den Bandkanten wandern, hat dies zur Folge, dass sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten beider Ladungsträger eines Exzitons hauptsächlich im Kern befinden. Für das Elektron ergibt sich jedoch wegen des geringeren Potentialunterschieds der Leitungsbänder von CdSe und CdS sowie der geringeren effektiven Masse eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der CdS-Schicht [175]. Dies ist in der Auftragung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens im Potentialkasten mit analogen Potentialbarrieren in Abbildung 2.11 (b) zu erkennen. Je nach Schichtdicke der CdS-Schale ist auch hier eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons



**Abbildung 2.11.:** (a) Schematische Darstellung der Energiebandlücken von CdSe, CdS und ZnS. (b) Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten eines Elektrons und eines Lochs in einem Teilchen im Potentialkasten mit Potentialsprüngen entsprechend den Potentialbarrieren eines CdSe/CdS-QD. Berechnung von (a) nach Referenz [177] und (b) entnommen Referenz [178].

an der Partikeloberfläche zu erwarten. Deshalb kann sich eine weitere Verschalung mit zusätzlichem Potentialsprung durch ZnS als sinnvoll erweisen.

Eine verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte an der Partikeloberfläche minimiert sowohl die Anzahl sich dort befindlicher aktiver Fallenzustände als auch die Möglichkeit der Ionisierung des Partikels. Als Folge nehmen die PL-Quantenausbeute und PL-Lebensdauer zu und das Ausmaß des statistischen Blinkens ab [170, 176]. Die signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons in der CdS-Schale hat zusätzlich eine bathochrome Verschiebung der Exzitonenemission zur Folge [175]. Im Modell des Teilchens im Potentialkasten entspricht die Ausbreitung der Elektronenwellenfunktion in die CdS-Schicht einer vergrößerten Kastenbreite, was geringere Energieunterschiede der diskreten Niveaus zur Folge hat.

### 2.3.2.1. Energietransferprozesse in aggregierten QD-Oligomeren

QD-Di- und Oligomere lassen sich durch kontrolliertes Aggregieren mit anschließender Aufreinigung herstellen [48, 49, 179] (siehe Abschnitt 3.3.1). Je nach Methode kann die Kontaktstelle unterschiedlich beschaffen sein, bis hin zur Verschmelzung der Kristallgitter [76]. Abhängig von der Partikelgröße konnte an solchen Partikeln von Cui et al. [76] eine elektronische Kopplung beobachtet werden. Diese äußerten sich anhand einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und PL-Emissionsspektren, was von Cui et al. [76] auf eine Hybridisierung der elektronischen Wellenfunktionen beider Partikel zurückgeführt wird (analog zu zweiatomigen Molekülen). Allerdings konnten solche Beobachtungen lediglich bei Systemen vergleichsweise kleiner QDs mit

Kerndurchmessern von 1.4 nm bzw. 1.2 nm sowie Schalendicken von 2.1 nm gemacht werden. Größere Partikel mit Kerndurchmessern von 1.9 nm und Schalendicken von 4.0 nm zeigten kein entsprechendes Verhalten. Nichtsdestotrotz führte eine Dimerisierung der größeren QDs ebenfalls zu einer verkürzten PL-Lebenszeit [76]. Dies kann auf einen Energieübertrag nach Förster zurückgeführt werden [78, 79].

Das Modell des Förster-Resonanten Energietransfers (FRET) beschreibt einen strahlungslosen Energietransferprozess zwischen zwei punktförmigen Übergangsdipolmomenten [78, 79]. Die räumliche Nähe der beteiligten Fluoro- und Chromophore ist eine wichtige Voraussetzung für einen effizienten Energietransfer. Dessen Effizienz  $E_{\text{ET,FRET}}$  wie auch dessen Transferrate  $k_{\text{ET,FRET}}$  hängen nach den Gleichungen 2.3.2 und 2.3.3 stark vom Abstand  $r_{\text{F}}$  der beteiligten Übergangsdipole ab, die Transferrate zusätzlich von der Lebenszeit des Donor-Partikels  $\tau_{\text{D}}$ .  $R_0$  wird als Försterradius bezeichnet (siehe Gleichung 2.3.4) und definiert den Abstand, bei welchem eine Energietransfereffizienz von  $E_{\text{ET,FRET}} = 0,5$  vorliegt. Der Försterradius ist abhängig von der PL-Quantenausbeute des Donor-Partikels in Abwesenheit eines Akzeptor-Teilchens ( $\phi_{\text{D}}$ )<sup>9</sup>, dem Orientierungsfaktor  $\kappa$ , welcher je nach Lage der beteiligten Übergangsdipolmomente Werte zwischen 4 (kollineare Ausrichtung) und 0 (senkrechte Ausrichtung) annimmt, dem spektralen Überlapp zwischen dem PL-Emissionsspektrum des Donor-Teilchens und dem Absorptionsspektrum des Akzeptor-Partikels  $J(\lambda)$  sowie dem Brechungsindex der Umgebung  $n$  [78, 79].  $N_{\text{A}}$  ist die Avogadrokonstante.

$$E_{\text{ET,FRET}} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r_{\text{F}}^6} \quad (2.3.2)$$

$$k_{\text{ET,FRET}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \frac{R_0^6}{r_{\text{F}}^6} \quad (2.3.3)$$

$$R_0^6 = \frac{9 \ln(10) \phi_{\text{D}} \kappa^2 J(\lambda)}{128 \pi^5 N_{\text{A}} n^4} \quad (2.3.4)$$

Im Fall eines Donor-Akzeptor-Paares, bestehend aus zwei Emittlern, steigt die Intensität der Akzeptor-PL bei einem reinen FRET-Mechanismus mit zunehmender Transfereffizienz an, während die Intensität der Donor-PL in gleichem Maße abnimmt. Die Energietransfereffizienz lässt sich in diesem Fall anhand der spektralen Anteile von

---

<sup>9</sup>Zusammen mit  $\frac{1}{\tau_{\text{D}}}$  aus Gleichung 2.3.3 ergibt sich somit eine Abhängigkeit der Transferrate von der strahlenden Rate des Donors.



Donor und Akzeptor im PL-Emissionsspektrum über Gleichung 2.3.5 berechnen.

$$E_{\text{ET,FRET}} = 1 - \frac{\frac{A_{\text{DA}}}{\phi_{\text{D}}}}{\frac{A_{\text{DA}}}{\phi_{\text{D}}} + \frac{A_{\text{A}}}{\phi_{\text{A}}}} \quad (2.3.5)$$

$A_{\text{DA}}$  steht dabei für die Fläche der Emissionsbande des Donor-Partikels D bei präsentem Energietransfer,  $A_{\text{A}}$  für die Fläche der Emissionsbande des Akzeptor-Teilchens A und  $\phi_{\text{D}}$  bzw.  $\phi_{\text{A}}$  für die PL-Quantenausbeute des Donor- bzw. des Akzeptor-Teilchens.

Unabhängig von der Art des Energietransfers können Energietransfereffizienzen über die Abnahme der Intensität der Donor-PL ( $E_{\text{ET,F}}$ , siehe Gleichung 2.3.6) oder über die Abnahme der PL-Lebenszeiten  $\tau$  ( $E_{\text{ET},\tau}$  siehe Gleichung 2.3.7) bestimmt werden. Auch in diesem Fall steht der Index D für Donor-PL als Referenz und DA für Donor-PL bei vorliegendem Energietransfer.

$$E_{\text{ET,F}} = 1 - \frac{A_{\text{DA}}}{A_{\text{D}}} \quad (2.3.6)$$

$$E_{\text{ET},\tau} = 1 - \frac{\tau_{\text{DA}}}{\tau_{\text{D}}} \quad (2.3.7)$$

$A_{\text{D}}$  steht für die Fläche der Emissionsbande des Donor-Partikels D in einem Referenzsystem ohne Energietransfer,  $\tau_{\text{D}}$  für die dazugehörige PL-Lebenszeit des Donor-Partikels und  $\tau_{\text{DA}}$  entsprechend für die Lebenszeit des Donor-Teilchens bei präsentem Akzeptor.

### 2.3.3. CdSe - NPLs

Viele der elektronischen Eigenschaften und exzitonischen Mechanismen quasi 0-dimensionaler QDs können auf Nanopartikel anderer Geometrien übertragen werden. Allerdings führen unterschiedliche Geometrien auch zu erheblichen Unterschieden in der Partikelphysik und dadurch zu geometriespezifischen Eigenschaften. Ausgehend von den Theorien des vorherigen Abschnitts können die Einflüsse der quasi-2-dimensionalen Struktur von NPLs und deren spezielle Eigenschaften verstanden werden<sup>10</sup>. Die elektronische Struktur der NPL unterscheidet sich von derjenigen der

---

<sup>10</sup>Man spricht bei NPLs von quasi-2-dimensionalen Partikeln, da zwei (laterale) Dimensionen deutlich größer als die dritte Dimension (die NPL-Höhe) sind.

QDs daher, dass die lateralen Dimensionen größer als der effektive Bohr-Radius der Exzitonen sind, die Höhe der Partikel jedoch deutlich kleiner ist. Daraus ergibt sich ein komplexes Nebeneinander zwischen diskreten Zuständen und gleichzeitig existenten Energiekontinuen, sowie zwischen der ausgeprägten Beschränktheit in einer Richtung und Translationsfreiheitsgraden senkrecht dazu.

Die besonderen Eigenschaften von NPLs im Vergleich zu QDs können daher auf drei Ursachen zurückgeführt werden: 1. Die deutlich verminderte Symmetrie der Partikel. 2. Die definierte räumliche Beschränkung in vertikaler Dimension. 3. Die deutlich erhöhten Partikelausmaße in den lateralen Dimensionen.

Die geringere Symmetrie der NPLs führt im Vergleich zu QDs zu einer veränderten Bandstruktur und zu andersgearteten diskreten Zuständen. Durch die Radialsymmetrie der QDs ergeben sich der Bahndrehimpuls  $L$  und die Mischung von HH- und LH-Band, was schließlich die diskreten Zustände aus Abbildung 2.9 zur Folge hat. Eine solche Valenzbandmischung liegt bei NPLs nicht vor. Die diskreten Zustände dieser Partikel leiten sich direkt aus der Bandstruktur des Makrokristalls ab [81] (siehe Abbildung 2.8).

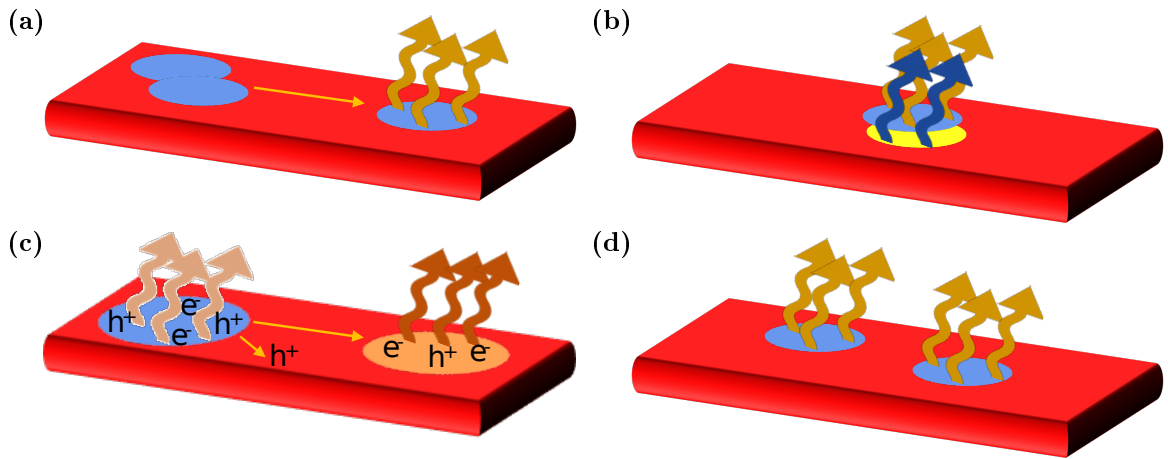
Dieser Unterschied zeigt sich beim Vergleich von Ensemble-Absorptionsspektren von Partikeln beider Geometrien (siehe Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2). In den Spektren der NPL sind deutlich zwei Maxima zu erkennen, die dem HH- und dem LH-Übergang zugeordnet werden können. Diese Übergänge existieren bei QDs wegen der Zustandsmischung nicht.

In der Synthese kann die Anzahl der Monolagen (und damit die Höhe der NPLs) sehr genau mit fast monodisperser Verteilung gesteuert werden [62]. Aufgrund der deutlich größeren lateralen Dimensionen findet eine effektive räumliche Beschränkung lediglich in der vertikalen Dimension statt. Damit bestimmt die Höhe der NPLs die Lage der Maxima der Absorptions- und PL-Emissionsspektren. In Ensemblespektren führt dies wegen der fast monodispersen Höhenverteilung zu sehr schmalen Banden mit geringer inhomogener Verteilung [59].

Aufgrund der vergrößerten lateralen Dimensionen besteht bei NPLs die Möglichkeit von Exzitonendiffusion. Damit verbunden sind im Vergleich zu QDs erhöhte Auger-Rekombinationszeiten<sup>11</sup>, da die Kollisionshäufigkeit zweier Exzitonen reduziert ist [64, 83]. Die quasi-2D Geometrie und die verlangsamten Auger-Raten ermöglichen

---

<sup>11</sup>Für CdSe-NPLs mit 5 Monolagen (d. h. mit einer Höhe von 1,52 nm [62]) wurden Auger-Rekombinationszeiten von  $\sim 300$ -400 ps (bei NPL-Flächen von  $\sim 100$ -115 nm<sup>2</sup>) bestimmt, welche mit ansteigender NPL-Fläche linear abnehmen [64]). Für QDs mit einem Radius von 1,2 nm wurde eine Auger-Rekombinationszeit von 6 ps bestimmt [168].

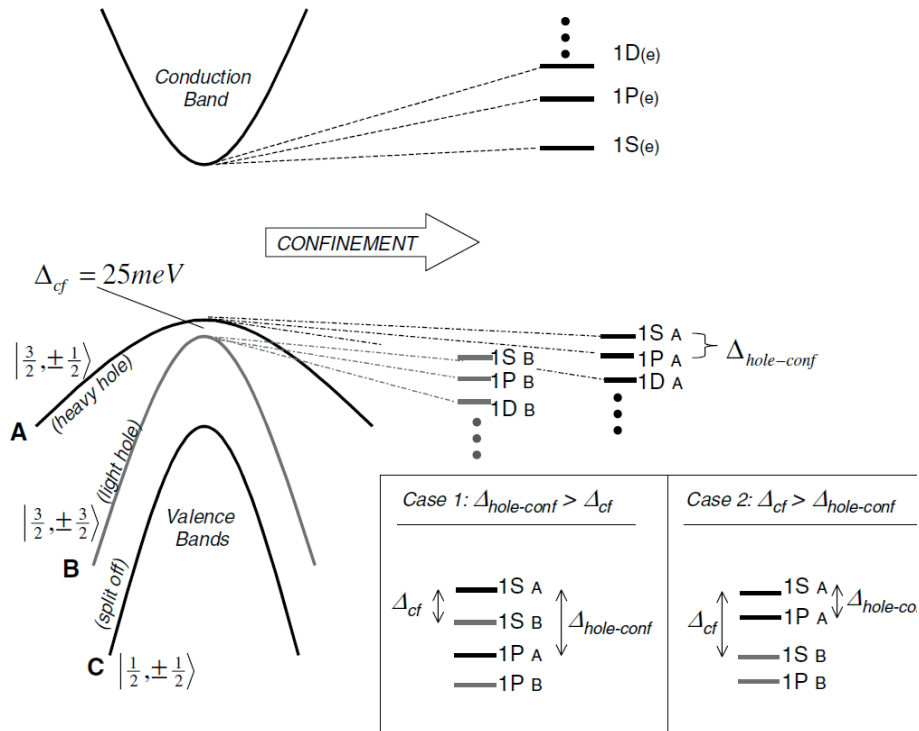


**Abbildung 2.12.:** Modellhafte Darstellungen von Multiexzitonprozessen in CdSe-NPLs. (a) Auger-Rekombination zweier S-artiger Exzitonen im exzitonischen Grundzustand (blaue Ellipsen) mit anschließender Emission (goldene Pfeile) des danach übrigen und erneut zum exzitonischen Grundzustand relaxierten Exzitons. (b) Simultane Emission von Photonen ausgehend von einem Exziton im exzitonischen Grundzustand und einem höher angeregten P-artigen Exziton (gelbe Ellipse, blaue Pfeile) (*P-State*-Emission). (c) Biexziton im exzitonischen Grundzustand mit Biexzitonenemission oder Lokalisierung eines Lochs in einem Fallenzustand und Bildung eines Trions (orangene Ellipse) mit zugehöriger Trion-Emission (rote Pfeile). (d) Simultane Emission zweier lateral getrennter, gleichartiger Exzitonen im exzitonischen Grundzustand.

eine Reihe spezifischer NPL-Eigenschaften, darunter *P-State*-Emission [180], andere Multiexzitonprozesse [66] und Trionenemission [181]. In Abbildung 2.12 sind diese nachfolgend näher beschriebenen multiexzitonischen Prozesse über modellhafte Darstellungen visualisiert.

Je nach Gesamtdrehimpuls der diskreten Zustände, welche sich durch die örtliche Beschränkung aus den verschiedenen elektronischen Bändern ergeben, werden diese entsprechend den Atomorbitalen mit den Buchstaben S P D etc. bezeichnet und weisen einen analogen Entartungsgrad auf [81]. Die Reihenfolge der Zustände aus den LH- und HH-Bändern sind von der Partikelgeometrie abhängig [182]. In Abbildung 2.13 ist zu erkennen, dass die Zustandsfolge durch die energetischen Größen des Loch-*Confinements* ( $\Delta_{\text{hole-conf}}$ ) und der Kristallfeldaufspaltung ( $\Delta_{\text{cf}}$ ) bestimmt wird. Im ersten Fall (*Case 1* mit  $\Delta_{\text{cf}} < \Delta_{\text{hole-conf}}$ ) folgen die S-Zustände des *Light-Hole* Bandes energetisch auf die S-Zustände des *Heavy-Hole* Bandes. In Fall 2 (*Case 2* mit  $\Delta_{\text{cf}} > \Delta_{\text{hole-conf}}$ ) hingegen liegt eine veränderte Reihenfolge vor. Hier sind die P-Zustände des *Heavy-Hole* Bandes energetisch näher an der Bandlücke als die S-Zustände des *Light-Hole* Bandes.

Eine Emission aus den P-Zuständen (*P-State*-Emission, siehe Abbildung 2.12 (b)) ist dann ermöglicht, wenn die energetisch niedrigsten S-Zustände teil-besetzt sind und die



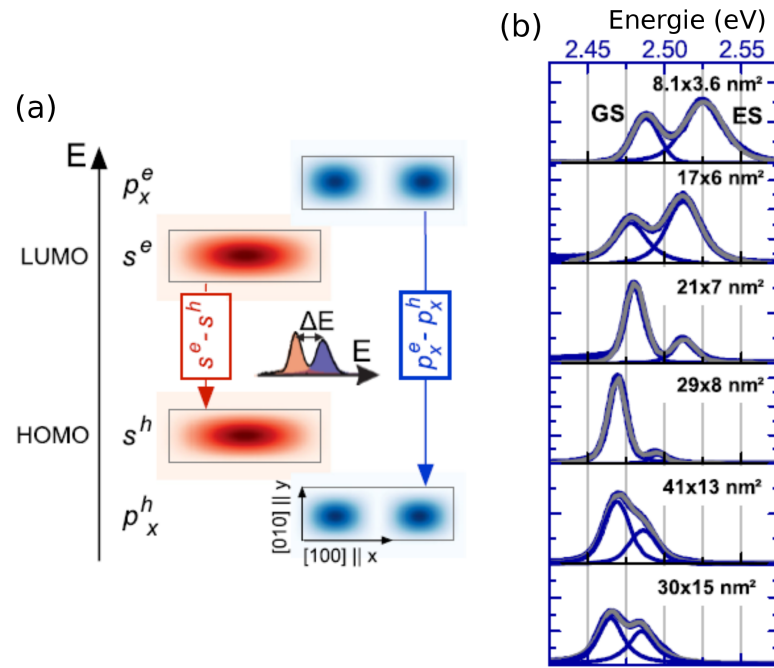
**Abbildung 2.13.:** Energetische Reihenfolge der sich aus den LH- und HH-Bändern ergebenden diskreten Zustände eines CdSe-Nanokristalls. Entnommen aus [182].

darauf folgenden Zustände sowohl des Lochs als auch des Elektrons einen P-artigen Zustand aufweisen, was einer Situation nach Fall 2 in Abbildung 2.13 entspricht.

Die dafür notwendige Voraussetzung von  $\Delta_{cf} > \Delta_{hole-conf}$  ist bei NPLs aufgrund der großen lateralen Dimensionen erfüllt [182] – Achtstein et al. [180] konnten P-State-Emission experimentell über verschiedene Methoden bei kryogenen Temperaturen nachweisen. Dabei wurden höhere strahlende Raten der P-State-Emission im Vergleich zur Exzitonengrundzustandsemission beobachtet ( $k_{P-State} = 16 \text{ ns}^{-1}$  zu  $k_{GZ} = 3,7 \text{ ns}^{-1}$  im Fall von NPLs einer Fläche von  $29 \cdot 16 \text{ nm}^2$  und  $k_{P-State} = 50 \text{ ns}^{-1}$  zu  $k_{GZ} = 6,4 \text{ ns}^{-1}$  im Fall von NPLs einer Fläche von  $41 \cdot 13 \text{ nm}^2$ ) [180]. Darüber hinaus wurde das Eintreten der P-State-Emission bereits vor kompletter Besetzung der S-Zustände beobachtet [180]. Die Autoren postulieren, dass dies aufgrund eines Phononen-Bottle-neck (deutsch: Flaschenhals) möglich ist, wodurch Übergänge zwischen den beiden Zuständen verlangsamt sind.

P-State-Emission äußert sich im NPL-PL-Emissionsspektrum über ein zweites Maximum bei höherer Energie. In Abbildung 2.14 ist zu erkennen, dass die energetische Lage und relative Intensität des zusätzlichen Maximums von den lateralen Partikel-dimensionen abhängen.

Neben der P-State-Emission können weitere exzitonische Effekte zu einer Verbreiterung der Bande im PL-Emissionsspektrum führen: Außer den diskreten Zuständen



**Abbildung 2.14.:** (a) Energieniveaudiagramm eines Exzitons im S-artigen Grundzustand und eines Exzitons im P-artigen angeregten Zustand, aus welchem P-State-Emission erfolgt. (b) Ensemble-PL-Emissionsspektren von CdSe-NPL mit verschiedenen Kantenlängen bei  $T=4$  K (GS: Exzitonengrundzustand, ES: angeregtes Exziton.) Entnommen aus [185] und ins Deutsche übersetzt.

steht den Exzitonen aus den lateralen Dimensionen ein Zustandskontinuum zur Verfügung. Pelton et al. [183,184] postulieren, dass nach Erzeugung mehrerer Exzitonen zunächst eine Relaxation dieser in den energetischen Bereich des Exzitonengrundzustands erfolgt und dort eine statistische Besetzung des lateralen Zustandskontinuums nach Boltzmann stattfindet. Diese hängt jedoch nicht von der äußeren Temperatur ab, sondern von der effektiven Exzitonentemperatur [184]. Durch Relaxationsprozesse der Multiexzitonen sinkt die effektive Exzitonentemperatur graduell ab, sodass das jeweils letzte verbleibende Exziton ausschließlich im exzitonischen Grundzustand vorliegt. Hierdurch findet die Emission aus den energetisch höher liegenden Zuständen nur in sehr kurzen Zeitbereichen nach der Anregung statt, während die Grundzustandsemission deutlich länger beobachtet werden kann [183,184].

Ein weiterer Multiexzitonenprozess der ebenfalls zu einer Verbreiterung der PL-Bande führen kann ist die Biexzitonemission (siehe Abbildung 2.12 (c)). Im Falle eines Biexzitons liegen zwei Elektronen und zwei Löcher jeweils in einem gemeinsamen S-artigen Zustand vor [64]. Bei der Rekombination des ersten Elektronen-Loch-Paares wird ein Teil der Energie auf das Elektron des zweiten Paares übertragen [64], wodurch die Emission im Vergleich zu derjenigen eines Monoexzitons zu geringeren Energien

verschoben ist [186].

In der Literatur findet häufig keine eindeutige Unterscheidung zwischen solchen gebundenen Biexzitonen und zweier (oder mehrerer) lateral getrennter gleichartiger Exzitonen im S-artigen Grundzustand (welche weitestgehend unabhängig voneinander sind) statt (siehe Abbildung 2.12 (d)) [66, 186].

Eine Voraussetzung dafür, dass mehrere lateral getrennte Exzitonen in einem NPL existieren können, ist eine deutlich größere NPL-Fläche, als die laterale Ausdehnung der Exzitonen. Diese war Gegenstand diverser Untersuchungen, bei welchen über verschiedene Methoden die sogenannte Exzitonenkohärenzfläche ( $S_x$ ) – die direkt mit dem Bohr-Radius zusammenhängt – bestimmt wurde. Dabei wurden für CdSe-NPLs deutlich variierende Werte ermittelt:  $S_x = 6 \text{ nm}^2$  bzw.  $10 - 18 \text{ nm}^2$  über FRET-Experimente mit Farbstoffliganden [40, 187],  $S_x = 4 - 6 \text{ nm}^2$  über magneto-Optische Spektroskopie [188],  $S_x = 6 \text{ nm}^2$  über Stark-Spektroskopie [189] sowie  $S_x = 18 - 24 \text{ nm}^2$  [190],  $S_x = 60 \text{ nm}^2$  [64, 190] und  $S_x = 96 \text{ nm}^2$  [191] über transiente Absorptionsspektroskopie. Die großen Abweichungen können unter anderem durch Unterschiede in der NPL-Synthese zustande kommen, da z. B. Fallenzustände die Exzitonenkohärenzfläche beeinflussen können [190]. Außerdem spielen vermutlich die unterschiedlichen experimentellen Methoden eine Rolle: Bei Untersuchungen über FRET-Experimente sowie mittels magneto-optischer- und Stark-Spektroskopie wird die Fläche der Exzitonen auf direkte Weise gemessen, während die Untersuchungen über transiente Absorptionsspektroskopie die Flächen indirekt über den Abstand bestimmen, den zwei individuelle Exzitonen innerhalb eines NPL benötigen, um unabhängig voneinander zu existieren. In allen Fällen ist die Exzitonenkohärenzfläche im Vergleich zu den gängigen NPL-Flächen ausreichend gering, sodass mehrere Exzitonen simultan und räumlich getrennt innerhalb eines NPL existieren können. In voneinander unabhängigen Untersuchungen wurde darüber hinaus festgestellt, dass die Exzitonenkohärenzfläche unabhängig von der NPL-Fläche ist [66, 190].

Die simultane Emission mehrerer gleichartiger Exzitonen im S-artigen Grundzustand konnte mehrfach experimentell nachgewiesen werden. Über Hanbury Brown-Twiss Experimente [192] konnten sowohl Ma et al. [66] als auch Benjamin et al. [193] zeigen, dass wenige Nanosekunden nach einem Anregungsimpuls kein Photon-Antibunching vorliegt. Dies lässt vermuten, dass zu diesem Zeitpunkt unabhängig voneinander emittierende Emissionszentren existieren. Nach längeren Verzögerungszeiten (25 - 50 ns bei Ma et al. [66]) stellte sich Photon-Antibunching ein, was darauf schließen lässt, dass dennoch einzelne Partikel untersucht wurden. Simultan vorliegende Emissionszentren innerhalb eines Partikels können deshalb auf mehrere emittierende Exzitonen zurückgeführt werden. Ma et al. [66] bestimmten PL-Quantenausbeuten von Mono- und

Biexzitonen<sup>12</sup> und zeigten, dass mit steigender Partikelfläche die PL-Quantenausbeute von zweifachen Exzitonen absolut und relativ gegenüber derjenigen von Monoexzitonen zunimmt. Für CdSe-NPL mit einer Fläche von  $S_{\text{NPL}} = 434,9 \text{ nm}^2$  und einer CdS-Schalendicke von 4 ML wurde eine PL-Quantenausbeute von  $\phi_{1X} = 36,2$  für Monoexzitonen und  $\phi_{2X} = 32,6$  für zwei oder mehrere Exzitonen bestimmt [66]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Experimenten zur Bestimmung der Lebenszeit zweifacher Exzitonen, welche mit steigender NPL-Fläche ebenfalls zunimmt [64]. Generell sind diese aber deutlich gegenüber Monoexzitonenlebenszeiten verkürzt [63, 66]. Dies lässt sich über den weiterhin möglichen Relaxationskanal durch Auger-Kombinationen erklären, welche aber mit steigender Partikelfläche seltener [64] werden.

### Temperaturabhängige Eigenschaften von CdSe - NPLs

Bei kryogenen Temperaturen können aufgrund von stark reduzierten Gitterschwingungen und damit einhergehenden schmalen Emissionsbanden weitere Multiexzitonenprozesse spektral beobachtet werden. Hierzu zählen die Emission von Biexzitonen sowie von Trionen (siehe Abbildung 2.12 (c)) [83, 181, 186]. Trionen entstehen aus Biexzitonen durch Lokalisation eines Ladungsträgers in einem Fallenzustand [83] und sind somit geladene Quasiteilchen, welche entweder aus zwei Elektronen und einem Loch, oder einem Loch und zwei Elektronen bestehen. Bei CdSe-NPLs überwiegen negativ geladene Trionen [83]. Die Ladungsträgerlokalisierung erwies sich bei kryogenen Temperaturen als langzeitstabil ( $>5 \text{ h}$ ) [181]. Gegenüber sphärischen QDs ist die Trionenemission in NPLs aus zwei Gründen ermöglicht: zum einen wegen der verminderten Auger-Raten [83, 181], zum anderen durch die Aufhebung eines symmetriebedingten quantenmechanischen Verbots [65].

Die aus Biexzitonen und Trionen hervorgehende Strahlung ist langwelliger als diejenige einzelner Exzitonen, da ein Teil der bei der Rekombination eines Elektrons und eines Lochs frei werdenden Energie an übrig bleibende Ladungsträger übertragen wird [65]. Die Höhe dieses Anteils kann zeitlich variieren, was zu einer Verbreiterung der Emission (im Vergleich zur Emission aus dem exzitonen Grundzustand) führt [194]. Bei Einzelpartikelexperimenten konnte dieser Effekt anhand von Trionenemission in Form von sogenannten *Shakeuplines* beobachtet werden [65]. Es zeigten sich dabei mehrere scharfe Linien im PL-Emissionsspektrum, deren Anzahl und spektrale Positionen sich im Fortlauf einer Untersuchung mehrfach änderten. Antolinez et al. [65] führen dies auf bewegliche Oberflächendefekte und -ladungen

<sup>12</sup>Allerdings wird in dieser Veröffentlichung nicht klar, was die Autoren unter einem Biexziton verstehen. Da die vorgestellten Ergebnisse allerdings voneinander unabhängige Emissionszentren suggerieren, wird von lateral getrennten Exzitonen ausgegangen.

zurück, welche das *Confinement*potential verändern und dadurch die Kopplungskonstanten zwischen dem Trionen-Grundzustand und den unterschiedlichen angeregten Elektronenzuständen beeinflussen.

Weitere temperaturabhängige Eigenschaften sind die spektrale Lage und die FWHM der NPL Emission sowie deren Intensität [195]. Abnehmende Temperaturen haben eine hypsochrome Verschiebung der Emission zur Folge. Diese kann nach Varshni [196] auf zwei Effekte zurückgeführt und über Formel 2.3.8 beschrieben werden: Zum einen verringern sich die CdSe-Gitterkonstanten mit fallender Temperatur, was mit einer Verkleinerung des Potentialkastens und einer dadurch erhöhten örtlichen Beschränkung der Ladungsträger einhergeht. Zum anderen führt eine verminderte Exzitonen-Phonon-Kopplung zu einer hypsochromen Verschiebung [196,197].

$$E_g(T) = E_{g,0} - \alpha_{\text{Var}} \frac{T^2}{T + \beta_{\text{Var}}} \quad (2.3.8)$$

$E_g(T)$  ist die Bandkantenenergie in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und  $E_{g,0}$  diejenige bei einer Temperatur von 0 K.  $\alpha_{\text{Var}}$  und  $\beta_{\text{Var}}$  sind materialspezifische Konstanten. Darüber hinaus hat eine geringere Exzitonen-Phonon-Kopplung eine verminderte homogene Verbreiterung und daher schmalere FWHM bei tiefen Temperaturen zur Folge [197].

Als weitere Folge dieser verringerten Kopplung vergrößert sich bei kryogenen Temperaturen die Exzitonenkohärenzfläche bis auf die gesamte NPL-Partikelfläche [191]. Daher befindet sich eine große Anzahl an Einheitszellen des Kristallgitters im Exzitonen-volumen. Nach Feldmann et al. [198] führt dies zu einer hohen Oszillatorstärke der exzitonischen Anregung und Relaxation. Diese ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Übergänge. Im Fall der NPL spricht man vom *giant oscillator strength*(GOST)-Effekt. Dieser führt daher zu einem erhöhten Absorptionsquerschnitt und einer erhöhten strahlenden Rate [58]. Hieraus resultiert die hohe PL-Intensität bei kryogenen Temperaturen.

### Kern/Schale - NPLs

Die photophysikalischen Eigenschaften von CdSe-NPLs können analog zu den QDs durch das Aufbringen einer Schale beeinflusst werden. Dies führt zu vergleichbaren Effekten: Die Lage der Emissionsmaxima von Kern/Schale-Partikeln wird gegenüber denjenigen der Kerne bathochrom verschoben [59], die FWHM ist durch die zusätzliche Kopplung der Exzitonen mit den Phononen des Schalenmaterials verbei-



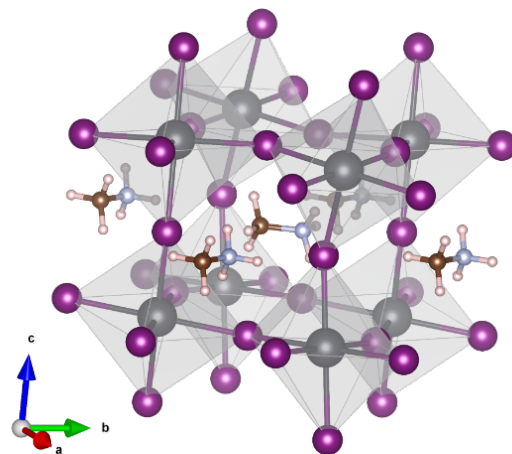
tert [65, 199]. Eine zusätzliche Verbreiterung der FWHM ergibt sich durch die weniger glatte Kern/Schale-Grenzfläche. Induzierte Spiegelladungen (induzierte gleichpolige Ladungen) an dieser dielektrischen Grenzschicht können örtlich fluktuieren und hierdurch verschieden stark mit dem Exziton wechselwirken [63]. Ein Ziel der Aufbringung einer Schale ist die Passivierung von Fallenzuständen. In den PL-Intensitätszeitspuren von Kern/Schale-Partikeln ist hierdurch ein deutlich reduziertes Blinkverhalten zu beobachten [63], was mit einer erhöhten Quantenausbeute einhergeht [65]. Durch die deutlich ausgeprägtere Delokalisierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des exzitonischen Elektrons im Vergleich zum -Loch in der Schale ist der örtliche Überlapp der jeweiligen Wellenfunktionen herabgesetzt. Dies führt zu einer verlängerten Exzitonlebenszeit [63, 65, 184].

## 2.4. MAPbI<sub>3</sub> - Perowskit Kristalle

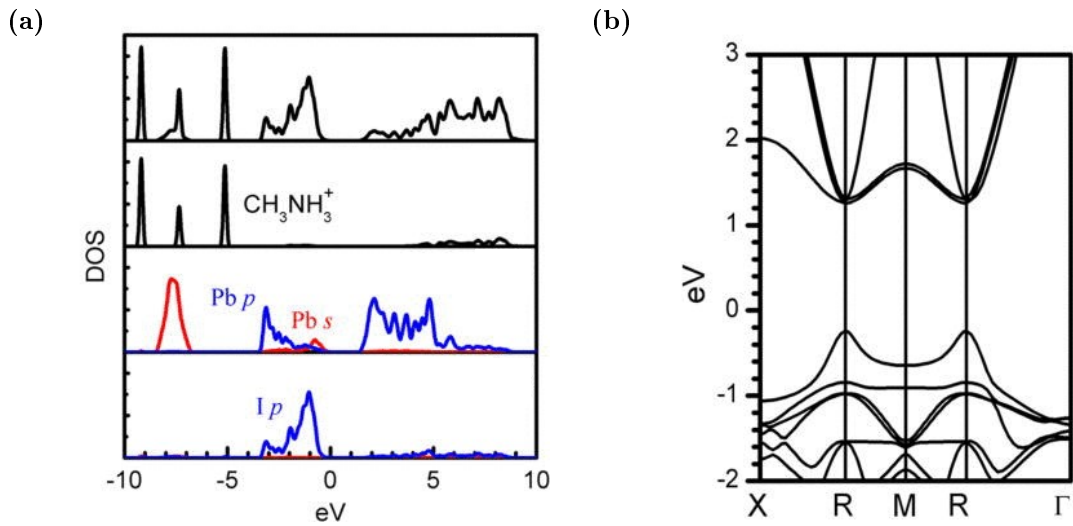
MAPbI<sub>3</sub> gehört zur Gruppe der Organometallhalogenide und kristallisiert in der Perowskit-Struktur (siehe Abbildung 2.15). Hierin besetzen PbI<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Oktaeder die Ecken eines Würfels, in dessen Mitte ein Methylammonium(MA<sup>+</sup>)-Kation positioniert ist [200]. Bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck liegt eine tetragonale Verzerrung vor [202].

Elektronische Übergänge im Bereich der Bandlücke dieses Halbleiters finden ausschließlich im PbI<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Oktaedergerüst statt – das MA<sup>+</sup>-Kation weist in diesem energetischen Bereich keine elektronischen Zustände auf. Nach dem LCAO-Ansatz setzt sich das Valenzband aus 6-s- und 6-p-Orbitalen der Pb<sup>2+</sup>-Ionen sowie aus 5-p-Orbitalen der I<sup>-</sup>-Ionen zusammen – das Leitungsband ausschließlich aus 6-p-Orbitalen der Pb<sup>2+</sup>-Ionen [203, 204]. Dies ist anhand der Zustandsdichte (DOS, engl.: *density of states*) in Abbildung 2.16 (a) erkennbar, welche die Bandstruktur aus Abbildung 2.16 (b) zur Folge hat. Die Bandlücke von ca. 1,6 eV [202] und der breite energetische Bereich des Leitungsbandes führen zu einem Absorptionsspektrum, welches nahezu den gesamten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums abdeckt (siehe hierzu Abbildung 3.23 in Abschnitt 3.3.3) [205]. Eine Anregung durch elektromagnetische Strahlung führt bei diesem Halbleiter gleichermaßen zu einem Loch im Valenzband und einem Elektron im Leitungsband, welche nach Relaxation zu den Bandkanten strahlend rekombinieren können [88, 206].

Defekte im MAPbI<sub>3</sub>-Perowskitgitter können einen wesentlichen Einfluss auf die Rekombinationsdynamik der Ladungsträger ausüben [88, 203, 204, 207–209]. Von besonderer Bedeutung sind Punktdefekte, welche sich zum einen anhand der jeweiligen



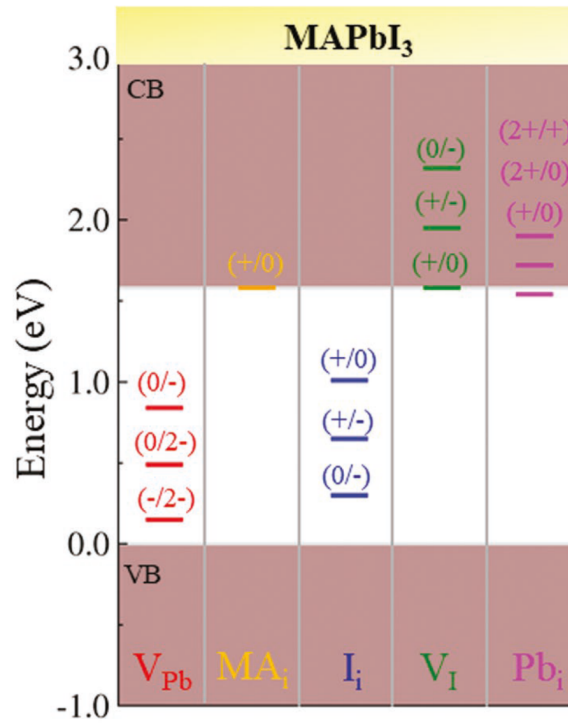
**Abbildung 2.15.:** Ausschnitt der Kristallstruktur von MAPbI<sub>3</sub>. Lila dargestellt sind Iodatome, dunkelgrau Blei-, blau Stickstoff-, braun Kohlenstoff- und rosa Wasserstoffatome. Hellgrau eingefärbt sind die PbI<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Oktaeder. Erstellt mit dem Programm VESTA [153] anhand von Strukturdaten aus Referenz [200].



**Abbildung 2.16.:** (a) Kumulierte Zustandsdichten (DOS) von MAPbI<sub>3</sub> im Bereich der Bandlücke (oben) sowie die in der Abbildung kenntlich gemachten Anteile der jeweiligen Ionen. (b) Daraus resultierende Bandstruktur von MAPbI<sub>3</sub>. Mit wenigen Änderungen reproduziert aus Referenz [201].

Bildungsenergien unterscheiden, zum anderen anhand der individuellen energetischen Lagen der daraus resultierenden diskreten Niveaus. In Abbildung 2.17 sind Energieniveaus ausgewählter energetisch stabiler Defekte innerhalb der Bandlücke und an den Bandkanten von Valenz- und Leitungsband dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Leerstellen an Pb<sup>2+</sup>-Gitterpositionen ( $V_{\text{Pb}}$ ) und Iod-Teilchen verschiedener Oxidationsstufen an Zwischengitterplätzen ( $I_i$ ) diskrete Energieniveaus bis in die Mitte der Energiebandlücke zur Folge haben, während sowohl MA<sup>+</sup>- und Pb<sup>2+</sup>-Kationen an Zwischengitterplätzen ( $MA_i$ ,  $Pb_i$ ) als auch I-Leerstellen ( $V_I$ ) zu diskreten Energieniveaus innerhalb der Energiebänder oder an deren Kanten führen [207]. Zu einer Abnahme der Quantenausbeute führen vor allem diejenigen Defekte, welche diskrete Energieniveaus nahe der Mitte der Energiebandlücke aufweisen: Bei entsprechender energetischer Lage sind Defektzustände sowohl für Löcher als auch für Elektronen zugänglich – zusätzlich macht die erhöhte Potentialbarriere eine erneute Delokalisation der Ladungsträger durch einen rückführenden Übergang in die kontinuierlichen Energiebänder unwahrscheinlich. Hierdurch sind dies effektive Zentren für strahlungslose Rekombinationen [71, 210]. Außerdem ist aus solchen Zuständen eine zusätzliche Defektemission ermöglicht [207].

Nasschemisch erzeugte MAPbI<sub>3</sub>-Filme weisen bei Raumtemperatur Quantenausbeuten von weniger als 1 % auf [71, 205, 210]. Es wird davon ausgegangen, dass dies eine Folge von Relaxationsprozessen aufgrund einer großen Zahl von Defekten ist [210]. Mikroskopisch bestehen diese Filme aus einer Vielzahl einzelner „Inseln“ [208], die in fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen ein ausgeprägtes PL-Intensitätsblin-



**Abbildung 2.17.:** Energetische Lage der diskreten Zustände verschiedener Punktdefekte im Bereich der Energiebandlücke von MAPbI<sub>3</sub>. V<sub>X</sub> steht für eine Leerstelle des Teilchens X. X<sub>i</sub> steht für ein Teilchen X auf einer Zwischengitterposition. Verschiedene energetische Zustände einer Defektart ergeben sich aus unterschiedlichen Oxidationsstufen. Mit Änderungen reproduziert aus Referenz [207].

zeigen [208]. Dies weist auf die Existenz einer weiteren Art von Defekt hin. In der Literatur als *Supertraps* bezeichneten Defekte ermöglichen eine effiziente strahlungslose Rekombination der Ladungsträger über einen ausgedehnten räumlichen Bereich, jedoch fluktuiert die Rekombinationseffizienz als Funktion der Zeit [88, 89].

Die Beschaffenheit dieser *Supertraps* ist bisher nicht endgültig geklärt. Es wird jedoch vermutet, dass es sich dabei um zwei simultan innerhalb einer Elementarzelle vorliegende Defektzustände handeln könnte – je ein Defekt der effektiv Löcher respektive Elektronen lokalisiert. Konkret wurden hierfür von Merdasa et al. [88] V<sub>Pb</sub>- und MA<sub>i</sub>-Defekte vorgeschlagen. Allerdings könnten auch verschiedene Iod-Fehlstellen eine oder beide Rollen einnehmen [211, 212]. Durch die räumliche Nähe zweier in einer Elementarzelle lokalisierter Ladungsträger wird eine effektive strahlungslose Relaxation ermöglicht [88]. Da das Blinkverhalten mit Lichtmikroskopen beobachtet werden kann, müssen sich die kollektiven Intensitätsfluktuationen über eine Fläche entsprechend dem Auflösungsvermögen des verwendeten Mikroskops erstrecken. Untersuchungen zeigten, dass die Ladungsträger in MAPbI<sub>3</sub> eine große mittlere Diffusionslänge von mindestens 100 nm aufweisen [213, 214]. Eine *Supertrap* ist hierdurch für Ladungsträger innerhalb eines großen Bereichs erreichbar und kann somit die PL-Intensität

einer gesamten MAPbI<sub>3</sub>-Insel löschen [208]. Die Position der *Supertraps* scheint dabei ortsfest zu sein, mit zeitlich begrenzten aktiven und inaktiven Phasen. Merdasa et al. [88] erklären dies darüber, dass die Diffusion des V<sub>Pb</sub>-Defektes eine hohe Energiebarriere aufweist, was eine stabile örtliche Lokalisation zur Konsequenz hat. Im Gegensatz dazu liegt unter anderem bei MA<sub>I</sub>-Defekten oder bei Iod-Störstellen eine ausgeprägte Diffusion vor [211, 215, 216]. Die *Supertrap* wird aktiviert, sobald einer dieser Defekte in die Elementarzelle des V<sub>Pb</sub>-Defekts wandert – deaktiviert wird sie wiederum, sobald der MA<sub>I</sub>-Defekt diese Elementarzelle wieder verlässt [88].

Einerseits führt die hohe Ionenbeweglichkeit zu einer Instabilität photophysikalischer Eigenschaften auf kurzen Zeitskalen (z. B. zum PL-Intensitätsblinken). Andererseits ergibt sich daraus jedoch eine hohe Stabilität dieser Eigenschaften auf längeren Zeitskalen. Defekte – ob intrinsisch oder z. B. durch Bestrahlung von außen induziert – können durch die Diffusion der Ionen behoben und das ursprüngliche Gitter wieder aufgebaut werden. In der Literatur wird hierfür der Begriff *self-healing* (engl.: „selbst-Heilung“) verwendet [73].

Untersuchungen haben gezeigt, dass atmosphärischer Sauerstoff eine wichtige Rolle bei der Ionendiffusion – vor allem von I<sup>-</sup>-Anionen – spielt: Unter Inertgas-Bedingungen hergestelltes MAPbI<sub>3</sub> weist keine Emission auf – erst nach Kontakt mit Sauerstoff kann diese beobachtet werden. Anaya et al. [217] postulieren die Bildung einer negativ geladenen Schicht aus Sauerstoffanionen auf der Kristalloberfläche. I<sup>-</sup>-Anionen werden dadurch von der Oberfläche in das Kristallinnere verschoben. Initial führt dies zur Bildung der eigentlichen Perowskitstruktur, später wird hierdurch das *self-healing* defekter Strukturen ermöglicht [217].



# 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Experimente realisiert wurden. Hierzu werden zunächst die experimentellen Aufbauten erläutert, an welchen die verschiedenen Experimente stattfanden und anschließend die Methoden erklärt, die bei den Untersuchungen angewendet wurden. Nachfolgend wird die Darstellung der Probensysteme erläutert und deren spektrale Charakteristiken aus Ensembleexperimenten vorgestellt. Schließlich wird die Präparation der Proben beschrieben und dabei auf die Unterschiede der verschiedenen Probensysteme eingegangen.

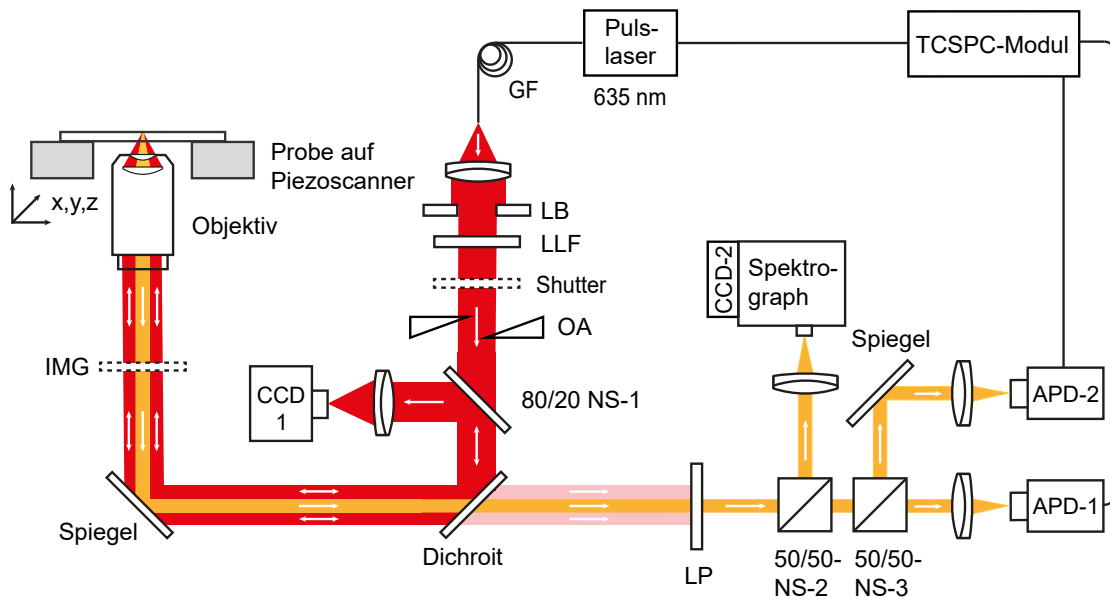
## 3.1. Experimentelle Aufbauten

Allen in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten ist gemein, dass sie an konfokalen Fluoreszenzmikroskopen durchgeführt wurden. Die hierfür verwendeten Mikroskope wurden von Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des AK [REDACTED] aufgebaut und den entsprechenden Fragestellungen und experimentellen Anforderungen variabel angepasst. Für die Experimente dieser Arbeit wurden drei verschiedene Mikroskope verwendet:

- Ein konfokales Fluoreszenzmikroskop mit einem Hanbury Brown-Twiss-Aufbau in der Detektion für die Durchführung von Korrelationsexperimenten (Aufbau 1).
- Ein konfokales Fluoreszenzmikroskop, bei welchem die Probe in einem Kryostaten platziert wird und welches Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen mit  $T = 1,2$  K ermöglicht (Aufbau 2).
- Eine Kombination aus einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop und einem Rasterkraftmikroskop, welche simultan betrieben werden können (Aufbau 3).

Die drei konfokalen Fluoreszenzmikroskope beruhen alle auf dem in Abschnitt 2.1 skizzierten Prinzip. In den folgenden Abschnitten werden deren Aufbau und Besonderheiten beschrieben.

### 3.1.1. Konfokale Fluoreszenzmikroskopie (Aufbau 1)



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung von Aufbau 1. APD-1/2: Avalanche-Photodiode, CCD-1/2: Charged-Coupled-Device-Kamera, GF: single-mode Glasfaser, IMG: Intensitätsmessgerät (Darstellung gestrichelt, da dieses nicht durchgehend im Strahlengang positioniert ist), LB: Lochblende, LLF: Laserlinienfilter, LP: Langpassfilter, NS-1/2/3: Neutralstrahlteiler, OA: optischer Abschwächer. Erstellt nach Referenz [77].

Für die Messung von Koinzidenzraten wurde ein konfokales Mikroskop mit einem Hanbury Brown-Twiss-Aufbau in der Detektion benötigt [192]. Eine schematische Darstellung des hierfür verwendeten Mikroskops ist in Abbildung 3.1 abgebildet. Die Bezeichnungen und Hersteller der verwendeten Bauteile sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

#### Lichtquelle, Strahlengang und Probe

Als Lichtquelle dieses Mikroskops dient ein gepulster Weißlicht-Faserlaser (Pulslänge:  $\sim 100$  ps). Die Anregungswellenlänge wird mit einem verstellbaren Filter eingestellt und das Licht direkt in eine Glasfaser (GF) geleitet. Das Anregungslicht wird damit in das Mikroskop eingekoppelt und mittels achromatischer Linse parallelisiert. Anschließend wird der Strahldurchmesser über eine Lochblende (LB) an die Apertur des Objektivs angepasst. Mit einem Bandpass- oder Laserlinienfilter (LLF) wird der Wellenlängenbereich des Anregungslichts auf den notwendigen Bereich beschränkt und eventuelle Faserfluoreszenz blockiert. Neben der direkten Einstellung der Lichtintensität über die Software des Lasers, ermöglicht ein optischer Abschwächer (OA)



**Tabelle 3.1.:** Bezeichnungen und Hersteller der im experimentellen Aufbau aus Abbildung 3.1 verwendeten Bauteile.

| Bauteil      | Bezeichnung                         | Hersteller         |
|--------------|-------------------------------------|--------------------|
| APD-1/2      | SPCM-AQRH-15                        | PERKINELMER        |
| CCD-1        | DFK 72BUC02                         | THE IMAGING SOURCE |
| CCD-2        | IXON-888                            | ANDOR              |
| Dichroit     | LPD01-633RS                         | SEMROCK            |
| GF           | P1-448PM-FC-5                       | THORLABS           |
| IMG          | OPTICAL POWER METER<br>MODEL 1830-C | NEWPORT            |
| LLF          | ZET635/10X                          | CHROMA             |
| LP           | LP02-647RU                          | SEMROCK            |
| Objektiv     | PLAN-APOCHROMAT<br>63X/1.4 OIL      | ZEISS              |
| Piezoelement | P.562 3CD                           | PHYSIK INSTRUMENTE |
| Puls-Laser   | SC-OEM                              | YSL PHOTONICS      |
| Filtersystem | VLF                                 |                    |
| Shutter      | SH05                                | THORLABS           |
| Spektrograph | SPECTRAPRO 300I                     | ACTON              |
| TCSPC-Modul  | PICOHARP 300                        | PICOQUANT          |

mit variabel einstellbarer optischer Dichte deren Regelung. Über einen Shutter kann die Strahlung komplett blockiert werden. Anschließend passiert das Anregungslicht einen Neutralstrahlteiler (80T/20R)<sup>1</sup> (NS-1). Mit Hilfe des NS-1 kann an der Probe reflektiertes Licht ausgekoppelt werden (siehe unten). Ein dichroitischer Spiegel reflektiert das Anregungslicht über einen weiteren Spiegel in das Ölimmersionsobjektiv ( $NA = 1,4$ , Immersionsöl:  $n = 1,518$ ). Direkt vor dem Objektiv kann wahlweise ein Intensitätsmessgerät (IMG) in den Strahlengang positioniert werden, sodass jederzeit eine Bestimmung der Anregungsintensität möglich ist. Oberhalb des fest montierten Objektivs befindet sich ein Verschiebetisch, auf welchem die Probe positioniert ist. Die Piezoelemente des Verschiebetischs ermöglichen eine Bewegung der Probe axial und lateral zur Ausbreitungsrichtung des Anregungslichts. Die axiale Bewegung ermöglicht eine Positionierung der Probe in die Fokalebene des Objektivs, während die laterale Bewegung zur Durchführung von Rasteraufnahmen und die präzise Positionierung des Fokus auf ein zu untersuchendes Teilchen verwendet wird. Das Piezoelement ermöglicht laut Herstellerangaben in alle drei Richtungen einen geregelten Fahrweg von  $200\ \mu\text{m}$  mit einer Genauigkeit von  $1\ \text{nm}$  [218].

Von der Probe emittiertes Licht und reflektiertes Anregungslicht wird vom selben Objektiv eingesammelt. Während das Emissionslicht den dichroitischen Spiegel transmit-

<sup>1</sup>Diese Benennung des Neutralstrahlteilers bedeutet, dass 80% des auftreffenden Lichts den Strahlteiler transmittieren und 20% des auftreffenden Lichts reflektiert werden.

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

tiert, wird das Anregungslicht am dichroitischen Spiegel reflektiert und über NS-1 und eine achromatische Linse auf eine CCD-Kamera (CCD-1) fokussiert. Die Detektion des reflektierten Anregungslichts an dieser Stelle ermöglicht die Abbildung des Anregungsfokus aus der Probenebene und erlaubt dadurch eine optimale Positionierung durch Verfahren der Probe in axialer Richtung. Ein Langpassfilter vor den Detektoren blockiert restliches Anregungslicht, sodass nur langwelligeres Emissionslicht über einen Neutralstrahlteiler (50T/50R) (NS-2) in den Detektionsbereich gelangt.

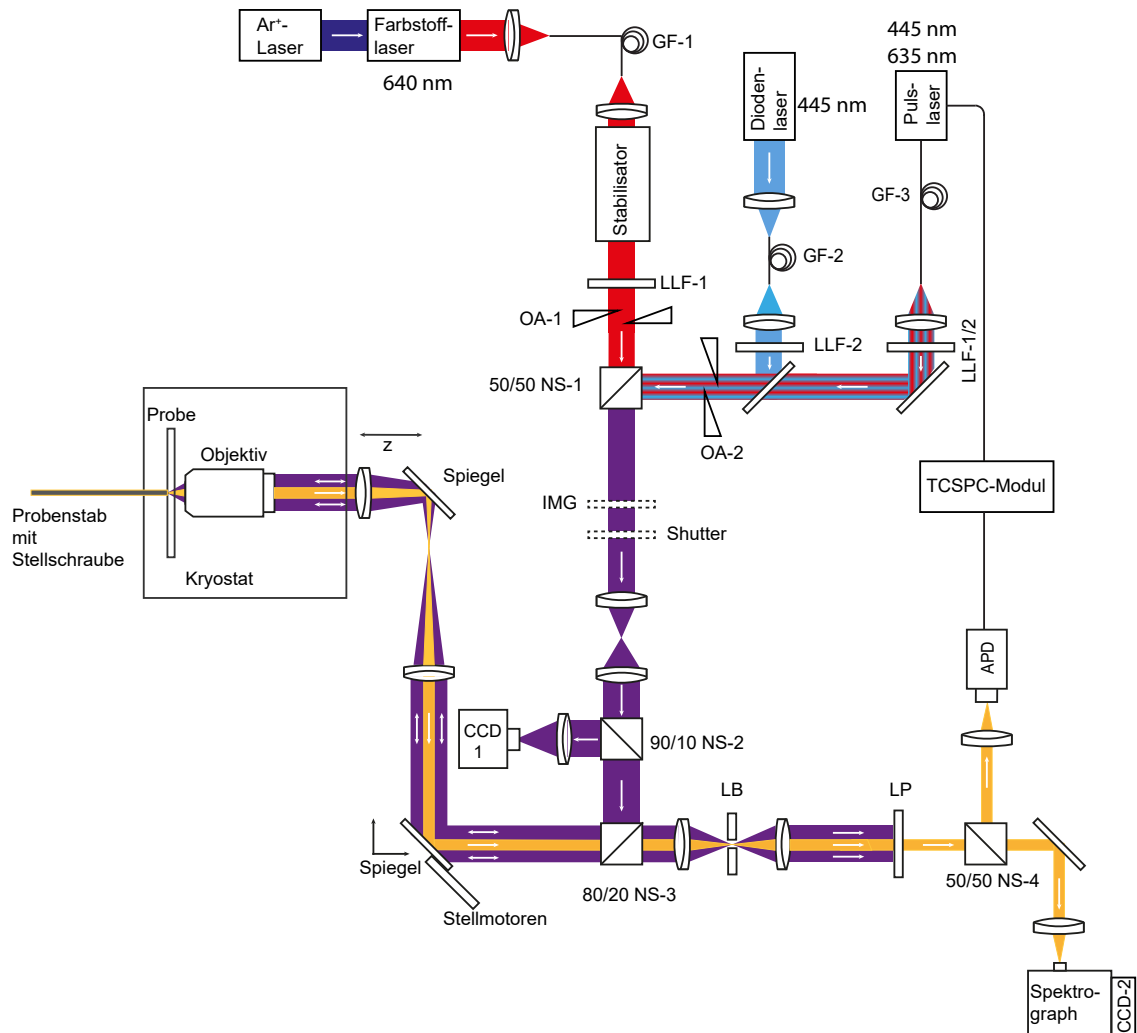
#### Detektion

Das vom NS-2 reflektierte Licht wird von einer achromatischen Linse auf den Eingangsspalt eines Spektrographen fokussiert. Für die spektrale Aufspaltung des Lichts kann je nach gewünschter Auflösung zwischen drei verschiedenen Beugungsgittern gewählt werden: 50 g/mm, 300 g/mm und 600 g/mm (mit Auflösungen von  $\Delta\lambda = 0,8; 0,13$  bzw.  $0,07$  nm). Das dispergierte Licht wird mit einer EMCCD-Kamera (CCD-2) detektiert und daraus die PL-Emissionsspektren erstellt. 50% der Photonen passieren den NS-2 und gelangen auf einen weiteren Neutralstrahlteiler (50R/50T) (NS-3). Das davon reflektierte, als auch das transmittierte Licht wird von achromatischen Linsen auf je eine APD (APD-1/2) fokussiert. Mit Hilfe eines TCSPC (engl.: *time correlated single photon counting*)-Moduls können hiermit Messungen von Koinzidenzzählraten durchgeführt werden. Das TCSPC-Modul ist elektronisch mit dem Puls laser und den APDs gekoppelt. Die Aussendung eines Lichtpulses des Lasers startet dabei eine Zeitmessung des TCSPC-Moduls, die Detektion eines Photons mit einer APD beendet die Messung.

Dieses Setup benötigt keine Lochblende zur Realisierung des konfokalen Prinzips, da die Detektorflächen der APDs wie auch der Eingangsschlitz des Spektrographen ausreichend lateral begrenzt sind und diese anstelle einer Lochblende jeweils direkt in die Foki der zugehörigen Linsen positioniert sind.

#### 3.1.2. Konfokale Fluoreszenzmikroskopie bei kryogenen Temperaturen (Aufbau 2)

Als Besonderheit dieses Mikroskops befinden sich Objektiv und Probe in einem Kryostaten. Der Kryostat ermöglicht eine Temperaturkontrolle im Bereich von  $T = 1.2$  K bis Raumtemperatur. Zusätzlich ist eine Kontrolle der die Probe umgebenden Atmosphäre ermöglicht. Eine schematische Darstellung dieses Mikroskops ist in Abbildung 3.2 abgebildet. Die Bezeichnungen und Hersteller der verwendeten Bauteile sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung von Aufbau 2. APD: Avalanche-photodiode, CCD-1/2: Coupled-Cluster-Device-Kamera, GF-1/2/3: Singlemode Glasfasern, IMG: Intensitätsmessgerät (Darstellung gestrichelt, da dieses nicht durchgehend im Strahlengang positioniert ist), LB: Lochblende, LLF-1/2: Laserlinienfilter, LP: Langpassfilter, NS-1/2/3: Neutralstrahlteiler, OA: optischer Abschwächer. Erstellt nach Referenz [77].

**Tabelle 3.2.:** Bezeichnungen und Hersteller der im experimentellen Aufbau aus Abbildung 3.2 verwendeten Bauteile.

| Bauteil         | Bezeichnung                        | Hersteller                              |
|-----------------|------------------------------------|---|
| APD             | COUNT-20B                          | LASERCOMPONENTS                         |
| Ar-Laser        | SABRE DBW 15                       | COHERENT                                |
| CCD-1           | DFK 72BUC02                        | THE IMAGING SOURCE                      |
| CCD-2           | NEWTON                             | ANDOR                                   |
| Diodenlaser     | OBIS-445LX                         | COHERENT                                |
| Farbstofflaser  | 899 RING LASER                     | COHERENT                                |
| GF-1            | HB 450                             | FIBERCORE                               |
| GF-2            | HPC - 58.6 / PM<br>200 4602 0001/2 | FIBERCORE                               |
| GF-3            | P1-448PM-FC-5                      | THORLABS                                |
| IMG             | PM100                              | THORLABS                                |
| Kryostat        | SVT-10CNDT                         | JANIS RESEARCH COMPANY                  |
| LLF-1           | Z 635/10X                          | CHROMA                                  |
| LLF-2           | ZET 445/10X                        | CHROMA                                  |
| LP-1            | F76-647                            | SEMROCK                                 |
| LP-2            | LP02-458RU-25                      | SEMROCK                                 |
| Motorcontroller | ESP300                             | NEWPORT                                 |
| OA-1/2          | M-925B                             | NEWPORT                                 |
| Objektiv        | 01F OAS017 60X                     | MELLES GRIOT                            |
| Puls-Laser      | SC-OEM                             | YSL PHOTONICS                           |
| Filtersystem    | VLF                                |   |
| TCSPC-Modul     | PICOHARP 300                       | PICOQUANT                               |
| Spektrograph    | SHAMROCK-750-B1-R                  | ANDOR                                   |
| Stabilisator    | LS-100-VIS                         | CAMBRIDGE RESEARCH<br>& INSTRUMENTATION |
| Stellmotoren    | LTA-HL                             |   |
| Controller      | ESP300                             | NEWPORT                                 |

## Lichtquellen

Als Lichtquellen dienen je nach Experiment unterschiedliche Laser. Dabei werden Wellenlängen von 445 nm und 640 nm sowohl als Dauerstrich (cw; engl.: *continuous wave*)-Strahlung, wie auch als gepulste Strahlung verwendet:

- Für eine cw-Anregung bei 640 nm wird ein Farbstofflaser mit einer Farbstofflösung aus 1,00 g DCM-S6 (von RADIANT DYES), gelöst in 400 mL Benzylalkohol (99% von ACROS ORGANICS) und 600 mL Ethylenglycol (99% von ALFA AESAR) verwendet. Als Pumplaser dient ein Argon-Ionen-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 488 nm.
- Für eine cw-Anregung bei 445 nm wird ein Diodenlaser verwendet.
- Gepulstes Anregungslicht wird mit einem gepulsten Weißlicht-Faserlaser erzeugt (Pulslänge:  $\sim 100$  ps). Die Anregungswellenlänge kann mit einem verstellbaren Filter variiert werden und wird je nach Experiment auf 445 nm bzw. 640 nm eingestellt.

Das aus dem Diodenlaser und dem Farbstofflaser austretende Licht wird jeweils mit Hilfe von Spiegeln und je einem Faserkoppler in single-mode Glasfasern geleitet (GF-1, GF-2). Gepulstes Licht des Faserlasers wird direkt über eine Glasfaser (GF-3) ausgegeben.

## Strahlengang und Probe

In Abbildung 3.2 sind drei Strahlengänge für die Anregungsstrahlung abgebildet, wovon zeitgleich immer nur zwei Strahlengänge zugänglich sind. Alle Anregungslichtquellen werden über Glasfasern in das Mikroskop eingekoppelt. Mittels achromatischer Linsen werden die Strahlengänge parallelisiert. Anschließend Bandpass- oder Laserlinienfilter (LLF-1, LLF-2) filtern unerwünschte Wellenlängen z. B. durch Faserfluoreszenz heraus. Im Strahlengang des Farbstofflasers wird zusätzlich ein Stabilisator verwendet, um die Intensität der Strahlung konstant zu halten. Mit Hilfe von optischen Abschwächern (OA-1/2) kann die Intensität in den Strahlengängen variabel eingestellt werden. Über Spiegel und einen Neutralstrahlteiler (50T/50R) (NS-1) werden die Anregungsstrahlengänge zusammengeführt. Ein Intensitätsmessgerät (IMG) kann wahlweise in den Strahlengang positioniert werden, um die eingestellte Intensität der Strahlung zu überprüfen. Mit einem zuvor bestimmten Eichfaktor kann damit die Strahlungsintensität an der Position des Objektivs abgeschätzt werden. Ein Shutter ermöglicht die komplette Blockierung der Strahlung. Es folgt ein System aus

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

zwei Objektiven zur Aufweitung des Strahldurchmessers für dessen Anpassung an die Apertur des Objektivs. Anschließend passiert das Anregungslicht einen Neutralstrahlteiler (80T/20R) (NS-2), der zur Auskopplung von an der Probe reflektiertem Anregungslicht dient (siehe unten). Ein weiterer Neutralstrahlteiler (80T/20R) (NS-3) trennt anstelle eines dichroitischen Spiegels den Anregungsstrahlengang und den Emissionsstrahlengang. Während bei den Raumtemperatur-Mikroskopen (Aufbau 1 und 3) eine laterale Verschiebung der Probe mit Hilfe von Piezoelementen realisiert wird, muss dies bei Aufbau 2 aufgrund der Positionierung von Objektiv und Probe innerhalb eines Kryostaten anders realisiert werden. Das Anregungslicht wird dabei auf einen Spiegel geleitet, der sich mit Hilfe zweier Stellmotoren variabel verstellen lässt. Über ein telezentrisches Linsensystem und einen weiteren Spiegel wird das Licht in ein Luftspaltobjektiv ( $NA = 0,85$ ) geleitet und damit auf die Probe fokussiert. Durch das mechanische Verstellen des variablen Spiegels mit Hilfe der Stellmotoren kann die laterale Position des Fokus auf der Probe variiert werden. Dies ermöglicht die Durchführung von Rasteraufnahmen.

Probe und Objektiv befinden sich im Innenraum des Kryostaten. Dieser kann mit Hilfe von flüssigem Helium auf eine Temperatur von  $T = 1,2$  K gekühlt werden. Vakuunkammern, eine Heliumvorratskammer sowie eine Kammer mit flüssigem Stickstoff isolieren den Probenbereich nach außen. Zusätzlich kann der Probenbereich evakuiert werden und mit verschiedenen Gasen oder flüssigem Helium befüllt werden. Mit Hilfe einer von außen zugänglichen Stellschraube kann die Probe innerhalb des Kryostaten in axialer Richtung relativ zum Objektiv bewegt werden, um diese genau in die Fokalebene des Objektivs zu positionieren. Eine genauere Beschreibung des Kryostaten und von dessen Funktionsweise findet sich in Referenz [101].

Von der Probe ausgesendetes Emissionslicht und reflektiertes Anregungslicht wird vom selben Objektiv eingesammelt und über den NS-3 in den Emissionsstrahlengang geleitet. Ein kleiner Anteil dieses Lichtes gelangt durch Reflexion am NS-3 weiter über den NS-2 und eine achromatische Linse auf eine CCD-Kamera (CCD-1). Die Detektion des reflektierten Anregungslichtes an dieser Stelle ermöglicht die Abbildung des Anregungsfokus aus der Probenebene und somit dessen Justage über die Stellschraube. Licht im Emissionsstrahlengang (nach Transmission des NS-3) wird mit Hilfe einer achromatischen Linse auf eine Lochblende mit einem Durchmesser von  $D = 50 \mu\text{m}$  fokussiert. Diese blockiert jegliche Strahlung, die nicht aus dem Fokus des Objektivs stammt. Eine weitere achromatische Linse parallelisiert die Strahlung wieder. Anschließend wird reflektiertes Anregungslicht durch einen Langpassfilter blockiert, sodass nur langwelligeres Emissionslicht in den Detektionsbereich gelangt. Der Neutralstrahlteiler (50T/50R) (NS-4) leitet das Licht schließlich zu den verschiedenen Detektoren.

## Detektion

Der NS-4 leitet einen Teil des Emissionslichts über eine achromatische Linse auf den Eingangsspalt eines Spektrographen. Für die spektrale Aufspaltung des Lichtes kann je nach gewünschter Auflösung zwischen drei verschiedenen Beugungsgittern gewählt werden: 150 g/mm, 900 g/mm und 2000 g/mm (mit Auflösungen von  $\Delta\lambda = 0,14$ ; 0,02 bzw. 0,007 nm). Das dispergierte Licht wird mit einer EMCCD-Kamera (CCD-2) detektiert und daraus PL-Emissionsspektren erstellt. Der weitere Teil der Emissionsstrahlung wird vom NS-4 über eine achromatische Linse auf die Detektionsfläche einer APD abgebildet. Neben zeitabhängigen Intensitätsmessungen werden mit Hilfe der APD auch Lumineszenzanregungsspektren aufgezeichnet. Durch elektronische Kopplung an ein TCSPC-Modul sind mit Hilfe eines ebenfalls angeschlossenen Pulslasers zudem Aufnahmen von PL-Zerfällen möglich.

### 3.1.3. Korrelative konfokale Fluoreszenz- und Rasterkraftmikroskopie (Aufbau 3)

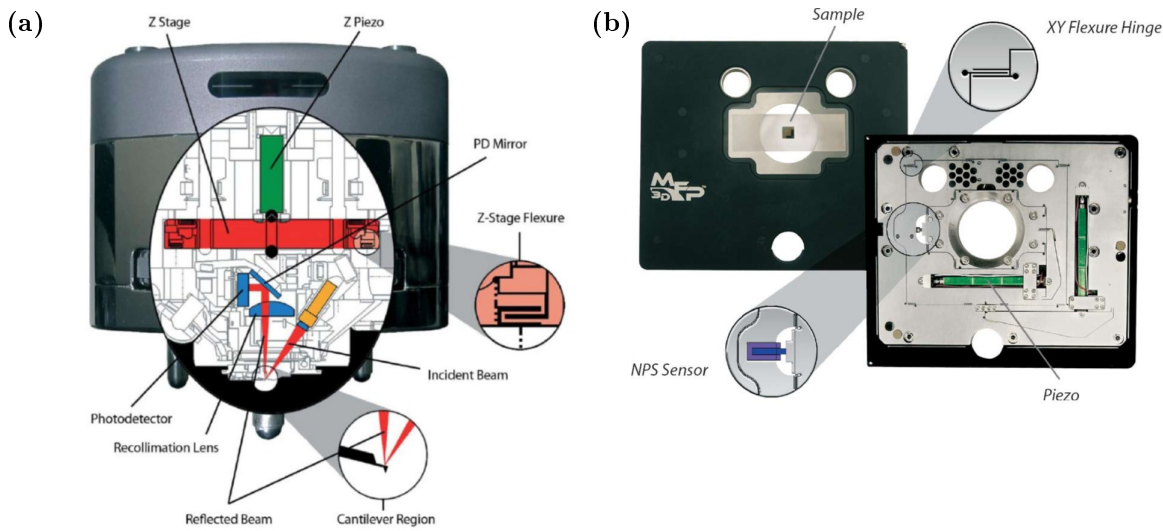
Dieser experimentelle Aufbau besteht aus einer Kombination aus zwei Mikroskopen. Das konfokale Fluoreszenzmikroskop wurde (wie die beiden Mikroskope aus Aufbau 1 und 2) von Mitarbeitern des AK XXXXXXXXXX selbst aufgebaut [77] und im Zuge dieser Arbeit entsprechend der Anforderungen der jeweiligen Experimente erweitert. Das AFM hingegen ist ein Standardmodell, welches teilweise an die Anforderungen des Messaufbaus angepasst wurde. Die beiden Mikroskope werden nachfolgend näher erläutert.

#### 3.1.3.1. Rasterkraftmikroskop

Bei dem verwendeten AFM handelt es sich um das Modell MFP3D des Herstellers ASYLUM RESEARCH. Dieses besteht aus einem AFM-Kopf, einem Verschiebetisch und einer elektronischen Steuerungseinheit. Der AFM-Kopf (teil-schematische Darstellung siehe Abbildung 3.3 (a)) steuert die AFM-Spitze bzw. den AFM-Cantilever, der Verschiebetisch (teil-schematische Darstellung siehe Abbildung 3.3 (b)) steuert die Probe. Eine elektronische Steuerungseinheit gewährleistet die Kommunikation zwischen Computer und AFM-Kopf mit Verschiebetisch.

Die Hauptbestandteile des AFM-Kopfes sind die Halterung für den Cantilever, ein Detektionssystem zur Bestimmung von Position und Verbiegung des Cantilevers und ein Piezoelement, welches die Positionierung des Cantilevers in axialer Richtung, wie auch dessen resonante Anregung zur Schwingung ermöglicht. Das Detektionssystem

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme



**Abbildung 3.3.:** Teil-schematische Darstellungen des Messkopfes (a) und des Verschiebetisches (b) des verwendeten MFP3D Rasterkraftmikroskops. Entnommen aus [125].

besteht aus einer Superlumineszenzdiode ( $\lambda_{em} = 850 \text{ nm}$ )<sup>2</sup> und einer vier-Segment-Photodiode. Der Cantilever wird entsprechend positioniert, dass das Licht dieser Diode optimal die Cantileverrückseite trifft, von dieser reflektiert und auf die Photodiode geworfen wird. Deren Signal kann von der Messsoftware in die genaue Position und Verbiegung des Cantilevers übersetzt werden [125].

Eine grobe Positionierung der axialen Position des Cantilevers (bis auf wenige Mikrometer über der Probe) kann per Hand über ein Einstellrad durchgeführt werden. Genauere Positionierungen in dieser Dimension und die Etablierung des Kontakts zwischen Spitze und Probe werden mittels eines Piezoelements (ab hier: z-Piezoelement) realisiert. Dieses ermöglicht eine axiale Verschiebung der gesamten Aufhängung des Cantilevers. Hiermit ist eine Positionierung in einem Bereich von  $15 \mu\text{m}$  möglich. Ein zugehöriger Positionssensor weist eine Genauigkeit von  $0,25 \text{ nm}$  auf, die durch thermisches Rauschen begrenzt ist [77]. Neben der Positionierung in axialer Richtung ermöglicht das z-Piezoelement eine resonante Schwingungsanregung des Cantilevers. Dies ist eine Voraussetzung für die Durchführung dynamischer Messmodi wie den intermittierenden-Kontaktmodus (tapping Modus).

Laterale Verschiebungen des Cantilevers sind nicht möglich. Stattdessen kann die Probe mit Hilfe des Verschiebetisches (Abbildung 3.3 (b)) in der horizontalen Ebene bewegt werden. Per Hand zu bedienende Stellschrauben des Verschiebetisches ermöglichen eine grobe laterale Ausrichtung der Probe. Die für Rasteraufnahmen, wie auch für die Aufnahme von ortsgenauen Kraftversatzkurven nötige, präzise laterale Positionierung

<sup>2</sup>Da Licht aus der Superlumineszenzdiode teilweise vom Objektiv eingesammelt werden kann, wird der Wellenlängenbereich dieser Diode durch einen speziellen, im AFM-Kopf montierten Bandpassfilter (ET Bandpass 850/30, Hersteller: AHF) eingeschränkt. Mit einem darauf angepassten Kurzpassfilter im konfokalen Mikroskop wird der übrige Wellenlängenbereich herausgefiltert.



der Probe wird über die Piezoelemente des Verschiebetischs ermöglicht. Diese Piezoelemente weisen eine maximale Verfahrstrecke von  $90\ \mu\text{m}$  in beide Dimensionen auf. Die Genauigkeit ist durch das thermische Rauschen des Positionssensors auf  $0,5\ \text{nm}$  begrenzt [77].

Das dritte zentrale Element des Rasterkraftmikroskops ist der digitale Controller, welcher zwischen dem Messrechner mit der Messsoftware und der Messtechnik (AFM-Kopf und Verschiebetisch) geschaltet ist. Insgesamt sechs Analog-Digital-Wandler sind für den Signalaustausch der vier-Segment-Photodiode und der Piezoelemente mit der Steuerungssoftware verantwortlich. Zwei weitere Analog-Digital-Wandler ermöglichen die Eingabe von nutzerspezifischen Signalen, welche zusammen mit den zeitlich exakt zugeordneten Positionen der Piezoelemente abgespeichert und verarbeitet werden können<sup>3</sup>. Die Steuerung der drei Piezoelemente wird über drei Regelkreise reguliert, welche die jeweils eingestellten Positionierungen mit den tatsächlichen Positionen abgleichen und Differenzen mit Hilfe von proportionalen und integralen Parametern ausgleichen. Je nach Messmodus wird zusätzlich zur Positionierung des z-Piezoelements auch dessen Schwingungsamplitude durch einen Regelkreis über Amplitudenänderung der antreibenden Piezoschwingung reguliert. Weitere technische Details des MFP3D Rasterkraftmikroskops können der Dissertation von [REDACTED] aus dem AK [REDACTED] [77] entnommen werden.

Der Verschiebetisch ist auf einer speziell angefertigten Metallplatte montiert, welche das Rasterkraftmikroskop mit dem konfokalen Fluoreszenzmikroskop verbindet. Unterhalb der drei Aussparungen im Verschiebetisch für die Füße des AFM-Kopfes befinden sich in der Metallplatte drei konische Vertiefungen, welche eine präzise, reproduzierbare Positionierung des AFM-Kopfes ermöglichen. Ein spezieller Probenhalter wird auf dem Verschiebetisch platziert und über Magnete fixiert. Probenhalter, Verschiebetisch und Metallplatte weisen in der Mitte jeweils eine kreisrunde Auslassung unterhalb der Probe auf. Hierdurch kann das Objektiv des konfokalen Fluoreszenzmikroskops an die Probe herangefahren werden. Eine seitliche Öffnung am Probenhalter ermöglicht das Umspülen der Probe mit Argon, das über einen aufgesetzten Schlauch eingespeist wird. Über einen Wärmetauscher wird die Temperatur des Argons an die Temperatur der Probenumgebung angepasst. Der Probenhalter ist über einen Silikonring des Spitzenhalters am AFM-Kopf teilweise abgedichtet. Typischerweise wird ein geringer Volumenstrom des Argons von  $Q = 80\ \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  gewählt, sodass die AFM-Messungen davon nicht beeinflusst werden.

---

<sup>3</sup>In den Experimenten dieser Arbeit wurden über die freien Analog-Digital-Wandler des digitalen Controllers die Signale der APDs (siehe nachfolgenden Abschnitt) eingespeist, wodurch die PL-Intensitäten der Probe den jeweiligen Positionen der Piezoelemente zeitgenau zugeordnet werden konnten.

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

**Tabelle 3.3.:** Spezifikationen der für die Experimente dieser Arbeit verwendeten Cantilever. Angaben laut Hersteller [104,219]. Garantierte Intervalle in runden Klammern. Im Fall der SD-R30-FM-Cantilever handelt es sich um eine Spezialanfertigung, weshalb die tatsächlichen Spezifikationen einzelner Cantilever deutlich abweichen können und kein garantiertes Intervall angegeben wird.

|   | 240AC-NA                      | SD-R30-FM   |
|---|-------------------------------|-------------|
| Hersteller                                      | OPUS BY $\mu$ MASCH           | NANOSENSORS |
| Spitzenradius / nm                              | < 7                           | 30          |
| Spitzenhöhe / $\mu\text{m}$                     | 14 (12 - 16)                  | 10 - 15     |
| Spitzenform                                     | tetraedrisch                  | abgerundet  |
| Cantileverlänge / $\mu\text{m}$                 | 240 (230 - 250)               | 225         |
| Cantileverbreite / $\mu\text{m}$                | 40 (38 - 42)                  | 27,5        |
| Cantileverdicke / $\mu\text{m}$                 | 2,6 (2,1 - 3,9)               | 3,0         |
| Cantileverform                                  | Rechteckig<br>spitz zulaufend | k.A.        |
| Federkonstante / $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ | 2 (0.6 - 3.9)                 | 2,8         |
| Eigenfrequenz / kHz                             | 70 (45 - 90)                  | 75          |
| Material  | Si                            | Si          |
| Rückseitenbeschichtung                          | Al                            | k.A.        |

Für die Untersuchungen mit dem kombinierten Mikroskop wurden zwei verschiedene Arten von Cantilevern verwendet: Als Standard-Cantilever wurden OPUS 240-AC-NA-Cantilever des Herstellers MICROMASH genutzt. Zur Aufnahme von Kraftversatzkurven an lateral ausgedehnten NPLs wurden SD-R30-FM-Cantilever des Herstellers NANOSENSORS verwendet. Die Kenndaten der beiden Cantilversorten sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Wichtige Charakteristiken der genutzten Cantilever sind das Spitzen- und Cantilevermaterial, die Position der Spitze am Cantilever, Spitzenform bzw. -radius und die Federkonstante des Cantilevers.

Zum simultanen Betrieb des Rasterkraftmikroskops und des konfokalen Fluoreszenzmikroskops müssen der Anregungs- und Detektionsfokus des konfokalen Fluoreszenzmikroskops auf die AFM-Spitze positioniert werden (siehe Abschnitt 3.2.1.3). Deshalb wurden Spitzen und Cantilever aus monokristallinem Silizium verwendet, welches nicht zur Emission befähigt ist [77].

Um eine einfache Positionierung der Foki auf die AFM-Spitze zu ermöglichen (siehe Abschnitt 3.2.1.3), sollte die Spitze am äußersten Ende des Cantilevers lokalisiert sein. Dies ist bei den OPUS 240-AC-NA-Cantilevern der Fall, nicht jedoch bei den SD-R30-FM-Cantilevern.

Um eine möglichst hohe Ortsauflösung und möglichst punktgenaue Kraftausübungen zu erreichen, sollte die Spitze einen kleinen Krümmungsradius aufweisen. Experimente mit diesen Anforderungen werden daher mit den OPUS 240-AC-NA-Cantilevern

durchgeführt, die einen nominellen Spitzenradius von  $<7$  nm haben. Im Fall der Experimente aus Abschnitt 5.5 werden SD-R30-FM Cantilever mit größerem Krümmungsradius der Spitze von 30 nm verwendet, um eine Kraftausübung auf der gesamte Partikelfläche zu gewährleisten. Ein Nachteil dieser Cantilever ist eine geringere Ortsauflösung in den Rasterkraftaufnahmen.

Für die Aufzeichnung von Kraftversatzkurven sind Cantilever mit einer vergleichsweise geringen Federkonstanten von Vorteil, da bereits eine geringe Kraftänderung mit einer detektierbaren Verbiegung der Cantilever einher geht. Dies trifft für beide verwendete Cantileverarten zu.

#### 3.1.3.2. Konfokales Fluoreszenzmikroskop

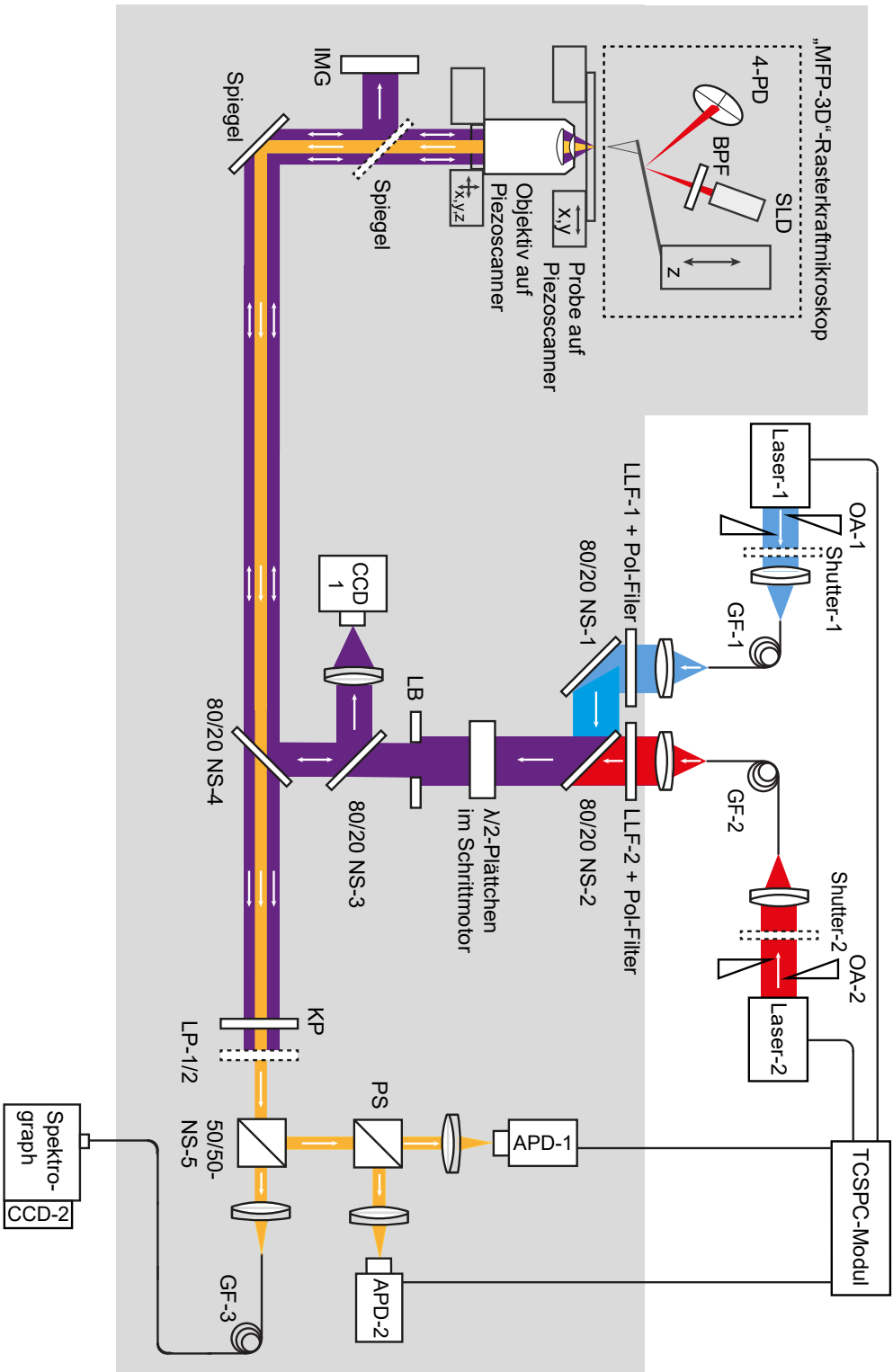
Eine schematische Darstellung des in Kombination mit dem AFM verwendeten konfokalen Fluoreszenzmikroskops ist in Abbildung 3.4 abgebildet. Alle Bauteile, die in dieser Abbildung grau hinterlegt sind, befinden sich auf einem schwingungsisolierenden Tisch, um die AFM-Messungen von sämtlichen Umgebungsschwingungen zu entkoppeln. Zusätzlich befinden sich alle grau hinterlegten Bauteile innerhalb einer schall- und temperaturisolierten Box. Es wird eine Zieltemperatur von  $T = 28,5$  °C des AFM-Verschiebetischs eingestellt. Die Temperierung erfolgt über einen leichten Luftstrom der außerhalb der Box an einem Heizelement vorbei geführt wird. Die Leistung des Heizelements wird mit Hilfe eines Temperaturcontrollers über einen Regelkreis gesteuert. Die Bezeichnungen und Hersteller der in diesem experimentellen Aufbau verwendeten Bauteile sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

#### Lichtquellen

Als Lichtquellen dienen je nach Experiment unterschiedliche Laser. Dabei werden Wellenlängen von 445 nm und 640 nm sowohl als cw-Strahlung, wie auch als gepulste Strahlung verwendet: Für Anregungen mit cw-Strahlung werden Diodenlaser verwendet (Laser-1, Laser-2). Gepulste Strahlung wird mit Hilfe eines Weißlicht-Pulslasers erzeugt (Pulslänge:  $\sim 100$  ps). Der gewünschte Wellenlängenbereich kann, je nach verwendetem Modell entweder mit einem Filtersystem oder mit einer akusto-optischen Faser (AOTF) eingestellt werden.

#### Strahlengang und Probe

Die Lichtintensität der Diodenlaser kann über nachfolgende variable optische Abschwächer (OA-1, OA-2) geregelt werden. Anschließende Shutter ermöglichen eine vollständige Blockierung der Strahlung, bevor diese in lichtleitende single-mode



**Abbildung 3.4.:** Schematische Darstellung von Aufbau 3. APD-1/2: Avalanchephotodioden, BPF: Bandpassfilter, CCD-1/2: Charged-Coupled-Device-Kameras, GF-1/2/3: single-mode Glasfasern, GF-4: multi-mode Glasfaser, IMG: Intensitätsmessgerät, KP: Kurzpassfilter, LB: Lochblende, LLF-1/2: Laserlinienfilter, LP-1/2 Langpassfilter, NS-1/2/3/4/5: Neutralstrahlteiler, OA-1/2: optische Abschwächer, 4-PD: vier-Segment-Photodiode, PS: Polarisationsstrahlteiler, SLD: Superlumineszenzdiode. Grau hinterlegt sind diejenigen Bauteile, welche sich auf dem schwingungsisolierenden Tisch und innerhalb der temperaturstabilisierten Box befanden. Gestrichelte Bauteile konnten mit Hilfe von Servomotoren in den Strahlengang hinein, bzw. aus dem Strahlengang heraus gefahren werden. Erstellt nach Referenz [77].

**Tabelle 3.4.:** Bezeichnungen und Hersteller der im experimentellen Aufbau aus Abbildung 3.4 verwendeten Bauteile.

| Bauteil                         | Bezeichnung                        | Hersteller                    |
|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| APD-1                           | SPCM-AQRH-15                       | PERKINELMER                   |
| APD-2                           | SPCM-AQR-14                        | PERKINELMER                   |
| CCD-1                           | DFK 72BUC02                        | THE IMAGING SOURCE            |
| CCD-2                           | PROEM512                           | PRINCETON INSTRUMENTS         |
| GF-1                            | HPC - 58.6 / PM<br>200 4602 0001/2 | FIBERCORE                     |
| GF-2                            | 1ST 1865                           | SCHÄFER+KIRCHHOFF             |
| GF-3                            | P1-448PM-FC-5                      | THORLABS                      |
| GF-4                            | 105/125 Y                          | AFW TECHNOLOGIES              |
| IMG                             | PM16-130                           | THORLABS                      |
| KP-1                            | FF01 770SP                         | SEMROCK                       |
| KP-2                            | TSP01-887                          | SEMROCK                       |
| KP-3                            | TSP01-628                          | SEMROCK                       |
| Laser-1                         | OBIS 445                           | COHERENT                      |
| Laser-2                         | CUBE 640NM/40MW                    | COHERENT                      |
| LLF-1                           | ZET 445/10X                        | CHROMA                        |
| LLF-2                           | Z 635/10X                          | CHROMA                        |
| LP-1                            | LP02-458RU-25                      | SEMROCK                       |
| LP-2                            | F76-647                            | SEMROCK                       |
| OA-1                            | NDC-100C-4M                        | THORLABS                      |
| OA-2                            | M-925B                             | THORLABS                      |
| Objektiv                        | PLAN-APOCHROMAT<br>100X/1,4 OIL    | ZEISS                         |
| Piezo Objektiv                  | TRITOR 102 SG                      | PIEZOSYSTEM JENA              |
| Puls-Laser                      | SC-OEM                             | YSL PHOTONICS                 |
| Filtersystem                    | VFL                                | YSL PHOTONICS                 |
| AOTF                            | AOTF-VIS-DR                        | FIANIUM                       |
| PS                              | PTW 480-780                        | B. HALLE                      |
| Schwingungs-<br>isolationstisch | HALCYONICS                         | ACCURION                      |
| Spektrograph                    | SPECTRAPRO 2300I                   | ACTON RESEARCH<br>CORPORATION |
| TCSPC-Modul                     | HYDRAHARP 400                      | PICOQUANT                     |
| Temperatur-<br>controller       | 336 TEMPERATURE<br>CONTROLLER      | LAKESHORE                     |

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

Fasern (GF-1, GF-2) eingekoppelt wird. Gepulstes Licht wird direkt am Laser in eine Glasfaser (GF-3) gekoppelt. Intensitätseinstellungen sind in diesem Fall mit der zugehörigen Software möglich, eine komplette Blockierung der Strahlung am Fasereingang des Lasersystems.

Das Mikroskop verfügt über zwei Anregungsstrahlengänge, welche eine simultane oder konsekutive Nutzung von zwei Lichtquellen ermöglichen. Hierbei können je nach Experiment entweder zwei verschiedene Anregungswellenlängen oder auch cw- und gepulste Strahlung der gleichen Wellenlänge verwendet werden. Das Licht wird über die Glasfasern in das Mikroskop eingekoppelt. Mittels achromatischer Linsen werden die Strahlengänge parallelisiert. Anschließende Bandpass- oder Laserlinienfilter (LLF-1, LLF-2) filtern unerwünschte Wellenlängen z. B. durch Faserfluoreszenz heraus, Polarisationsfilter generieren linear polarisiertes Anregungslicht. Die beiden Strahlengänge werden mit Hilfe zweier Neutralstrahlteiler (80T/20R) (NS-1 und NS-2) zusammengeführt. Über ein  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen in einem Schrittmotor kann die Anregungspolarisation der Laserstrahlung variabel gesteuert werden. Der Strahldurchmesser ist über eine Lochblende an die Apertur des Objektivs anpassbar. Anschließend transmittiert das Anregungslicht einen weiteren Neutralstrahlteiler (80T/20R) (NS-3), der zur Auskopplung von an der Probe reflektiertem Anregungslicht dient (siehe unten). Ein System aus Spiegeln und einem Neutralstrahlteiler (80T/20R) (NS-4) leitet das Licht in ein Ölimmersionsobjektiv ( $NA = 1,4$ , Immersionsöl:  $n = 1,518$ ). Der NS-4 teilt dabei den Strahlengang anstelle eines Dichroiten in den Anregungs- und den Emissionsstrahlengang auf. Direkt vor dem Objektiv kann mittels eines Servomotors wahlweise ein Spiegel in den Strahlengang positioniert werden, der das Licht auf ein IMG leitet, über das die Bestimmung der Anregungsintensität möglich ist. Das Objektiv ist auf einem Piezoelement montiert, welches eine Verschiebung in alle drei Raumrichtungen um jeweils  $80 \mu\text{m}$  ermöglicht mit einer Genauigkeit von  $2 \text{ nm}$  [220]. Mit diesem Piezoelement ist die Einstellung des Objektivfokus auf die Probenebene möglich. Weiterhin kann der Fokus lateral auf die Position der AFM-Spitze ausgerichtet werden. Oberhalb des Objektivs befinden sich der im vorherigen Abschnitt beschriebene Verschiebetisch, der Probenhalter mit Probe und das Rasterkraftmikroskop.

Von der Probe ausgesendetes Emissionslicht und reflektiertes Anregungslicht wird vom selben Objektiv eingesammelt und über den NS-4 in den Emissionsstrahlengang geleitet. Ein kleiner Anteil des Lichts gelangt durch Reflexion am NS-4 weiter über den NS-3 und eine achromatischen Linse auf eine CCD-Kamera (CCD-1). Die Detektion des reflektierten Anregungslichts an dieser Stelle ermöglicht die Abbildung des Anregungsfokus aus der Probenebene und somit dessen Justage durch Verfahren des Objektivs in z-Richtung. Zusätzlich zeichnet diese CCD-Kamera das Licht der Superlumineszenzdiode des Rasterkraftmikroskops auf und macht den Schatten

des Cantilevers sichtbar. Dieser Schatten erlaubt es, den Fokus des Objektivs auf die Spitze des Cantilevers auszurichten (siehe Abschnitt 3.2.1.3).

Nach Transmission des NS-4 ist ein Kurzpassfilter im Emissionsstrahlengang notwendig, um Licht der Superlumineszenzdiode herauszufiltern. Bei Proben mit einer Emissionswellenlänge  $\lambda < 770$  nm wird ein Kurzpassfilter mit einer hohen Transmissivität in diesem Bereich verwendet (KP-1). Bei langwelligerer Emission wird ein verkipperbarer Kurzpassfilter genutzt (KP-2), dessen Winkel zur Ausbreitungsrichtung des Emissionslichts – und hierdurch dessen Transmissionsbereich – so eingestellt werden kann, dass möglichst die gesamte spektrale Bandbreite der Probenemission den Filter transmittieren kann, gleichzeitig aber die gesamte Strahlung der Superlumineszenzdiode blockiert wird. Allerdings weist dieser Filter lediglich ein Transmissionsfenster von  $\sim 150$  nm auf und ist deshalb nur für Proben mit langwelliger Emission verwendbar. Ein weiterer variabler Kurzpassfilter (KP-3) wird bei Experimenten verwendet, bei welchen zusätzlich ein Anteil des Emissionslichts an unterschiedlichen spektralen Positionen im langwelligen Bereich blockiert werden soll (siehe Abschnitt 4.2). Dieser Filter ist auf einer rotierbaren Scheibe montiert, welche durch einen Servomotor gesteuert wird. Damit können die zu blockierenden Wellenlängen variabel gewählt werden.

Nach Aufreinigung des Lichts durch Kurzpassfilter wird reflektiertes Anregungslicht mit Hilfe eines Langpassfilters (LP-1/2) blockiert, sodass nur langwelligeres Emissionslicht in den Detektionsbereich gelangt. Im Fall von Experimenten, bei welchen mehrere Anregungswellenlängen verwendet werden, sind die Filter in Haltern montiert, welche durch Servomotoren in den Strahlengang hinein und aus diesem hinaus bewegt werden können. Die Steuerung der Servomotoren ist mit den Shuttern gekoppelt, sodass immer nur derjenige Shutter geöffnet wird, welcher das zum gewählten Langpassfilter zugehörige Anregungslicht blockiert. Nach der Aufreinigung des Lichts durch Kurz- und Langpassfilter gelangt lediglich von der Probe ausgehendes Emissionslicht zum Neutralstrahlteiler (50T/50R) (NS-5), welcher das Licht zu den verschiedenen Detektoren leitet.

## Detektion

Licht, das den NS-5 transmittiert, wird mit einer achromatischen Linse in eine multi-mode lichtleitenden Faser (GF-4) eingekoppelt, welche zu einem sich außerhalb der Box befindlichen Spektrographen führt. Für die spektrale Aufspaltung des Lichts kann je nach gewünschter Auflösung zwischen drei verschiedenen Beugungsgittern gewählt werden: 50 g/mm, 300 g/mm und 1200 g/mm (mit Auflösungen von  $\Delta\lambda = 1,0$ ; 0,15 bzw. 0,04 nm). Das dispersierte Licht wird mit einer EMCCD-Kamera (CCD-2)

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

detektiert und daraus die PL-Emissionsspektren erstellt.

Vom NS-5 reflektiertes Licht gelangt auf einen weiteren, polarisationsabhängigen Strahlteiler (PS) und von dort polarisationsaufgelöst auf zwei APDs (APD-1/2). Durch elektronische Kopplung an ein TCSPC-Modul sind mit Hilfe eines ebenfalls angeschlossenen Pulslasers zudem Aufnahmen von PL-Zerfällen möglich. Dieses Setup benötigt keine Lochblende zur Realisierung des konfokalen Prinzips, da sowohl die Detektorflächen der APDs als auch das Faserende der Multimodefaser lateral ausreichend begrenzt sind und anstelle einer Lochblende jeweils direkt in die Foki der zugehörigen Linsen positioniert sind.

Aufgrund der notwendigen Temperaturstabilisierung des Setups, sollte es bei einer laufenden Messreihe vermieden werden, die isolierende Box zu öffnen. Deshalb sind alle Bauteile, welche eine variable Positionierung im Strahlengang erfordern, auf Servomotoren montiert, die von außen gesteuert werden können (z. B. der Spiegel für das IMG oder die Halterungen von KP-3 und der LPs).



## 3.2. Experimentelle Methodik

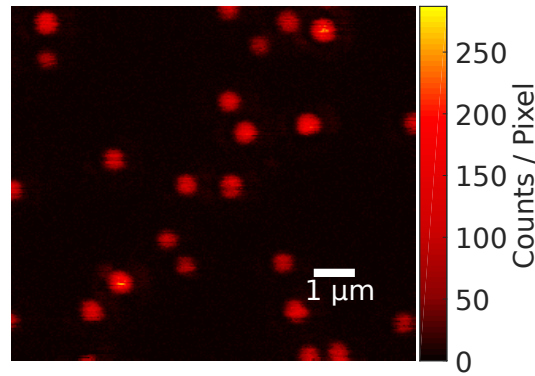
Im folgenden Abschnitt werden die Methoden erläutert, welche bei den Untersuchungen dieser Arbeit angewendet wurden. Dabei wird auf die Vorgehensweisen und technischen Anforderungen eingegangen. Allen Methoden werden die verwendeten experimentellen Aufbauten zugeordnet.

### 3.2.1. Rasteraufnahmen

Bei Rasteraufnahmen werden allgemein ausgewählte Probeneigenschaften durch sequentielles Rastern an lateral in regelmäßigen Abständen zu einander versetzten Punkten bestimmt. Diese Punkte befinden sich axial in der gleichen Ebene und bilden in ihrer Gesamtheit ein 2D Gitter. Variierbare Parameter sind die Gesamtgröße dieses Gitters, die Anzahl der Punkte (Pixel) und die Dauer der Untersuchung im Bereich eines einzelnen Punktes. Aus den Untersuchungen erhaltene Werte werden in einem 2D Diagramm gegen die zugehörigen Koordinaten des Gitters aufgetragen. Zur Realisierung von Rasteraufnahmen müssen entweder die Probe oder die zur Untersuchung verwendete „Sonde“ in lateraler Richtung beweglich sein. Die Genauigkeit dieser Rasterbewegung sollte unterhalb des Punktabstandes des gewählten Gitters liegen.

#### 3.2.1.1. Aufnahmen von Fluoreszenzbildern

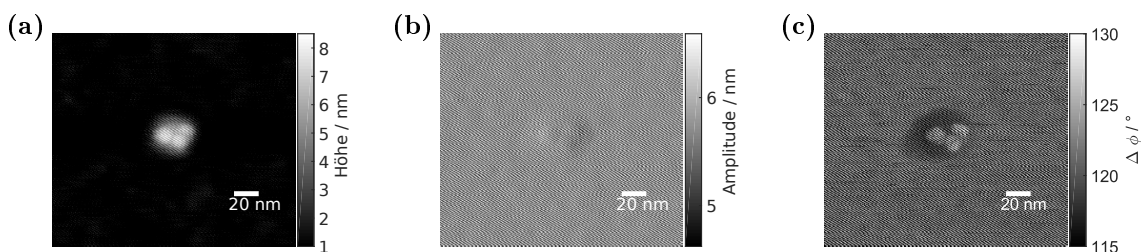
In der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie kann das fokussierte Licht des Mikroskopobjektivs als „Sonde“ verstanden werden. Der für jeden Punkt des Gitters aufgezeichnete Wert ist die Anzahl detektierter Photonen. Solche Aufnahmen wurden im Zuge dieser Arbeit mit allen drei experimentellen Aufbauten (siehe Abschnitt 3.1.1-3.1.3) durchgeführt. Im Fall der Raumtemperaturmikroskope (Aufbauten 1 und 3) findet eine laterale Bewegung der Probe statt, der Fokus des Objektivs wird nicht bewegt. Im Fall des Tieftemperaturmikroskops (Aufbau 2) wird der Fokus des Objektivs mit Hilfe eines über Stellmotoren beweglichen Spiegels bewegt, während die Position der Probe konstant bleibt. Die PL-Intensität wird bei allen drei Aufbauten mit APDs aufgezeichnet. Bei zwei simultan verwendeten APDs wird das Signal beider für jeden Punkt aufsummiert. Im Fall von Aufbau 3 wird die Dauer der Untersuchung eines einzelnen Punktes indirekt über eine Scanrate definiert. Diese besagt, wie viele Reihen innerhalb des Punkterasters während einer Sekunde untersucht werden. Ein Beispiel eines Fluoreszenzbildes ist in Abbildung 3.5 dargestellt.



**Abbildung 3.5.:** Fluoreszenzbild einer Probe einzelner CdSe/CdS-NPLs, aufgezeichnet mit Aufbau 3. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 44 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 0,5 Hz, Scangröße:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ).

### 3.2.1.2. Rasterkraftaufnahmen

Bei Rasterkraftaufnahmen fungiert die Cantileverspitze als Sonde. Die Art der bei dieser Methode aufgezeichneten und schließlich in einer Rasterabbildung aufgetragenen Messwerte hängt vom gewählten Messmodus ab. In dieser Arbeit wurden Rasterkraftaufnahmen ausschließlich im intermittierenden-Kontaktmodus (tapping Modus) durchgeführt, bei dem die Amplitude der Cantileverschwingung durch einen Regelkreis konstant gehalten wird. Als Messergebnis ergeben sich daraus ein mit Hilfe des Regelkreises erstelltes Höhenbild, ein Amplitudenbild, welches den Fehler des Regelkreises widerspiegelt, sowie ein Phasenbild, welches die Phasenverschiebungen der Oszillationen des Cantilevers und des antreibenden z-Piezoelements beinhaltet. Variierbare Parameter bei der Aufnahme von Rasterkraftaufnahmen sind (zusätzlich zu den allgemeinen Parametern von Rasteraufnahmen) die Zielamplitude des frei schwingenden Cantilevers ( $Ampl_{\text{Targ}}$ ), die Zielamplitude des Cantilevers bei Wechselwirkung mit der Probe ( $Ampl_{\text{Set}}$ ) und die Einstellungen des Regelkreises. Rasterkraftaufnahmen sind ausschließlich mit Aufbau 3 möglich. Ein Beispiel einer Rasterkraftaufnahme ist in



**Abbildung 3.6.:** Rasterkraftaufnahme eines Trimers von Kern/Schale-QDs, aufgezeichnet mit Aufbau 3. Höhenbild (a), Amplitudenbild (b) und Phasenbild (c). ( $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 1 Hz, Scangröße:  $500 \times 500 \text{ nm}$ ).

Abbildung 3.6 dargestellt. Dabei sind das Höhenbild (a), das Amplitudenbild (b) und das Phasenbild (c) zu erkennen. Der schlechte Kontrast im Amplitudenbild ist Folge der Regelung auf eine konstante Amplitude und zeigt daher, dass die Regelparameter bei dieser Aufnahme passend gewählt wurden

### 3.2.1.3. Korrelierte Rasterkraft- und konfokale Fluoreszenzaufnahmen

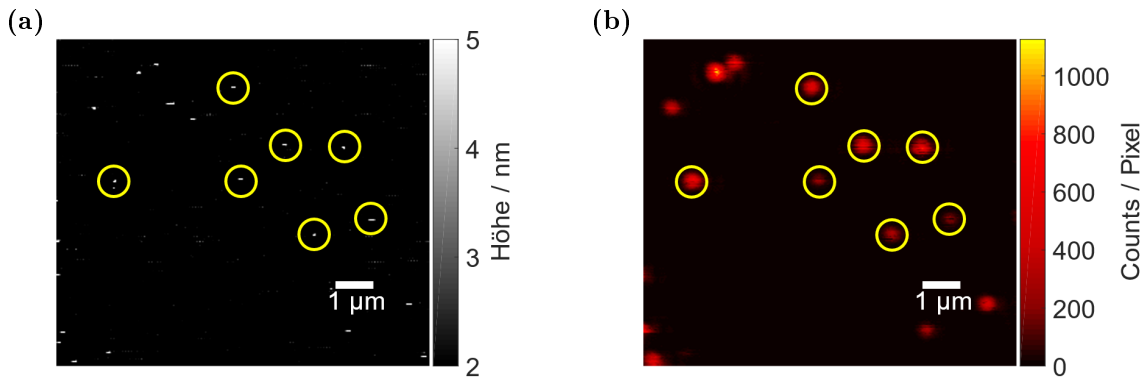
Aufbau 3 ermöglicht die simultane Aufzeichnung von Fluoreszenzbildern und Rasterkraftaufnahmen. Dabei findet die Rasterkraftaufnahme auf der Oberseite, die Aufnahme des Fluoreszenzbilds an der Unterseite der Probe statt. Fokus und Cantileverspitze bleiben in ihren lateralen Positionen konstant, während die Probe in der horizontalen Ebene bewegt wird. Um die gleiche Position einer Probe mit beiden Methoden simultan zu untersuchen, ist es notwendig, den Fokus des konfokalen Fluoreszenzmikroskops auf die Cantileverspitze des Rasterkraftmikroskops auszurichten. Hierzu kann das Objektiv des konfokalen Fluoreszenzmikroskops mit Hilfe eines Piezoelements lateral verschoben werden.

Die Ausrichtung (Kokalisierung) wird in zwei Schritten durchgeführt: Eine erste, grobe Positionierung des Objektivs erfolgt anhand des Cantileverschattens im Licht der Superlumineszenzdiode, welcher mittels CCD-1 (siehe Abbildung 3.4) sichtbar gemacht wird. Neben dem Schatten ist im Bild dieser CCD-Kamera ebenfalls der Lichtfokus des Objektivs zu sehen. Durch laterales Verfahren des Objektivs wird dieser Fokus auf die Position der Spitze des Cantileverschattens ausgerichtet (siehe Abbildung 3.7). Die Spitze des Cantileverschattens entspricht dabei nicht zwangsläufig der Position der AFM-Spitze.

Für die genauere Positionierung des Fokus auf die AFM-Spitze wird in einem weiteren Schritt eine korrelierte Rasteraufnahme mit beiden Mikroskopen durchgeführt. Identische Muster in den dadurch erhaltenen Aufnahmen ermöglichen die Identifikation



**Abbildung 3.7.:** Aufnahme mit CCD-1 aus Aufbau 3 (siehe Abbildung 3.4). Es ist der Schatten des AFM-Cantilevers zu erkennen und der Fokus des konfokalen Fluoreszenzmikroskops, der auf die Spitze dieses Schattens verfahren wurde.



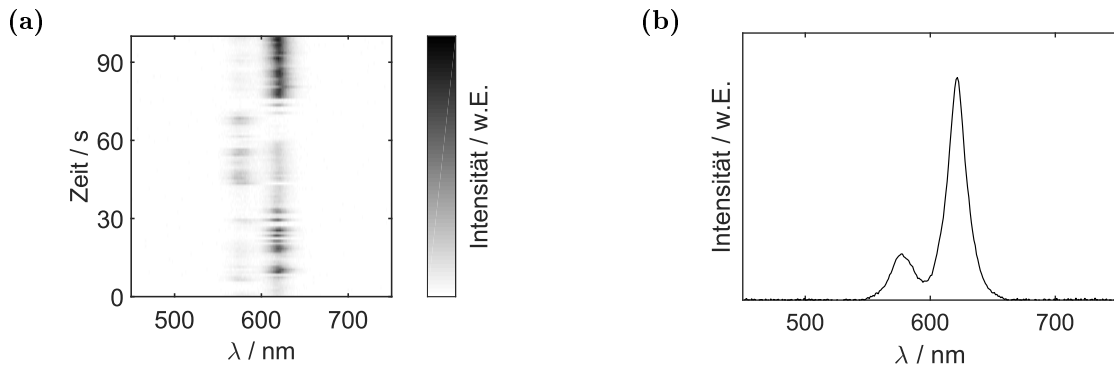
**Abbildung 3.8.:** Simultan aufgezeichnete Rasterkraftaufnahme (Höhenbild) (a) und Fluoreszenzbild des identischen Ausschnitts einer CdSe/CdS-NPL-Probe zur Bestimmung des geringen lateralen Versatzes. Mit gelben Ringen markiert sind die Höhensignale von NPLs in (a) und deren PL-Spots in (b). ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 49 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $256 \times 256 \text{ Pixel}$ , Scanrate:  $0,5 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ).

gleicher Probenstellen. Anhand des lateralen Versatzes dieser Muster in beiden Aufnahmen kann die Distanz zwischen Objektivfokus und Cantileverspitze quantifiziert und mit Hilfe des Objektiv-Piezoelements ausgeglichen werden. In Abbildung 3.8 sind exemplarisch eine Rasterkraftaufnahme (a) und ein simultan aufgezeichnetes Fluoreszenzbild (b) eines Probenausschnitts dargestellt. Mit gelben Ringen sind Signale in beiden Aufnahmen markiert, welche zu einem identischen Muster in beiden Fällen führen.

### 3.2.2. PL-Emissionsspektren

Ein Teil des Emissionslichts wird in allen drei experimentellen Aufbauten jeweils in einen Spektrographen geleitet. Über ein System aus Spiegeln und einem Beugungsgitter wird das Licht im Spektrographen wellenlängenabhängig dispergiert und auf eine an den Spektrographen gekoppelte EMCCD-Kamera abgebildet. Der Grad der wellenlängenabhängigen Dispersion des Lichts (und damit die Auflösung der Spektren) kann durch die Wahl des Beugungsgitters variiert werden. Mit Hilfe einer Kalibrierlampe (INTELLICAL von PRINCETON INSTRUMENTS), welche scharfe Emissionsmaxima bekannter spektraler Position besitzt, können Pixelpositionen des Kamerachips den entsprechenden spektralen Positionen zugeordnet werden.

Variierbare Parameter bei der Aufnahme von PL-Emissionsspektren sind neben der Auswahl des Beugungsgitters die zentrale Wellenlänge des Spektrums, die Belichtungszeit, die Ausleserate und der Grad des *Electron Multiplying* des CCD-Chips. Die Auswahl des Beugungsgitters bestimmt dabei nicht nur die Auflösung des Spektrums, sondern auch den abbildbaren spektralen Bereich. Über die zentrale Wellenlänge wird festgelegt, welche Wellenlänge auf der horizontalen Mitte des EMCCD-Chips auf-



**Abbildung 3.9.:** PL-Emissionsspektrenreihe (a) und daraus generiertes Summenspektrum (b) eines Kern/Schale-QD-hetero-Dimers, aufgezeichnet mit Aufbau 3. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 0,82 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$ ).

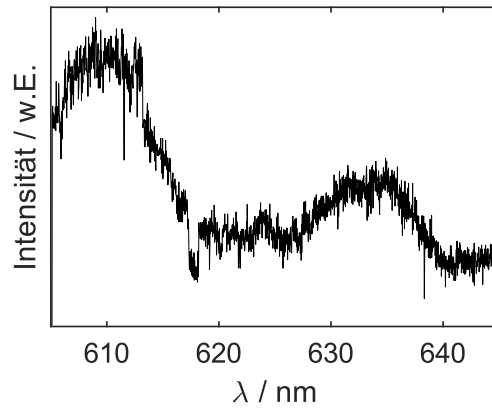
trifft. Je weiter diese von der sogenannten Blaze-Wellenlänge des Beugungsgitters entfernt ist, desto mehr Intensitätsverluste sind zu erwarten. Die Belichtungszeit ( $t_{\text{int}}$ ) bestimmt die Bestrahlungsdauer des CCD-Chips, bevor dieser ausgelesen wird. Die Ausleserate wiederum ist die Häufigkeit dieses Prozesses. Bei geringen Intensitäten kann das Signal über einen *Electron Multiplying* Mechanismus verstärkt werden. Eine PL-Emissionsspektrenreihe, die sich aus der Aufnahme mehrerer PL-Emissionsspektren in direkter zeitlicher Abfolge ergibt, sowie deren Summe sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

### 3.2.3. PL-Anregungsspektren

Eine Voraussetzung für die Aufnahme von Photolumineszenzanregungsspektren ist eine Anregungslichtquelle mit variabler Emissionswellenlänge und möglichst geringer Halbwertsbreite des PL-Emissionsspektrums. Hierfür ist der in Aufbau 2 verwendete Farbstofflaser geeignet.

Ein Photolumineszenzanregungsspektrum wird erhalten, indem die Anregungswellenlänge variiert und dabei die PL-Intensitäten gemessen werden. Aufgrund der wellenlängenabhängigen Anregungsintensitäten wird zeitgleich deren Wert mit einem Intensitätsmessgerät aufgezeichnet. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Anregungsintensitäten lässt sich über das wellenlängenzugehörige APD-Signal ein Anregungsspektrum erstellen.

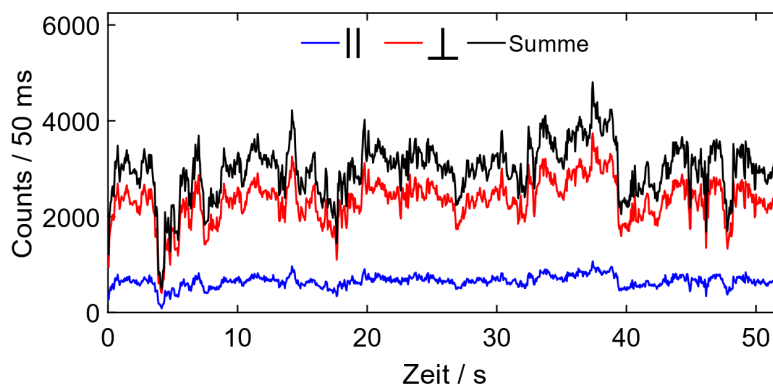
Variierbare Parameter bei der Aufzeichnung von PL-Anregungsspektren sind der Wellenlängenbereich, die Größe der Wellenlängenintervalle und die Dauer der Intensitätsaufzeichnung bei jeder Wellenlänge sowie die Detektionswellenlänge  $\lambda_{\text{det}}$  bzw. der Detektionsbereich. Hierbei wurden jeweils alle Emissionswellenlängen größer der Sperrwellenlänge des Langpassfilters detektiert. Ein Beispiel eines auf diese Weise aufgezeichneten Photolumineszenzanregungsspektrums ist in Abbildung 3.10 dargestellt.



**Abbildung 3.10.:** Photolumineszenzanregungsspektrum eines einzelnen CdSe/CdS-NPL, aufgezeichnet mit Aufbau 2. ( $T = 100$  K,  $I_{\text{exc}}(640 \text{ nm}) = 200 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}}/\text{Schritt} = 100$  ms,  $\Delta\lambda = 0,2$  nm,  $\lambda_{\text{det}} > 647$  nm).

### 3.2.4. PL-Intensitätszeitspuren

Bei der Aufnahme von PL-Intensitätszeitspuren wird die Anzahl an Photonen innerhalb eines gewissen Zeitintervalls aufsummiert. Die während dieser Zeitintervalle ermittelten Photonensummen werden gegen die jeweils zugehörige Zeit des Experiments (Makrozeit) aufgetragen – mit  $t = 0$  s zu Beginn des Experiments. Aufnahmen solcher PL-Intensitätszeitspuren sind mit allen 3 Aufbauten möglich. Der polarisationsabhängige Strahlteiler in Aufbau 3 ermöglicht dabei zusätzlich die Aufzeichnung zweier PL-Intensitätszeitspuren aus Photonen mit senkrecht zueinander stehender Polarisationsausrichtung. In Abbildung 3.11 sind Beispiele polarisationsaufgelöster PL-Intensitätszeitspuren dargestellt. Neben den Zeitspuren der beiden Polarisationsrichtungen (blau und rot) ist deren Summe dargestellt (schwarz).

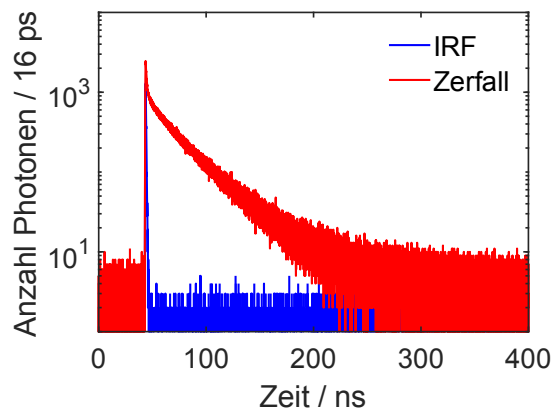


**Abbildung 3.11.:** Intensitätszeitspuren unterschiedlich polarisierter Emission (||, ⊥) eines einzelnen CdSe/CdS-NPL, sowie deren Summe. Aufgezeichnet mit Aufbau 3. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640$  nm,  $I_{\text{exc}} = 370 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ).

### 3.2.5. PL-Zerfälle

Die Aufnahme von PL-Zerfällen ist mit gepulstem Anregungslicht möglich. Es wird ein TCSPC-Modul benötigt, welches sowohl mit dem Puls laser, als auch mit den APDs gekoppelt ist. Bei einem TCSPC-Modul handelt es sich um eine Stoppuhr mit einer zeitlichen Auflösung im Bereich von Picosekunden. Die Aussendung eines Lichtpulses durch den Laser startet die Zeitmessung, die Detektion eines Photons durch die APD beendet diese. Dadurch erhaltene Zeitdifferenzen (Mikrozeiten) werden für jedes detektierte Photon in einem Histogramm aufsummiert. Um eine korrekte Auswertung eines solchen Histogramms zu ermöglichen, muss die Gerätefunktion (IRF; engl.: *instrumental response function*) des jeweiligen experimentellen Aufbaus beachtet werden. Eine IRF kann gemessen werden, indem anstelle von Photonen der Emission an der Probe reflektierte Photonen der Anregungsstrahlung detektiert und daraus Zerfallskurven erstellt werden. In Abbildung 3.12 ist eine gemessene IRF (blau) im Vergleich zu einem deutlich langsameren PL-Zerfall (rot) gezeigt.

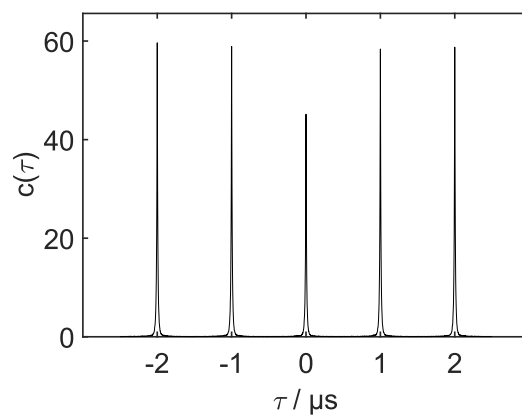
Variierbare Parameter bei der Aufnahme von Zerfallskurven sind die Wiederholrate ( $\nu_{\text{rep}}$ ) des Puls lasers und die zeitliche Auflösung des Histogramms. Bei den Experimenten dieser Arbeit wurden, je nach Anforderung, die TCSPC-Module PICOHARP300 oder HYDRAHARP400 von PICOQUANT verwendet. Bei experimentellen Aufbauten mit zwei APDs (siehe Aufbau 1 und 3) ist für die simultane Nutzung beider Signale die Verwendung des TCSPC-Moduls HYDRAHARP400 nötig, da dieses über mehrere Signaleingänge verfügt.



**Abbildung 3.12.:** PL-Zerfallskurve (rot) eines einzelnen Kern/Schale-QD(-Donors) und die zugehörige IRF (blau), aufgezeichnet mit Aufbau 3. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 445 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 34 \frac{\text{nW}}{\text{cm}^2}$ ,  $\nu_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$ ).

### 3.2.6. Messung von Koinzidenzzählraten

Auch bei der Messung von Koinzidenzzählraten ist eine Aufzeichnung von Photonankunftszeiten mit Hilfe eines TCSPC-Moduls nötig. Die Experimente können sowohl mit cw- als auch mit gepulster Strahlung durchgeführt werden. Es ist eine Aufteilung des Emissionsstrahlengangs durch einen (50R/50T)-Neutralstrahlteiler und eine anschließende Detektion durch zwei APDs nötig<sup>4</sup>. Variierbare Parameter sind die Pulsrate, die Intensität des Anregungslichtes und die zeitliche Auflösung der Detektion. Von den experimentellen Aufbauten ist lediglich Aufbau 1 für diese Experimente geeignet<sup>5</sup>. Eine Auswertung der auf diese Weise erhaltenen Daten über eine Kreuzkorrelation der Datensätze aus APD-1 und APD-2 ergibt ein Diagramm wie es beispielhaft in Abbildung 3.13 dargestellt ist.



**Abbildung 3.13.:** Auftragung der Koinzidenzzählrate  $c(\tau)$  gegen den Zeitversatz  $\tau$  als Resultat eines Photon-Antibunching Experiments, durchgeführt an einem einzelnen CdSe/CdS-NPL an Aufbau 1. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 635 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 18 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $\nu_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$ ).

### 3.2.7. Untersuchung von Umgebungseffekten

Die PL-Eigenschaften eines Analyten hängen häufig von dessen Umgebung ab. Bei den Einzelpartikeluntersuchungen liegen die Teilchen frei auf einem Glassubstrat vor und sind entweder von einem Gas oder flüssigem Helium umgeben. Sauerstoff- oder Wassermoleküle aus der Umgebungsluft können PL-Eigenschaften beeinflussen, z. B. durch Interaktion mit der Oberfläche von Halbleiternanopartikeln [221]. Dies kann durch den Einsatz von Inertgasen wie Argon oder Helium sowie Untersuchungen unter Vakuum verringert oder verhindert werden.

Auch die Umgebungstemperatur kann PL-Eigenschaften beeinflussen. Molekular- und Gitterdynamiken nehmen mit steigender Temperatur zu. Dies führt zu einer homoge-

<sup>4</sup>Eine solche Konfiguration in der Detektion nennt sich Hanbury Brown-Twiss-Aufbau [192].

<sup>5</sup>Allerdings könnten Aufbau 2 und 3 entsprechend umgebaut werden.



nen Verbreiterung der Banden in Absorptions- und PL-Emissionsspektren [195, 222]. Weitere Effekte wie z. B. der GOST-Effekt bei CdSe/CdS-NPLs sind ebenfalls temperaturabhängig [58]. Somit können Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen wichtige Einblicke in die photophysikalischen Prozesse eines Analyten liefern.

### 3.2.7.1. Umgebungsatmosphäre

Die Umgebungsatmosphäre der Proben kann bei allen drei experimentellen Aufbauten variiert werden. Bei den Aufbauten 1 und 3 war dies auf das Umspülen der Probe mit einem konstanten Argonstrom begrenzt. Ein kompletter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser war damit nicht möglich, aber eine deutliche Reduzierung.

Eine deutlich bessere Kontrolle der Probenumgebung ermöglichte der Kryostat von Aufbau 2. Bei Raumtemperatur waren hiermit auch Untersuchungen unter Luftatmosphäre möglich. Außerdem konnte der Probenraum auf einen Restdruck von ( $p \approx 2 * 10^{-3}$  mbar) evakuiert werden. Für Untersuchungen unter Heliumatmosphäre wurden mehrere Evakuierungs- und Flutungszyklen durchgeführt, um Sauerstoff und Feuchtigkeit möglichst vollständig aus dem Kryostaten zu entfernen. Bei kryogenen Temperaturen von ( $T = 1, 2$  K) bestand die Umgebung der Probe aus flüssigem Helium.

### 3.2.7.2. Temperatur

Untersuchungen bei kontrollierten Temperaturen im Bereich von  $T = 1, 2$  K bis zu Raumtemperatur wurden mit Aufbau 2 realisiert. Die Einstellung unterschiedlicher Temperaturen orientierte sich an der von [REDACTED] aus dem AK [REDACTED] beschriebenen Vorgehensweise [223]. Um die Temperaturen variabel einstellen zu können, wurden sowohl eine Wärmequelle, als auch Wärmesenken benötigt. Bei Temperaturen oberhalb von  $T = 196$  K diente flüssiger Stickstoff im Stickstofftank des Kryostaten als Wärmesenke. Bei Temperaturen zwischen  $T = 110 - 196$  K diente hierzu flüssiges Helium im Vorratstank des Kryostaten. Unterhalb von  $T = 110$  K wurde der Probenraum evakuiert und eine Kühlung der Probe über einen konstanten Heliumstrom aus dem Heliumvorratstank realisiert. Temperaturen von  $T = 1, 2$  K wurden durch Fluten des Kryostaten mit flüssigem Helium erreicht. Bei Temperaturen von  $T = 110 - 290$  K war der Probenraum mit gasförmigem Helium gefüllt, welches als Wärmeleiter diente.<sup>6</sup> Als Wärmequelle wurde das im Probenraum verbaute Heizelement verwendet, welches über einen Controller (TEMPERATURE CONTROLLER MODEL 330 von LAKESHORE) gesteuert wurde. Dieser ermöglichte die Einstellung einer Zieltemperatur, von P- und

---

<sup>6</sup>Der Druck betrug dabei  $p \approx 400$  mbar bei  $T = 110$  K und  $p \approx 1$  bar bei  $T = 290$  K und stieg dazwischen kontinuierlich an.

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

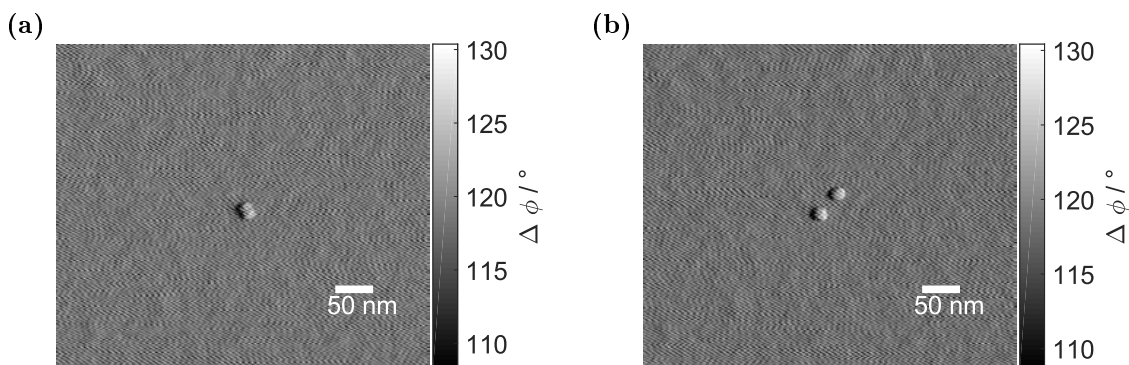
I-Werten des integrierten Proportional- und Integralreglers sowie die Einstellung einer Heizstufe. Die jeweils verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Mit dieser Methode konnten die Temperaturen in allen Temperaturbereichen mit einer Genauigkeit von mindestens  $\Delta T = \pm 2$  K eingestellt werden.

**Tabelle 3.5.:** Einstellungen der variierbaren Parameter des Heizelements im Kryostaten in verschiedenen Temperaturbereichen.

| Temperaturbereich | Heizleistung | Sollwert          | P-Gain                 | I-Gain |
|-------------------|--------------|-------------------|------------------------|--------|
| 2 - 10 K          | Low          | $T_{\text{Ziel}}$ | $T_{\text{Ziel}} + 10$ | 20     |
| 10 - 110 K        | Medium       | $T_{\text{Ziel}}$ | $T_{\text{Ziel}} + 10$ | 20     |
| 110 - 290 K       | High         | $T_{\text{Ziel}}$ | $T_{\text{Ziel}} + 20$ | 20     |

#### 3.2.8. Ausübung nanoskopischer Kräfte

Ein AFM kann neben der Verwendung zur Aufnahme von Rasterkraftaufnahmen auch zur Ausübung nanoskopischer Kräfte genutzt werden. Zum einen kann die Spitze eine anisotrope axiale Kraft auf die Probe ausüben, zum anderen kann diese auch dazu genutzt werden, um mit Scherkräften auf die Probe einzuwirken. Deren Resultat kann, je nach Ausmaß, als Kratzer oder Schnitt bezeichnet werden. Voraussetzung hierfür ist, dass Spitze und Probe in physischen Kontakt treten. Ein Beispiel für eine derart erfolgte Probenmanipulation mit Aufbau 3 ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Darin wurde ein Dimer aus zwei Kern/Schale-QDs durch die Ausübung einer axialen Kraft mit Hilfe der AFM-Spitze gespalten.



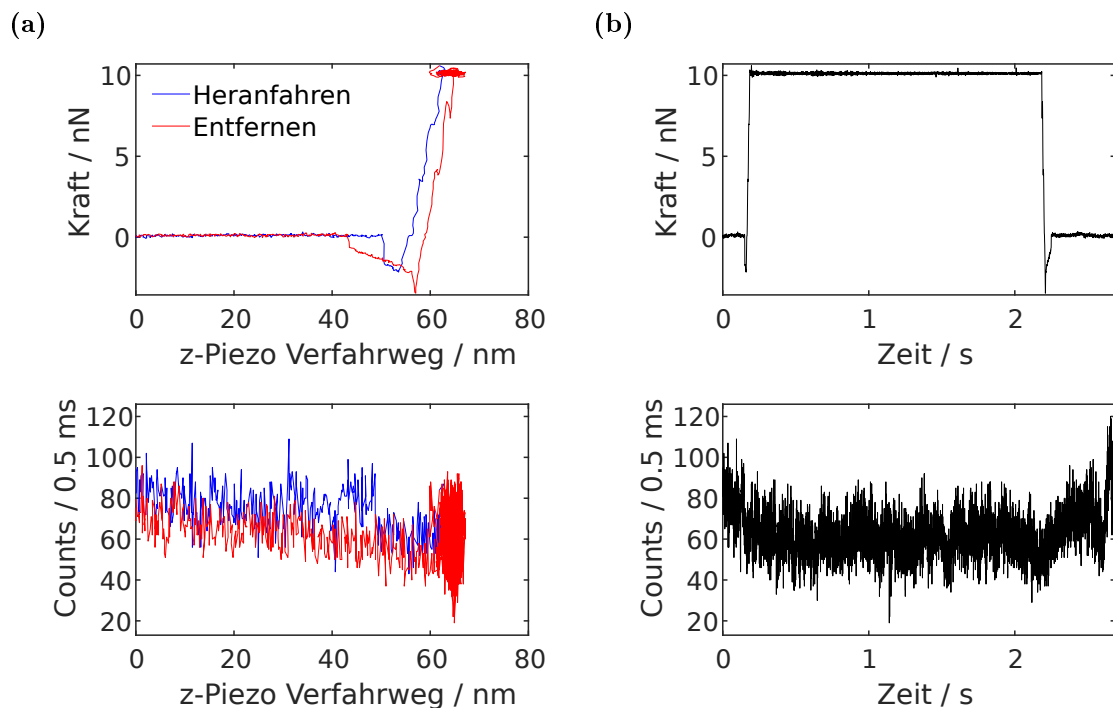
**Abbildung 3.14.:** Phasenbilder von Rasterkraftaufnahmen eines Kern/Schale(-Donor)-Dimers vor (a) und nach (b) der Ausübung einer nanoskopischen axialen Kraft, welche zur Spaltung des Dimers führte. ( $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 1 Hz, Scangröße:  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>).

### 3.2.8.1. Kraftversatzkurven

Zur Realisierung einer anisotropen axialen Kraftausübungen auf eine Probe mit Hilfe der AFM-Spitze wurden Aufnahmen so genannter Kraftversatzkurven durchgeführt (siehe Abschnitt 2.2.3.4).

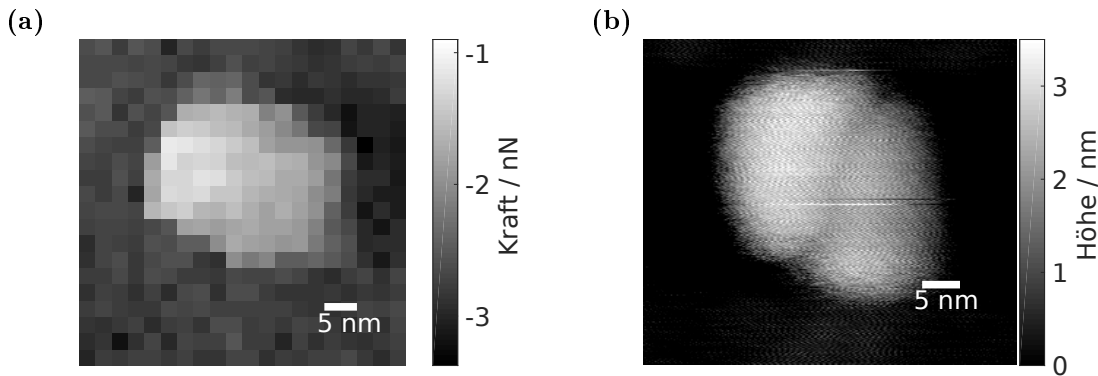
Dabei wird die Spitze an die Probe herangefahren und mit dieser in Kontakt gebracht. Anschließend wird eine Kraft aufgebaut, die sich über eine Verbiegung des Cantilevers äußert. Variierbare Parameter sind die maximale ausgeübte Kraft  $F_{\text{set}}$  bzw. die maximale Verbiegung des Cantilevers, das Zeitintervall, während dessen diese Verbiegung konstant gehalten wird, die Geschwindigkeit mit der die Spitze zur Probe hin bewegt und von der Probe entfernt wird (Scanrate) und die Distanz über der Probe, bei welcher die Aufnahme der Kraftversatzkurve gestartet wird.

In den Experimenten dieser Arbeit wurde das Heranfahren der Spitze und der Aufbau einer Kraft über das Verfahren des z-Piezoelements realisiert. Zusätzlich war es möglich, simultan PL-Intensitätszeitspuren aufzuzeichnen und jedem Punkt einer Zeitspur bijektiv die Position des z-Piezoelements und die detektierte Kraft zuzuordnen. In Abbildung 3.15 ist beispielhaft eine Kraftversatzkurve abgebildet, die während einer anisotropen Kraftausübung an einem einzelnen CdSe/CdS-NPL aufgezeichnet wurde. In Abbildung 3.15(a) ist die Kraft gegen den Versatz des z-Piezoelements aufgetragen



**Abbildung 3.15.:** Kraftversatzkurve, aufgezeichnet an der Position eines CdSe/CdS-NPL. Auftragung der Kraft und der simultan aufgezeichneten PL-Intensitätszeitspur gegen den Versfahrweg des z-Piezoelements (a) und gegen die Messdauer (b). ( $F_{\text{set}} = 10$  nN, Scandistanz: 200 nm, Scanrate: 1 Hz,  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640$  nm,  $I_{\text{exc}} = 120 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ).

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme



**Abbildung 3.16.:** (a) Kraftkarte eines Kern/Schale-QD(-Donor)-Dimers. Aufgetragen ist die maximale attraktive Kraft an jeder Position des Rasters. (b) AFM-Höhenbild des identischen Dimers. (Kraftkarte:  $F_{\text{set}} = 2 \text{ nN}$ , Scandistanz: 200 nm, Scanrate: 1 Hz,  $20 \times 20$  Pixel, Scangröße:  $50 \times 50 \text{ nm}$  – Höhenbild:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 1 Hz, Scangröße:  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ).

und in (b) gegen die Zeit. Zusätzlich ist bei beiden Abbildungen die simultan aufgezeichnete PL-Intensitätszeitspur dargestellt.

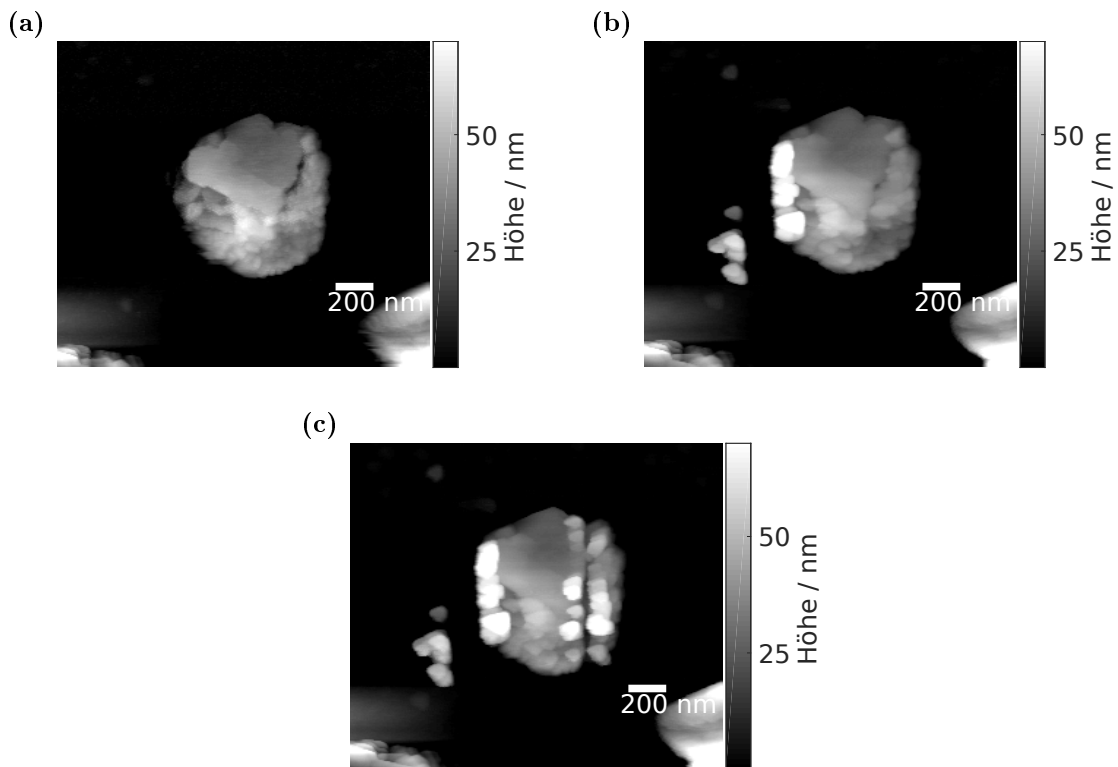
Auch mittels Aufnahmen von Kraftversatzkurven können Rasteraufnahmen (siehe Abschnitt 3.2.1) durchgeführt werden. Dafür wird an jedem Punkt eines Rastergitters je eine Kraftversatzkurve gemessen. Darstellbare Messwerte in der dadurch erstellbaren 2D Abbildung sind z. B. die maximale attraktive Kraft (der Wert des Minimums der Kraftversatzkurven) oder die axiale Position des z-Piezoelements bei dieser Kraft. Solche Aufnahmen werden auch als Kraftkarten bezeichnet. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 3.16 dargestellt.

#### 3.2.8.2. Durchführung von „Schnitten“ und „Kratzern“

Zur Durchführung von Schnitten und Kratzern auf eine Probe wird der Kontaktmodus des Rasterkraftmikroskops verwendet. Hierzu wird eine Rasteraufnahme an zuvor definierter Stelle mit geringer Scangeschwindigkeit gestartet, jedoch nach Vollendung der ersten Zeile gestoppt. Die Spitze wird mit der Probe in Kontakt gebracht, die voreingestellte Kraft aufgebaut und schließlich die Probe bewegt. Diese Prozedur kann an identischer Stelle mehrfach wiederholt werden um die gewünschte Veränderung der Probe zu erreichen.

Variierbare Parameter dieser Methode sind die Scangeschwindigkeit, die Scangröße (d.h. die Länge der zu scannenden Linie) und der Sollwert der während des Linienscans konstant gehaltenen Kraft.

Je nach Größe dieser Kraft und je nach Probendicke führte diese Prozedur bei der Durchführung der Experimente zu einem Kratzer in der Probe oder zum Zerschnei-



**Abbildung 3.17.:** Höhenbilder von Rasterkraftaufnahmen einer  $\text{MaPbI}_3$ -Probe. (a) Vor der Ausübung einer vertikalen Scherkraft. (b) Nach der Ausübung einer vertikalen Scherkraft auf der linken Seite des Partikels. (c) Nach der Ausübung einer weiteren vertikalen Scherkraft auf der rechten Seite des Partikels. ( $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 0,5 Hz, Scangröße:  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ).

den dieser. In Abbildung 3.17 ist ein Beispiel eines Partikels dargestellt, an welchem derartige Experimente durchgeführt wurden. Beim Vergleich zwischen Abbildung 3.17 (a) und (b) ist zu erkennen, dass auf der linken Seite der Probe Teile abgeschnitten wurden. In Abbildung 3.17 (c) ist auf der rechten Seite eine weitere Beschädigung der Probe zu erkennen, die in Teilen die Charakteristik eines weiteren Schnitts (vollständige Abtrennung) sowie in Teilen die Charakteristik eines Kratzers (Deformation nur in den oberen Schichten) aufweist.

### 3.3. Probensysteme

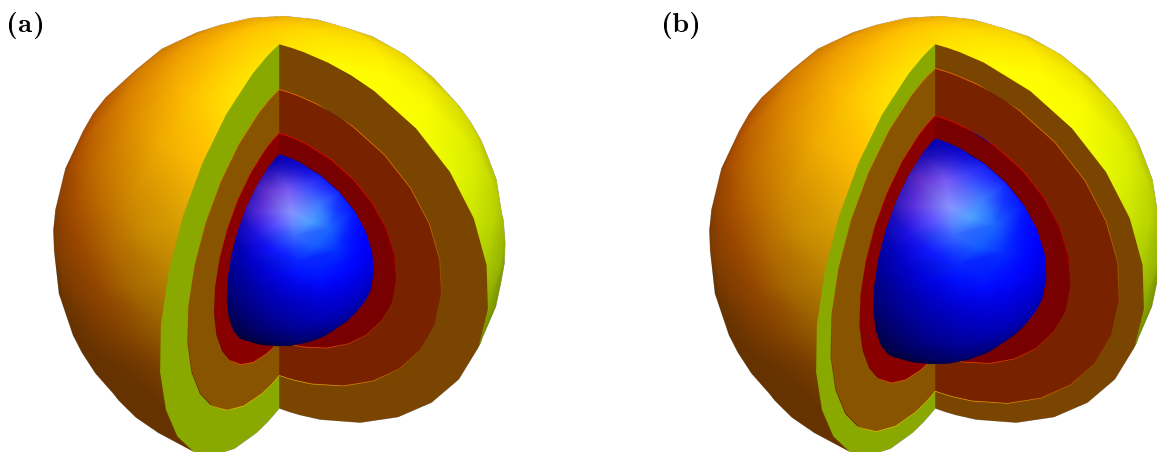
Im Zuge dieser Arbeit wurden drei verschiedene Probensysteme untersucht: CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QDs mit zwei unterschiedlichen Kerndurchmessern und hieraus bestehende Aggregate, CdSe/CdS-Kern/Schale-NPLs und  $\text{MaPbI}_3$ -Perowskit-Partikel. Im Folgenden werden die untersuchten Substrate und deren Herstellung vorgestellt.

Alle Ensemblespektren und TEM-Aufnahmen der QDs und NPLs wurden von [REDACTED] aufgezeichnet und zur Verfügung gestellt. Die Spektren wurden an einem DUETTA des Herstellers HORIBA vermessen und die TEM-Aufnahmen an einem TECNAI G2 SPIRIT-TEM des Herstellers FEI durchgeführt.

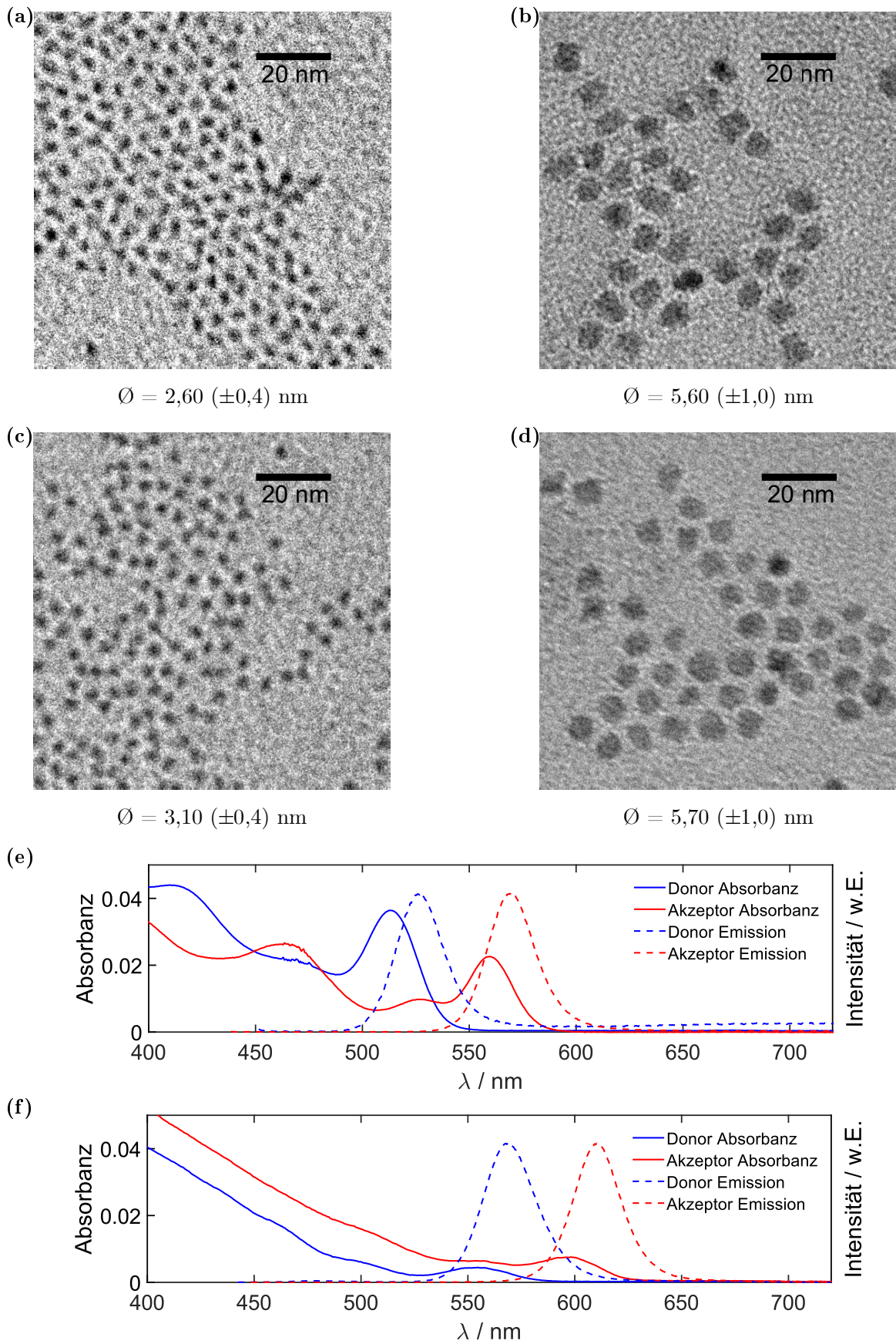
#### 3.3.1. CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QD-hetero-Dimere

Die CdSe/CdS/ZnS-QD-hetero-Dimere (und weitere Oligomere unterschiedlicher Zusammensetzung) wurden von [REDACTED] aus dem AK [REDACTED] hergestellt. Für die Herstellung der hetero-Dimere wurden zwei verschiedene QD-Spezies benötigt. Beide bestehen aus einem CdSe-Kern mit jeweils unterschiedlichen Durchmessern, einer CdS-Schicht, einer  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ -Schicht und einer äußeren ZnS-Schicht. Die Dicken der verschiedenen zusammengesetzten Schichten bzw. Schalen wurden derart gesteuert, dass beide QD-Spezies den gleichen Durchmesser aufweisen. In Abbildung 3.18 sind modellhafte Abbildungen der unterschiedlichen QD-Spezies dargestellt.

Für die Synthese der Kerne wurde, je nach gewünschtem Durchmesser, zwischen zwei unterschiedlichen Methoden gewählt. Kleinere Kerne wurden nach der im AK [REDACTED]



**Abbildung 3.18.:** Schematische Abbildungen der QD-Kern/Schale-Spezies mit Kerndurchmessern von 2,6 nm (a) (Donor im Energietransfersystem) und 3,1 nm (b) (Akzeptor im Energietransfersystem). Die finalen mittleren Durchmesser sind 5,6 nm respektive 5,7 nm. Blau: CdSe, rot: CdS, orange:  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ , gelb: ZnS.



**Abbildung 3.19.:** TEM-Aufnahmen der Kerne ((a) (c)) und der Kern/Schale-Partikel ((b) (d)) der QD-Donoren ((a) (b)), sowie der QD-Akzeptoren ((c)(d)). Ensemblespektren der Donor-(blau) und Akzeptor-(rot)Kerne in Toluol (e) und der Kern/Schale-Partikel (f). ( $\lambda_{\text{exc}} = 442 \text{ nm}$  (Donor-Kern),  $\lambda_{\text{exc}} = 429 \text{ nm}$  (Akzeptor-Kern),  $\lambda_{\text{exc}} = 433 \text{ nm}$  (Donor-Kern/Schale),  $\lambda_{\text{exc}} = 439 \text{ nm}$  (Akzeptor-Kern/Schale)).

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

etablierten Methode von Xie et al. [51] erhalten. Da diese Methode nicht für größere Kerndurchmesser geeignet ist, wurde hierfür auf eine modifizierte Vorschrift nach Chen et al. zurückgegriffen [52]. Die Aufbringung der Schalen wurde in beiden Fällen nach der SILAR-Methode entsprechend der von Xie et al. entwickelten Vorgehensweise [51] durchgeführt.

Über TEM-Aufnahmen wurden die erzielten Kerndurchmesser (siehe Abbildung 3.19 (a) und (c)) auf 2,60 ( $\pm 0,4$ ) nm und 3,1 ( $\pm 0,4$ ) nm bestimmt. Die kleineren Kerne wurden mit einer Monolage (ML) CdS, 2 MLs Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S und 2 MLs ZnS beschichtet – die größeren Kerne mit 1 ML CdS, 2 MLs Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S und 1 ML ZnS. Hierüber wurden Kern/Schale Partikel mit Durchmessern von 5,6 ( $\pm 1,0$ ) nm bzw. 5,7 ( $\pm 1,0$ ) nm (bestimmt über TEM-Aufnahmen, siehe Abbildung 3.19(b) und (d)) erhalten. Die Oberfläche der Partikel wurde mit Oleaten und Oleylaminen als Liganden passiviert. In Abbildung 3.19 (e) sind Ensemblespektren in Lösung für beide Spezies dargestellt, die hierüber bestimmten Positionen der Maxima, die Halbwertsbreite der Emissionsmaxima und die zugehörigen Quantenausbeuten ( $\phi$ ) sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Aufgrund der spektralen Positionen und der damit einhergehenden Rolle in Energietransferprozessen wird im weiteren Verlauf die QD-Spezies mit kleinerem Kerndurchmesser als Donor bezeichnet und diejenige mit größerem Kerndurchmesser als Akzeptor.

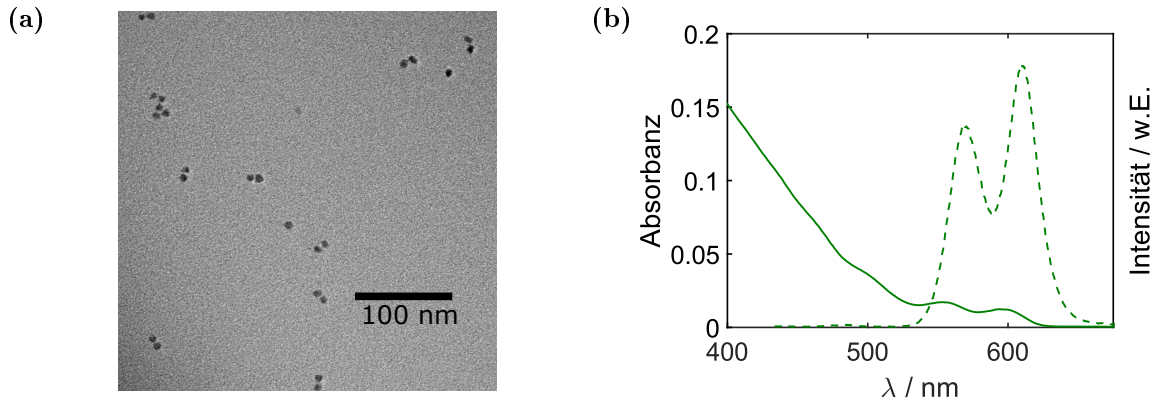
Zur Herstellung von Dimeren wurde entsprechend einer durch [49] modifizierten Vorgehensweise nach Xu et al. [48] und [179] aus dem AK [179] verfahren. Dabei wurden mehrere Fällungs-Zentrifugations-Redispersionszyklen (kürzer: Oligomerisierungszyklen) durchgeführt. Da sich hierüber neben übrigen Monomeren und den erzielten Dimeren auch höhere Oligomere bilden, wurden die Dimere für die Einzelpartikelproben über eine Dichtegradientenultrazentrifugation angereichert. In Abbildung 3.20 sind eine TEM-Aufnahme sowie die Absorptions- und PL-Emissionsspektren einer Dispersion nach 2 Oligomerisierungszyklen dargestellt. Aus dieser Dispersion wurden die Einzelpartikel-Dimer-Proben hergestellt.

Eine detaillierte Beschreibung der Partikelsynthese, der Di- und Oligomerisierung sowie der Dimer-Anreicherung findet sich in der Dissertation von [49]. Für ein System nach 4 Oligomerisierungsschritten konnte [49] unter Berücksichti-

**Tabelle 3.6.:** Spektrale Parameter der QD-Donoren und -Akzeptoren, bestimmt über Ensemblespektren in Toluol. Entnommen aus Referenz [49].

|             | $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}} / \text{nm}$ | $\lambda_{\text{Em}}^{\text{max}} / \text{nm}$ | $FWHM / \text{nm}$ | $\phi / \%$ |
|-------------|---|--|--------------------|-------------|
| Donor-QD    | 553   | 569  | 29                 | 56          |
| Akzeptor-QD | 596   | 612  | 26                 | 34          |





**Abbildung 3.20.:** TEM-Aufnahme von QD-Dimeren nach 2 Oligomerisierungszyklen (a) und zugehörige Ensemblespektren in Toluol (b) (durchgezogene Linie: Absorption, gestrichelte Linie: Emission). ( $\lambda_{\text{exc}} = 424 \text{ nm}$ ).

**Tabelle 3.7.:** Energietransfereffizienzen des QD-Donor-Akzeptorsystems nach vier Oligomerisierungszyklen bestimmt von [REDACTED] nach den Gleichungen 2.3.5 - 2.3.7 aus Abschnitt 2.3.2.1 (unter Berücksichtigung von Konzentrationen und Referenzwerten).

| $E_{\text{ET,FRET}}$ | $E_{\text{ET,F}}$ | $E_{\text{ET},\tau}$ |
|----------------------|-------------------|----------------------|
| 0,33                 | 0,43              | 0,55                 |

gung von Konzentrationsänderungen und Referenzwerten mit den Berechnungsmethoden der Gleichungen 2.3.5-2.3.7 aus Abschnitt 2.3.2.1 die in Tabelle 3.7 aufgeführten Transfereffizienzen ermitteln.

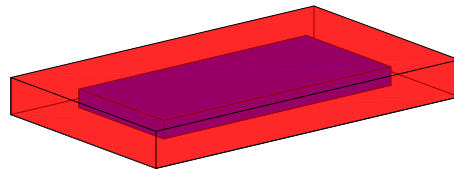
### 3.3.2. CdSe/CdS-Kern/Schale-NPL

Die CdSe/CdS-NPL wurden ebenfalls von [REDACTED] hergestellt. Diese bestehen aus einem CdSe-Kern und einer CdS-Schale. Ein Modell eines solchen NPL ist in Abbildung 3.21 dargestellt.

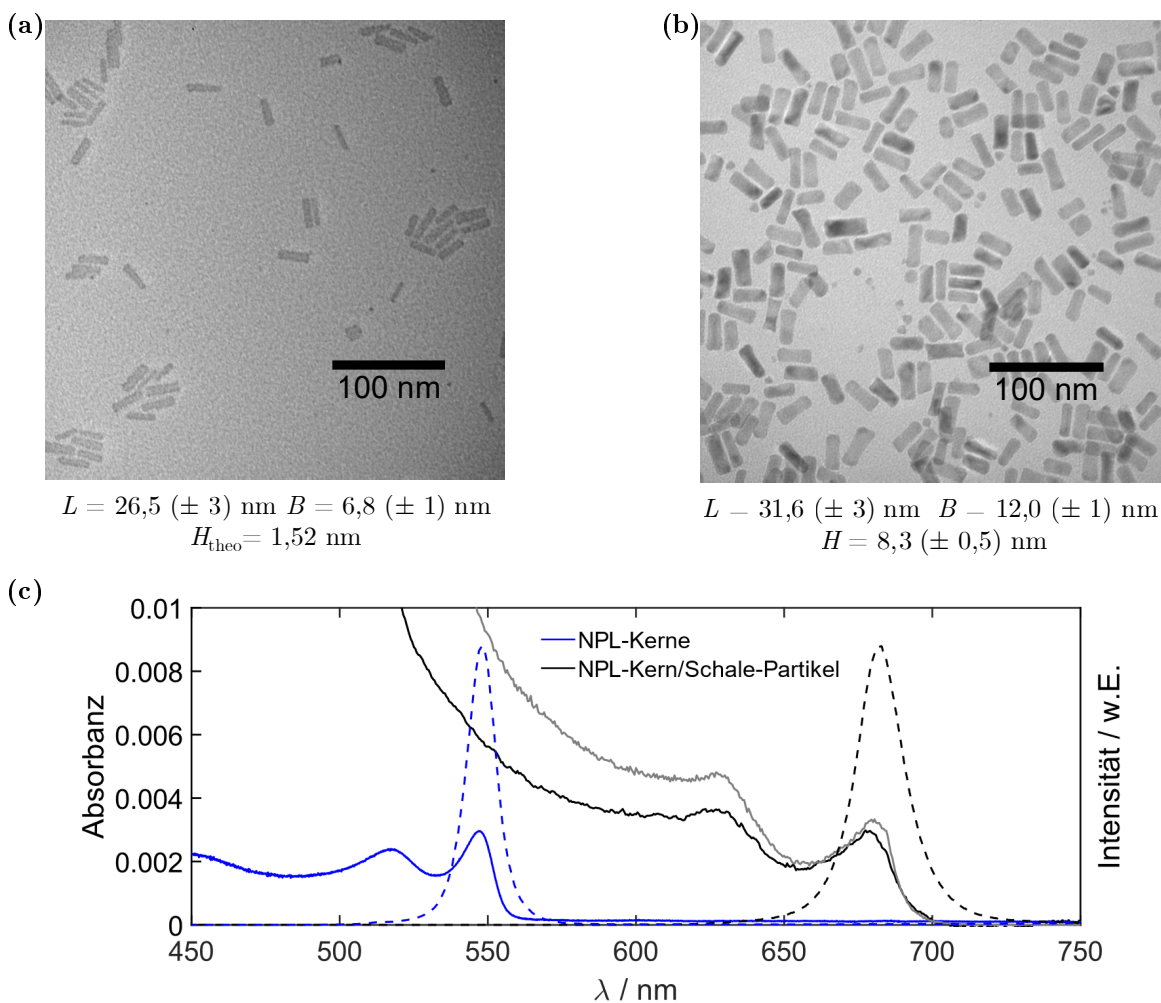
Die Kerne wurden nach einer Vorschrift von Yeltik et al. [62] synthetisiert. Die anschließende Beschichtung fand über eine kombinierte Methode nach den Vorschriften von Rossinelli et al. [224], Altintas et al. [225] und Zhang et al. [226] statt.

Über diese Methoden wurden zunächst CdSe-NPLs mit 5,5 MLs (5 Lagen  $\text{Se}^{2-}$  und 6 Lagen  $\text{Cd}^{2+}$ ) in der axialen Dimension erhalten, was einer Höhe von  $H = 1,52 \text{ nm}$  entspricht [62]. Anhand von TEM-Aufnahmen wurden mittlere laterale Kantenlängen von  $B = 6,8 (\pm 1) \text{ nm}$  und  $L = 26,5 (\pm 3) \text{ nm}$  bestimmt. Bei der Beschichtung dieser Kerne wurde auf eine nominelle Anzahl von 6 ML CdS gezielt, was einer theoretischen Höhe von  $H = 5,72 \text{ nm}$  entspricht [51]. Eine Auswertung von TEM-Aufnahmen ergab

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme



**Abbildung 3.21.:** Schematische Abbildung eines Kern/Schale-NPL Blau: CdSe, rot: CdS.



**Abbildung 3.22.:** (a) TEM-Aufnahmen der Kerne und (b) der Kern/Schale-Partikel (b), (c) sowie Ensemble-Spektren beider Spezies in n-Hexan (durchgezogene Linie: Absorption, gestrichelte Linie: Emission  $\lambda_{\text{exc}} = 442$  nm, ausgegraute Linie: PL-Anregung  $\lambda_{\text{det}} = 683$  nm).

**Tabelle 3.8.:** Spektrale Parameter der CdSe/CdS-Kern/Schale-NPLs, bestimmt über Ensemblespektren in n-Hexan. Daten zur Verfügung gestellt von [REDACTED].

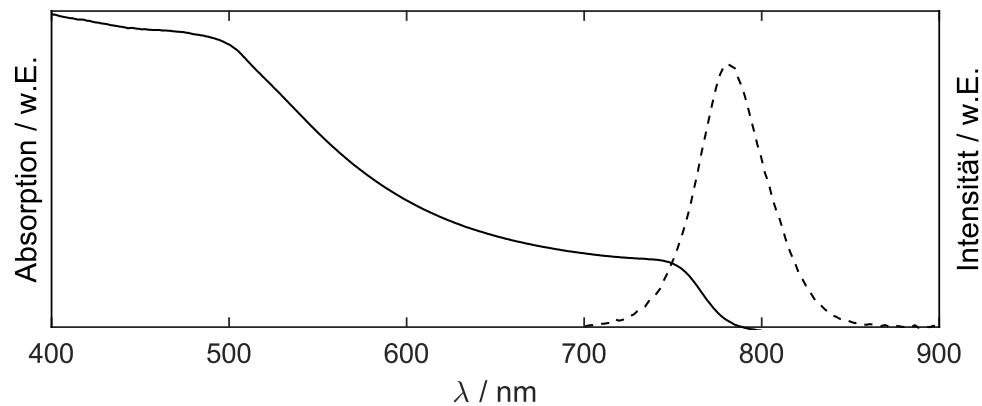
| $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}1}$ / nm | $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}2}$ / nm | $\lambda_{\text{Em}}^{\text{max}}$ / nm | $FWHM$ / nm | $\phi$ / % |
|---|---|---|-------------|------------|
| 628                                       | 679                                       | 683                                     | 19          | 55         |

CdSe/CdS-NPL-Kantenlängen von  $B = 12,0 (\pm 1)$  nm und  $L = 31,6 (\pm 3)$  nm<sup>7</sup> sowie eine Höhe von  $H = 8,3 (\pm 0,5)$  nm<sup>8</sup>. Diese Abweichung von der theoretisch erwarteten Höhe suggeriert, dass mehr als 6 Monolagen CdS aufgebracht wurden. Die Oberfläche der Partikel wurde mit Oleaten, Myristaten, Acetaten und Oleylaminen als Liganden passiviert.

In Abbildung 3.22 sind TEM-Aufnahmen sowie Ensemblespektren<sup>9</sup> der Kerne und der Kern/Schale-NPLs dargestellt. Die Positionen der Maxima im Absorptions- und -PL-Emissionsspektrum, die Halbwertsbreite des Emissionsmaximums sowie die Quantenausbeute sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

### 3.3.3. MaPbI<sub>3</sub>-Perowskit-Partikel

Die MaPbI<sub>3</sub>-Perowskit-Partikel wurden direkt auf den Glassubstraten hergestellt (siehe Abschnitt 3.4.3). Bei einzelnen Proben wurde die Herstellung von [REDACTED] aus dem AK [REDACTED] der Universität Lund durchgeführt [71].



**Abbildung 3.23.:** Absorptions- (durchgezogene Linie) und PL-Emissionsspektrum (gestrichelte Linie) von MaPbI<sub>3</sub>. ( $\lambda_{\text{exc}} = 485$  nm) Die Daten wurden entnommen aus Referenz [205].

<sup>7</sup>Es fällt auf, dass die relative Abweichung von Breite und Länge der Partikel identisch ist. Dies spricht dafür, dass der Wachstumsprozess in beiden Richtungen weitestgehend identisch abgelaufen ist.

<sup>8</sup>Bestimmt über einzelne auf der Seite liegende NPL in den TEM-Aufnahmen.

<sup>9</sup>Die bathochrome Verschiebung von Absorption und Emission der Kern/Schale-Partikel im Vergleich zu den unverschalteten Partikeln ist entsprechend der Theorie aus den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 zu erwarten.

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

Aufgrund dieser Präparationsweise konnten weder ensemblespektroskopische Untersuchungen, noch TEM-Aufnahmen durchgeführt werden. Die Herstellungsmethode führte zu keiner definierten Form und Größe der Kristalle, weshalb diese nicht näher charakterisiert werden konnten. In Abbildung 3.23 sind Absorptions- und PL-Emissionsspektren von  $\text{MaPbI}_3$  aus der Literatur [205] dargestellt. Es ist zu erwarten, dass diese in etwa den Spektren des untersuchten Materials entsprechen. In der Absorption sind zwei schwach ausgeprägte Maxima bei  $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}1} = 496 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}2} = 751 \text{ nm}$  zu erkennen. Das Emissionsmaximum weist eine Wellenlänge von  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Em}} = 781 \text{ nm}$  auf mit einer Halbwertsbreite von  $FWHM = 46 \text{ nm}$ .

## 3.4. Probenpräparation

Alle im Zuge dieser Arbeit untersuchten Proben wurden auf Deckgläser aus Borsilikat ( $\varnothing = 20$  mm, Dicke = 0,15 – 0,20 mm, Hersteller: GLASWARENFABRIK KARL HECHT GMBH & CO. KG) aufgebracht. Die Gläser wurden zunächst über mehrere Schritte gereinigt und je nach Probenanforderung silanisiert. Das Auftragen der Probe fand entweder über eine Probenlösung per *Spincoating* statt, oder die Probensubstanz bildete sich direkt auf dem Deckglas.

### 3.4.1. Reinigung der Deckgläser

Die Reinigung der Deckgläser wurde über die nachfolgend beschriebene Vorgehensweise in mehreren Schritten durchgeführt:

- Zunächst wurden die Deckgläser in ca. 100 mL einer 10%-igen Lösung von Hellmanex III-(Hersteller: HELLMA ANALYTICS) in voll entsalztem (VE-)Wasser eingetaucht<sup>10</sup> und für ca. 1 h in einem Ultraschallbad behandelt.
- Anschließend wurde die Hellmanex III-Lösung durch VE-Wasser ersetzt und die Deckgläser wiederum für ca. 1 h in einem Ultraschallbad behandelt. Dieser Schritt wurde nach anschließendem Tausch des VE-Wassers wiederholt.
- Zwischen den jeweiligen Schritten im Ultraschallbad wurden sowohl Becherglas als auch Deckgläser und Deckglasständer mit VE-Wasser gespült.
- Nach Beendigung der wässrigen Reinigungsschritte wurden die Deckgläser einzeln unter einem leichten Argonstrom getrocknet.
- Um übrige Verschmutzungen zu entfernen, wurden die Deckgläser schließlich in einem Plasma Cleaner (Modell: ZEPT, Hersteller: DIENER ELECTRONICS) behandelt. Dabei wurde ein Atmosphärendruck von  $p = 0,5$  mbar mit Raumluft als Umgebungsatmosphäre eingestellt. Als Leistungseinstellung des Geräts wurde Stufe 5,40 gewählt (bei 50 W Maximalleistung auf Stufe 10,00).

Trotz stets identischer Vorgehensweise waren die Reinheitsgrade der Gläser oft unterschiedlich. Vor allem eine nicht näher identifizierbare, nicht emittierende Verschmut-

---

<sup>10</sup>Dabei waren die Deckgläser in einem Deckglasständer aufgereiht, sodass beide Flächen von der Reinigungslösung benetzt werden konnten.

### 3. Experimentelle Vorgehensweisen und untersuchte Probensysteme

zung war häufig in den Rasterkraftaufnahmen zu beobachten. Dabei unterschieden sich gelegentlich selbst Deckgläser einer einzelnen Reinigungscharge. Aus diesem Grund wurden nach Beendigung der Reinigung alle Deckgläser mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht, um verschmutzte Deckgläser vor der Probenpräparation auszusortieren.

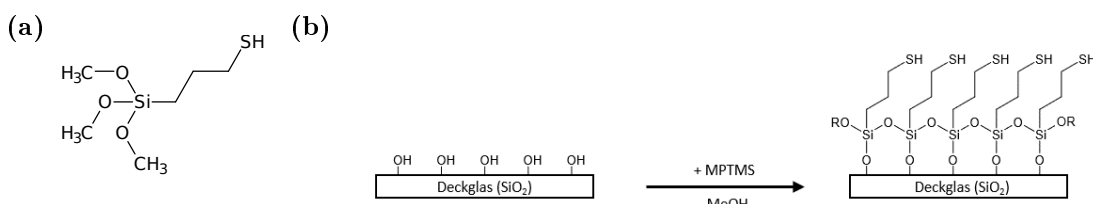
#### 3.4.2. Silanisierung der Deckgläser

Eine Silanisierung von Deckglasoberflächen kann aus verschiedenen Gründen nötig sein. Die Oberfläche von Glas ist mit Hydroxylgruppen besetzt [227] und somit stark polar.<sup>11</sup> Dies führt dazu, dass sich bei entsprechender Luftfeuchtigkeit ein dünner Wasserfilm auf der Glasoberfläche bildet, der die Rasterkraftmessungen stören kann (siehe Abschnitt 2.2.2). Die Glasoberfläche kann mit Hilfe eines geeigneten Silans (z. B. Hexamethyldisilazan, HMDS) hydrophob funktionalisiert werden [228].

Ein weiterer Grund für die Notwendigkeit einer Silanisierung kann eine gewünschte Wechselwirkung zwischen der Substratoberfläche und der Probe sein, z. B. eine Immobilisierung von Probenpartikeln auf der Substratoberfläche.

Zur Fixierung von Partikeln bestehend aus kristallinen sulfidischen Verbindungen ist 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS) wegen der frei stehenden Thiolgruppen geeignet, um an die Partikeloberfläche zu binden. Sowohl die Strukturformel von MPTMS als auch dessen Reaktion mit den Hydroxylgruppen einer Glasoberfläche sind in Abbildung 3.24 dargestellt.

Durchgeführt wurde diese Silanisierungsreaktion, indem die Deckgläser wiederum in einem Deckglasständer aufgereiht und in einem Becherglas platziert wurden. Dazu wurden wenige Tropfen MPTMS (95% von SIGMA ALDRICH) gegeben, das Becherglas mit Alufolie abgedeckt und anschließend für 10 h in ein auf  $T = 80\text{ °C}$  temperiertes Sand- oder Graphitbad positioniert.



**Abbildung 3.24.:** (a) Strukturformel von MPTMS. (b) Reaktionsschema von MPTMS mit freien Hydroxylgruppen einer Glasoberfläche.

<sup>11</sup>Die Anzahl freier Hydroxylgruppen wird durch die Behandlung mit der alkalischen Reinigungslösung noch erhöht.

### 3.4.3. Auftragen der Probe

Beim Auftragen einer Probe auf ein Deckglas musste eine für die Untersuchungen geeignete Probenbelegungsichte erreicht werden. Diese konnte in der Regel über die Konzentration der verwendeten Proben- oder Precursorsuspension eingestellt werden. Es wurden typischerweise Suspensionen mit Konzentrationen von  $c \sim 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  verwendet. Allerdings war deren genaue Konzentration häufig nicht bekannt, weshalb iterativ geeignete Verdünnungen getestet und über Rasteraufnahmen mit einem Mikroskop verifiziert werden mussten.

#### Kern/Schale-QDs und -NPLs

Kern/Schale-QDs und -NPLs wurden mit Hilfe des *Spincoating*-Verfahrens auf die Deckgläser aufgebracht. Dabei wurde das Deckglas durch die Erzeugung eines leichten Vakuums auf einer Rotationsscheibe fixiert und zu einer horizontalen Rotation von  $2000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$  beschleunigt. Bei laufender Rotation wurde ein Volumen von  $V = 20 \mu\text{L}$  Probenlösung auf das Deckglas aufgebracht und dieses für 2 min weiter rotiert.

#### MaPbI<sub>3</sub>

MaPbI<sub>3</sub>-Proben wurden direkt auf dem Deckglas hergestellt. Hierzu wurde eine Precursorklösung von Blei-(II)-iodid (PbI<sub>2</sub>) (99 % von SIGMA ALDRICH) und Methylammoniumiodid (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I) (98 % von SIGMA ALDRICH) in  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) ( $\geq 99$  % von MERCK) mit den jeweiligen Konzentrationen von  $c_{\text{PbI}_2} = c_{\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}} = 0,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  hergestellt. Ein Deckglas wurde auf einer Heizplatte positioniert, auf  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt,  $V = 20 \mu\text{L}$  der Precursormischung aufgetropft und für 20 min bei dieser Temperatur gehalten.

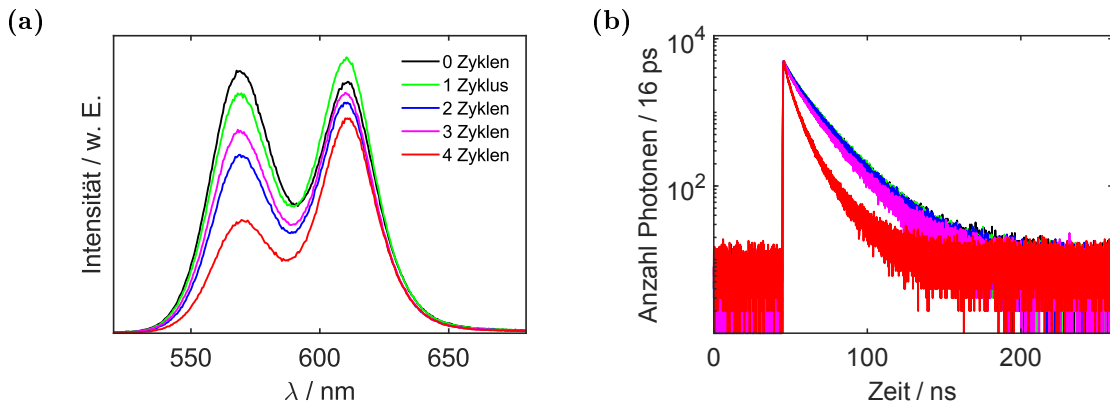




## 4. Energietransferuntersuchungen an QD-Aggregaten

Aggregate, bestehend aus QDs mit unterschiedlichen spektralen Lagen der Absorptions- und PL-Emissionsspektren, können zu Energietransferprozessen befähigt sein [48, 74, 229, 230]. Die spektralen Lagen können dabei durch Variation der Kerndurchmesser und Schalendicken gesteuert werden [51, 52, 231]. In dieser Arbeit wurden Aggregate aus zwei verschiedenen QD-Spezies mit unterschiedlichen Kerndurchmessern, aber annähernd identischen Gesamtdurchmessern (siehe Abschnitt 3.3.1), untersucht.

In ensemblespektroskopischen Untersuchungen konnte XXXXXXXXXX anhand von PL-Emissionsspektren des Donor-Akzeptor-Systems sowie anhand der PL-Lebenszeiten der Donor-QDs das Auftreten von Energietransferprozessen nachweisen (siehe Abbildung 4.1) [49]. Bei ansteigender Anzahl an Oligomerisierungszyklen verlagerte sich das Intensitätsverhältnis von Donor- und Akzeptor-PL tendenziell in Richtung der Akzeptor-PL – weiterhin nahm die PL-Lebenszeit der Donor-QDs aufgrund des zusätzlich hinzukommenden Relaxationskanals ab (0 Zyklen: 13,3 ns - 4 Zyklen: 6,0 ns). Identisch durchgeführte Oligomerisierungen mit reinen Donor-QDs hatten hingegen keinen detektierbaren Einfluss auf Form und Lage der PL-Emissionsspektren im Ensemble und führten lediglich zu geringfügig verminderten PL-Lebenszeiten (0 Zyklen: 14,7 ns - 4 Zyklen: 13,3 ns) [49]. Die QD-PL-Eigenschaften zeigten somit eine vergleichsweise geringe Sensibilität auf die Oligomerisierung selbst bzw. auf durch die Oligomerisierungszyklen zu erwartende Veränderungen an der QD-Oberfläche – z. B. durch generierte Defekte oder die Bildung der homo-Aggregaten (bestehend aus Partikeln einer einzigen QD-Spezies). Signifikante Änderungen in der Lebensdauer der Donor-Partikel traten erst bei Anwesenheit von Akzeptor-QDs auf. Dies weist darauf hin, dass der Energietransfer in hetero-Aggregaten (bestehend aus Partikeln beider QD-Spezies) über einen FRET-Mechanismus verlaufen könnte, was den Ergebnissen von Cui et al. [76] entspricht (siehe Abschnitt 2.3.2.1). Deren Beobachtungen an QD-Dimeren mit vergleichbaren Partikelgrößen, welche über an der Oberfläche zusammen gewachsene Kristallgitter verbunden wurden, zeigten keine Hinweise auf eine Kopplung der elektronischen Zustände.



**Abbildung 4.1.:** (a) Ensemble-PL-Emissionsspektren von QD-Donor- und -Akzeptor-Dispersionen (Verhältnis 1:1) in Toluol, nach unterschiedlichen Anzahlen von Oligomerisierungszyklen.  $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ , Aufnahmen durchgeführt an einem DUETTA des Herstellers HORIBA. (b) PL-Zerfälle der selben Proben (farblich zugeordnet).  $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ ,  $\nu_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$ , Aufnahmen durchgeführt an einem FLUOROLOG-3 des Herstellers HORIBA JOBIN YVON. Die Daten wurden zur Verfügung gestellt von [REDACTED].

Allerdings konnte weder im Fall der PL-Emissionsspektren in Abbildung 4.1 (a), noch bei den Donor-PL-Lebenszeiten in Abbildung 4.1 (b) ein kontinuierlicher Verlauf mit ansteigender Anzahl an Oligomerisierungszyklen (und des damit zu erwartenden Anstiegs des Oligomerisierungsgrads, siehe Abschnitt 3.3.1) beobachtet werden. Im Fall der PL-Emissionsspektren ist zu erkennen, dass nach Zyklus 2 die Intensitäten sowohl der Donor- als auch der Akzeptor-PL zugenommen haben, diejenige der Donor-PL allerdings in prozentual höherem Maße. Bei ansteigendem Oligomerisierungsgrad und damit zu erwartender ansteigender Energietransfereffizienz wäre eine prozentuale Zunahme der Akzeptor-PL zu erwarten. Dies ist erst nach Zyklus 4 erneut der Fall. Auch der Verlauf der Donor-PL-Lebenszeiten in Abbildung 4.1 (b) legt keine kontinuierliche Zunahme der Energietransfereffizienz mit ansteigender Anzahl an Oligomerisierungszyklen nahe. Lediglich nach 4 Oligomerisierungszyklen ist eine deutliche Abnahme der Lebenszeit zu erkennen.

Ein Erklärungsansatz für das komplexe Verhalten des untersuchten Systems ist die nur eingeschränkt kontrollierbare Assemblierung der QDs. Es besteht keine Möglichkeit, diese auf die Bildung von hetero-Dimeren zu beschränken. Stattdessen ist die Bildung von homo-Dimeren ebenso ermöglicht, wie die Bildung höherer Oligomere unterschiedlicher Zusammensetzungen. Zusätzlich existieren weiterhin nicht-assemblierte Monomere beider QD-Spezies. Eine Ensembleprobe stellt eine – vermutlich dynamische – Mischung aller möglichen Teilchenarten dar; bestimmbare Transfereffizienzen ergeben sich durch eine Mittelung über alle möglichen Aggregatsformen. Nach den Oligomerisierungszyklen 1-3 scheint daher im Mittel keine signifikante Bildung von zum Energietransfer befähigten hetero-Aggregaten stattgefunden zu haben.

Darüber hinaus wird die Interpretation der PL-Emissionsspektren durch eine nicht quantifizierbare Abnahme der Teilchenkonzentration im Zuge der Oligomerisierungszyklen erschwert.

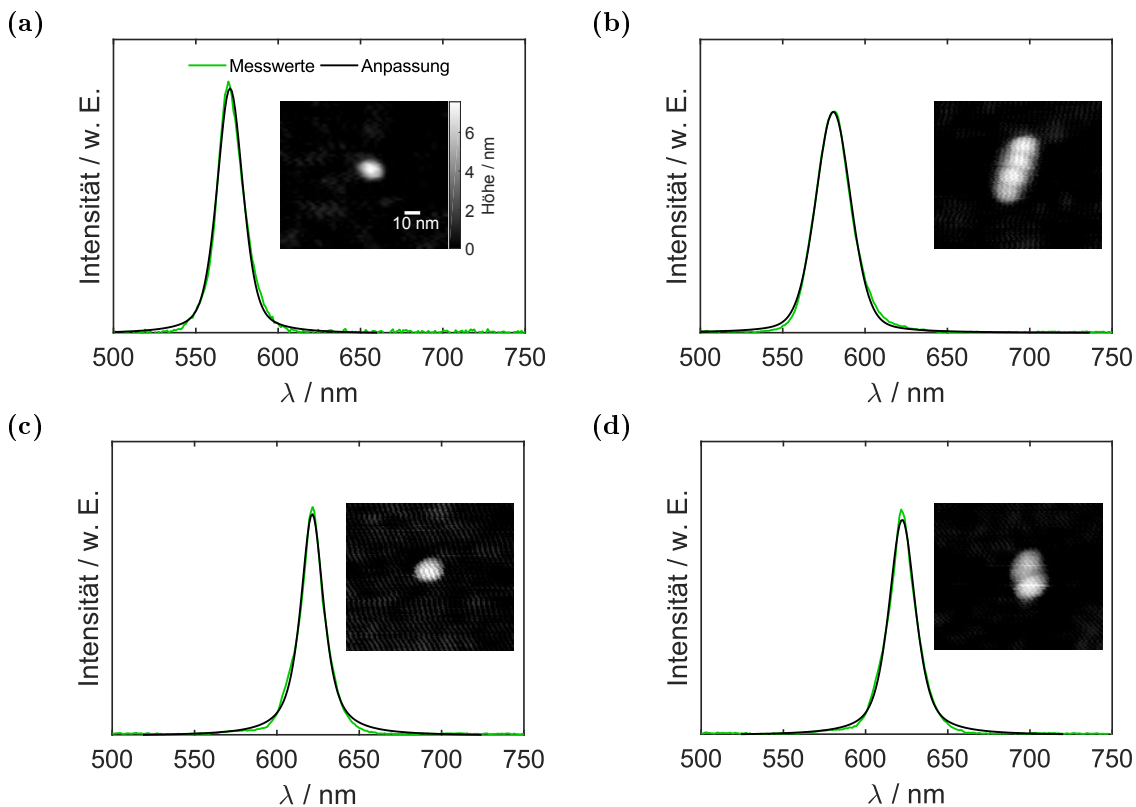
Eine Differenzierung zwischen verschiedenen Aggregatsformen und eine zugehörige Bestimmung der Transfereffizienz ist in Einzelpartikelexperimenten möglich. Eine Kombination aus einem AFM und einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop erlaubt sowohl die Unterscheidung zwischen Mono-, Di- und höheren Oligomeren, als auch zwischen homo- und hetero-Spezies. Über zeitabhängige PL-Untersuchen können PL-Lebenszeiten einzelner Partikel bestimmt werden. Der Vergleich zwischen der Donor-PL-Lebenszeit einzelner, separierter Partikel und derjenigen von Donor-QDs in hetero-Di- und Oligomeren erlaubt die Bestimmung von Energietransfereffizienzen.

In diesem Kapitel werden Donor- und Akzeptor-QDs zunächst mikroskopisch und spektroskopisch charakterisiert und anschließend die Energietransfereffizienz von hetero-Dimeren und höheren -Oligomeren bestimmt. Zusätzlich wird der Einfluss einer axialen Kraftausübung auf QD-Monomere und -Dimere untersucht.

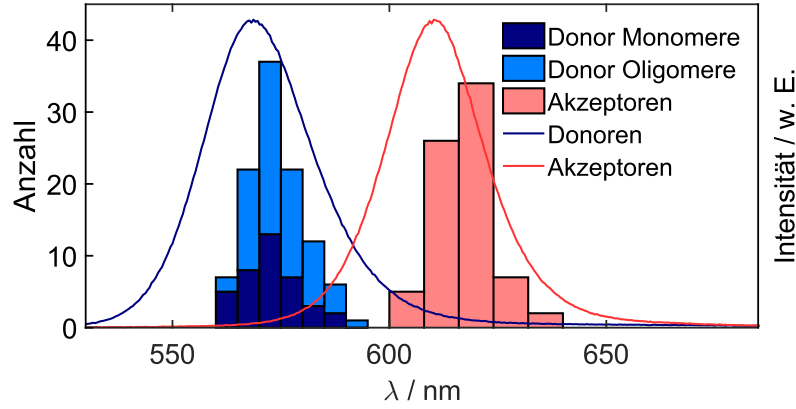
Alle Experimente dieses Kapitels wurden an Aufbau 3 durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.3). Dabei wurde eine Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 445$  nm im cw-Modus oder mit einer Pulsrate von  $\nu_{\text{rep}} = 1$  MHz verwendet. Alle AFM-Experimente wurden mit 240AC-NA-*Cantilevern* realisiert. Bei allen Experimenten lag ein Argonstrom von 80 ml/min vor. Die Proben wurden aus QD-Dispersionen mit einem Donor-Akzeptor-Verhältnis von 1 : 1 nach 2 Oligomerisierungszyklen aus Fraktion 2 der anschließenden Dichtegradientenultrazentrifugation (DGUZ) hergestellt; die Referenzproben aus einer Donor-QD-Dispersion ohne Oligomerisierungszyklus. Alle dargestellten Ensemblespektren, daraus ermittelte Werte sowie alle Daten aus TEM-Aufnahmen wurden von ████████ ermittelt und zur Verfügung gestellt [49].

## 4.1. Mikroskopische und spektroskopische Charakterisierung von Donor- und Akzeptor-QDs

Zur mikroskopischen und spektroskopischen Charakterisierung beider QD-Spezies wurden Untersuchungsergebnisse von sowohl Monomeren als auch homo-Oligomeren verwendet. In Abbildung 4.2 sind PL-Emissionsspektren und die zugehörigen AFM-Höhenbilder eines Donor-Monomers (a) und -Tetramers (b) sowie eines Akzeptor-Monomers (c) und -Dimers (d) dargestellt. Im Fall der Oligomere ist zu erkennen, dass bei den abgebildeten Beispielen lediglich ein PL-Emissionsmaximum vorlag. Anhand vergleichbarer Beispiele wurde eine Statistik der spektralen Lagen der Donor- und Akzeptor-PL erstellt. Hierfür wurden die PL-Emissionsspektren jeweils mit



**Abbildung 4.2.:** PL-Emissionsspektren und AFM-Höhenbilder eines Donor-QD-Monomers (a), eines Donor-QD-Tetramers (b), eines Akzeptor-QD-Monomers (c) und eines Akzeptor-QD-Dimers (d). Die PL-Emissionsspektren wurden jeweils mit einem Pseudo-Voigt-Profil angepasst. ( $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$  (a-d),  $\nu_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$  (a), cw (b-d),  $I_{\text{exc}} = 140 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  (a),  $820 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  (b-d),  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$  (a-d) – AFM:  $256 \times 256 \text{ Pixel}$  (a-d), Scanrate:  $1 \text{ Hz}$  (a-d), Scangröße:  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  (a),  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  (b-d) ((a-d)Dargestellter Ausschnitt:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ).



**Abbildung 4.3.:** Verteilungen spektraler Positionen der PL-Emissionsmaxima einzelner Donor- und Akzeptor-QD-Monomere sowie -homo-Oligomere (im Fall der Monomere sind die Einzelverteilungen übereinander dargestellt). Zusätzlich sind zum Vergleich die entsprechenden Ensemble-PL-Emissionsspektren dargestellt. Über die Verteilungen ergeben sich die Mittelwerte und Standardabweichungen aus Tabelle 4.1. (Einzelpartikel-aufnahmen:  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 820 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$ . Ensembleaufnahmen:  $\lambda_{\text{exc}} = 433 \text{ nm}$  (Donor) und  $\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$  (Akzeptor), Aufnahmen durchgeführt an einem DUETTA des Herstellers HORIBA. Daten zur Verfügung gestellt von ██████████.)

**Tabelle 4.1.:** Mittlere spektrale Positionen der Partikel-PL  $\bar{\lambda}_{\text{Max}}$  und der mittleren QD-Durchmesser  $\bar{\varnothing}$ , bestimmt aus Einzelpartikeluntersuchungen über konfokale Fluoreszenz- und Rasterkraftmikroskopie, im Vergleich mit den entsprechenden Werten aus Ensemblespektren und TEM-Aufnahmen (zur Verfügung gestellt von ██████████).

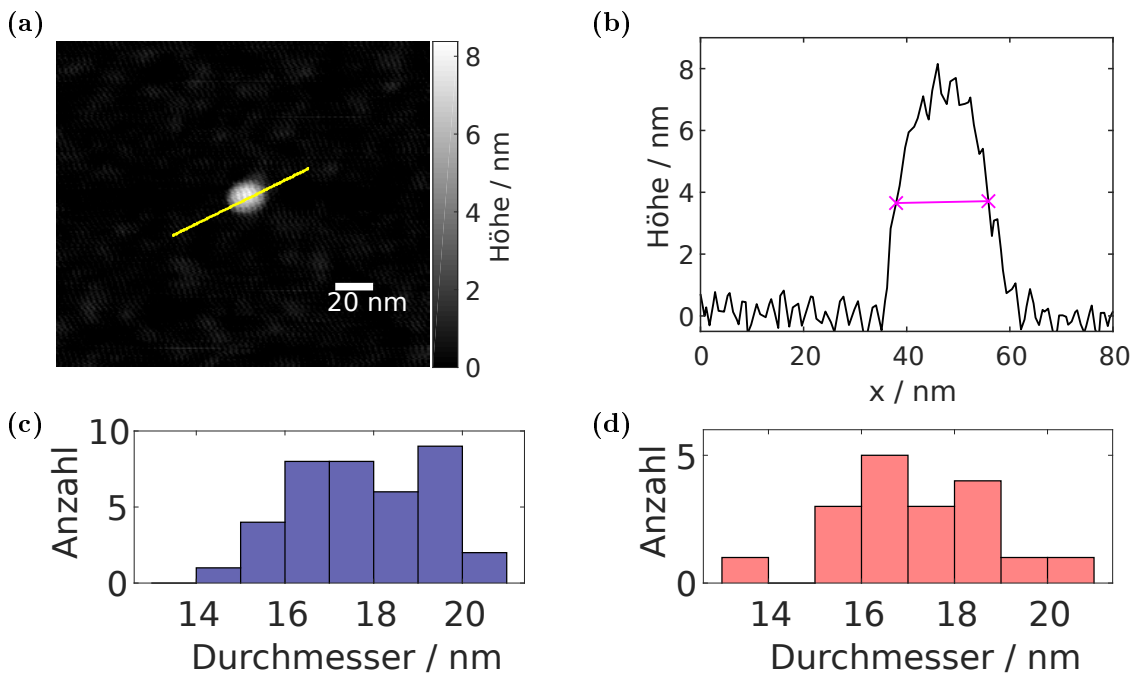
|             | $\lambda_{\text{Max}}^{\text{Ensemble}} / \text{nm}$ | $\bar{\lambda}_{\text{Max}}^{\text{Einzel}} / \text{nm}$ | $\bar{\varnothing}_{\text{TEM}} / \text{nm}$ | $\bar{\varnothing}_{\text{AFM}} / \text{nm}$ |
|-------------|--|--|--|--|
| Donor-QD    | 569  | 574 ( $\pm 7$ )  | 5,6 ( $\pm 1,0$ )                            | 17,8 ( $\pm 1,5$ )                           |
| Akzeptor-QD | 612  | 617 ( $\pm 7$ )  | 5,7 ( $\pm 1,0$ )                            | 17,1 ( $\pm 1,7$ )                           |

einer Pseudo-Voigt-Funktion<sup>1</sup> angepasst und die spektrale Position der PL-Emissionsmaxima bestimmt (siehe Anhang).

Die hierüber ermittelten Verteilungen der spektralen Lagen sind in Abbildung 4.3 gemeinsam mit den Ensemble-PL-Emissionsspektren aus Abschnitt 3.3.1 dargestellt. Daraus ergeben sich die in Tabelle 4.1 aufgeführten Mittelwerte und Standardabweichungen. Im Vergleich zu den Ensemblespektren ist eine mittlere bathochrome Verschiebung der PL um 5 nm sowohl für Donor- als auch für Akzeptor-QDs zu erkennen. Diese kann auf unterschiedlichen Umgebungen zurückgeführt werden [232]. Während die Partikel im Ensemble von vergleichsweise unpolarem Toluol umgeben waren, lagen sie bei den Einzelpartikelexperimenten auf einer polaren Glasoberfläche in Argonatmosphäre vor.

<sup>1</sup>Diese stellte sich als bestmögliche mathematische Beschreibung der Spektrenverläufe heraus.

#### 4. Energietransferuntersuchungen an QD-Aggregaten

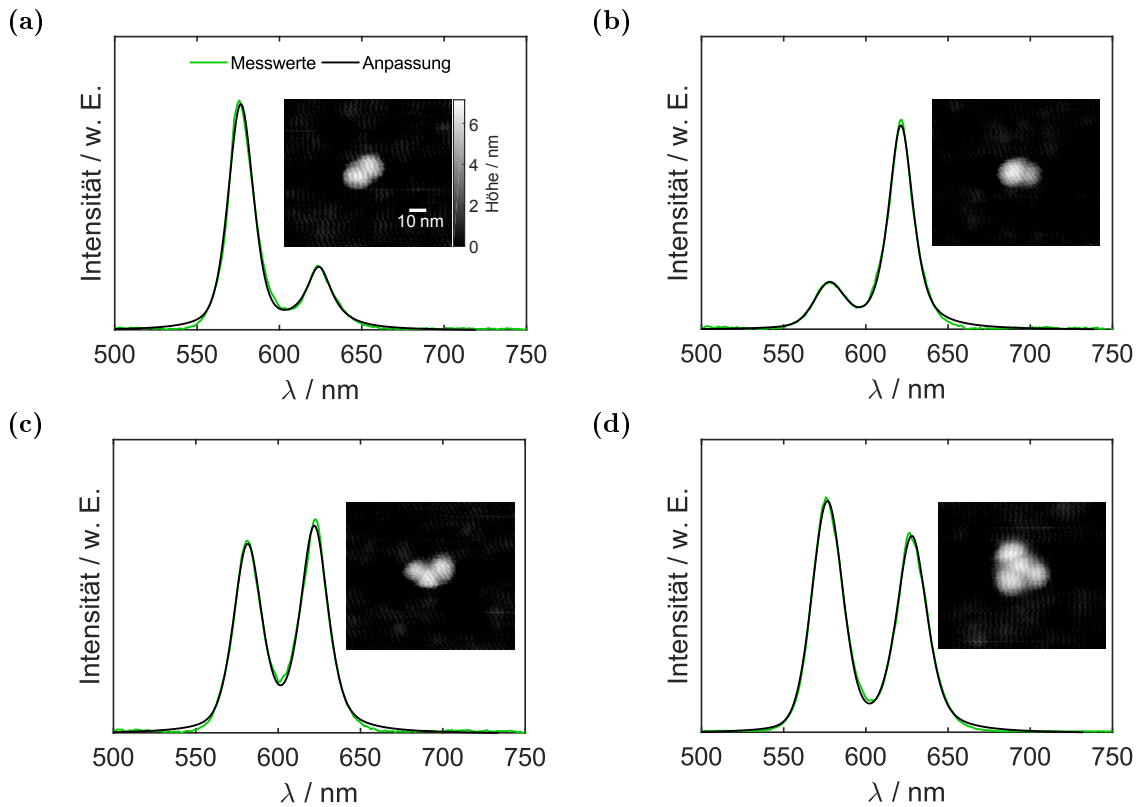


**Abbildung 4.4.:** (a) AFM-Höhenbild eines QD mit eingezeichnetem Profilquerschnitt, dargestellt in (b). Darin eingezeichnet sind zwei Punkte bei etwa halber Höhe, anhand derer der Partikeldurchmesser bestimmt wurde. (c, d) Verteilungen der auf diese Weise ermittelten Partikeldurchmesser der Donor-QDs (c) und Akzeptor-QDs (d). Die Mittelwerte und Standardabweichungen dieser Verteilungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. (AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 1 Hz, Scangröße:  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ).

Anhand der AFM-Höhenbilder wurden QD-Durchmesser bestimmt<sup>2</sup>. Hierfür wurde ein Querschnitt durch die Mitte eines Partikels erstellt und über das erhaltene Höhenprofil der Abstand zwischen den halben Höhen der Partikelerhebung bestimmt (siehe Abbildung 4.4 (a) und (b)). Die ermittelten Verteilungen für beide QD-Spezies sind in Abbildung 4.4 (c) und (d) dargestellt. Die hieraus bestimmten mittleren Durchmesser sind in Tabelle 4.1 aufgelistet, gemeinsam mit den über TEM-Aufnahmen (siehe Abschnitt 3.3.1) bestimmten Werten. Dabei ist zu erkennen, dass die mittleren Werte der AFM-Aufnahmen jeweils deutlich größer als diejenigen der TEM-Aufnahmen sind<sup>3</sup>. Dies kann zum Teil darüber erklärt werden, dass der Krümmungsradius der AFM-Spitze in der gleichen Größenordnung wie die Partikeldurchmesser liegt ( $< 7 \text{ nm}$ ). Die Abbildung der Partikel im Höhenbild ergibt sich daher aus einer Faltung von Partikel- und Spitzenform (vgl. Abbildung 2.5 aus Abschnitt 2.2.4). Aus diesem Grund werden

<sup>2</sup>Im Fall der Donor-QDs wurden Untersuchungen an einzelnen Partikeln einer reinen Donor-Probe, ohne vorangegangene Oligomerisierungszyklen, ausgewertet. Im Fall der Akzeptor-QDs wurden Untersuchungen aus einer Donor-Akzeptor-Probe nach zwei Oligomerisierungszyklen ausgewertet. Um hierbei ausreichend Daten für eine aussagekräftige Statistik zu erhalten, wurden dabei zusätzlich die Radien individueller QDs in homo-Dimeren verwendet.

<sup>3</sup>Allerdings fällt im Beispiel aus Abbildung 4.4 (b) auf, dass in diesem Fall die gemessene Höhe von  $\sim 8 \text{ nm}$  deutlich näher an den Werten aus den TEM Aufnahmen liegt. Gemäß Abschnitt 2.2.4 ist die mittels AFM bestimmte Höhe jedoch diejenige Dimension mit den größten Unsicherheiten.



**Abbildung 4.5.:** PL-Emissionsspektren und AFM-Höhenbilder verschiedener hetero-Di- und Oligomere mit unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen der Donor- und Akzeptor-PL. Die PL-Emissionsspektren wurden jeweils mit einer Summe aus zwei Pseudo-Voigt-Profilen angepasst. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 820 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$  – AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ )).

systematisch zu große Partikeldurchmesser ermittelt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1 in Tabelle 5.1 zeigt jedoch, dass offenbar auch die Sensitivität des AFM einen signifikanten Einfluss auf die systematisch zu große Bestimmung der Durchmesser hat. In Abbildung 4.3 ist zu erkennen, dass nichtsdestotrotz zwei (oder mehr) Partikel in direktem Kontakt gut auflösbar sind.

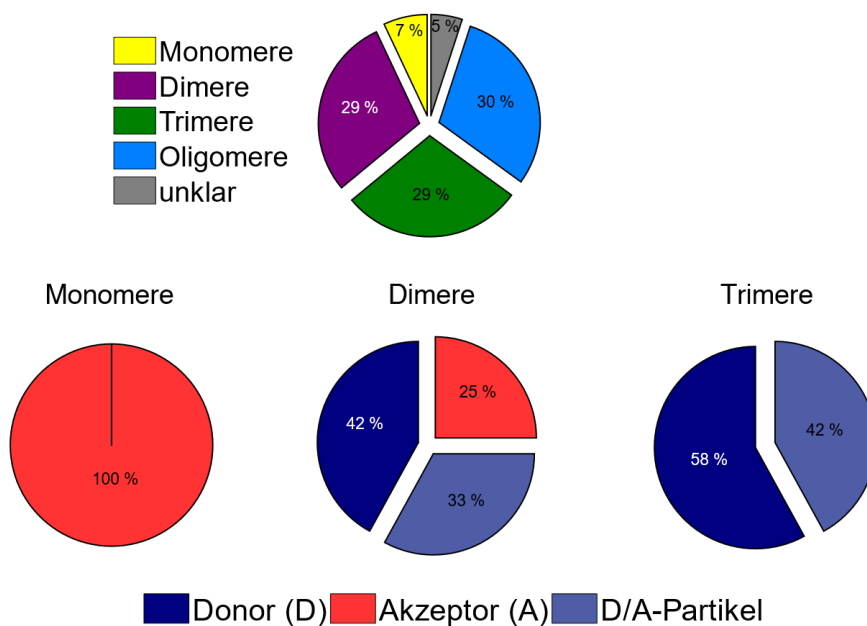
Neben Di- und Oligomeren, die wie in Abbildung 4.2 (b) und (d) zu sehen ausschließlich aus einer einzigen QD-Spezies bestehen, bildeten sich während der Oligomerisierungszyklen ebenso hetero-Aggregate. Verschiedene Beispiele hierfür sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Bei einer Untersuchung ohne weitere Differenzierung wurde eine Statistik der detektierten Teilchen- und Aggregat-Sorten erstellt (siehe Abbildung 4.6). Darin ist zu erkennen, dass eine signifikante Oligomerisierung der Partikel vorlag: Lediglich 7 % der detektierten Teilchen waren Monomere und 29 % Dimere. Die größte Fraktion bildeten höhere Oligomere (einschließlich Trimere). Diese Statistik lässt einen deutlich höheren Oligomerisierungsgrad nach zwei Oligomerisierungszyklen vermuten, als die Ergebnisse der zugehörigen Ensembleexperimente

#### 4. Energietransferuntersuchungen an QD-Aggregaten

(siehe Abbildung 4.1 und Referenz [49]). Es ist jedoch ebenso möglich, dass bei der DGUZ oder durch Trocknungseffekte bei der Probenpräparation eine weitere Oligomerisierung stattgefunden hat.

Eine Aufgliederung der untersuchten Mono-, Di- und Trimere in Partikel, welche ausschließlich aus Donor- bzw. aus Akzeptor-QDs bestehen, sowie in hetero-Aggregate (siehe Abbildung 4.6 unten) zeigt, dass im Fall der Monomere einzig Akzeptor-QDs detektiert wurden. Im Fall der Dimere wurde ein deutlich größerer Anteil an homo-Donor-Dimeren und hetero-Dimeren detektiert, als an homo-Akzeptor-Dimeren. Bei Trimeren wurden lediglich hetero-Aggregate und homo-Donor-Trimere identifiziert.

Eine Erklärung hierfür könnten unterschiedliche Laufverhalten von Donor- und Akzeptor-Partikeln bei der DGUZ sein. So könnte das Probenvolumen an einer Stelle mit hohem Anteil an nicht aggregierten Akzeptor-QDs aus dem Zentrifugationsröhrchen entnommen worden sein, während sowohl nicht aggregierte Donor-QDs als auch homo-Akzeptor-Aggregate sich an anderer Position befanden. Untersuchungen an Proben ohne vorangegangene DGUZ könnten hier Klarheit schaffen.



**Abbildung 4.6.:** Oben: Bei Untersuchungen ohne Differenzierung aus einer Stichprobe von 83 Teilchen ermittelte prozentuale Anteile an Monomeren sowie verschiedener Aggregatssorten. Unten: Weitere anteilmäßige Differenzierung der dabei detektierten Mono-, Di- und Trimere in Teilchen, bestehend aus Donor-QDs, Akzeptor-QDs und aus einer Mischung beider Spezies. (Probe hergestellt aus einer Dispersion mit einem 1:1-Verhältnis aus Donor- und Akzeptor-QDs nach zwei Oligomerisierungsschritten und anschließender DGUZ. Probenentnahme aus dem Zentrifugenröhrchen entsprechend der theoretischen Bandenposition der Dimerbande.).



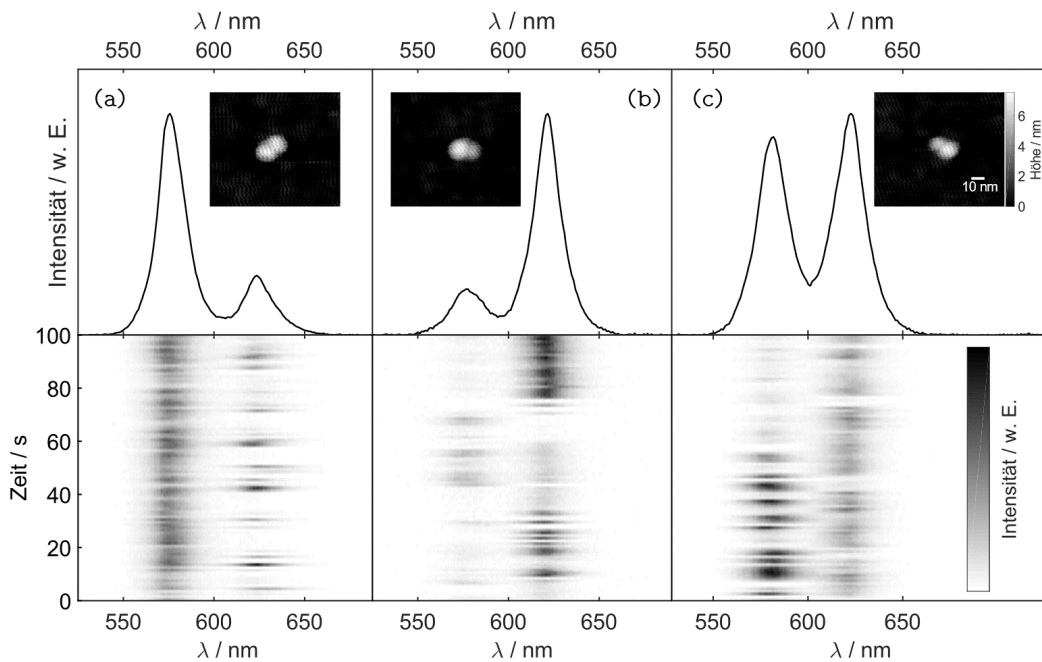
Eine weitere mögliche Erklärung für den erhöhten Anteil aggregierter Donor-QDs und nicht aggregierter Akzeptor-QDs wäre, dass die Donor-QDs eine größere Tendenz zur Aggregation aufweisen könnten, als die Akzeptor-QDs. In der Synthese wurden annähernd gleiche Durchmesser und chemisch äquivalente Oberflächen beider QD-Spezies erzielt. Demnach sollte sich deren Oberflächenbeschaffenheit und folglich auch deren Oberflächenchemie nicht unterscheiden. Eine (spekulative) Erklärung für trotzdem auftretende Unterschiede könnte sich aus den unterschiedlichen Schalendicken der äußeren Schicht ergeben. Die äußere ZnS-Schicht der Akzeptor-QDs ist dünner als diejenige der Donor-QDs. Hieraus könnte diese durch die größere Nähe zur darunterliegenden  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ -Schicht größere Gitterspannungen aufweisen und daher zu einer höheren Defektdichte neigen. Solche Oberflächendefekte könnten eine stärkere Bindung der Liganden ermöglichen. In den Oligomerisierungszyklen werden Liganden bewusst abgespült, um exponierte Oberflächen zu schaffen, welche entsprechend des Energieminimierungsbestrebens zur Aggregation neigen. Sind Liganden der Akzeptor-QDs an Oberflächendefekten fester gebunden, könnte daher eine geringere Tendenz zur Oligomerisierung die Folge sein. Mehr Fallenzustände an der Oberfläche der Akzeptor-QDs könnten auch ein Grund für deren geringere Quantenausbeute im Vergleich zu den Donor-QDs sein (siehe Tabelle 3.6)

Unterschiedliche Oligomerisierungstendenzen könnten zusätzlich ein Grund für die geringen Auswirkungen auf Ensemble-PL-Emissionsspektren und -zerfälle durch die Oligomerisierungszyklen 1-3 sein (vgl. Abbildung 4.1): Hierauf hat die Bildung von Donor-Oligomeren jeweils keinen signifikanten Einfluss. Erst bei steigendem Anteil an ebenfalls aggregierten Akzeptor-QDs (und somit der Bildung von hetero-Aggregaten) sollten signifikante Unterschiede in den Ensembleexperimenten ersichtlich werden.

## 4.2. Bestimmung der Energietransfereffizienz

Eine Bestimmung der Energietransfereffizienz anhand der Intensitätsverhältnisse der Donor- und Akzeptor-PL ist bei Einzelpartikelexperimenten aufgrund der spektralen Lage von Absorptions- und PL-Emissionsspektren beider QD-Spezies nicht einfach möglich. Grund hierfür ist, dass bei allen geeigneten Anregungswellenlängen sowohl die Donor- als auch die Akzeptor-QDs zur PL angeregt werden. Beim Auftreten eines Energietransferprozesses ist die Akzeptor-PL von hetero Di- und Oligomeren daher das Resultat von direkt über die Anregungsstrahlung sowie über den Energietransferprozess erfolgten Anregungen. Im PL-Emissionsspektrum überlagern sich die aus beiden Ursachen resultierenden Akzeptor-PL-Intensitäten – die Anteile können lediglich abgeschätzt, aber nicht exakt quantifiziert werden.

Darüber hinaus weisen sowohl die Donor- als auch die Akzeptor-PL ausgeprägtes Intensitätsblinken auf, was anhand der Beispiele in Abbildung 4.7 zu erkennen ist. Dieses Blinken beeinflusst die spektralen Intensitätsverhältnisse in den resultierenden Summenspektren und kann sich im Vergleich individueller Partikel sehr



**Abbildung 4.7.:** Oben: PL-Emissionssummenspektren und AFM-Höhenbilder verschiedener hetero-QD-Dimere. Unten: Darstellung der zugehörigen PL-Emissionsspektrenreihen. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 820 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$  – AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ )).

unterschiedlich auswirken, abhängig z. B. von der jeweiligen QD-Defektstruktur [233]. Im Fall eines stabil emittierenden Donor-QD und eines Akzeptor-Partikels mit ausgeprägtem Intensitätsblinken ist es beispielsweise möglich, dass auch Energietransfer auf den sich im aus-Zustand befindlichen Akzeptor-QD stattfindet. Dessen Rate könnte sich zusätzlich im Vergleich zum Energietransfer auf den Akzeptor-QD im an-Zustand unterscheiden. Jeglicher Energietransfer auf den Partikel im aus-Zustand kann jedoch nicht anhand der PL-Emissionsspektren quantifiziert werden.

Hingegen kann die PL-Lebenszeit der Donor-QDs sowohl bei Donor-Monomeren, als auch von hetero-Di- und -Oligomeren bestimmt werden und ist nicht entscheidend von Effekten wie PL-Blinken beeinflusst. Über Gleichung 2.3.7 aus Abschnitt 2.3.2.1 kann daraus die Energietransfereffizienz errechnet werden.

Hierfür war es zunächst nötig, als Referenzwert die mittlere Lebenszeit der Donor-PL ohne Energietransferprozesse zu bestimmen. Es wurde eine Probe von Donor-QDs ohne zuvor erfolgten Oligomerisierungszyklus hergestellt, einzelne Partikel über AFM-Aufnahmen identifiziert und zugehörige PL-Zerfallskurven über die in Abschnitt 3.2.5 beschriebene Methode aufgezeichnet. Durch eine Anpassung mit einer dreifach-exponentiellen Zerfallsfunktion<sup>4</sup> über Gleichung 4.2.1 (unter Berücksichtigung von IRF und detektiertem Streulicht), konnten drei Lebenszeitkomponenten  $\tau_1 - \tau_3$  bestimmt werden, mit Hilfe derer die amplitudengewichtete mittlere Lebenszeit  $\bar{\tau}_\alpha$  nach Gleichung 4.2.2 berechnet wurde. Nach Sillen und Engelborghs [235] sowie Wu und Brand [236] sollte bei der Berechnung von Energietransfereffizienzen auf diesen Mittelwert zurückgegriffen werden, da ein „resonanter Energietransfer ein dynamischer Intensitätslöschungsprozess ist und eine Proportionalität des detektierten Signals während eines bestimmten Zeitintervalls zur Population des angeregten Zustands besteht, aber nicht zur aufsummierten Intensität“<sup>5</sup> [236].

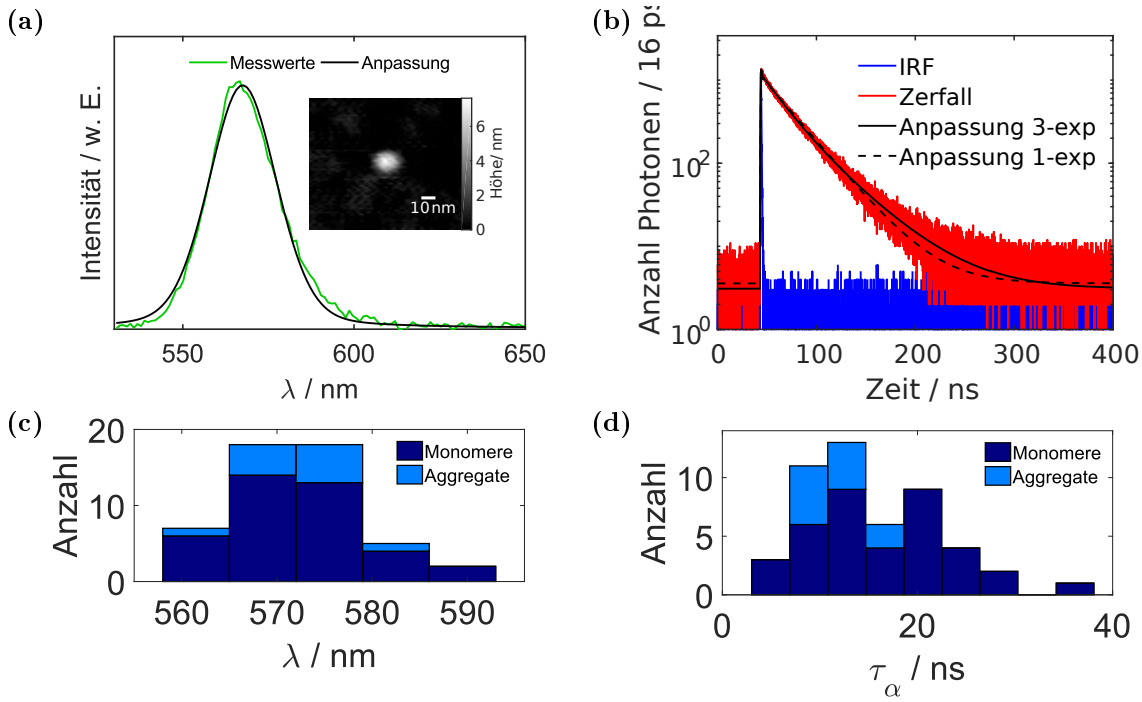
$$I(t) = \sum_i^3 \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (4.2.1)$$

$$\bar{\tau}_\alpha = \frac{\sum_i^3 \alpha_i \tau_i}{\sum_i^3 \alpha_i} \quad (4.2.2)$$

---

<sup>4</sup>In der Literatur werden für einzelne QDs bis zu dreifach-exponentielle Zerfallsfunktionen empfohlen [234]. Auch bei den Experimenten dieser Arbeit stellten sich drei Exponenten als ausreichend heraus. Diese Funktionen ermöglichten eine ausreichende Flexibilität, um bei weniger komplexen Zerfällen automatisch pseudo-einfach- oder -zweifach-exponentielle Funktionen zu bilden. Siehe hierzu auch Abschnitt 5.2 auf Seite 142.

<sup>5</sup>Übersetzt aus dem Englischen.



**Abbildung 4.8.:** (a) PL-Emissionsspektrum und AFM-Höhenbild eines Donor-QD mit zugehörigem PL-Zerfall. Das PL-Emissionsspektrum wurde mit einem Pseudo-Voigt-Profil angepasst. Der PL-Zerfall ist gemeinsam mit der zugehörigen IRF und einer Anpassung über eine einfach- sowie eine dreifach-exponentielle Zerfallsfunktion dargestellt. (c) Verteilung der spektralen Positionen sowie (d) der amplitudengewichteten mittleren Donor-PL-Lebenszeiten von Monomeren und unterschiedlichen homo-Aggregaten (Die Einzelverteilungen in (c) und (d) sind übereinander dargestellt). Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445$  nm,  $\nu_{\text{rep}} = 1$  MHz,  $I_{\text{exc}} = 140 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1$  s – AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 1 Hz, Scangröße:  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup> (Dargestellter Ausschnitt:  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>)).

$I(t)$  sind dabei die zeitabhängige Gesamtintensität und  $\alpha_i$  die Amplituden der jeweiligen Lebenszeitkomponenten  $\tau_i$ .

In Abbildung 4.8 (a) und (b) sind das PL-Emissionsspektrum und das AFM-Höhenbild eines einzelnen Donor-QDs sowie dessen PL-Zerfallskurve mit der zugehörigen Anpassung über Zerfallsfunktionen mit drei und mit einem Exponenten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beim dargestellten Beispiel bereits die Zerfallsfunktion mit einem Exponenten eine brauchbare Beschreibung der Messdaten liefert<sup>6</sup>. Die Verteilungen der auf diese Weise ermittelten spektralen Positionen sowie der amplitudengewichteten mittleren Lebenszeiten der Donor-QD-PL sind in (c) und (d) abgebildet – aufgetrennt in Monomere und verschiedene homo-Aggregate. Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

<sup>6</sup>Auch die über beide Anpassungen ermittelten Lebenszeiten von  $\tau_{1\text{exp}} = 31$  ns und  $\tau_{\alpha,3\text{exp}} = 29$  ns unterscheiden sich lediglich geringfügig.

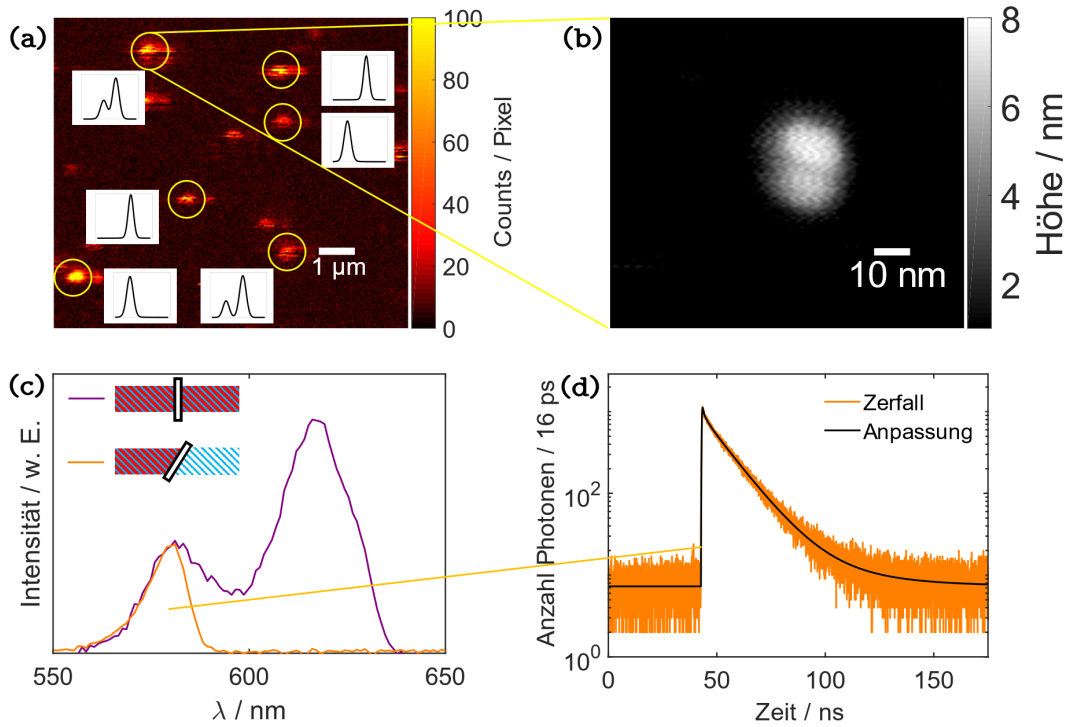
**Tabelle 4.2.:** Auflistung der aus den Verteilungen in Abbildung 4.8 erhaltenen mittleren spektralen Lagen  $\bar{\lambda}_{\text{Max}}$  und Lebenszeiten  $\bar{\tau}_{\alpha,\text{D}}$  der Donor-QD-PL in Abwesenheit von Akzeptor-QDs. Differenziert nach Monomeren und homo-Aggregaten.

|           | $\bar{\lambda}_{\text{Max}} / \text{nm}$ | $\bar{\tau}_{\alpha,\text{D}} / \text{ns}$ |
|-----------|--|--|
| Monomere  | 573 ( $\pm 7$ )                          | 16,7 ( $\pm 7$ )                           |
| Aggregate | 572 ( $\pm 5$ )                          | 12,3 ( $\pm 7$ )                           |

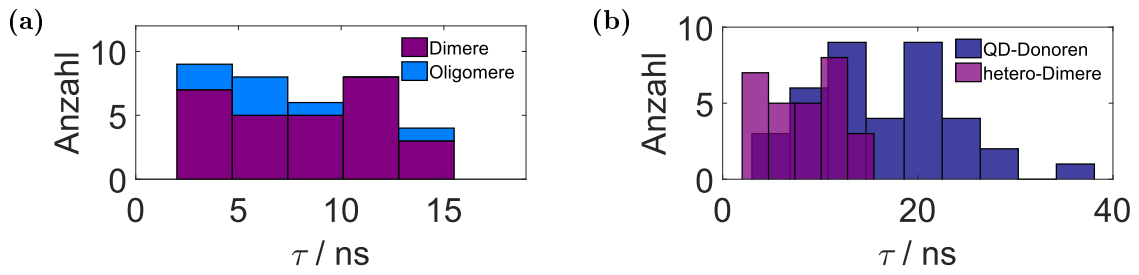
Es ist zu erkennen, dass entsprechend der Ergebnisse aus den Ensembleuntersuchungen [49] und den Ergebnissen von Cui et al. [76] (aber im Gegensatz zu den Ergebnissen von [77]), die Oligomere keine signifikanten Unterschiede der spektralen Lage im Vergleich zu den Monomeren aufweisen, die gemittelte PL-Lebenszeit allerdings verkürzt ist. Aufgrund leicht variierender Kerndurchmesser und Schalendicken individueller Donor-Partikel, und der daraus resultierenden unterschiedlichen spektralen Lagen, sind bereits bei homo-Aggregaten Energietransferprozesse mit verkürzten Lebenszeiten als Resultat möglich. Allerdings ist bei der geringen Stichprobe an Di- und Oligomeren auch ein statistischer Artefakt denkbar.

Als Referenzwert zur Bestimmung der Energietransfereffizienz in hetero-Systemen eignet sich daher vor allem die mittlere PL-Lebenszeit der Donor-QD-Monomere. Hierfür konnte anhand der Verteilung aus Abbildung 4.8 (d) ein Wert von  $\bar{\tau}_{\alpha,\text{D}} = 16,7 (\pm 7)$  ns bestimmt werden.

Bei anschließenden Untersuchungen an hetero-Di- und -Oligomeren musste eine Verfälschung der Donor-PL-Zerfallskurve durch Photonen aus der Akzeptor-PL verhindert werden. Dafür musste sichergestellt werden, dass bei der Aufnahme einer Zerfallskurve lediglich Photonen der Donor-PL die APDs erreichten. Um ein hetero-Di- oder -Oligomer auch zweifelsfrei als ein solches zu identifizieren, war es gleichzeitig jedoch erforderlich, sowohl die PL-Emissionsspektren der Donor- als auch des Akzeptor-QDs detektieren zu können. Mit Hilfe eines verkippbaren Kurzpassfilters konnten beide Voraussetzungen erfüllt werden: Bei senkrechter Ausrichtung dessen zur Ausbreitungsrichtung der emittierten Strahlung konnten Photonen im Energiebereich sowohl der Donor- als auch der Akzeptor-PL den Filter passieren. Durch Verkippung des Filters wurde dessen spektrales Transmissionsfenster hypsochrom verschoben. Dabei wurde die langwellige Sperrwellenlänge dieses Fensters in das spektrale Maximum der Donor-PL verschoben – nur die kurzwellige Flanke des Donor-Emissionsprofil sollte detektiert werden. Somit wurde sichergestellt, dass lediglich Photonen aus der Donor-PL die Detektoren erreichten, bei vollständiger Blockierung der Akzeptor-PL.



**Abbildung 4.9.:** (a) Fluoreszenzbild einer Probe von Donor- und Akzeptor-QDs (präpariert nach zwei Oligomerisierungszyklen). Einkreist sind spektral untersuchte PL-Spots, die zugehörigen PL-Emissionsspektren sind ebenfalls dargestellt. (b) AFM-Höhenbild eines hetero-QD-Dimers, zugehörig zum entsprechend markierten PL-Spot in (a). (c) PL-Emissionsspektrum des Dimers aus (b) bei senkrechter Positionierung des verkippbaren Kurzpassfilters (Transmission der gesamten PL, lila) und bei verkippter Positionierung des Kurzpassfilters (lediglich Transmission der kurzwelligeren PL, orange). (d) Zerfallskurve der PL des Dimers aus (b) bei verkippter Positionierung des Kurzpassfilters (zugehörig zum orangenen Spektrum in (c)), gemeinsam dargestellt mit einer Anpassung über eine dreifach-exponentielle Zerfallsfunktion. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 445 \text{ nm}$ ,  $\nu_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{exc}} = 140 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$  – Fluoreszenzbild:  $256 \times 256 \text{ Pixel}$ , Scanrate:  $0,5 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  – AFM:  $256 \times 256 \text{ Pixel}$ , Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ )).



**Abbildung 4.10.:** (a) Verteilung der Donor-PL-Lebenszeiten von hetero-Dimeren und höheren hetero-Oligomeren. (b) Gemeinsame Auftragung der Donor-PL-Lebenszeiten von einzelnen Donor-QDs als Referenz und von hetero-Dimeren (Die Einzelverteilungen in (a) sind übereinander, in (b) hintereinander dargestellt). Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Nach entsprechender Anpassung des Strahlengangs von Aufbau 3, konnten Donor-PL-Zerfälle von hetero-Di- und -Oligomeren aufgezeichnet werden. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 4.9 anhand der bei jedem Schritt aufgezeichneten Bilder, Spektren und Zerfälle veranschaulicht. Es wurde zunächst eine korrelative AFM- und konfokale Fluoreszenzaufnahme durchgeführt. Anschließend wurden PL-Spots im Fluoreszenzbild spektral untersucht – bei einer Stellung des Kurzpassfilters, welche eine Detektion von Donor- und Akzeptor-PL erlaubte. An der Position solcher Fluoreszenzspots, die sowohl Donor- als auch Akzeptor-PL aufwiesen, wurde nachfolgend eine höher aufgelöste AFM-Aufnahme durchgeführt und die Aggregatssorte identifiziert. Im folgenden Schritt wurde die Sperrwellenlänge des Kurzpassfilters durch Verkippung auf die spektrale Maximumsposition der Donor-PL verschoben. Schließlich folgte die Aufnahme der Donor-PL-Zerfallskurve. Dabei wurde auf eine Photonenzahl von  $10^3$  im Maximum der Zerfallskurve gezielt und die Aufnahmedauer jeweils entsprechend angepasst.

Diese Zerfälle wurden analog der Donor-Monomer Zerfälle ausgewertet. Die Verteilungen der dabei bestimmten amplitudengewichteten mittleren Lebenszeiten sind für Dimere und höhere Oligomere in Abbildung 4.10 (a) dargestellt. In Abbildung 4.10 (b) sind die Verteilungen der amplitudengewichteten mittleren PL-Lebenszeiten von Donor-Monomeren und hetero-Dimeren gemeinsam dargestellt. Es ist eine deutliche Verschiebung zwischen beiden Verteilungen erkennbar – dabei liegen die Donor-PL-Lebenszeiten der hetero-Dimere tendenziell bei niedrigeren Werten. Die Abnahme der PL-Lebenszeit bei Anwesenheit eines Akzeptor-QD ist ein deutlicher Hinweis für das Auftreten eines Energietransfers [78]. In Tabelle 4.3 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilungen aus Abbildung 4.10 aufgelistet. Hieraus wurden über Gleichung 2.3.7 Energietransfereffizienzen sowohl für hetero-Dimere als auch höhere -Oligomere berechnet, die ebenfalls in Tabelle 4.3 aufgeführt sind.

Es fällt auf, dass die mittlere PL-Lebenszeit der hetero-Oligomere niedriger ist, als

#### 4. Energietransferuntersuchungen an QD-Aggregaten

**Tabelle 4.3.:** Auflistung der aus den Verteilungen in Abbildung 4.10 erhaltenen Mittelwerte der Donor-QD-PL-Lebenszeiten in Abwesenheit ( $\bar{\tau}_{\alpha,D}$ ) und in Anwesenheit ( $\bar{\tau}_{\alpha,DA}$ ) von Akzeptor-QDs, differenziert in hetero-Dimere (Di) und hetero-Oligomere (Olig). Darüber hinaus sind die hieraus über Gleichung 2.3.7 bestimmten Energietransfereffizienzen von hetero-Dimeren ( $E_{ET,\tau}^{Di}$ ) und -Oligomeren ( $E_{ET,\tau}^{Olig}$ ) aufgelistet.

| $\bar{\tau}_{\alpha,D}$ / ns | $\bar{\tau}_{\alpha,DA}^{Di}$ / ns | $\bar{\tau}_{\alpha,DA}^{Olig}$ / ns | $E_{ET,\tau}^{Di}$ | $E_{ET,\tau}^{Olig}$ |
|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|----------------------|
| 16,7 ( $\pm$ 7)              | 8,3 ( $\pm$ 4)                     | 6,8 ( $\pm$ 3)                       | 0,50 ( $\pm$ 0,3)  | 0,59 ( $\pm$ 0,2)    |

diejenige der -Dimere (und dadurch die Energietransfereffizienz höher). Dies kann damit erklärt werden, dass ein Donor-QD in einem hetero-Oligomer von mehr als einem Akzeptor-Partikel umgeben sein kann, hierdurch Energietransfer auf zwei oder mehr Akzeptor-QDs stattfinden und somit eine effizientere und schnellere Depopulierung des strahlenden Donor-Niveaus erfolgen kann. Ob aber z. B. in einem Trimer ein Donor-QD von zwei Akzeptor-QDs umgeben ist oder umgekehrt, konnte mit Hilfe der angewendeten Untersuchungsmethode nicht bestimmt werden.

Die ermittelten Energietransfereffizienzwerte für hetero-Di- und -Oligomere liegen im Bereich der Ensemble-Werte nach vier Oligomerisierungszyklen (siehe Tabelle 3.7 in Abschnitt 3.3.1) [49]. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass der Oligomerisierungsgrad dieser Ensemble-Proben in etwa vergleichbar ist, mit der im Einzelpartikelexperiment untersuchten Stichprobe an hetero-Di- und -Oligomeren.

Energietransferprozesse in QD-Aggregaten konnten somit über Einzelpartikelexperimente zweifelsfrei nachgewiesen werden. Es stellt sich jedoch die Frage nach der Art des Energietransfers. Neben einem einfachen FRET-Mechanismus vom angeregten Donor-QD auf den Akzeptor-QD im Grundzustand, ist aufgrund der möglichen simultanen Anregung beider QDs durch einen Laserpuls zusätzlich eine Exziton-Exziton-Annihilation denkbar [237]. Hierbei wird die Energie des angeregten Exzitons eines QD – ebenfalls über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen – auf das gleichfalls angeregte Exziton des anderen QD übertragen. Dieses erfährt eine zusätzliche Anregung in einen energetisch höher liegenden Zustand. Ein solcher Prozess ist in beide Richtungen denkbar. Allerdings würde lediglich ein Energieübertrag vom (nominellen) Donor-QD auf den Akzeptor-QD zu verkürzten Donor-PL-Zerfallszeiten führen.

Anhand der Absorbanz von Donor-QDs von  $A = 0,090$  bei einer Konzentration von  $c_D = 6,24 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$ , sowie einer Schichtdicke der Küvette von  $d = 0,01$  m (Werte jeweils entnommen aus Referenz [49]) kann über Gleichung 4.2.3 [78] ein Absorptionsquerschnitt der Donor-QDs von  $\sigma_{\text{Abs.}} = 5,51 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  abgeschätzt werden<sup>7</sup>.

<sup>7</sup>Dieser Wert erscheint beim Vergleich mit Literaturwerten für CdSe/ZnS-QDs von  $\sigma_{\text{Abs.}} = 2 - 16 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm [238] als sinnvoll.



$$\sigma_{\text{Abs.}} = \frac{\ln(10) \frac{A}{c_D * d}}{N_A} \quad (4.2.3)$$

Bei einer Anregungsintensität von  $I_{\text{exc}} = 140 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , einer Pulsfrequenz von  $\nu_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$  und einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 445 \text{ nm}$  ergibt sich eine Anzahl von  $3,14 \cdot 10^{14} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}$  pro Puls im Anregungsfokus. Diese Anzahl von Photonen multipliziert mit dem Absorptionsquerschnitt der Donor-QDs ergibt eine mittlere Anzahl von 0,17 Anregungen pro Puls. Die Absorbanz von Akzeptor-QDs ist 1,7-fach höher also diejenige der Donor-Partikel [49], wodurch sich eine mittlere Anzahl von 0,29 Anregungen pro Puls ergibt. Über jeweils eine Poisson-Verteilung (siehe Gleichung 4.2.4 [239] –  $P_{\lambda_{\text{Poi.}}}(K)$  ist eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung,  $\lambda_{\text{Poi.}}$  ist der Erwartungswert und  $K$  eine diskrete Zahl) kann die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, mit der ein Exziton in einem QD angeregt wird.

$$P_{\lambda_{\text{Poi.}}}(K) = \frac{\lambda_{\text{Poi.}}^K}{K!} \cdot \exp(-\lambda_{\text{Poi.}}) \quad (4.2.4)$$

Für Donor-QDs ergibt sich mit  $\lambda_{\text{Poi.}} = 0,17$  und  $K = 1$  eine Wahrscheinlichkeit von  $P_{\lambda_{\text{Poi.}}}^{\text{D}} = 0,14$  und für Akzeptor-QDs mit  $\lambda_{\text{Poi.}} = 0,29$  und  $K = 1$  eine Wahrscheinlichkeit von  $P_{\lambda_{\text{Poi.}}}^{\text{A}} = 0,22$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass mit einem Puls beide QDs innerhalb eines hetero-Dimers angeregt werden, ergibt sich aus dem Produkt von  $P_{\lambda_{\text{Poi.}}}^{\text{D}}$  und  $P_{\lambda_{\text{Poi.}}}^{\text{A}}$  mit einem Wert von 0,03. Exziton-Exziton-Annihilation ist demnach nur bei einem geringen Anteil der Anregungen ermöglicht und kann in der Betrachtung vernachlässigt werden.

Auch ein Vergleich mit den Ergebnissen aus den Ensembleexperimenten legt nahe, dass ein großer Anteil der Energieüberträge über einen einfachen FRET-Mechanismus stattfinden könnte. Im Ensemble wurden (nach 4 Oligomerisierungszyklen) vergleichbare Ergebnisse wie bei den Einzelpartikelexperimenten erhalten. Allerdings wird das Licht bei Ensembleexperimenten nicht fokussiert, wodurch deutlich geringere Anregungsintensitäten vorliegen. Eine gleichzeitige Anregung beider QDs innerhalb eines Dimers ist hierdurch fast ausgeschlossen.

Bei den Untersuchungen von hetero-Aggregaten war lediglich für hetero-Dimere die genaue Donor-Akzeptor-Anordnung bekannt – bei höheren Oligomeren war eine Aufklärung dieser mit den verwendeten Mikroskopietechniken nicht möglich. Aus diesem Grund wurde ein besonderer Fokus auf die Bestimmung der Transfereffizienz von Dimeren gelegt. Jedoch sind auch bei diesem System weitere Untersuchungen möglich:

#### 4. Energietransferuntersuchungen an QD-Aggregaten

Es fehlen Informationen über die Ausrichtungen und den genauen Abstand der beteiligten Übergangsdipolmomente. Zusätzlich ist der individuelle spektrale Überlapp unbekannt. Unterschiede in diesen Parametern führen für jedes hetero-Dimer zu einer individuellen Energietransfereffizienz, die deutlich vom Mittelwert abweichen kann. Diese Variabilität erklärt den großen Überlappungsbereich zwischen den Lebenszeitverteilungen in Abbildung 4.10 (b).

Zur Bestimmung der Lage der Übergangsdipolmomente individueller QDs eines Dimers könnte die Polarisation der emittierten Strahlung wellenlängenabhängig untersucht werden [240, 241]. Hieraus ließe sich der Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes bestimmen und entsprechende Abhängigkeiten der Energietransfereffizienz analysieren.

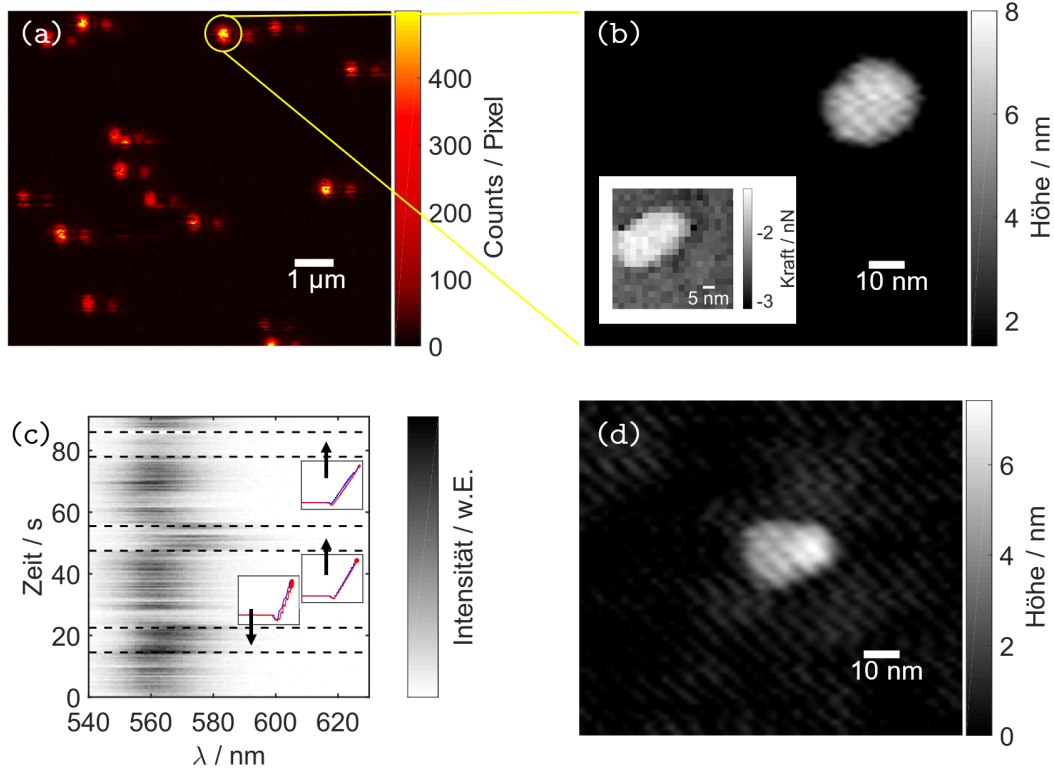
Bei höheren Oligomeren könnte über *Superresolution*-Techniken mit Auflösung bis in den Nanometer-Bereich aufgeklärt werden, welche QDs innerhalb eines Aggregats zu welcher QD-Spezies gehören. Eine Unterscheidung der QD-Spezies mittels AFM-Aufnahmen könnte über die Verwendung unterschiedlicher Liganden realisierbar sein. Durch verschiedene Wechselwirkungen mit der AFM-Spitze könnte hierüber eine Unterscheidbarkeit in den Phasenbildern hergestellt werden. Hierfür ist es allerdings nötig, Liganden zu finden, die deutlich unterschiedliche Wechselwirkungen mit der AFM-Spitze aufweisen. Gleichzeitig müssten die Bindungsstärken mit der QD-Oberfläche sehr ähnlich sein, um deutlich unterschiedliche Aggregationstendenzen der verschiedenen QD-Spezies in den Oligomerisierungszyklen zu verhindern. Außerdem müsste eine hohe Belegungsichte der QD-Oberfläche vorliegen, sodass die Wechselwirkungen der AFM-Spitze mit den Liganden diejenigen mit der Partikeloberfläche überwiegen. Untersuchungen zum Einfluss des spektralen Überlapps zwischen den Absorptionsspektren der Akzeptor-QDs und den PL-Emissionsspektren der Donor-QDs auf die Energietransfereffizienz waren auf direktem Weg über Einzelpartikelexperimente nicht möglich, da keine Absorptionsspektren einzelner QDs aufgezeichnet werden konnten. Eine von außen induzierte, detektierbare Änderung der spektralen Lagen kann jedoch eine indirekte Möglichkeit für solche Untersuchungen darstellen.

### 4.3. Axiale Kraftausübung auf QD-Monomere und -Dimere

Fischer et al [15]. zeigten, dass die PL-Emissionsspektren einzelner QDs durch axiale Kraftausübung auf die Partikel mit einer AFM-Spitze sowohl hypsochrom als auch bathochrom verschoben werden können. Durch eine spektrale Verschiebung der PL-Emissionsspektren (und vermutlich analog der Absorptionsspektren), sollte es möglich sein, einen Einfluss der spektralen Lagen auf die Effizienz des Energietransfers zu beobachten.

Für entsprechende Untersuchungen wurden die Deckgläser der zu untersuchenden Proben mit MPTMS (siehe Abschnitt 3.4.2) silanisiert. Die frei stehenden Thiolgruppen dieses Silans ermöglichen eine Anbindung an die ZnS-Oberfläche der QDs. Hiermit sollte eine Fixierung der Partikel an die Substratoberfläche gewährleistet werden, um eine laterale Verschiebung durch die axial erfolgende Kraftausübung zu verhindern. Die Vorgehensweise der durchgeführten Experimente ist in Abbildung 4.11 anhand der in jedem Schritt aufgezeichneten Bilder, Spektren und Kraftversatzkurven veranschaulicht. Erneut wurden zu untersuchende Partikel durch korrelative Aufnahmen von Fluoreszenz- und AFM-Bildern lokalisiert. Zur Bestimmung einer geeigneten Position für die Aufzeichnung von Kraftversatzkurven auf der Oberfläche eines Teilchens, wurde jeweils zunächst eine höher aufgelöste AFM-Aufnahme durchgeführt, gefolgt von der Aufnahme einer Kraftkarte. AFM-Spitze und Mikroskopobjektiv wurden an die hierüber lokalisierte Position des Teilchens verfahren und die Aufnahme einer PL-Emissionsspektrenreihe sowie einer PL-Intensitätszeitspur gestartet. Dabei wurde jede einzelne Spektrenaufnahme durch einen von der Software zur Aufnahme der PL-Intensitätszeitspur ausgesendeten Impuls initiiert und der zugehörige Zeitpunkt mit der PL-Intensitätszeitspur gespeichert. Dies ermöglichte die genaue zeitliche Überlagerung beider Datensätze. Während der laufenden Aufnahme von PL-Intensitätszeitspur und -spektren wurden zu verschiedenen Zeiten Kraftversatzkurven aufgezeichnet. Die eingestellte maximale Kraft  $F_{\max}$  wurde jeweils für  $t_{F,\max} = 10$  s konstant gehalten. Nach Beendigung dieser Untersuchungen ermöglichte die Durchführung einer erneuten AFM-Aufnahme an identischer Position, eventuelle laterale Verschiebungen des Teilchens zu detektieren.

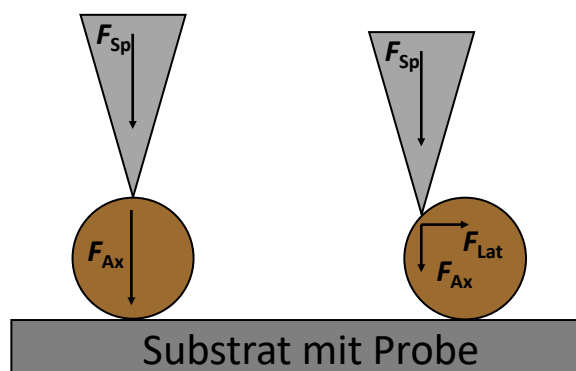
In Abbildung 4.11 (c) ist zu erkennen, dass nicht jede Kraftausübung zu einer Verschiebung der PL-Emissionsspektrenlage führte. Lediglich bei wenigen Versuchen war eine erfolgreiche kraftinduzierte spektrale Verschiebung zu beobachten. Bei der Aufzeichnung von insgesamt 150 Kraftversatzkurven an 28 unterschiedlichen Teilchen führten lediglich 17 Versuche (11 %) an 9 Teilchen (32 %) zu einer detektierbaren



**Abbildung 4.11.:** ((a) Fluoreszenzbild einer Probe von Donor- und Akzeptor-QDs (präpariert nach zwei Oligomerisierungszyklen). Gelb eingekreist ist ein PL-Spot, der für nähere Untersuchungen ausgewählt wurde. (b) Höhenbild des zu diesem PL-Spot gehörenden QD-Dimers. Als Einfügung ist die zugehörige Kraftkarte dargestellt. (c) Von diesem Dimer aufgezeichnete PL-Emissionsspektrenreihe. Während der Zeitintervalle innerhalb der gestrichelten Linien wurden jeweils Kraftversatzkurven zur axialen Kraftausübung auf den Partikel aufgezeichnet. Die zugehörigen Kraftversatzkurven sind in den Einfügungen in (c) dargestellt. (d) Höhenbild des Partikels nach den Aufnahmen mehrerer Kraftversatzkurven. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 500 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 0.5 \text{ s}$  – Fluoreszenzbild:  $256 \times 256 \text{ Pixel}$ , Scanrate:  $0,5 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  – AFM:  $256 \times 256 \text{ Pixel}$ , Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) – Kraftversatzkurven: Scandistanz:  $200 \text{ nm}$ , Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ ,  $t_{\text{F,max}} = 10 \text{ s}$ ,  $F_{\text{max}} = 10, 25, 50 \text{ nN}$  (von unten nach oben in (c)) – Kraftkarte:  $20 \times 20 \text{ Pixel}$ , Scandistanz:  $200 \text{ nm}$ , Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ ,  $F_{\text{max}} = 2 \text{ nN}$ )).

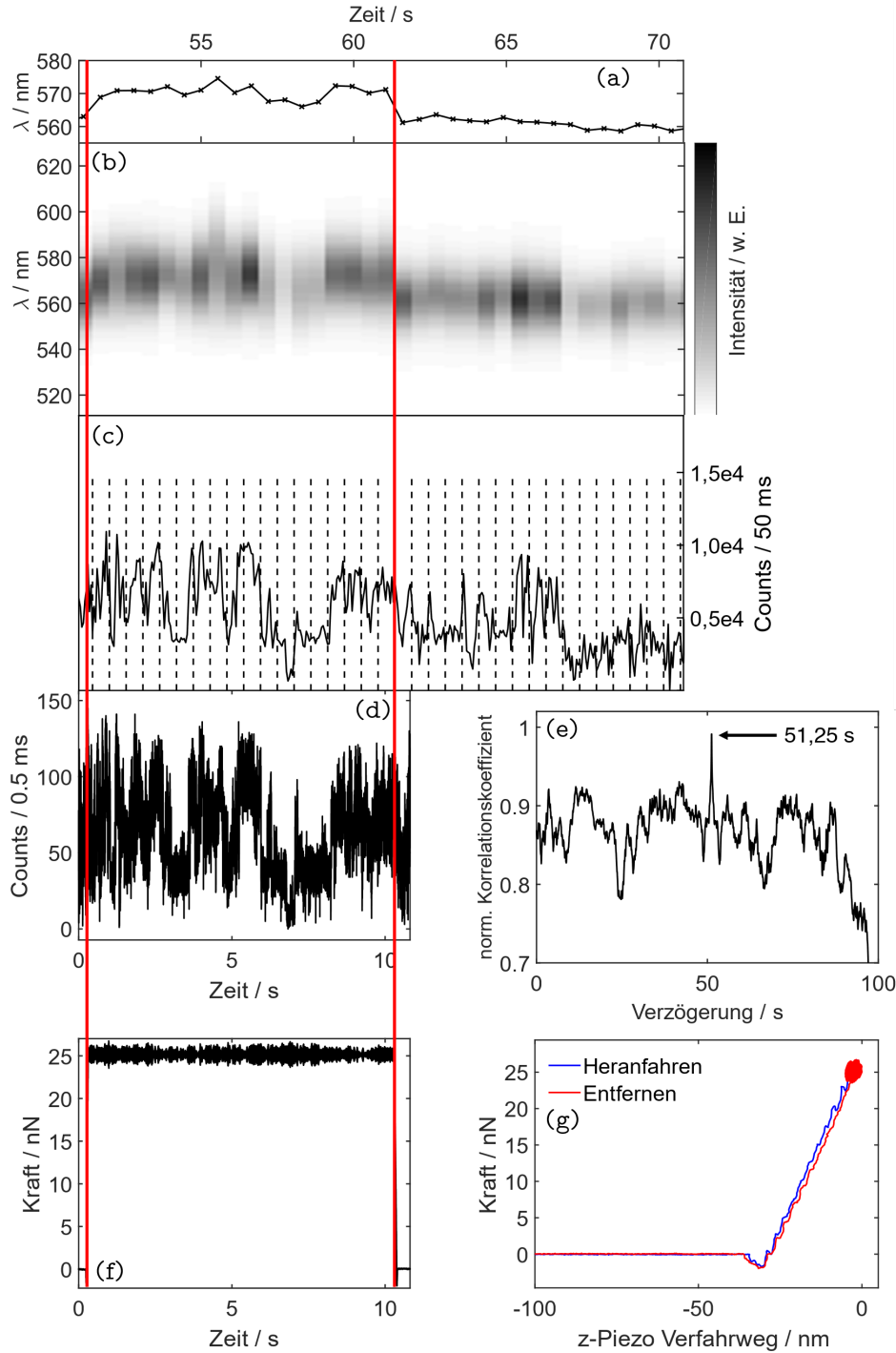
spektralen Verschiebung. Dabei wurde in 13 Fällen eine bathochrome Verschiebung beobachtet und in 3 Fällen eine hypsochrome Verschiebung. Die geringe Erfolgsrate lässt sich hauptsächlich auf häufig auftretende laterale Verschiebungen der QDs auf der Probenoberfläche als Folge der axialen Kraftausübung zurückführen. In Abbildung 4.12 ist schematisch dargestellt, wie im Fall kugelförmiger Partikel auf einer planaren Oberfläche eine axial von oben ausgeübte Kraft lediglich am obersten Punkt der Kugel (an diesem Punkt verschwindet die Steigung in alle Richtungen) vollständig in eine axiale Kraft „innerhalb“ der Kugel übersetzt wird. An allen anderen Punkten wird ein Teil der axialen Kraft in eine laterale Kraft umgewandelt. Den optimalen Punkt zu treffen ist experimentell kaum möglich. Die somit fast zwangsläufig auftretenden lateralen Kräfte führten daher häufig zu einer Verschiebung der Partikel auf der Probe. Die Anbindung an die Substratoberfläche durch die MPTMS-Silanisierung konnte dies offenbar nicht effizient verhindern. Eine solche laterale Verschiebung ist bei dem in Abbildung 4.11 dargestellten Beispiel durch Vergleich der AFM-Höhenbilder (b) und (d) erkennbar. Im Extremfall kann hierdurch die Aufspaltung eines Dimers erfolgen.

Bei erfolgreich durch axiale Kraftausübung induzierten spektralen Verschiebungen war es zur Auswertung der aufgezeichneten Daten zunächst nötig, die PL-Intensitätszeitspur, die -spektrenreihe sowie die Kraftversatzkurven zeitlich exakt zu korrelieren. Die hierfür durchgeführte Vorgehensweise ist in Abbildung 4.13 anhand der Darstellung der jeweiligen Datensätze veranschaulicht. Im Fall der PL-Intensitätszeitspur und der -spektrenreihe war die zeitliche Korrelation anhand der in der Zeitspur gespeicherten Impulse zur Initiation der einzelnen Spektrenaufnahmen (gestrichelte vertikale Linien in Abbildung 4.13 (c)) möglich. Jeder Impuls konnte dem Startzeitpunkt des ent-



**Abbildung 4.12.:** Schematische Darstellung einer axialen Kraftausübung durch eine AFM-Spitze auf ein kugelförmiges Teilchen auf einer planaren Substratoberfläche. Je nach Position der Kraftausübung wird die von der Spitze ausgeübte Kraft  $F_{Sp}$  in eine axiale  $F_{Ax}$  und eine laterale  $F_{Lat}$  Kraft umgewandelt. Letztere kann zur Verschiebung des Teilchens auf der Substratoberfläche führen.

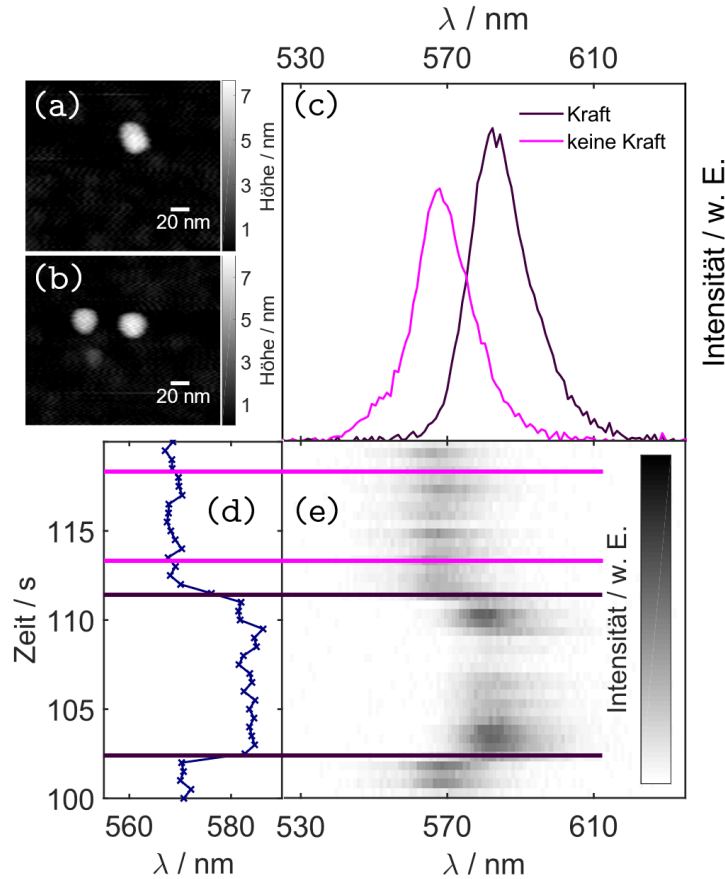
#### 4. Energietransferuntersuchungen an QD-Aggregaten



**Abbildung 4.13.:** (a) Zeitlicher Verlauf der spektralen Positionen der Emissionsmaxima eines Donor-QD, erhalten aus den PL-Emissionsspektren der Spektrenreihe in (b) mittels Anpassung über Pseudo-Voigt-Funktionen. (c) Simultan während der gesamten Untersuchungsdauer aufgezeichnete PL-Intensitätszeitspur. (d) Weitere PL-Intensitätszeitspur, aufgezeichnet während der Aufnahme einer Kraftversatzkurve (mit anderer Zeitauflösung als (c)). (e) Kreuzkorrelationsfunktion dieser beiden PL-Intensitätszeitspuren. (f) Kraftversatzkurve, aufgetragen gegen die gleiche Zeitachse wie (d) sowie (g) aufgetragen gegen den z-Piezo Verfahrweg. In der PL-Intensitätszeitspur aus (c) sind über senkrechte gestrichelte Linien die Zeitpunkte der Impulse zum jeweiligen Start einer Spektrenaufnahme dargestellt. Der Punkt  $t = 0 \text{ s}$  in (d) wurde entsprechend der Kreuzkorrelationsfunktion aus (e) auf den Punkt  $t = 51,25 \text{ s}$  von Abbildung (c) verschoben. Mit senkrechten roten Linien ist das Zeitintervall mit maximal ausgeübter axialer Kraft eingezeichnet. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 500; \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 0,5 \text{ s}$  – Kraftversatzkurve: Scandistanz:  $200 \text{ nm}$ , Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ ,  $t_{F,\text{max}} = 10 \text{ s}$ ,  $F_{\text{max}} = 25 \text{ nN}$ ).

sprechenden Spektrums zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.13 (b) und (c)). Zur zeitlichen Korrelation der Kraftausübung wurde ausgenutzt, dass mit jeder Kraftversatzkurve eine weitere, entsprechend zeitlich begrenzte, PL-Intensitätszeitspur aufgezeichnet wurde, zusätzlich und simultan zur während des gesamten Experiments aufgezeichneten PL-Intensitätszeitspur (siehe Abbildung 4.13 (c) und (d)). Eine Kreuzkorrelation (siehe Abbildung 4.13 (e)) beider Datensätze ermöglichte es, die Aufzeichnung der Kraftversatzkurve auf der Zeitachse des Experiments zu lokalisieren – und somit ebenfalls das Zeitintervall der eigentlichen Kraftausübung (siehe die roten vertikalen Linien in Abbildung 4.13). Die einzelnen Spektren der PL-Emissionsspektrenreihe wurden mit Pseudo-Voigt-Profilen angepasst. Dies ermöglichte die Auftragung der spektralen Positionen gegen die Zeit (siehe Abbildung 4.13 (a)). Die spektralen Positionen vor und nach, sowie während einer Kraftausübung wurden jeweils gemittelt und aus deren Differenz die absolute Verschiebung berechnet. Durch Vergleich dieser Differenz mit der Standardabweichung der spektralen Positionen der gesamten Spektrenreihe, konnte objektiv beurteilt werden, ob eine signifikante Verschiebung vorlag: Übertraf die Verschiebung die Standardabweichung um einen Faktor 3, wurde diese als reale, durch die Kraftausübung induzierte spektrale Verschiebung gewertet.

In den Abbildungen 4.14 (a) und (b) sind AFM-Höhenaufnahmen eines homo-Dimers vor (a) und nach (b) der Aufzeichnung mehrerer Kraftversatzkurven dargestellt. Bei diesem Beispiel wurde eine Aufspaltung des Dimers in zwei separierte Monomere durch axiale Kraftausübungen bewirkt. Allerdings konnten zuvor erfolgreich spektrale Verschiebungen induziert werden. In (c) sind zwei Summenspektren dargestellt. Diese wurden aus Einzelspektren berechnet, welche respektive während bzw. nach einer Kraftausübung aufgezeichnet wurden (siehe die farblich entsprechend markierten Zeitintervalle in den Abbildungen 4.14 (d) und (e)). Es ist eine deutliche Verschiebung der spektralen Position zu erkennen, die auf  $\Delta\tilde{\nu} = 406 (\pm 55) \text{ cm}^{-1}$  quantifiziert wurde. Diese Verschiebung ist ebenfalls im Ausschnitt der PL-Emissionsspektrenreihe in (e) sowie in den hiervon bestimmten spektralen Positionen des Maximums in (d) zu erkennen. Es scheint, dass die PL-Emissionsspektren beider QDs offenbar um etwa den gleichen Betrag bathochrom verschoben wurden, da sowohl vor als auch während der Kraftausübung lediglich ein einziges Emissionsmaximum und keine Aufspaltung auftrat. Dies ist deshalb eine interessante Beobachtung, da sich in den Ergebnissen von Fischer et al. [15] eine breite Verteilung sowohl in bathochrome, als auch in hypsochrome Richtung zeigte. Auch bei den Experimenten dieser Arbeit wurden breite Verteilungen bestimmt (siehe Tabelle 4.4, unten). Eine identische spektrale Verschiebung beider QDs eines Dimers ist daher nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit zu erwarten. Allerdings ist es auch denkbar, dass ein QD des Dimers während der



**Abbildung 4.14.:** AFM-Höhenbilder eines homo-QD-Dimers vor (a) und nach (b) der Aufzeichnung mehrerer Kraftversatzkurven. (c) Auf die Integrationszeit normierte PL-Emissionssummenspektren des Dimers vor und während einer axialen Kraftausübung. (d) Zeitlicher Verlauf der spektralen Positionen der Emissionsmaxima, erhalten aus den PL-Emissionsspektren der Spektrenreihe in (e) mittels Anpassung über Pseudo-Voigt-Funktionen. Entsprechend farblich markiert sind die zu den Summenspektren in (c) gehörenden Zeitabschnitte. (Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde auf Fehlerbalken in (d) verzichtet. Es kann ein Fehler der spektralen Position von  $\pm 2,5$  nm angenommen werden.). ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445$  nm,  $I_{\text{exc}} = 500 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 0,5$  s – AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 1 Hz, Scangröße:  $200 \times 200$  nm<sup>2</sup> (Dargestellter Ausschnitt:  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>) – Kraft:  $F_{\text{set}} = 25$  nN).

Untersuchung dunkel war. Neben der spektralen Verschiebung ist in den Spektren aus Abbildung 4.14 (c) ein Anstieg der PL-Intensität um 24 % zu erkennen. Bei einer zu erwartenden analogen spektralen Verschiebung der QD-Absorptionsspektren ist während der Kraftausübung mit einer erhöhten Absorbanz zu rechnen, welche zu einer erhöhten PL-Intensität führt.

Für axiale Kräfte von 10 nN, 25 nN und 50 nN wurden die in Tabelle 4.4 aufgelistete-



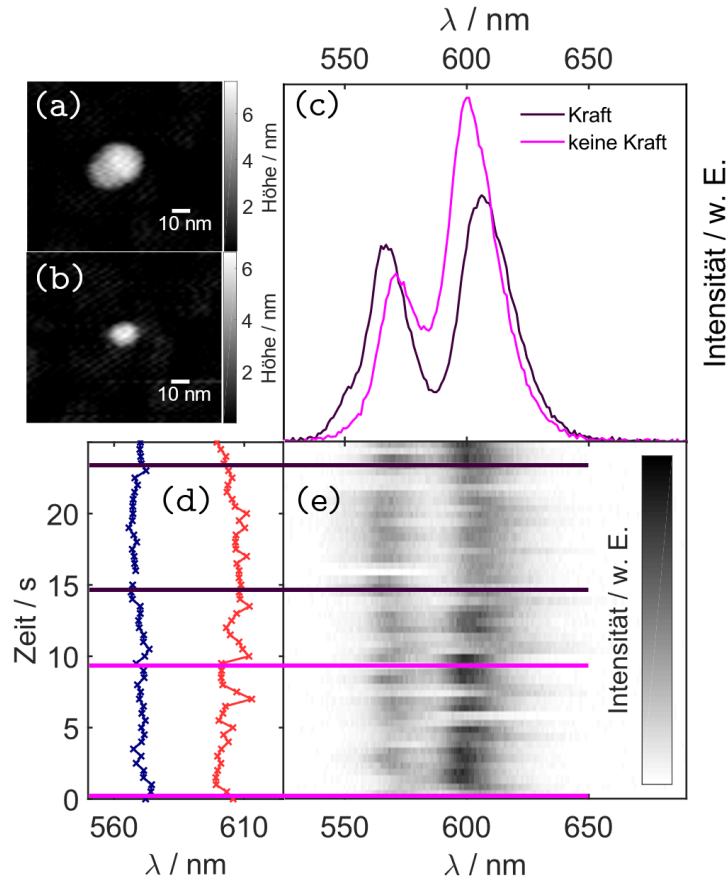
**Tabelle 4.4.:** Auflistung der mittleren kraftinduzierten spektralen Verschiebung der PL von Donor- und Akzeptor-QDs. Die Werte wurden aufgrund der geringen Stichprobe nicht für beide Spezies differenziert berechnet. Dabei wurden sowohl hypsochrome als auch bathochrome Verschiebungen betragsmäßig berücksichtigt.

| $F_{\max} / (\text{nN})$               | 10               | 25                | 50               |
|--|------------------|-------------------|------------------|
| $\Delta\tilde{\nu} / (\text{cm}^{-1})$ | 122 ( $\pm 45$ ) | 206 ( $\pm 103$ ) | 113 ( $\pm 17$ ) |

ten mittleren Verschiebungen berechnet. Dabei fällt neben der hohen Standardabweichung auf, dass bei der größten Kraft der geringste Wert erhalten wurde. Bei Kräften von 50 nN wurden die untersuchten Partikel allerdings am häufigsten lateral auf der Probenoberfläche verschoben. Es ist möglich, dass während einer axialen Kraftausübung zunächst eine spektrale Verschiebung induziert, dann der Partikel lateral auf der Oberfläche verschoben wurde. Die Differenzen wurden allerdings über den gesamten Zeitraum einer Kraftausübung ermittelt. Geringere Differenzen ergeben sich deshalb daraus, dass in diesen Fällen lediglich zu Beginn einer Kraftausübung eine spektrale Verschiebung vorlag und diese somit in der Mittelung geringer gewichtet wurde.

Beim Vergleich mit den Ergebnissen von Fischer et al. [15] fällt auf, dass dort bei Kraftausübung ein deutlich höherer Anteil von Kraftausübungen zu spektralen Verschiebungen führte. Allerdings wurde dort mit QDs größerer Durchmesser von 7,3 nm bzw. 9 nm gearbeitet. Dabei wurden entgegen der hier vorgestellten Ergebnisse häufiger hypsochrome als bathochrome Verschiebungen beobachtet. Betragsmäßig liegen die spektralen Verschiebungen aus Tabelle 4.4 im unteren Bereich der von Fischer et al. bestimmten Verteilung von bis zu  $80 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{nN}}$  [15].

In Abbildung 4.15 ist ein weiteres Beispiel eines QD-Dimers dargestellt, woran axiale Kräfte ausgeübt wurden. Dieses Beispiel eines hetero-Dimers ist von besonderer Bedeutung, da eine während des dargestellten Zeitintervalls ausgeübte Kraft neben einer entgegengesetzten Verschiebung der spektralen Positionen von Donor- des Akzeptor-PL möglicherweise zusätzlich einen Einfluss auf die Energietransfereffizienz auswirkte: Zunächst ist in Abbildung 4.15 (c) und (d) zu erkennen, dass die Kraftausübung zeitgleich zu einer hypsochromen Verschiebung der Donor-PL und einer bathochromen Verschiebung der Akzeptor-PL führte, was in der untersuchten Stichprobe lediglich bei diesem Beispiel beobachtet werden konnte. Die AFM-Spitze muss dabei in Kontakt mit beiden QDs getreten sein. Analog zu Abbildung 4.14 sind in 4.15 (c) zwei Summenspektren dargestellt, berechnet aus Einzelspektren, welche respektive vor bzw. während der Kraftausübung aufgezeichnet wurden (siehe die farblich entsprechend markierten Zeitintervalle in Abbildung 4.15 (d) und (e)). Darin sind neben der Verschiebung der spektralen Positionen von  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Don.}} = 98 (\pm 46) \text{ cm}^{-1}$  und



**Abbildung 4.15.:** AFM-Höhenbilder eines hetero-QD-Dimers vor (a) und nach (b) der Aufzeichnung mehrerer Kraftversatzkurven. (c) Auf die Integrationszeit normierte PL-Emissionssummenspektren des Dimers vor und während einer axialen Kraftausübung. (d) Zeitlicher Verlauf der spektralen Positionen der Emissionsmaxima, erhalten aus den PL-Emissionsspektren der Spektrenreihe in (e) mittels Anpassung über Pseudo-Voigt-Funktionen. Entsprechend farblich markiert sind die zu den Summenspektren in (c) gehörenden Zeitabschnitte. (Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde auf Fehlerbalken in (d) verzichtet. Es kann ein Fehler der spektralen Position von  $\pm 2,5$  nm angenommen werden.). ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445$  nm,  $I_{\text{exc}} = 500 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 0,5$  s – AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 1 Hz, Scangröße:  $200 \times 200$  nm<sup>2</sup> (Dargestellter Ausschnitt:  $100 \times 100$  nm<sup>2</sup>) – Kraft:  $F_{\text{set}} = 10$  nN) .

$\Delta \tilde{\nu}_{\text{Akz.}} = 100 (\pm 100) \text{ cm}^{-1}$  auch verschiedene Intensitätsverhältnisse zwischen der Donor- und der Akzeptor-PL sichtbar. Rücken die PL-Emissionsspektren auseinander, nimmt die Intensität der Donor-PL um 77 % zu während die Akzeptor-PL um 30 % abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Gesamtintensität lediglich um 10 % ab. Diese Intensitätsänderungen könnten für einen weniger effizient verlaufenden Energietransferprozess sprechen: Hierbei sollte die Akzeptor-PL abnehmen, da weniger Anregungen des Akzeptor-QDs über den Energietransferkanal stattfinden. Die Donor-PL sollte

entsprechend zunehmen, da die Rate der über den Energietransfer stattfindenden Depopulierung des strahlenden Zustands abnimmt. Ein Vergleich mit den Ensemblespektren aus Abbildung 3.20 in Abschnitt 3.3.1 stützt diese These, da davon ausgegangen werden kann, dass ein Zusammenrücken beider PL-Emissionsspektren einen größeren Überlapp der Donor-PL mit der Akzeptor-Absorption zur Folge hat<sup>8</sup>. Da allerdings die Absorptionsspektren einzelner Partikel nicht bekannt sind, ist die Änderung des spektralen Überlapps quantitativ schwer abzuschätzen. Ebenso könnte die Kraftausübung zu einer Veränderung des Abstands zwischen den QDs führen oder hierdurch die Ausrichtung der Übergangsdipolmomente beeinflusst werden. Beides hat entsprechend des mathematischen Ausdrucks für den Försterradius aus Gleichung 2.3.4 einen Einfluss auf die Effizienz des Energietransfers. Denkbar ist allerdings auch, dass die Intensitätsunterschiede nicht das Resultat eines veränderten Energietransfers sind, sondern durch eine induzierte Veränderung der strahlenden und nicht-strahlenden Raten beider QDs zustande kommen. Fischer et al. [15] konnten zeigen, dass sich die PL-Lebenszeiten simultan mit einer kraftinduzierten spektralen Verschiebung der QD-PL ebenfalls verändern können.

Entgegen der Diskussion zu Beginn dieses Abschnitts ist beim Beispiel aus Abbildung 4.15 mit keiner signifikanten Auswirkung unterschiedlich ausgeprägten PL-Intensitätsblinkens von Donor und Akzeptor auf die Intensitätsverhältnisse in den Summenspektren zu rechnen. Abbildung 4.15 (e) zeigt, dass das Blinken beider QDs ein ähnliches Ausmaß aufweist. Außerdem ist darin zu erkennen, dass die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse während der gesamten farblich markierten Intervalle auftraten.

Zur weiteren Untersuchung des möglichen Einflusses kraftinduzierter spektraler Verschiebungen auf Energietransfereffizienzen, sollten simultan zu den Kraftausübungen PL-Zerfälle aufgezeichnet und zwischen Phasen mit und ohne Kraftausübung differenziert werden. Beim Beispiel aus Abbildung 4.15 sollte eine verlängerte Lebensdauer der Donor-PL zu beobachten sein, falls die spektrale Verschiebung - wie postuliert - zu einem weniger effizienten Energietransfer führt. Dabei muss allerdings ausgeschlossen werden, dass Wechselwirkungen zwischen QD und Spitze zu veränderten PL-Lebenszeiten führen [15].

Um eine größere Erfolgsquote an kraftinduzierten spektralen Verschiebungen zu erreichen, könnten AFM-Spitzen mit größerem Spitzenradius verwendet werden. Hierdurch sollte sich zusätzlich die Chance erhöhen, beide Partikel eines Dimers simultan zu manipulieren. Allerdings muss beim Verwenden solcher Spitzen darauf geachtet werden, dass einzelne QDs innerhalb eines Aggregats weiterhin zweifelsfrei auflösbar sind.

---

<sup>8</sup>Hierzu muss die spektrale Lage des Ensembleabsorptionsspektrums entsprechend der Differenz zwischen den spektralen Lagen von Ensemble- und Einzelpartikel-PL-Emissionsspektren bathochrom verschoben werden.

## 4.4. Fazit und Ausblick

Mit Hilfe von korrelativer Rasterkraft- und konfokaler Fluoreszenzmikroskopie konnten analog zu Referenz [77] erfolgreich einzelne QDs sowie deren Aggregate (hergestellt über die Methode von Xu et al. [48, 49]) abgebildet und spektroskopisch untersucht werden. Die kombinierte, simultane Anwendung beider Mikroskopietechniken erlaubte sowohl eine Differenzierung der untersuchten Teilchen in Monomere, Di- und Trimere sowie höhere Oligomere, als auch eine spektrale Unterscheidung zwischen hetero- und homo-Aggregaten. Hierdurch war im Vergleich zu ähnlichen Untersuchungen in der Literatur [229, 230] eine deutlich verbesserte experimentelle Kontrolle darüber möglich, welche Systeme in der Untersuchung betrachtet wurden. Es stellte sich heraus, dass tendenziell ein größerer Anteil an Donor-QDs in den Aggregaten vorlag, während Akzeptor-QDs häufig als Monomere auftraten. Hierfür könnten unterschiedliche Laufverhalten bei der DGUZ, verbunden mit der Stelle der Probenentnahme im Zentrifugationsröhrchen, verantwortlich sein. Allerdings könnten Donor-QDs auch eine größere Tendenz zur Aggregatsbildung aufweisen als Akzeptor-QDs. Als Erklärung hierfür wurde eine stärkere Anbindung der Liganden an die Oberfläche der Akzeptor-QDs vorgeschlagen, welche womöglich aus größeren Gitterspannungen an der Oberfläche im Vergleich zu den Donor-QDs resultieren.

Über die Bestimmung von PL-Lebenszeiten der Donor-QDs konnte erfolgreich das Auftreten eines Energietransfers in hetero-Aggregaten nachgewiesen werden. Dabei wurde die PL-Lebenszeit einzelner Donor-QDs mit derjenigen von Donor-QDs in hetero-Dimeren und höheren -Oligomeren verglichen. In direktem Kontakt mit Akzeptor-QDs konnte eine signifikante Reduktion der mittleren Donor-PL-Lebenszeiten beobachtet werden. Gleichzeitig wurde für reine Donor-Aggregate eine deutlich geringere Reduktion der PL-Lebenszeit beobachtet. Darüber hinaus wurde keine signifikante spektrale Verschiebung der PL beim Vergleich zwischen Monomeren und Aggregaten beobachtet. Entsprechend der Ergebnisse von Cui et al. [76] konnte daher eine elektronische Kopplung durch Hybridisierung der QD-Wellenfunktionen ausgeschlossen werden. Für hetero-Dimere wurde hierdurch eine Energietransfereffizienz von  $E_{\text{ET},\tau}^{\text{Di}} = 0,50 (\pm 0,3)$  bestimmt, für höhere Oligomere eine Effizienz von  $E_{\text{ET},\tau}^{\text{Olig}} = 0,59 (\pm 0,2)$ . Im Vergleich zu Ensembleexperimenten entspricht dies in etwa der Transfereffizienz nach 4 Oligomerisierungszyklen [49].

Schließlich konnten über axiale Kraftausübungen auf QDs mittels Aufnahmen von Kraftversatzkurven analog zu Fischer et al [15] spektrale Verschiebungen der Partikelemission induziert und an einem Beispiel eine etwaige Beeinflussung der Energietransfereffizienz beobachtet werden. An diesem speziellen hetero-Dimer konnte eine simultane hypsochrome Verschiebung der Donor-PL und eine bathochrome Verschiebung

der Akzeptor-PL erzielt werden. Durch ein sich gleichzeitig veränderndes Intensitätsverhältnis von Donor- und Akzeptor-PL – Zunahme im Fall des Donors, Abnahme im Fall des Akzeptors – wurde auf eine möglicherweise reduzierte Energietransfereffizienz geschlossen.

In weiterführenden Experimenten sollte versucht werden, die Erfolgsrate solcher Kraftexperimente zu steigern. Häufig wurden Partikel auf der Probenoberfläche lateral verschoben, wodurch keine effiziente axiale Kraft aufgebaut werden konnte. Eine effizientere Anbindung der Partikel an die Glasoberfläche könnte durch Variationen in der Oberflächensilanisierung erreicht werden – z. B. über eine höhere MPTMS-Konzentration. In früheren Experimenten konnten an größeren QDs bessere Erfolgsraten erzielt werden [15]. Bei der Untersuchung von Energietransfereffizienzen muss jedoch darauf geachtet werden, dass der Kern-Kern-Abstand nicht zu groß wird, um einen signifikanten Energietransfer zu ermöglichen. Weiterhin könnte die Verwendung von AFM-Spitzen mit größeren Spitzenradien die Durchführung der Kraftexperimente vereinfachen. Allerdings müssen einzelne QDs in Aggregaten weiterhin auflösbar sein. Bei höheren Erfolgsraten der Kraftexperimente kann die simultane Aufnahme von Zerfallskurven weitere Erkenntnisse über den Einfluss der spektralen Lage auf die Energietransfereffizienz liefern: Rücken die spektralen Positionen der PL-Emissionsspektren des Donor- und des Akzeptor-QD kraftinduziert näher zusammen, sollte die PL-Lebensdauer des Donor-QDs abnehmen, rücken sie auseinander, sollte diese zunehmen [78]. Zusätzlich können Energietransferuntersuchungen mit Fokus auf die Ausrichtung der beteiligten Übergangsdipolmomente eine weitere Charakterisierung der Energietransferabhängigkeiten ermöglichen. Hierfür kann die Polarisation von Donor- und Akzeptor-PL getrennt betrachtet werden.

Insgesamt konnte das Energietransfersystem bestehend aus zwei unterschiedlichen QD-Spezies über die Methode der korrelativen Rasterkraft- konfokalen Fluoreszenzmikroskopie unter deutlich kontrollierteren Bedingungen untersucht werden, als dies in Ensembleexperimenten möglich ist. Allerdings stößt auch diese Methode bei der Identifizierung der QD-Spezies an ihre Grenzen. Im Bereich der optischen Mikroskopie könnte das Experiment um hochauflösende Mikroskopietechniken erweitert werden. Eine Unterscheidbarkeit der verschiedenen Spezies mittels AFM könnte synthetisch über verschiedene Partikeloberflächen (z. B. Liganden) erreicht werden. Bei erfolgreicher Identifizierung könnte anschließend ein größerer Fokus auf Energietransferuntersuchungen in größeren Aggregaten gelegt werden.



# 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs mittels konfokaler Fluoreszenz- und Rasterkraftmikroskopie

Der Übergang von der quasi-0-dimensionalen Geometrie der QDs zur quasi-2-dimensionalen Geometrie von NPLs hat eine große Anzahl an Veränderungen der photophysikalischen Eigenschaften zur Folge (siehe Abschnitt 2.3.3). Die räumliche Beschränkung der Exzitonen in lediglich einer Dimension (Höhe) der NPLs und die gleichzeitige synthetische Möglichkeit die NPL-Höhe über eine definierte Anzahl an Monolagen zu kontrollieren, führt zu einer geringen inhomogenen Verbreiterung der Partikelemission im Ensemble. Hierdurch ist z. B. eine Anwendung als Lasermedium ermöglicht [59, 184]. Die ausgedehnten lateralen Dimensionen der NPLs haben gleichzeitig eine im Vergleich zu QDs deutlich komplexere Exzitonendynamik zur Folge – darunter z. B. lateral getrennte Exzitonen innerhalb eines NPL und Exzitonendiffusion über die gesamte Fläche [66, 193, 242]. Hieraus resultieren ein hoher Absorptionsquerschnitt und erhöhte Emissionsraten durch das Auftreten mehrerer Emissionszentren [59, 184], was theoretisch zu einer hohen PL-Intensität führen sollte.

Bei ersten Einzelpartikelexperimenten im Zuge dieser Arbeit zeigten CdSe-NPLs allerdings ein ausgeprägtes PL-Intensitätsblinker [221], was mit einer verminderten PL-Quantenausbeute und daher einer geringen PL-Intensität im zeitlichen Mittel einherging. Bei Untersuchungen des Einflusses axialer Kräfte auf die spektrale Position der PL von CdSe-NPLs (vgl. hierzu Abschnitt 5.5) waren aufgrund der geringen PL-Intensitäten spektrale Verschiebungen oft nicht detektierbar. Experimente an CdSe-NPLs wurden weiterhin durch schnelle Alterung der Proben mit einer raschen Degradation der Partikelemission erschwert.

Durch das Aufbringen einer CdS-Schale auf CdSe-Kerne kann das Blinken minimiert und die Stabilität der NPLs erhöht werden, was eine erhöhte PL-Quantenausbeute

zur Folge hat [59, 175] (siehe Abschnitt 2.3.3). Hierdurch steigt die Emissionsrate im Vergleich zu den CdSe-NPL-Kernen an. Durch die erhöhten PL-Intensitäten waren hierdurch Untersuchungen bei axialer Kraftausübung möglich (siehe Abschnitt 5.5). Das Aufbringen einer CdS-Schale beeinflusst allerdings auch die elektronische Struktur der NPLs, vor allem durch die Delokalisation exzitonischer Elektronen in das Schalenmaterial [175, 243]. Aus der veränderten örtlichen Beschränkung der Ladungsträger resultiert eine bathochrome Verschiebung und durch Kopplung mit Phononen des Schalenmaterials eine homogene Verbreiterung der Partikelemission [175]. Bisher wurden einige Untersuchungen an einzelnen CdSe/CdS-Kern/Schale-NPLs veröffentlicht [63, 65, 186, 242, 244], allerdings fehlen grundlegende Kenntnisse über die Abhängigkeit der NPL-PL von der Anregungsintensität, der Umgebungsatmosphäre oder der Temperatur. Daher wurde im Zuge verschiedener Versuchsreihen dieser Arbeit die PL einzelner CdSe/CdS-NPLs mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie bei verschiedenen sukzessive ansteigenden Anregungsintensitäten (siehe Abschnitt 5.2), abhängig von der Umgebungstemperatur (siehe Abschnitt 5.3) sowie in unterschiedlichen Umgebungsatmosphären (siehe Abschnitt 5.4) untersucht.

Axiale Kraftausübungen an QDs führen häufig zu einer lateralen Verschiebung der Partikel auf der Probenoberfläche, wodurch als Folge keine effektive axiale Kraft auf die Partikel ausgeübt werden kann (siehe Abschnitt 4.3 und Abbildung 4.12). Durch die planare Oberfläche der NPLs ist die Wahrscheinlichkeit einer solchen Verschiebung deutlich reduziert, die Ausübung axialer Kräfte über die AFM-Spitze sollte deutlich erleichtert sein. Zusätzlich findet die axiale Kraftausübung in der Regel genau in derjenigen Partikeldimension statt, welche die maßgebliche räumliche Beschränkung der Exzitonen darstellt und daher für die spektrale Lage der Partikel-Emission verantwortlich ist. Eine Stauchung dieser Partikeldimension als Resultat der axialen Kraftausübung sollte deshalb zu einer kraftabhängigen hypsochromen Verschiebung der Emissionswellenlänge führen. Entsprechende Experimente sind in Abschnitt 5.5 dargestellt.

Bei Untersuchungen an einzelnen CdSe/CdS-Kern/Schale-NPL unter kryogenen Temperaturen wurden in der Literatur [65, 186] komplexe Fluktuationen in den PL-Emissionsspektren beschrieben. Ähnliche Beobachtungen konnten in Experimenten dieser Arbeit gemacht werden (siehe Abschnitt 5.6). Die PL-Eigenschaften wurden analog zu Abschnitt 5.2 in Abhängigkeit von der Anregungsintensität bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen untersucht und zusätzlich PL-Anregungsspektren aufgezeichnet.



Die in den Abschnitten 5.2 und 5.5 dargestellten Untersuchungen wurden mit Ausnahme der Messungen von Koinzidenzzählraten an Aufbau 3 durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.3). Die Messungen der Koinzidenzzählraten wurden an Aufbau 1 realisiert (siehe Abschnitt 3.1.1). Die in den Abschnitten 5.3, 5.4 und 5.6 vorgestellten Experimente wurden an Aufbau 2 ausgeführt (siehe Abschnitt 3.1.2). Darüber hinaus wurden die AFM-Untersuchungen aus Abschnitt 5.1 von H. Adam an einem CYPHER des Herstellers ASYLUM RESEARCH auf einem Mica-Substrat durchgeführt, ausgewertet und zur Verfügung gestellt. Abbildungen von TEM-Aufnahmen und Ensemblespektren sowie darüber ermittelte Werte wurden von ██████████ zur Verfügung gestellt.

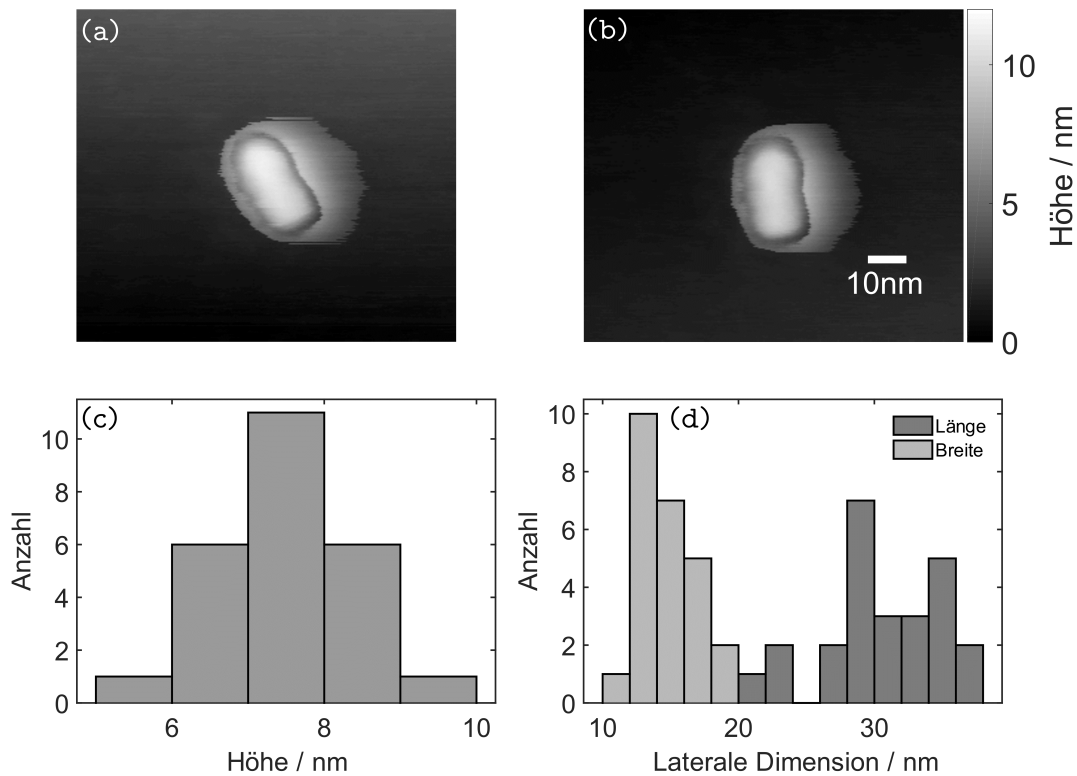
Es wurden Anregungswellenlängen von  $\lambda_{\text{exc}} = 445$  nm und  $\lambda_{\text{exc}} = 640$  nm bei verschiedenen Anregungsintensitäten im cw-Modus und gepulst bei Pulsraten von  $\nu_{\text{rep}} = 1$  MHz und 4 MHz verwendet. Die Experimente zur axialen Kraftausübung aus Abschnitt 5.5 wurden mit SD-R30-FM-*Cantilevern* realisiert, alle weiteren AFM-Experimente mit 240AC-NA-*Cantilevern*. Bei den Untersuchungen an den Aufbauten 1 und 3 befand sich die Probe jeweils in einem leichtem Argonstrom<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>80 ml / L im Fall von Aufbau 3, bei Aufbau 1 ist die Flussrate nicht bekannt, es ist allerdings von einer höheren Flussrate auszugehen.

## 5.1. Mikroskopische und spektroskopische Charakterisierung der NPLs

Zur mikroskopischen Charakterisierung der CdSe/CdS-NPLs wurden AFM-Aufnahmen auf Muskovit als Substrat an einem AFM höherer Sensitivität (CYPHER von ASYLUM RESEARCH), aber ohne die Möglichkeit simultaner spektroskopischer Untersuchungen, durchgeführt. Zwei Beispiele hierüber aufgezeichneter AFM-Höhenbilder einzelner NPLs sind in Abbildung 5.1 (a) und (b) dargestellt. In der direkten Umgebung der Partikel ist ein Bereich größerer Höhe zu erkennen, der sich vom übrigen Substrat abhebt. Ein solcher Bereich wurde häufig bei AFM-Aufnahmen der CdSe/CdS-NPLs beobachtet (ebenfalls mit dem MFP3D von Aufbau 3), allerdings konnte die Ursache nicht aufgeklärt werden. Eine Möglichkeit wäre, dass sich rund um die NPLs Liganden abgesetzt haben. Da die Erhöhung jedoch nicht bei allen Messungen zu beobach-



**Abbildung 5.1.:** (a, b) AFM-Höhenbilder einzelner CdSe/CdS-NPLs, aufgenommen mit einem CYPHER des Herstellers ASYLUM RESEARCH. (c, d) Über Höhenprofile (siehe Abbildung 4.4) aus den AFM-Höhenbildern ermittelte Verteilungen der NPL-Höhe (c) und der lateralen Dimensionen (d). Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. ( $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 0,5 Hz, Scangröße:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ).

ten war, könnte es sich auch um einen Messartefakt handeln, z. B. elektrostatische Wechselwirkungen. Die Partikelgrenzen der NPLs waren gleichwohl in allen Aufnahmen deutlich zu erkennen. Deshalb wurde die Bestimmung der lateralen Dimensionen durch solche vermeintlich erhöhten Bereiche nicht beeinflusst. Für die Höhenbestimmung könnte dies allerdings zu einem weiteren, systematischen Fehler geführt haben (siehe Abschnitt 2.2.4).

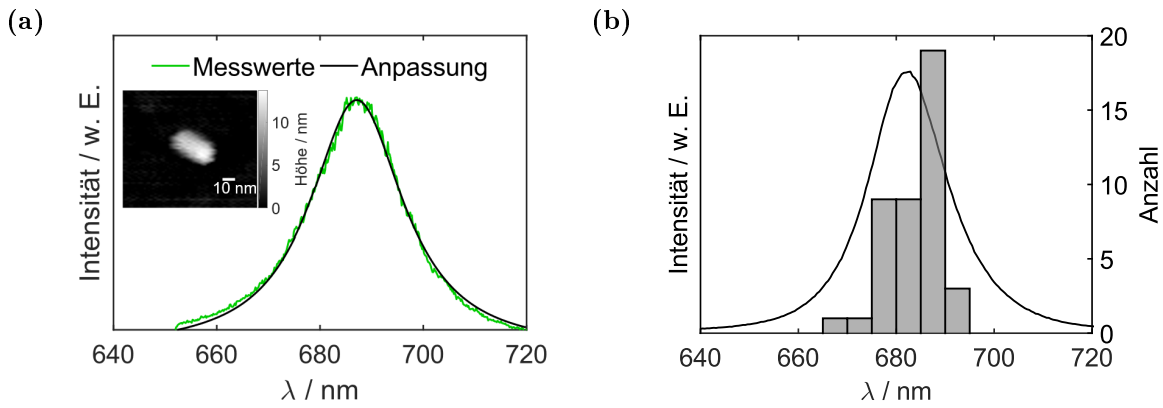
Bei der Bestimmung der lateralen Dimensionen wurde entsprechend der in Abschnitt 4.1 anhand von Abbildung 4.4 beschriebenen Vorgehensweise vorgegangen. Um die Länge und die Breite zu ermitteln, mussten zwei Profile der AFM-Höhenbilder erstellt werden – eines entlang der langen NPL Achse und eines senkrecht dazu. Anhand dieser Profile wurde zusätzlich die Höhe bestimmt. Die hierüber erhaltenen Verteilungen sind in Abbildung 5.1 (c) und (d) dargestellt und die zugehörigen Mittelwerte in Tabelle 5.1 aufgelistet. Zusätzlich sind darin die mittels TEM bestimmten Dimensionen sowie die theoretisch zu erwartende NPL-Höhe aufgeführt. In allen Dimensionen stimmen die Werte aus den AFM- und den TEM-Aufnahmen gut überein. Die Abweichungen sind deutlich geringer als im Fall der QDs aus Abschnitt 4.1. Dies kann zum einen damit begründet werden, dass der sich aus der Faltung von Partikel- und Spitzenform ergebende systematische Fehler bei zunehmender Partikelgröße relativ abnimmt. Zum anderen liegt die verbesserte Genauigkeit in der größeren Sensitivität des verwendeten AFMs und der glatteren Oberfläche des Muskovit-Substrats begründet. Beim Vergleich der experimentell bestimmten Höhen mit dem theoretisch erwarteten Wert suggerieren sowohl die anhand von AFM- als auch von TEM-Aufnahmen bestimmten größeren Werte, dass die Anzahl an auf die CdSe-Kerne aufgebrauchte Monolagen des

**Tabelle 5.1.:** Auffistung der aus den Verteilungen in Abbildung 5.1 bestimmten Mittelwerte und Standardabweichungen der NPL-Längen  $\bar{L}_{\text{NPL}}$ , -Breiten  $\bar{B}_{\text{NPL}}$  und -Höhen  $\bar{H}_{\text{NPL}}$ , jeweils ermittelt über AFM- und TEM-Aufnahmen. Zusätzlich ist die theoretisch erwartete NPL-Höhe aufgeführt. Darüber hinaus ist die mittlere spektrale Position der Emissionsmaxima  $\bar{\lambda}_{\text{max}}$  (und deren Standardabweichung) aufgelistet, erhalten über die Verteilung aus Abbildung 5.2.

| $\bar{L}_{\text{NPL}}^{\text{AFM}} / \text{nm}$ | $\bar{L}_{\text{NPL}}^{\text{TEM}} / \text{nm}$ | $\bar{B}_{\text{NPL}}^{\text{AFM}} / \text{nm}$ | $\bar{B}_{\text{NPL}}^{\text{TEM}} / \text{nm}$ |
|---|---|---|---|
| 30 ( $\pm 4$ )                                  | 31,6 ( $\pm 3$ )                                | 15 ( $\pm 2$ )                                  | 12,0 ( $\pm 1$ )                                |

| $\bar{H}_{\text{NPL}}^{\text{AFM}} / \text{nm}$ | $\bar{H}_{\text{NPL}}^{\text{TEM}} / \text{nm}$ | $\bar{H}_{\text{NPL}}^{\text{Theo}} / \text{nm}$ | $\bar{\lambda}_{\text{max}}^{\text{Einzel}} / \text{nm}$ | $\lambda_{\text{max}}^{\text{Ensemble}} / \text{nm}$ |
|---|---|--|--|--|
| 7,5 ( $\pm 0,9$ )                               | 8,3 ( $\pm 0,5$ )                               | 5,72 [51]  | 684 ( $\pm 6$ )  | 683  |



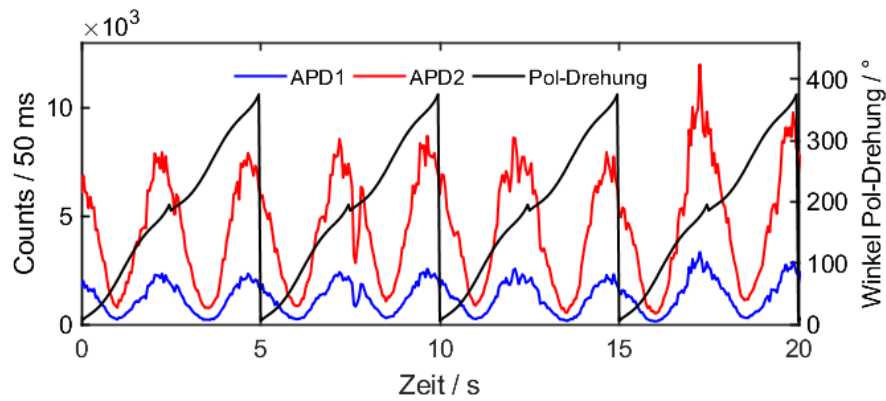
**Abbildung 5.2.:** (a) PL-Emissionsspektrum des im eingefügten AFM-Höhenbild dargestellten CdSe/CdS-NPL. Anpassung mittels einer Pseudo-Voigt-Funktion. (b) Verteilung der spektralen Positionen der PL-Emissionsspektren einzelner CdSe/CdS-NPLs (bestimmt mittels entsprechender mathematischer Anpassung), gemeinsam dargestellt mit einem Ensemble-PL-Emissionsspektrum in n-Hexan. Der Mittelwert und die Standardabweichung der Verteilung sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. ((a)  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 250 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$  – AFM:  $256 \times 256 \text{ Pixel}$ , Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $800 \times 800 \text{ nm}^2$ , (b)  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Ensemble}} = 442 \text{ nm}$ , durchgeführt an einem DUETTA des Herstellers HORIBA).

Schalenmaterials größer ist, als synthetisch beabsichtigt<sup>2</sup>.

In Abbildung 5.2 (a) ist das PL-Emissionsspektrum eines einzelnen CdSe/CdS-NPL gemeinsam mit dem zugehörigen AFM-Höhenbild<sup>3</sup> dargestellt. Das Emissionsspektrum wurde mittels einer Pseudo-Voigt-Funktion (siehe Anhang) mathematisch angepasst. Pseudo-Voigt-Profile geben auch im Fall der CdSe/CdS-NPLs die Form der aufgezeichneten Emissionsprofile am besten wieder (im Vergleich zu reinen Gauss- oder Lorentz-Profilen). Über die Anpassungen wurden die spektralen Positionen der Emissionsmaxima einzelner NPLs ermittelt. Die zugehörige Verteilung ist in Abbildung 5.2 (b) gemeinsam mit dem NPL-Ensembleemissionsspektrum dargestellt. Der Mittelwert und die Standardabweichung der Verteilung sowie die spektrale Position des Ensemble-Emissionsmaximums sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Dabei ist – im Gegensatz zu den Ergebnissen der QDs aus Abschnitt 4.1 – lediglich eine geringe mittlere bathochrome Verschiebung der Einzelpartikelemission (verglichen mit dem Ensemble-spektrum) zu erkennen. Ein Grund hierfür könnte sein, dass im Fall der NPLs nicht gezielt Liganden abgespült wurden, hierdurch die Partikel womöglich in keinen direkten Kontakt mit der polaren Glasoberfläche treten und somit die Lage der strahlenden Niveaus weniger beeinflusst wird. Alternativ könnte hierfür auch eine im Vergleich zu

<sup>2</sup>Die Höhenbestimmung mittels AFM-Aufnahmen unter Luftatmosphäre unterliegt allerdings systematischen Fehlern (siehe Abschnitt 2.2.4).

<sup>3</sup>Diese und alle weiteren AFM-Aufnahmen dieses Kapitels wurden mit dem AFM aus Aufbau 3 (siehe Abschnitt 3.1.3) aufgezeichnet.

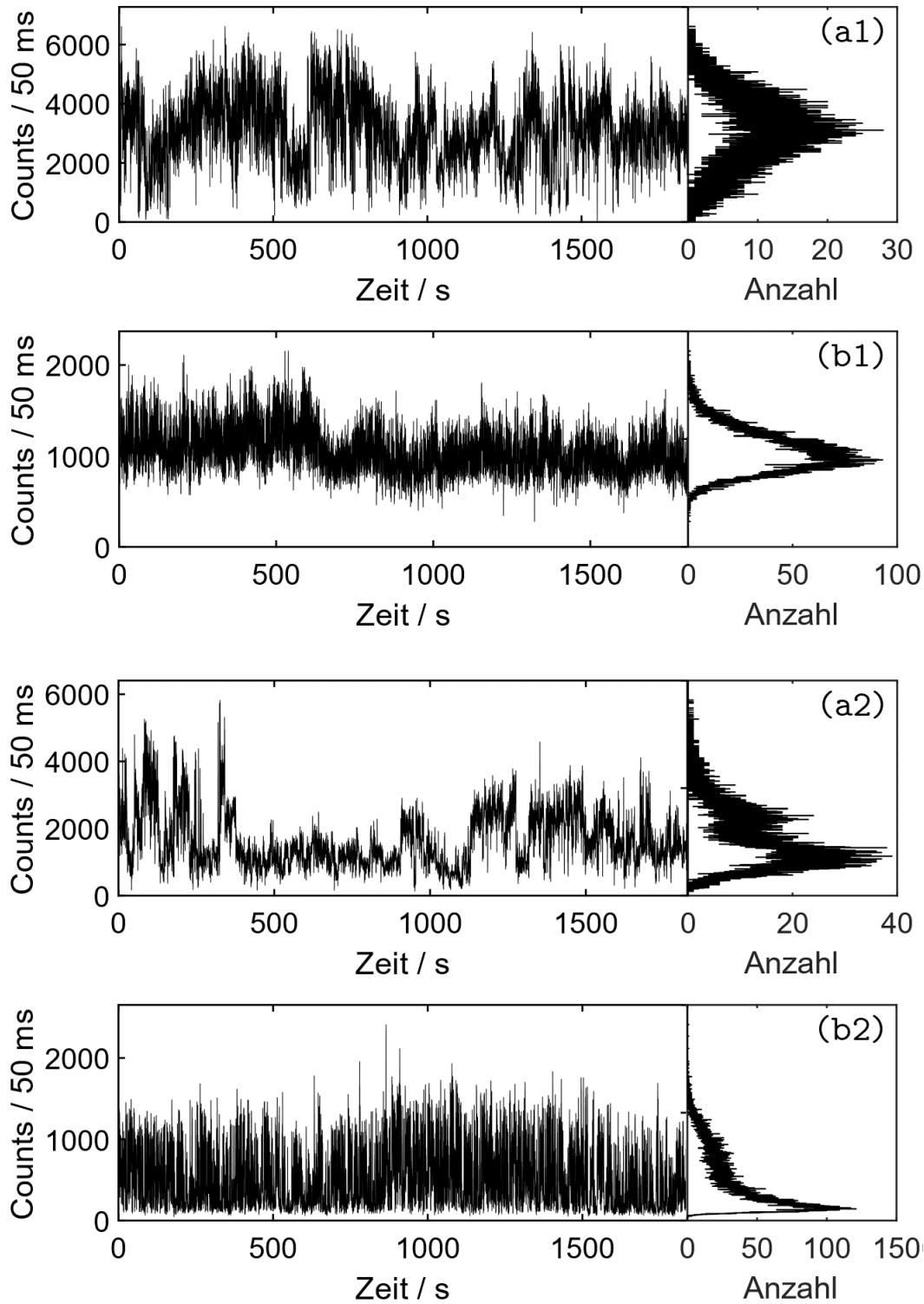


**Abbildung 5.3.:** PL-Intensitätszeitspur eines einzelnen CdSe/CdS-NPL bei rotierender Anregungspolarisation. Die PL-Raten wurden auf eine einheitliche Anregungsintensität normiert. Die Emissionsstrahlung wurde polarisationsabhängig auf APD1 oder APD2 geleitet. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 380 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ).

den QDs dickere CdS-Schale verantwortlich sein.

Abbildung 5.3 zeigt die PL-Intensitätszeitspur eines einzelnen NPL bei rotierender linearer Anregungspolarisation mit polarisationsabhängiger Detektion über zwei APDs (siehe Abbildung 3.4). Es ist zu erkennen, dass entgegen der Ergebnisse von Ma et al. [244] auch die Anregung polarisationsabhängig ist und nicht ausschließlich die Emission eine Vorzugsrichtung der Polarisation aufweist. Eine Messreihe an 10 einzelnen NPLs zeigte, dass innerhalb dieser Stichprobe die Emissionsanregung mit einer Polarisationsausrichtung der Anregungsstrahlung entlang der langen NPL-Achse im Mittel 2,0 ( $\pm 0,5$ )-fach effizienter ist, als senkrecht dazu. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Polarisation der Emission unabhängig von der Anregungspolarisation ist.

In Abbildung 5.4 sind PL-Intensitätszeitspuren zweier CdSe/CdS-NPLs bei cw- und gepulster Anregungsstrahlung dargestellt. Darüber hinaus sind die zugehörigen Häufigkeiten der detektierten Zählraten in Form von Histogrammen abgebildet. In allen Beispielen ist zu erkennen, dass die Zählraten nie oder sehr selten einen Wert von 0 erreichen und somit im Bereich der Zeitauflösung keine aus-Zustände zu beobachten waren. Häufig ergaben sich zwei Intensitätsstufen, wie es deutlich in Abbildung 5.4 (a2), aber auch in der Zeitspur von (a1) erkennbar ist. In einer kleinen Stichprobe von 10 NPLs die jeweils über einen Zeitraum von ca. 30 min untersucht wurden, war ein solches Emissionsverhalten unter cw-Anregung bei 5 NPLs und unter gepulster Anregung lediglich bei einem NPL zu beobachten. Alternativ konnte ebenfalls häufig ein Verhalten wie in Abbildung 5.4 (b1), mit lediglich einem eindeutigen Emissionsniveau, beobachtet werden. Eine solche Emissionscharakteristik wurde unter



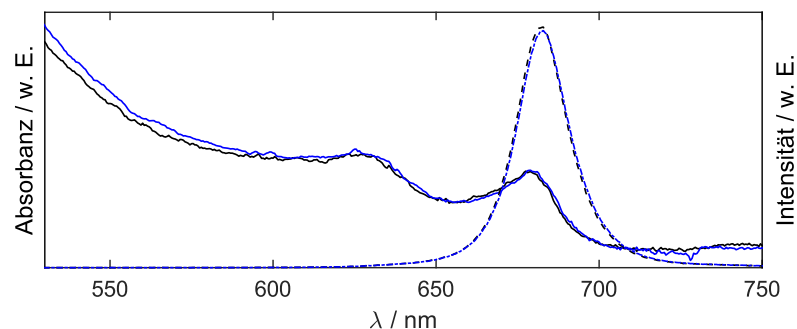
**Abbildung 5.4.:** PL-Intensitätszeitspuren zweier CdSe/CdS-NPLs bei (a1/2) cw- und (b1/2) gepulster Anregungsstrahlung (Ein Untergrund von im Mittel  $60(\pm 7)$  Counts / 50 ms wurde abgezogen). Am rechten Rand ist jeweils die Häufigkeit der detektierten Zählraten in Form eines Histogramms abgebildet. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = \lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 640$  nm,  $I_{\text{exc}} = 49 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ).

cw-Anregung ebenfalls bei 5 NPLs beobachtet, bei gepulster Anregung bei 8 NPLs. Ein Emissionsverhalten wie in Abbildung 5.4 (b2) wurde lediglich bei diesem individuellen Beispiel beobachtet.

Neben der Dynamik der PL-Intensität kann in den Zeitspuren aus Abbildung 5.4 eine hohe Stabilität der NPL-Emission festgestellt werden. Auch unter fortdauernder Bestrahlung zeigten die NPLs keine erkennbaren Alterungserscheinungen. Bei keiner Messreihe unter Raumtemperatur wurden Bleichereignisse beobachtet.

Zusätzlich zeigten die CdSe/CdS-NPLs eine hohe Stabilität sowohl in Suspension als auch nach Auftragung auf Glas. In Abbildung 5.5 sind Ensemble-Absorptions- und PL-Emissionsspektren dargestellt, welche von der selben Probe in einem zeitlichen Abstand von 15 Monaten aufgezeichnet wurden<sup>4</sup>. Die Spektrenverläufe sind dabei fast identisch. Allerdings wurden Veränderungen in der Konzentration der NPLs von bis zu 25 % festgestellt. Gründe hierfür könnten partielles Ausfallen der Partikel, Verdampfen des Lösemittels oder Ungenauigkeiten beim Durchführen der Verdünnungsreihen sein. Deshalb wurden die Spektren in Abbildung 5.5 normiert dargestellt.

In Abbildung 5.6 (a) und (b) sind Fluoreszenzbilder dargestellt, welche in einem zeitlichen Abstand von 7 Monaten an der selben CdSe/CdS-NPL-Probe aufgezeichnet wurden. Bei der früheren Aufnahme in (a) war die Anregungsintensität dabei fünf-fach gegenüber derjenigen der späteren Aufnahme in (b) erhöht. Unter Beachtung der Anregungsintensitäten scheint die Emissionsintensität der NPLs bei der späteren Aufnahme sogar um 150 % angestiegen zu sein<sup>5</sup>. Allerdings können unterschiedlich

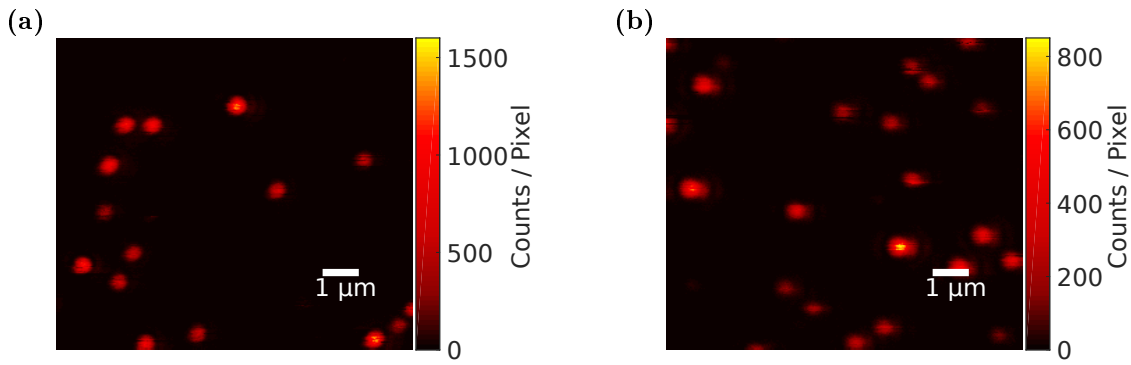


**Abbildung 5.5.:** Ensemble-Absorptions- (durchgezogene Linien) und -PL-Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von CdSe/CdS-NPLs in n-Hexan, aufgezeichnet von der selben Suspension in zeitlichem Abstand von 15 Monaten. Schwarz: Aufnahmen zu Beginn dieses Zeitraums; blau: Aufnahmen nach Ablauf dieses Zeitraums. Werte von Absorbanz und Intensität anhand der Maxima bei  $\sim 680$  nm normiert. ( $\lambda_{\text{exc}} = 442$  nm).

<sup>4</sup>Die blauen Spektren wurden 15 Monate nach den schwarzen Spektren aufgezeichnet.

<sup>5</sup>Im Bereich der hier verwendeten Anregungsintensitäten sind keine deutlichen Sättigungseffekte zu erwarten (siehe Abschnitt 5.2).

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs



**Abbildung 5.6.:** (a, b) Fluoreszenzbilder einer CdSe/CdS-NPL Probe aufgezeichnet in einem zeitlichen Abstand von 7 Monaten ((a) zu Beginn und (b) am Ende des Zeitraums). ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} =$  (a)  $250 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , (b)  $50 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate:  $0,5 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ).

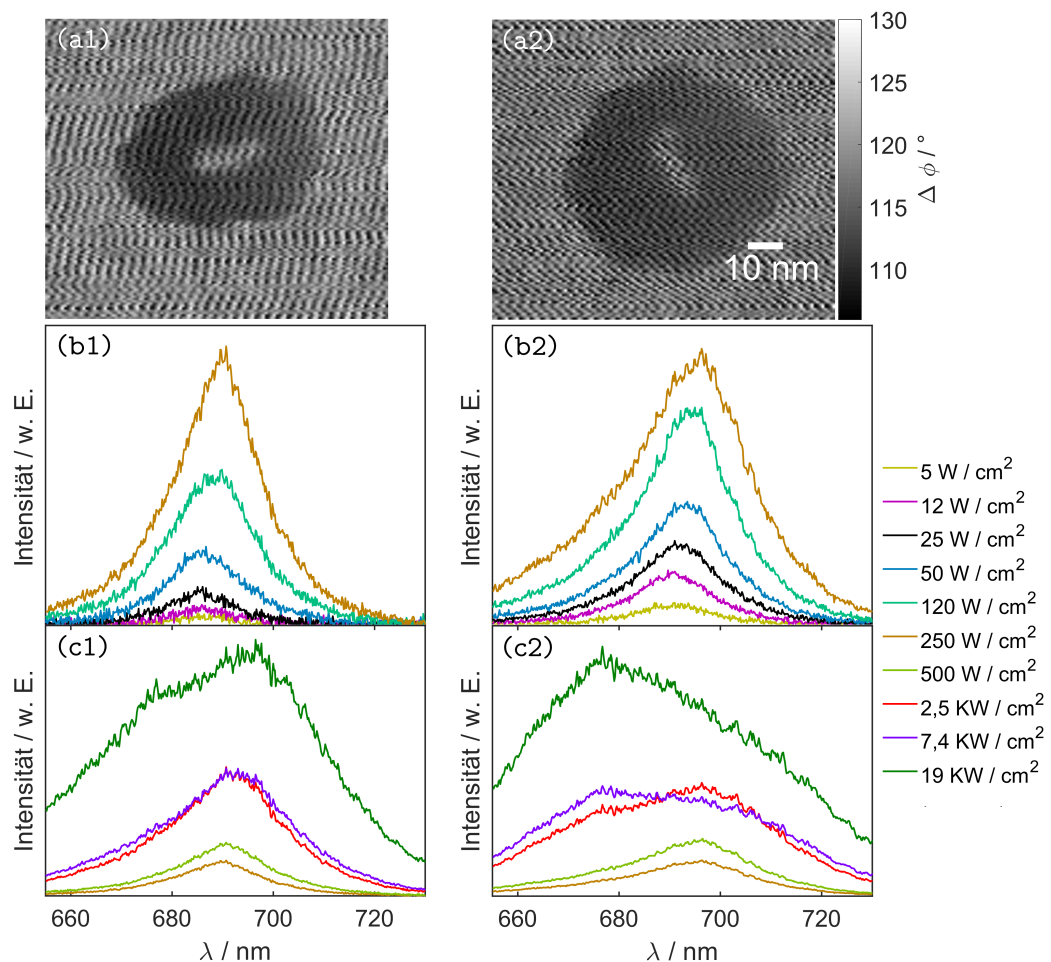
eingestellte Foki und leichte Variationen des Strahlengangs zu Unterschieden in der Detektionseffizienz des Aufbaus geführt haben. Der Vergleich beider Aufnahmen zeigt, dass Untersuchungen und Lagerung der Probe im Zeitraum von 7 Monaten zu keinen signifikanten Unterschieden in der Belegungsdichte führten und allenfalls eine Zunahme der detektierten PL-Intensitäten zu beobachten war, die NPLs demnach trotz fast durchgängiger Luft-Exposition über den gesamten Zeitraum stabil waren.

Diese hohe Probenstabilität ermöglichte umfassende Untersuchungen der PL-Eigenschaften einzelner CdSe/CdS-NPL. Alle Experimente bei Raumtemperaturen wurden daher an einer einzigen Probe durchgeführt, die Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen (bei welchen eine Degradation der NPL-PL beobachtet wurde, siehe Abschnitt 5.6) an mehreren Proben, welche alle aus einer einzigen Suspension hergestellt wurden. Hierdurch konnte eine Verwendung verschiedener NPL-Chargen vermieden werden.



## 5.2. Abhängigkeit der NPL Photolumineszenzeigenschaften von der Anregungsintensität

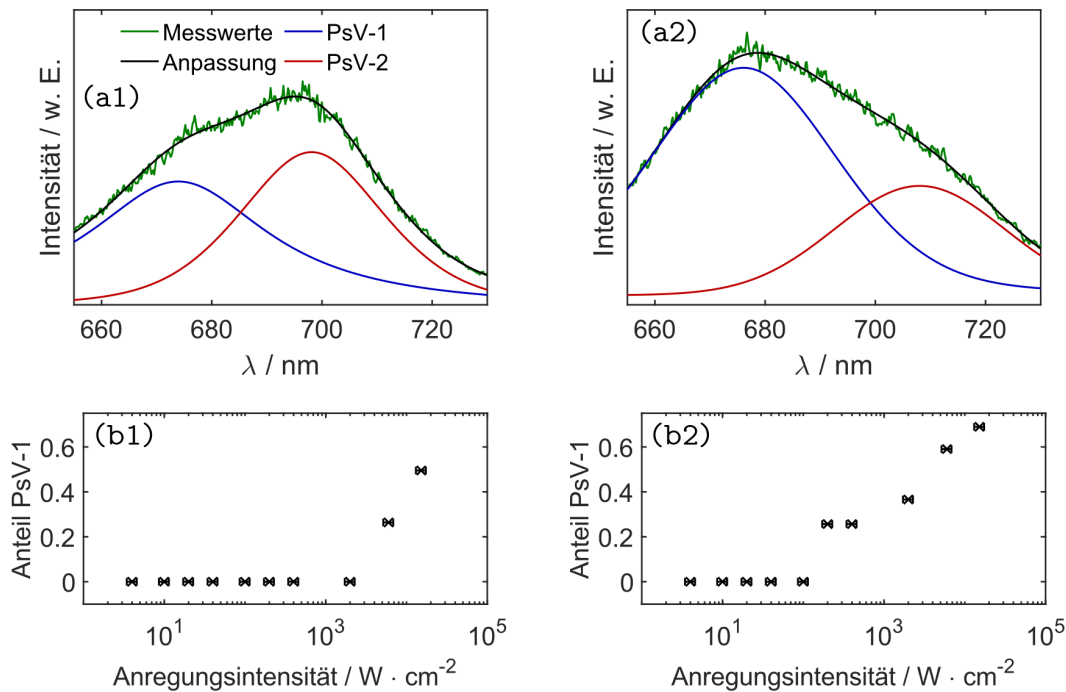
Die PL-Eigenschaften der CdSe/CdS-NPLs wurden abhängig von der Anregungsintensität untersucht. Hierfür wurden zunächst einzelne NPLs anhand von korrelierten AFM- und konfokalen Fluoreszenzbildern lokalisiert und identifiziert. Über nachfolgend aufgezeichnete, höher aufgelöste AFM Aufnahmen konnte die Form und Ausrichtung der NPLs bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass die Partikel häufig in den AFM-Phasenbildern besser von der Umgebung unterscheidbar waren, als in den AFM-Höhenbildern. Die Anregungspolarisation wurde anschließend parallel zur lan-



**Abbildung 5.7.:** (a1/a2)<sup>8</sup> AFM-Phasenbilder zweier einzelner CdSe/CdS-NPLs. (b1/b2, c1/c2) zugehörige PL-Emissionsspektren bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $t_{\text{int}} = 2 \text{ s}$  – AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 1 Hz, Scangröße:  $300 \times 300 \text{ nm}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ )).

gen NPL-Achse ausgerichtet und der Partikel sukzessive mit Licht von schrittweise ansteigender Intensität bestrahlt<sup>6</sup>. Dies wurde zunächst mit cw-Strahlung durchgeführt und mit gepulster Strahlung wiederholt. In zwei unterschiedlichen Messreihen wurde dabei eine Pulsfrequenz von 1 MHz bzw. 4 MHz (mit jeweiligen Pulsdauern von ca. 100 ps) eingestellt<sup>7</sup>. Bei jeder Anregungsintensität wurden eine PL-Intensitätszeitspur und eine PL-Emissionsspektrenreihe aufgezeichnet – im Fall von gepulster Strahlung wurde jeweils zusätzlich eine PL-Zerfallskurve aufgenommen.

In Abbildung 5.7<sup>8</sup> sind die AFM-Phasenbilder zweier NPLs, gemeinsam mit den zugehörigen PL-Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungsintensitäten der cw-Anregungsstrahlung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Anregungsintensität



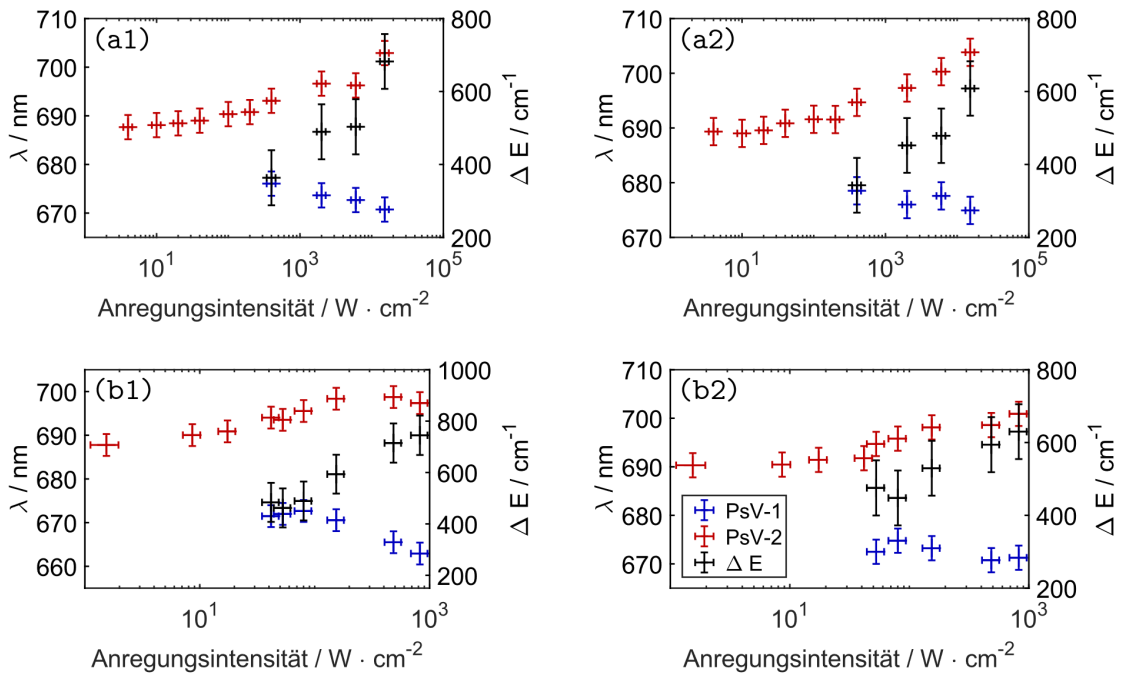
**Abbildung 5.8.:** (a1/a2) PL-Emissionsspektren der NPLs aus Abbildung 5.7 bei höchster eingestellter Anregungsintensität, gemeinsam dargestellt mit der mathematischen Anpassung über eine Linearkombination aus zwei Pseudo-Voigt-Profilen (PsV-1 und PsV-2). (b1/b2) Jeweilige Flächenanteile des PsV-1 an der Gesamtfläche aller PL-Emissionsspektren aus Abbildung 5.7 (b1/b2, c1/c2), aufgetragen gegen die Anregungsintensitäten. Deren Fehler ergibt sich über eine Abschätzung der Genauigkeit von 10 % des Wertes. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $t_{\text{int}} = 2 \text{ s}$ , (a1/a2)  $I_{\text{exc}} = 19 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ ).

<sup>6</sup>Dabei wurde bei der letzten Stufe jeweils die maximal mögliche Intensität bei voller Laserleistung erreicht.

<sup>7</sup>Bei der Messreihe mit 1 MHz wurden 14 NPLs untersucht und bei 4 MHz 10 NPLs.

<sup>8</sup>Bei gleichen Abbildungen unterschiedlicher Beispiele wird hier und in späteren Abbildungen die selbe Buchstabenbezeichnung in Verbindung mit der Beispielnummer verwendet.

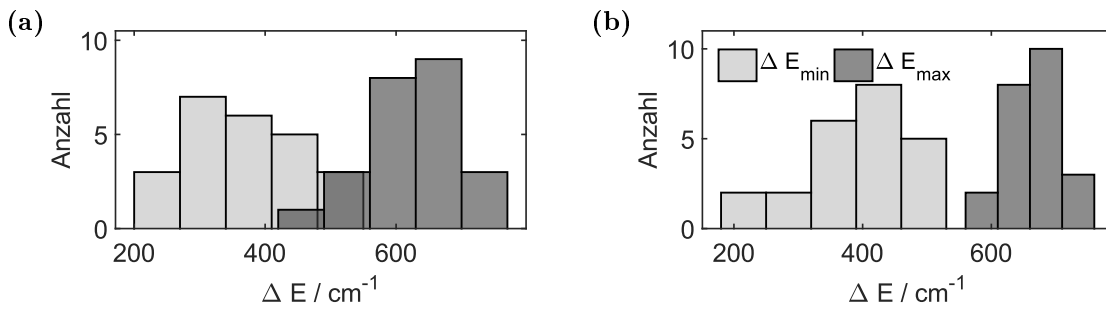
tensität die PL-Intensität zunimmt und sich bei hohen Anregungsintensitäten zusätzlich die Spektrenform verändert. Während die PL-Emissionsspektren bei geringen Anregungsintensitäten gut mit je einer Pseudo-Voigt(PsV)-Funktion mathematisch angepasst werden können, ist für die verbreiterten PL-Emissionsspektren eine Linearkombination aus zwei PsV-Profilen unterschiedlicher spektraler Position notwendig. In Abbildung 5.8 (a1/a2) sind die PL-Emissionsspektren bei höchster Anregungsintensität aus Abbildung 5.7 (c1/c2) gemeinsam mit der entsprechenden mathematischen Anpassung dargestellt. Zusätzlich sind darin die jeweiligen PsV-Profile der Linearkombinationen einzeln aufgetragen. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird das Profil bei niedrigeren Wellenlängen als PsV-1 und dasjenige bei höheren Wellenlängen als PsV-2 bezeichnet. Mit ansteigender Anregungsintensität steigt der Anteil des PsV-1 an der gesamt-PL-Intensität an. Dies ist für beide Beispiele in Abbildung 5.8 (b1/b2) dargestellt. Während bei niedrigen Anregungsintensitäten ausschließlich PsV-2 zu beobachten ist, überwiegt beim höchsten Wert in beiden Fällen der Intensitätsanteil von PsV-1. Zusätzlich konnte bei den insgesamt 24 untersuchten Teilchen sowohl bei einer Anregung mit cw- als auch mit gepulster Strahlung in allen Fällen eine ba-



**Abbildung 5.9.:** Spektrale Positionen von PsV-1 und PsV-2 (linke Ordinate) und deren energetischer Abstand (rechte Ordinate), aufgetragen gegen die Anregungsintensitäten (korrigiert entsprechend der jeweils eingestellten Anregungspolarisation). (a1/a2) bei cw- und (b1/b2) bei gepulster Anregungsstrahlung. Der Fehler der Anregungsintensitäten ergibt sich über eine Abschätzung der Genauigkeit von 10 % des Wertes. Der Fehler der spektralen Positionen wurde auf  $\pm 2,5$  nm abgeschätzt. (cw:  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640$  nm,  $t_{\text{int}} = 2$  s – Puls:  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 635$  nm,  $\nu_{\text{rep}} = 1$  MHz,  $t_{\text{int}} = 10$  s).

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

thochrome Verschiebung von PsV-2 mit ansteigender Anregungsintensität beobachtet werden. PSV-1 zeigte hingegen bei Anregung mit cw-Strahlung in 70 % der Fälle keine eindeutige Tendenz und in 30 % der Fälle eine hypsochrome Verschiebung. Bei Anregung mit gepulster Strahlung war bei 54 % der Fälle keine eindeutige Tendenz zu beobachten und bei 46 % eine hypsochrome Verschiebung. Für zwei Beispiele<sup>9</sup> sind in Abbildung 5.9 die Maximumpositionen der beiden PsV-Profile für cw- (a1/a2) und gepulste (b1/b2) Strahlung gegen die Anregungsintensität aufgetragen. Durch die Verschiebung dieser Positionen ergibt sich eine ansteigende Energiedifferenz zwischen beiden Maxima. Diese ist jeweils ebenfalls in Abbildung 5.9 aufgeführt. Anhand der Verteilungen von hierüber ermittelten minimalen und maximalen Energiedifferenzen (bei Anregung mit cw- und gepulster Strahlung) aus Abbildung 5.10 können die spektralen Abstände der Maxima von PsV-1 und PsV-2 abgeschätzt werden. Dabei ergeben sich die in Tabelle 5.2 aufgeführten Mittelwerte und Standardabweichungen. Es fällt auf, dass die Energiedifferenzen offenbar unabhängig von der Art der Anregungsstrahlung – cw oder gepulst – sind.



**Abbildung 5.10.:** Verteilungen der minimalen und maximalen Energieabstände zwischen den Emissionsprofilen PsV-1 und PsV-2, bestimmt durch die mathematische Anpassung von PL-Emissionsspektren einzelner CdSe/CdS-NPLs bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten (siehe Abbildung 5.9). (a) bei Anregung über cw- und (b) über gepulste Strahlung. Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

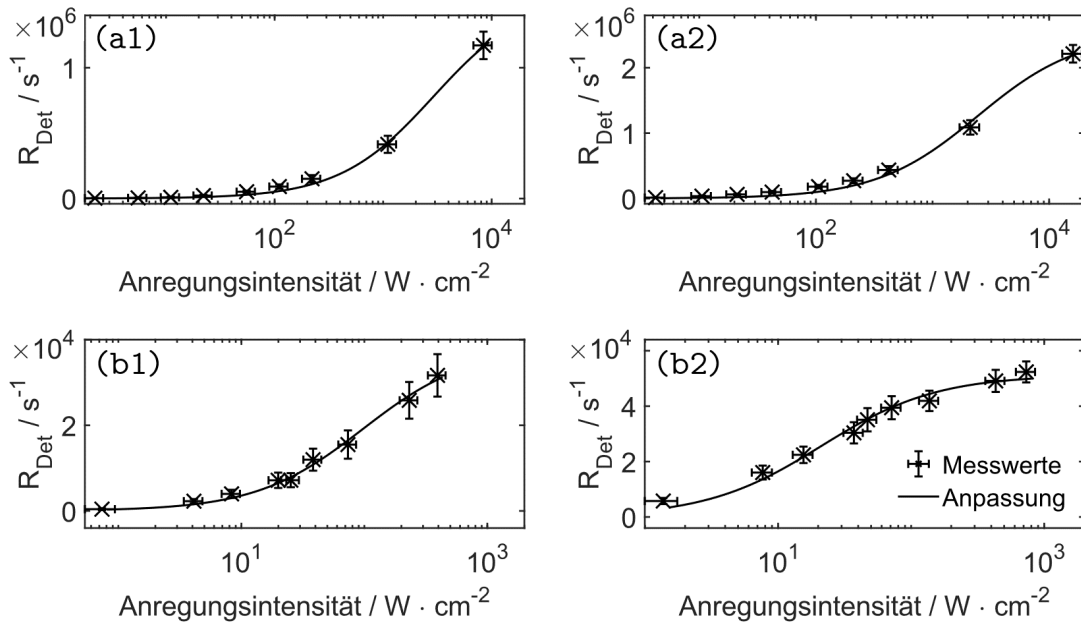
**Tabelle 5.2.:** Auflistung von Mittelwerten und Standardabweichungen der minimalen und maximalen Energieabstände zwischen den Emissionsprofilen PsV-1 und PsV-2. Bestimmt durch die mathematische Anpassung von PL-Emissionsspektren einzelner CdSe/CdS-NPLs bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten mit cw- und gepulster Strahlung (siehe Abbildung 5.9). Erhalten über die Verteilungen aus Abbildung 5.10.

| $\overline{\Delta E}_{\text{PsV},\text{min}}^{\text{cw}} / \text{cm}^{-1}$ | $\overline{\Delta E}_{\text{PsV},\text{max}}^{\text{cw}} / \text{cm}^{-1}$ | $\overline{\Delta E}_{\text{PsV},\text{min}}^{\text{Puls}} / \text{cm}^{-1}$ | $\overline{\Delta E}_{\text{PsV},\text{max}}^{\text{Puls}} / \text{cm}^{-1}$ |
|--|--|--|--|
| 362(± 84)  | 623 (± 74)   | 386 (± 88)   | 671 (± 45)   |

<sup>9</sup>Nicht identisch zu den Beispielen aus Abb. 5.7.

Abbildung 5.7 zeigt eine steigende PL-Intensität mit ansteigender Anregungsintensität. Bei einzelnen Fluorophoren steigt die PL-Intensität bis zur Absättigung des strahlenden Niveaus an. Die vollständige Sättigung entspricht einem Punkt, an dem das Fluorophor im Anschluss an eine Relaxation in das Grundniveau (z. B. durch Emission) sofort eine erneute Anregung erfährt und daher eine weitere Erhöhung der Anregungsintensität zu keiner weiteren PL-Intensitätssteigerung führt. Die Abhängigkeit der PL-Intensität bzw. der Emissionsrate von der Anregungsintensität  $R_{\text{Em}}(I_{\text{exc}})$  kann für solche einfachen Systeme über Gleichung 5.2.1 beschrieben werden. Darin beschreibt  $R_{\text{Inf}}$  die Emissionsrate bei unendlich hoher Anregungsintensität und  $I_{\text{Sat}}$  die Sättigungsanregungsintensität, bei welcher  $R_{\text{Em}} = 0,5 \cdot R_{\text{Inf}}$  gilt. Ab diesem Wert beginnt graduell die Absättigung des Fluorophors.

$$R_{\text{Em}}(I_{\text{exc}}) = R_{\text{Inf}} \cdot \frac{\frac{I_{\text{exc}}}{I_{\text{Sat}}}}{1 + \frac{I_{\text{exc}}}{I_{\text{Sat}}}} \quad (5.2.1)$$



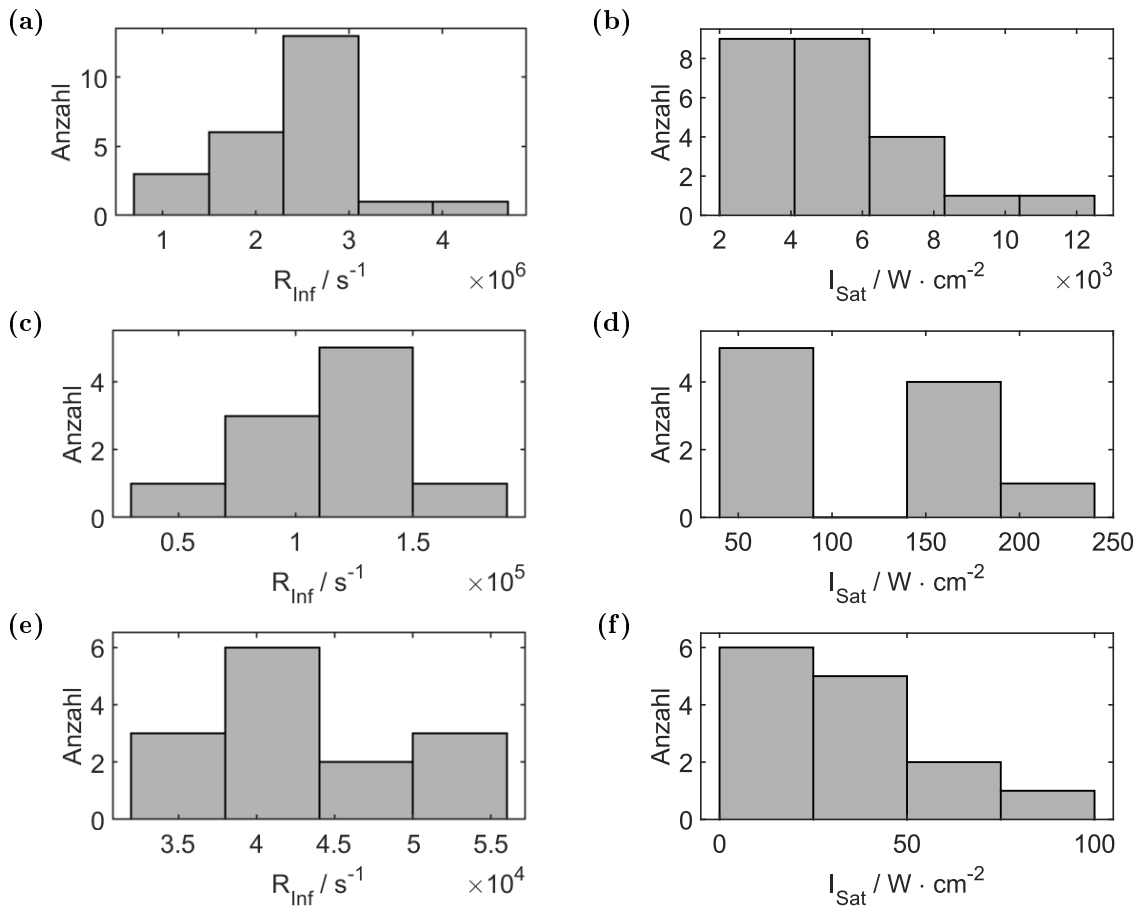
**Abbildung 5.11.:** Auftragung der über PL-Intensitätszeitspuren ermittelten mittleren Detektionsraten  $R_{\text{Det}}$  (der beiden CdSe/CdS-NPLs aus Abbildung 5.7) gegen die zugehörigen Anregungsintensitäten (korrigiert entsprechend der jeweils eingestellten Anregungspolarisation). Mathematische Anpassung über Gleichung 5.2.1. (a1/a2) bei cw- und (b1/b2) bei gepulster Anregungsstrahlung. Der Fehler der Anregungsintensitäten ergibt sich über eine Abschätzung der Genauigkeit von 10 % des Wertes. Der Fehler der Raten ist die jeweils zugehörige Standardabweichung. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ).

Anhand der bei jeder Anregungsintensität aufgezeichneten PL-Intensitätszeitspuren wurde jeweils eine zugehörige mittlere Rate bestimmt. Da jedoch lediglich ein geringer Anteil der vom NPL emittierten Photonen zu den APDs gelangt, handelt es sich hierbei nicht um Emissionsraten  $R_{\text{Em}}$ , sondern um Detektionsraten  $R_{\text{Det}}$ . Gleichung 5.2.1 kann äquivalent für die Abhängigkeit der Detektionsraten von der Anregungsintensität verwendet werden. Allerdings ist zu beachten, dass die dabei erhaltenen Werte von  $R_{\text{Inf}}$  spezifisch für das jeweilige Setup sind und nicht universell verglichen werden können – ein Vergleich ist lediglich mit weiteren Messungen am gleichen Setup möglich.  $I_{\text{Sat}}$  wird hingegen nicht von der Detektionseffizienz des Setups beeinflusst. Abbildung 5.3 macht deutlich, dass die PL-Intensität eines NPL abhängig von der Anregungspolarisation ist. Deshalb wurde die Polarisation jeweils entlang der langen NPL-Achse ausgerichtet. Transmissions- und Reflexionsgrade verschiedener Bauteile des Setups sind jedoch polarisationsabhängig. Hierdurch ergeben sich bei gleich eingestellten Anregungsintensitäten effektiv unterschiedliche, polarisationsabhängige Anregungsintensitäten. Dies wurde über Korrekturfaktoren berücksichtigt, welche zuvor für jede Polarisationsausrichtung bestimmt wurden.

In einem ersten Schritt wurden die NPLs als einfaches Fluorophor behandelt und die mit wachsender Anregungsintensität ansteigenden Detektionsraten über Gleichung 5.2.1 angepasst. Für die zwei NPLs aus Abbildung 5.7 sind solche Anpassungen in Abbildung 5.11 ((a1/a2) bei cw- und (b1/b2) gepulster Strahlung) dargestellt. In allen vier Fällen werden die Verläufe der Messwerte gut über die Anpassung beschrieben. Die auf diese Weise erhaltenen Verteilungen von  $R_{\text{Inf}}$  und  $I_{\text{Sat}}$  bei Anregung mit cw-Strahlung sowie mit gepulster Strahlung bei Pulsfrequenzen von 1 MHz und

**Tabelle 5.3.:** Auflistung von Mittelwerten und Standardabweichungen der Parameter, ermittelt über mathematische Anpassungen der anregungsintensitätsabhängigen Detektionsraten und Intensitäten einzelner CdSe/CdS-NPLs mittels Gleichung 5.2.1 (siehe Abbildung 5.11 und 5.13). Die zugehörigen Verteilungen sind in den Abbildungen 5.12 und 5.14 dargestellt.

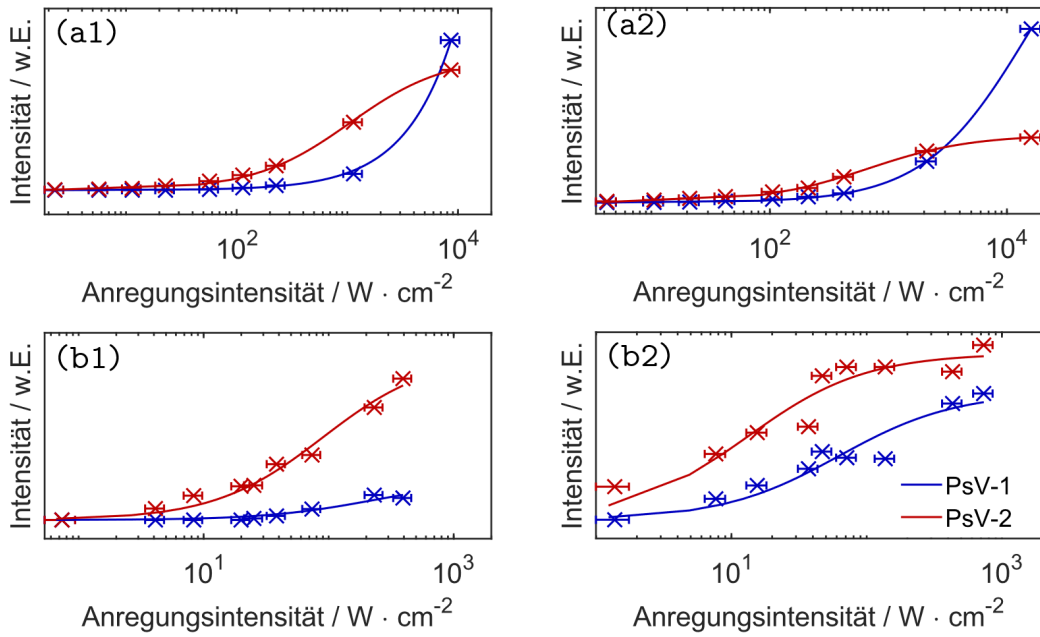
|  |                                  | cw                           | 4 MHz                      | 1 MHz                      |
|--|----------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $\overline{R}_{\text{Inf}}^{\text{tot}}$   | / $\text{s}^{-1}$                | $2,3 (\pm 0,7) \cdot 10^6$   | $1,1 (\pm 0,4) \cdot 10^5$ | $4,3 (\pm 0,6) \cdot 10^4$ |
| $\overline{I}_{\text{Sat}}^{\text{tot}}$   | / $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ | $5,0 (\pm 2,3) \cdot 10^3$   | $120 (\pm 55)$             | $38 (\pm 23)$              |
| $\overline{R}_{\text{Inf}}^{\text{PsV-1}}$ | / w. E.                          | $0,54 (\pm 2,00) \cdot 10^8$ | $6,4 (\pm 2,2) \cdot 10^3$ | $1,1 (\pm 3,4) \cdot 10^3$ |
| $\overline{I}_{\text{Sat}}^{\text{PsV-1}}$ | / $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ | $3,8 (\pm 9,9) \cdot 10^7$   | $470 (\pm 420)$            | $110 (\pm 62)$             |
| $\overline{R}_{\text{Inf}}^{\text{PsV-2}}$ | / w. E.                          | $6,8 (\pm 2,4) \cdot 10^4$   | $3,6 (\pm 1,3) \cdot 10^3$ | $1,5 (\pm 0,3) \cdot 10^3$ |
| $\overline{I}_{\text{Sat}}^{\text{PsV-2}}$ | / $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ | $3,0 (\pm 3,3) \cdot 10^3$   | $52 (\pm 67)$              | $23 (\pm 20)$              |



**Abbildung 5.12.:** Verteilungen von  $R_{\text{Inf}}$  und  $I_{\text{Sat}}$  einzelner CdSe/CdS-NPLs (siehe Abbildung 5.11 und Gleichung 5.2.1). (a, b) Bei Anregung mit cw-Strahlung, (c, d) mit gepulster Strahlung einer Frequenz von 4 MHz und (e, f) einer Frequenz von 1 MHz (Puls-längen jeweils 100 ps). Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

4 MHz sind in Abbildung 5.12 aufgeführt und die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen in Tabelle 5.3 auf Seite aufgelistet. Dabei ist zu erkennen, dass die Werte beider Parameter mit sinkender Pulsfrequenz (aber gleichbleibender Pulslänge von 100 ps) abnehmen. Dies kann mit der damit einhergehenden, steigenden Intensität während der einzelnen Pulse (bei gleicher Intensität im zeitlichen Mittel) erklärt werden (siehe Diskussion).

Gleichung 5.2.1 gilt streng genommen nur für Emission aus einem einzigen strahlenden Niveau. Das Auftreten eines zweiten Emissionsmaximums bei hohen Anregungsintensitäten im Fall der CdSe/CdS-NPLs lässt vermuten, dass komplexere Emissionsprozesse mit verschiedenen emittierenden Niveaus vorliegen (siehe Diskussion). Daher wurde in einer weiteren Auswertung versucht, die Intensitäten beider PsV-Profile zu trennen und deren Emissions-(bzw. Detektions-)intensitäten jeweils einzeln über Gleichung 5.2.1 auszuwerten. Hierbei wurden entgegen der vorangehenden Auswer-



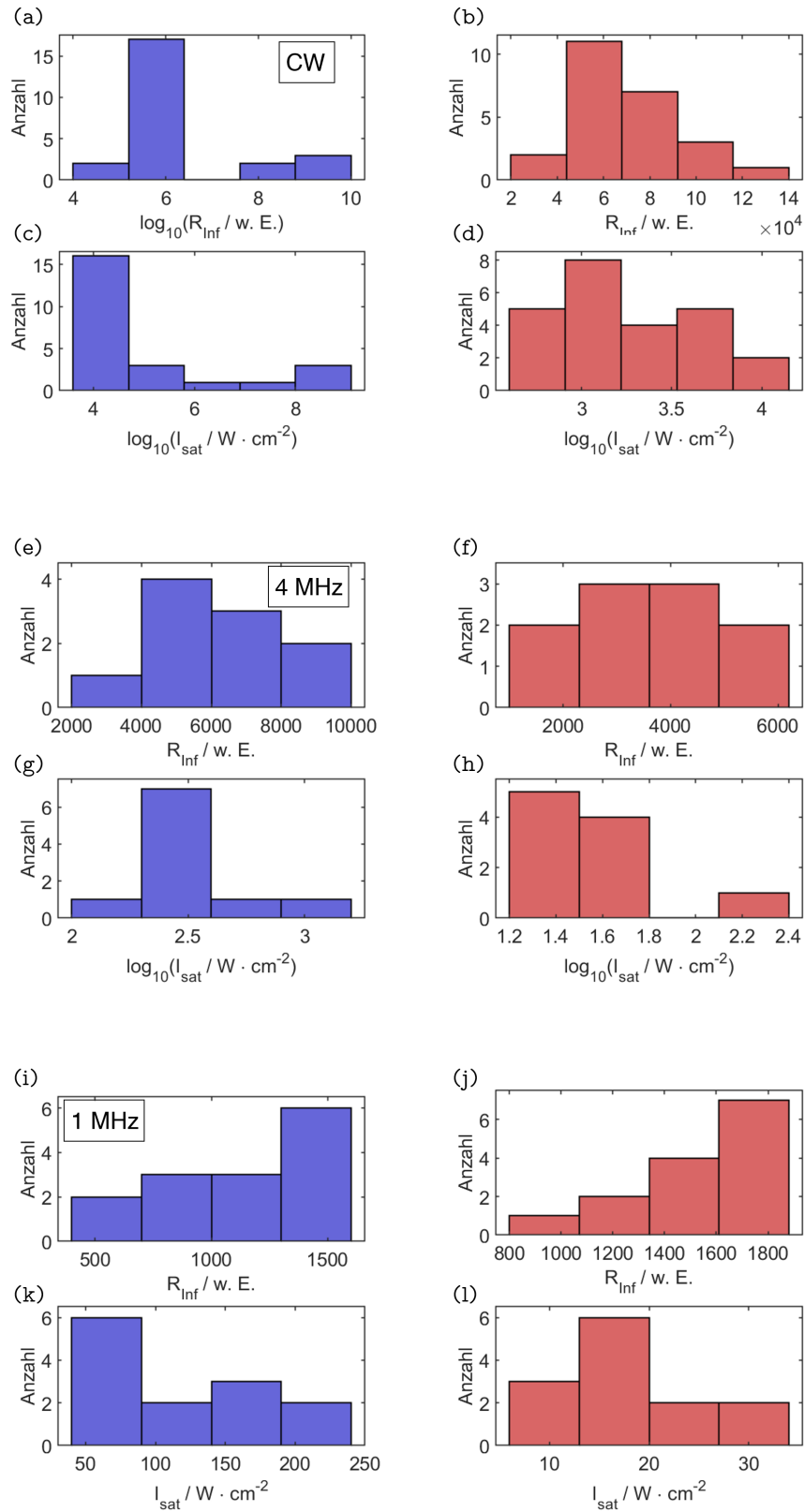
**Abbildung 5.13.:** Auftragungen der jeweiligen Flächeninhalte (Intensitäten) von PsV-1 und PsV-2 in den PL-Emissionsspektren beider CdSe/CdS-NPLs aus Abbildung 5.7 gegen die zugehörigen Anregungsintensitäten (korrigiert entsprechend der jeweils eingestellten Anregungspolarisation). Mathematische Anpassungen über Gleichung 5.2.1. (a1/a2) bei cw- und (b1/b2) bei gepulster Anregungsstrahlung. Der Fehler der Anregungsintensitäten ergibt sich über eine Abschätzung der Genauigkeit von 10 % des Wertes. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ).

tion nicht die über die APDs detektierten Raten betrachtet, sondern die zugehörigen Intensitäten in den PL-Emissionsspektren. Diese wurden über die Integrale von PsV-1 bzw. PsV-2 bestimmt, gegen die zugehörigen Anregungsintensitäten aufgetragen und über Gleichung 5.2.1 mathematisch angepasst. Für die NPLs aus Abbildung 5.7 sind diese Auftragungen in Abbildung 5.13 dargestellt ((a1/a2) für cw- und (b1/b2) für gepulste Anregungsstrahlung). Die hierüber ermittelten Verteilungen von  $R_{\text{Inf}}$  und  $I_{\text{Sat}}$  sind für cw- und gepulste Strahlung mit Pulsfrequenzen von 1 MHz und 4 MHz jeweils für das PsV-1 (blau) und das PsV-2 (rot) in Abbildung 5.14 dargestellt und die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Dabei muss beachtet werden, dass einzelne dieser Verteilungen sehr breit und deshalb logarithmisch aufgetragen sind. In diesen Fällen sind die in Tabelle 5.3 aufgelisteten Mittelwerte als Orientierungswerte zu betrachten, da diese stark durch einzelne Werte verzerrt sein können. Hierüber erklären sich auch die teils hohen Standardabweichungen. Gleichwohl ist auch hier, wie bei der Auswertung über die Detektionsraten, zu erkennen, dass die Parameter-Werte, ausgehend von einer Anregung mit cw-Strahlung über die Anregung mit gepulster Strahlung einer Pulsfrequenz von 4 MHz zu einer Pulsfrequenz von 1 MHz abnehmen. Neue Erkenntnisse liefert der jeweilige Vergleich



## 5.2. Abhängigkeit der NPL PL-Eigenschaften von der Anregungsintensität



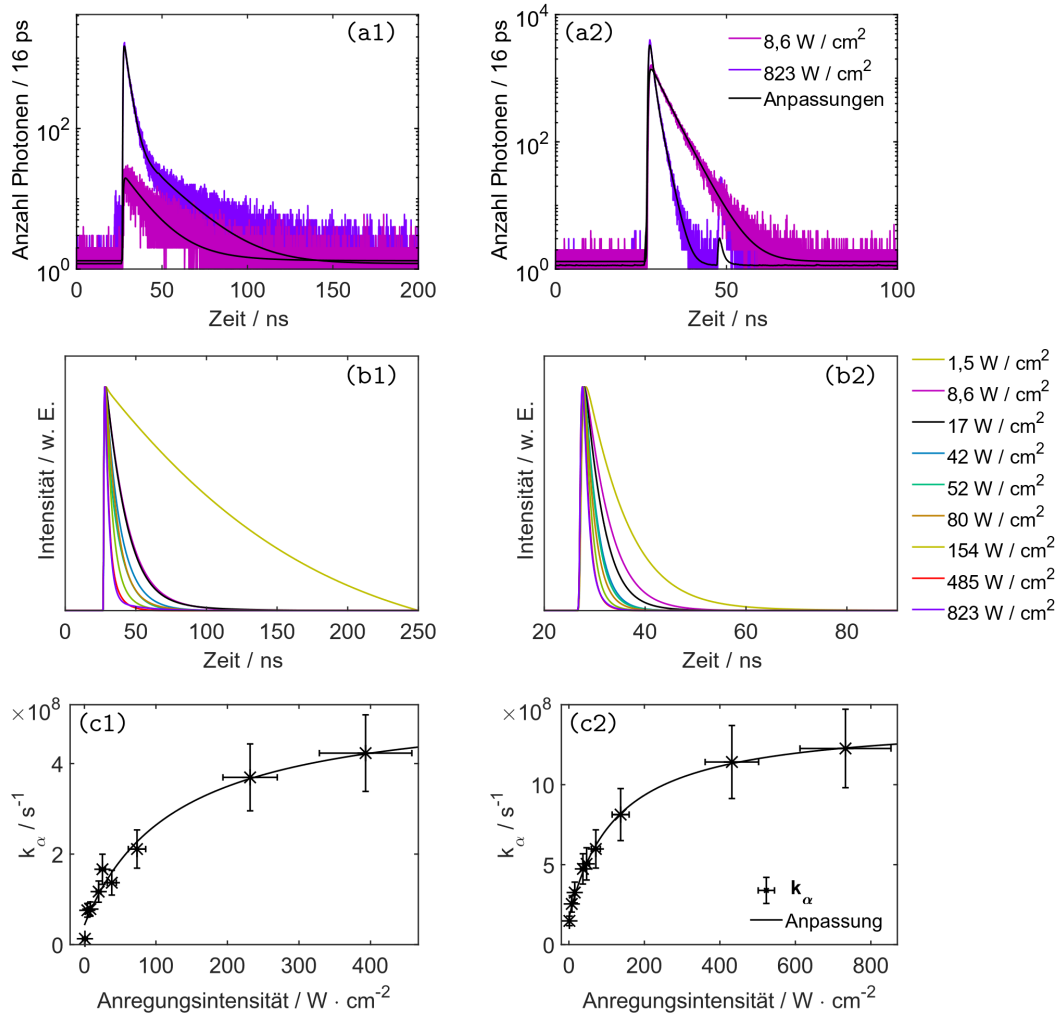
**Abbildung 5.14.:** Verteilungen von  $R_{\text{Inf}}$  und  $I_{\text{Sat}}$  einzelner CdSe/CdS-NPLs für PsV-1 (blau) und PsV-2 (rot) einzelner CdSe/CdS-NPLs (siehe Abbildung 5.13 und Gleichung 5.2.1). (a-d) Bei Anregung mit cw-Strahlung, (e-h) mit gepulster Strahlung einer Frequenz von 4 MHz und (i-l) einer Frequenz von 1 MHz. (bei l) wurde ein Ausreißer bei einem Wert von  $90 \text{ W} / \text{cm}^2$  nicht mit dargestellt). Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

zwischen äquivalenten Werten des PsV-1 und PsV-2. Es ist erkennbar, dass PsV-1 in der Regel höhere Werte von  $R_{\text{inf}}$  aufweist als PsV-2 und erst bei deutlich höheren Anregungsintensitäten eine Sättigung einsetzt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Existenz zweier unterschiedlicher strahlender Zustände der NPLs (siehe Diskussion). Allerdings muss beachtet werden, dass auch diese Auswertung Näherungen beinhaltet, da hier die Emissionsprozesse von PsV-1 und PsV-2 als unabhängig voneinander angesehen werden, in Realität aber der zum PsV-1 gehörende Emissionsprozess vom PsV-2-Prozess beeinflusst wird (siehe Diskussion).

Neben PL-Emissionsspektren und PL-Intensitätszeitspuren wurden bei gepulster Anregung auch PL-Zerfälle aufgezeichnet. In Abbildung 5.15 (a1/a2) sind PL-Zerfallskurven der beiden NPLs aus Abbildung 5.7 bei niedriger und bei hoher Anregungsintensität aufgetragen. Es fällt auf, dass die PL-Zerfälle bei hoher Anregungsintensität deutlich kürzer sind, als bei niedriger Anregungsintensität. Zur quantitativen Auswertung wurden die Zerfälle mit 3-fach exponentiellen Zerfallskurven [190] (siehe Gleichung 4.2.1) mathematisch angepasst. In Abbildung 5.15 (b1/b2) sind die erhaltenen Kurven beider Beispiele bei verschiedenen Anregungsintensitäten dargestellt. Dabei wurden diese zur besseren Vergleichbarkeit normiert. Hierdurch wird eine Abnahme der PL-Lebenszeiten mit zunehmender Anregungsintensität erkennbar. In Tabelle 5.4 sind die zugehörigen Parameter der Anpassungen aufgeführt. Die Amplituden  $\alpha_i$  wurden dabei normiert, sodass deren Summe 1 ergibt. Es ist zu erkennen, dass häufig eine Amplitude einen sehr kleinen Wert aufweist, oder auch zwei Lebenszeitkomponenten  $\tau_i$  ähnliche Werte aufweisen. Beides lässt die Interpretation zu, dass die mathematische Anpassung mittels einer ursprünglich 3-fach exponentiellen Funktion zu einer pseudo-2-fach exponentiellen Funktion führte. Die Verwendung von Funktionen mit 3 Exponenten zur Anpassung der Zerfälle war somit nicht physikalisch begründet, sondern wurde für eine möglichst genaue Modellierung verwendet. Dies ermöglichte eine hohe Flexibilität, während gleichzeitig bei Zerfällen mit geringerer Komplexität Funktionen mit faktisch weniger Exponenten erreicht werden konnten.

Bei Betrachtung der Entwicklung von Amplituden und Lebenszeitkomponenten in Tabelle 5.4 mit ansteigender Anregungsintensität fällt auf, dass diese keine stetigen Verläufe aufweisen. Daher ist es sinnvoller, stattdessen das amplitudengewichtete Mittel der Lebenszeiten ( $\tau_\alpha$ ) (siehe Gleichung 4.2.2) [235] bzw. den reziproken Wert als amplitudengewichtete mittlere PL-Rate ( $\frac{1}{\tau_\alpha} = k_\alpha$ ) zu betrachten. Eine Auftragung dieser Werte gegen die Anregungsintensitäten (korrigiert auf die Anregungspolarisation) wie in Abbildung 5.15 (c1/c2) zeigt zunächst einen schnellen Anstieg der mittleren Rate. Bei hohen Anregungsintensitäten findet schließlich eine asymptotische Annäherung an einen festen Wert statt. Die Verläufe der amplitudengewichteten mittleren

## 5.2. Abhängigkeit der NPL PL-Eigenschaften von der Anregungsintensität



**Abbildung 5.15.:** (a1/a2) Emissionszerfälle der CdSe/CdS-NPLs aus Abbildung 5.7 bei zwei unterschiedlichen Anregungsintensitäten, gemeinsam dargestellt mit mathematischen Anpassungen über 3-fach exponentielle Zerfallsfunktionen. (b1/b2) Über entsprechende mathematische Anpassungen erhaltene Zerfallsfunktionen der selben Partikel bei verschiedenen Anregungsintensitäten. Normiert auf gleiche maximale Intensitäten. (c1/c2) Auftragung der über diese Zerfallsfunktionen bestimmten amplitudengewichteten mittleren PL-Raten  $k_\alpha$  gegen die zugehörigen Anregungsintensitäten (korrigiert entsprechend der jeweils eingestellten Anregungspolarisation). Gemeinsam dargestellt mit einer mathematischen Anpassung über Gleichung 5.2.2. Der Fehler der Anregungsleistungen ergibt sich über eine Abschätzung der Genauigkeit von 10 % des Wertes. Der Fehler der PL-Raten über eine Abschätzung der Genauigkeit von 20 % des Wertes. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 640$  nm,  $\nu_{\text{rep}} = 1$  MHz).

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

**Tabelle 5.4.:** Auflistung der über mathematische Anpassung mittels 3-fach exponentieller Zerfallsfunktionen (siehe Gleichung 4.2.1) ermittelten Parameter der Zerfälle aus Abbildung 5.15 (b1) (oben) und (b2) (unten).

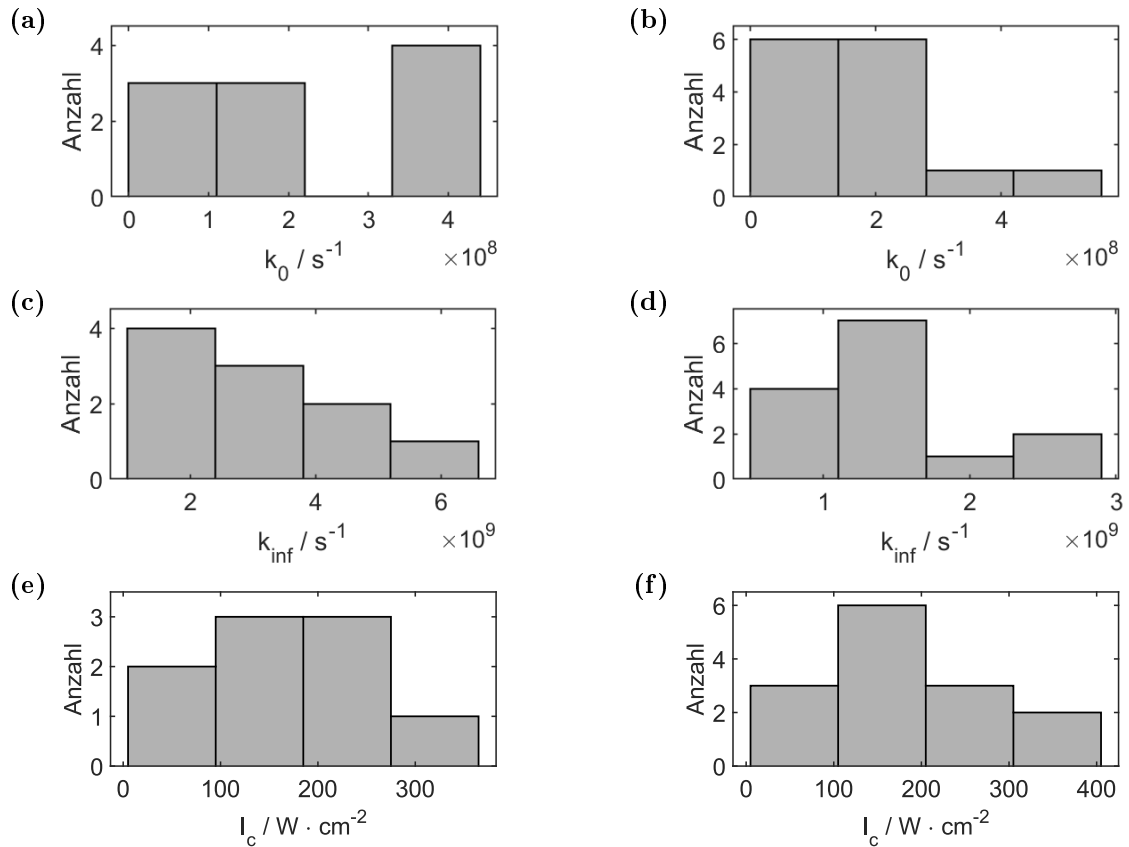
| $I_{\text{exc}} / \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $\alpha_1$ | $\tau_1 / \text{ns}$ | $\alpha_2$ | $\tau_2 / \text{ns}$ | $\alpha_3$ | $\tau_3 / \text{ns}$ | $\bar{\tau}_\alpha / \text{ns}$ |
|--|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|---------------------------------|
| 1,5  | 0,17       | 0,16                 | 0,06       | 1,00                 | 0,76       | 101                  | 77,2                            |
| 8,6  | 0,83       | 11,5                 | 0,05       | 20,8                 | 0,11       | 22,2                 | 13,2                            |
| 17   | 0,01       | 0,24                 | 0,95       | 11,8                 | 0,04       | 39,9                 | 12,7                            |
| 42   | 0,39       | 4,45                 | 0,01       | 6,16                 | 0,60       | 11,3                 | 8,54                            |
| 52   | 0,36       | 1,65                 | 0,14       | 5,26                 | 0,50       | 9,29                 | 6,01                            |
| 80   | 0,82       | 5,96                 | 0,06       | 12,7                 | 0,12       | 13,7                 | 7,31                            |
| 154  | 0,77       | 3,49                 | 0,01       | 7,60                 | 0,22       | 8,92                 | 4,74                            |
| 485  | 0,70       | 1,80                 | 0,12       | 2,43                 | 0,18       | 6,36                 | 2,71                            |
| 823  | 0,30       | 0,61                 | 0,67       | 2,55                 | 0,02       | 18,6                 | 2,36                            |
| 1,5  | 0,01       | 1,21                 | 0,98       | 6,61                 | 0,1        | 2,31                 | 6,75                            |
| 8,6  | 0,01       | 0,17                 | 0,35       | 3,09                 | 0,64       | 4,45                 | 3,93                            |
| 17   | 0,01       | 2,51                 | 0,91       | 2,90                 | 0,07       | 5,36                 | 3,07                            |
| 42   | 0,01       | 1,36                 | 0,42       | 1,61                 | 0,57       | 2,49                 | 2,11                            |
| 52   | 0,9        | 1,83                 | 0,01       | 1,98                 | 0,09       | 3,42                 | 1,98                            |
| 80   | 0,01       | 0,18                 | 0,63       | 1,32                 | 0,36       | 2,31                 | 1,67                            |
| 154  | 0,01       | 0,93                 | 0,73       | 0,99                 | 0,26       | 1,92                 | 1,23                            |
| 485  | 0,76       | 0,66                 | 0,23       | 1,56                 | 0,01       | 1,56                 | 0,88                            |
| 823  | 0,01       | 0,59                 | 0,78       | 0,59                 | 0,21       | 1,67                 | 0,82                            |

PL-Raten  $k_\alpha(I_{\text{exc}})$  konnten über die empirische Gleichung 5.2.2 mathematisch angepasst werden. Hierdurch kann über  $k_0$  die PL-Rate bei verschwindend geringer Anregungsintensität und über  $k_\infty$  bei einer Anregungsintensität, die sich Werten von unendlich nähert, ermittelt werden.  $I_c$  ist ein Anpassungsparameter, welches die Anregungsintensität beschreibt, bei welcher die Rate signifikant sowohl von  $k_0$  als auch von  $k_\infty$  beeinflusst ist.

$$k_\alpha(I_{\text{exc}}) = \frac{k_0 + k_\infty \frac{I_{\text{exc}}}{I_c}}{1 + \frac{I_{\text{exc}}}{I_c}} \quad (5.2.2)$$

**Tabelle 5.5.:** Auflistung der mittels mathematischer Anpassung über Gleichung 5.2.2 bestimmten Parameter der anregungsintensitätsabhängigen PL-Raten beider CdSe/CdS-NPLs aus Abbildung 5.15 (c1/c2) (siehe auch Abb.: 5.7). Zusätzlich sind die Mittelwerte aus NPL-Stichproben bei Anregungsfrequenzen von 4 MHz und 1 MHz aufgelistet. Die zugehörigen Verteilungen sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

|              | $k_0 / 10^9 \text{ s}^{-1}$ | $k_\infty / 10^9 \text{ s}^{-1}$ | $I_c / \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ |
|--------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| Bsp. 1       | 4,31                        | 54,3                             | 126                                   |
| Bsp. 2       | 0,16                        | 1,41                             | 123                                   |
| Mittel 4 MHz | 0,20 ( $\pm 0,17$ )         | 3,2 ( $\pm 1,4$ )                | 199 ( $\pm 140$ )                     |
| Mittel 1 MHz | 0,19 ( $\pm 0,11$ )         | 1,4 ( $\pm 0,6$ )                | 178 ( $\pm 100$ )                     |



**Abbildung 5.16.:** Verteilungen der über mathematische Anpassungen von anregungsintensitätsabhängigen amplitudengewichteten mittleren PL-Raten einzelner CdSe/CdS-NPLs mittels Gleichung 5.2.2 ermittelten Parametern (siehe Abbildung 5.15). Linke Spalte: Anregungsfrequenz 4 MHz, rechte Spalte: 1 MHz. Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

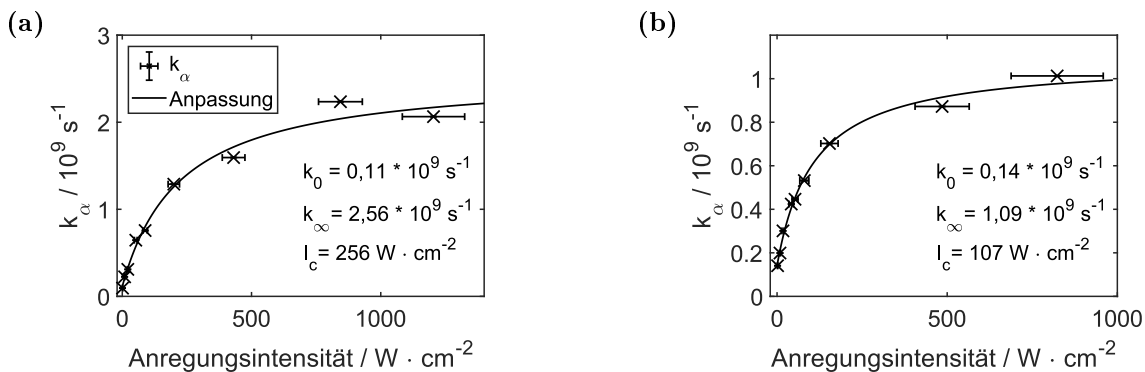
## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

In Tabelle 5.5 sind die Parameter der entsprechenden mathematischen Anpassung beider Beispiele aus Abbildung 5.15 (c1/c2) aufgeführt, gemeinsam mit den Mittelwerten aller untersuchter NPLs bei Pulsfrequenzen von 1 MHz und 4 MHz. Die hierzu gehörigen Verteilungen sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

Beim Vergleich von  $k_0$  und  $k_\infty$  ist zu erkennen, dass eine ansteigende Anregungsintensität von Werten gegen 0 zu Werten gegen unendlich die PL-Rate der NPLs um etwa eine Größenordnung vergrößern kann. Dabei scheint der Effekt bei einer Pulsfrequenz von 4 MHz größer zu sein als bei 1 MHz. Allerdings unterliegen die Werte teils großen statistischen Schwankungen.

In Abbildung 5.17 sind über die Stichproben einzelner NPLs erhaltene Mittelwerte der amplitudengewichteten mittleren PL-Rate gegen die zugehörigen Anregungsintensitäten (bei einem Winkel der Polarisationsdrehung von  $0^\circ$ , siehe Abbildung 5.3) aufgetragen. Die Aussagekraft dieser Mittelwerte ist allerdings durch die Tatsache eingeschränkt, dass aufgrund der variierten Anregungspolarisationen für jedes NPL eine sich davon unterscheidende Anregungsintensität vorlag (dies kann nebenbei auch ein Grund für die teils hohen Standardabweichungen in Tabelle 5.5 sein). Die hierüber ermittelten Parameter liegen allerdings weitestgehend innerhalb der Standardabweichungen der Werte aus Tabelle 5.5.

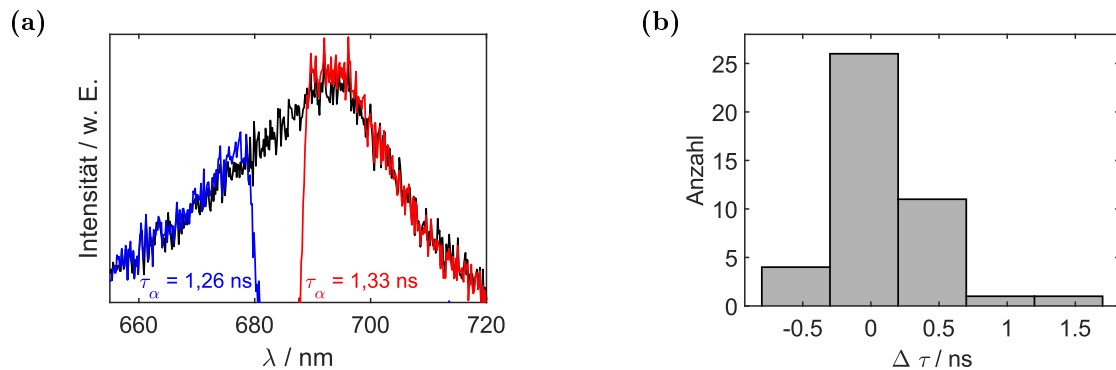
Auch die beobachteten Abhängigkeiten der NPL-PL-Rate von der Anregungsintensität weisen auf die Existenz von mehr als einem strahlenden Zustand mit unterschiedlichen PL-Lebenszeiten hin. Allerdings kann die Zunahme der Raten auch durch zunehmende Auger-Raten zustande kommen (siehe Diskussion).



**Abbildung 5.17.:** Auftragung der über die Stichprobe einzelner CdSe/CdS-NPLs erhaltenen Mittelwerte von amplitudengewichteten mittleren PL-Raten gegen die eingestellte Anregungsintensität. Zusätzlich sind die mathematischen Anpassungen mittels Gleichung 5.2.2 dargestellt und die dadurch ermittelten Parameter aufgeführt. Anregung mit gepulster Strahlung von (a) 4 MHz und (b) 1 MHz. Der Fehler der Anregungsleistungen ergibt sich über eine Abschätzung der Genauigkeit von 10 % des Wertes. Der Fehler der gemittelten Lebenszeiten ergibt sich über die zugehörigen Standardabweichungen. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 640 \text{ nm}$ ).

Um Hinweise auf die Ursache der Zunahme der PL-Raten bzw. der PL-Lebenszeitverkürzung zu erhalten, wurde eine Messreihe durchgeführt, in welcher – bei für das Auftreten von PsV-1 ausreichend hoher Anregungsintensität – die PL-Lebenszeit einzelner CdSe/CdS-NPLs separat für den langwelligen und den kurzwelligen Bereich der PL-Emissionsspektren bestimmt wurde (siehe Abbildung 5.18). Hierfür wurden entsprechende Lang- und Kurzpassfilter im Emissionsstrahlengang verwendet. Im Fall deutlicher Lebenszeitunterschiede zwischen der kurzwelligeren und der langwelligeren Emission könnte die Verkürzung der Gesamtlebenszeit auf das Auftreten des PsV-1 zurückgeführt werden.

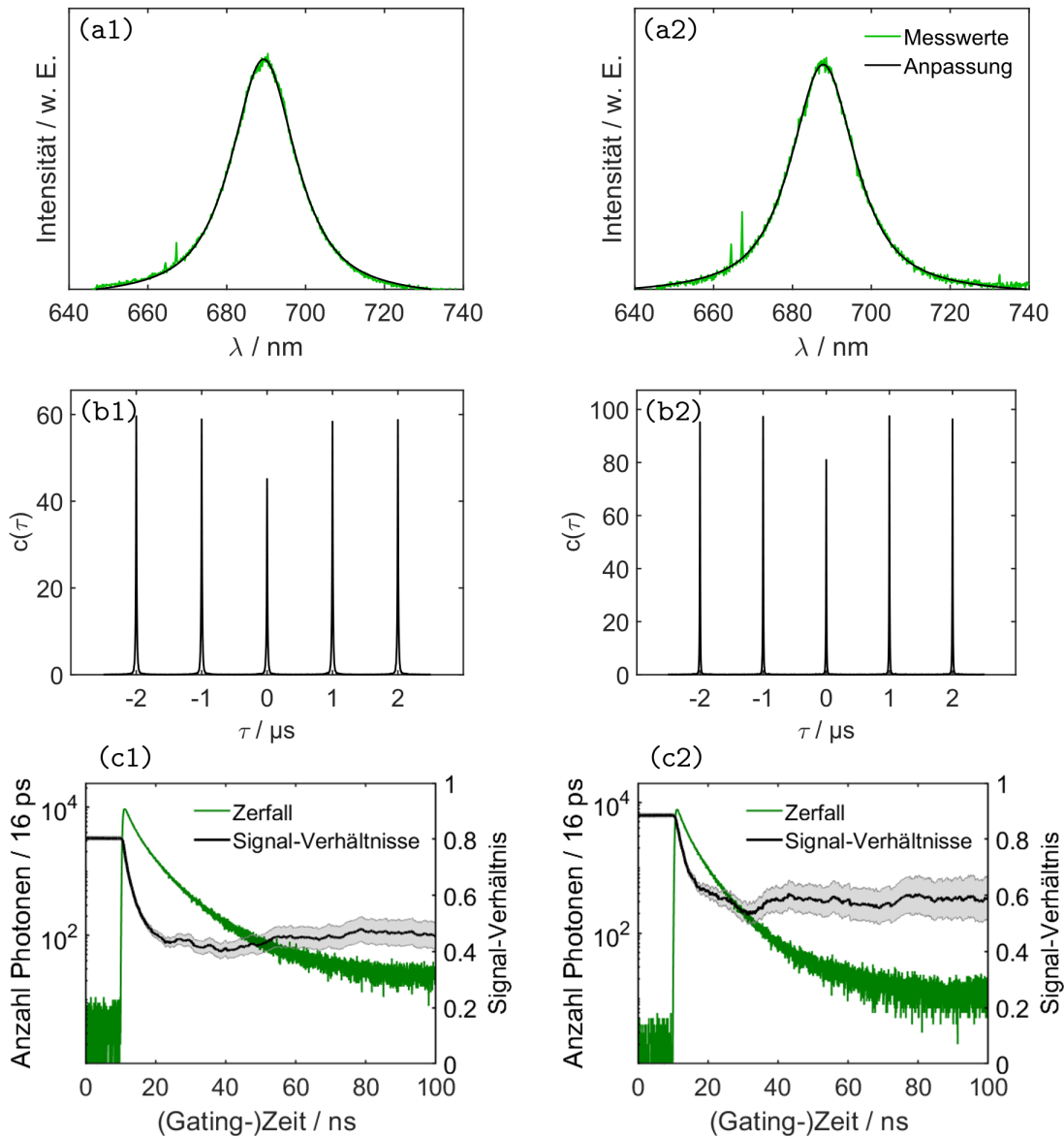
Tatsächlich konnten aber keine signifikanten Unterschiede beider Bereiche erkannt werden. Bei einer Stichprobe von 43 NPLs konnte über alle verwendeten Anregungsintensitäten von  $I_{\text{exc}} = 80 - 340 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  kumuliert im Mittel lediglich ein Unterschied der Zerfallskonstanten beider spektraler Bereiche von  $\overline{\Delta\tau} = 0,1 (\pm 0,4) \text{ ns}$  (mit einem maximalen Wert von  $\Delta\tau^{\text{max}} = 1,5 \text{ ns}$ ) festgestellt werden (siehe Verteilung in Abbildung 5.18 (b)). Somit zeigte auch der langwellige Teil der PL-Spektren eine deutlich verkürzte PL-Lebenszeit im Vergleich zu den mittleren Werten bei geringen Anregungsintensitäten (siehe Abbildung 5.17). Daraus kann geschlossen werden, dass vermutlich Prozesse, welche die Emissionskinetik von PsV-1 und PsV-2 auf gleiche Weise beeinflussen, für die Verkürzung der Lebenszeit hauptverantwortlich sind (siehe Diskussion).



**Abbildung 5.18.:** (a) PL-Emissionsspektren eines einzelnen CdSe/CdS-NPL. Über Kurz- und Langpassfilter wurden sukzessive Photonen des langwelligen bzw. des kurzwelligen Teils des Spektrums blockiert und über simultan aufgezeichnete Zerfallskurven die in der Abbildung aufgeführten, den jeweiligen Teilen des Spektrums zugeordneten, amplitudengewichteten mittleren Lebenszeiten bestimmt. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $\nu_{\text{Freq}} = 4 \text{ MHz}$ ,  $I_{\text{exc}} = 340 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 10 \text{ s}$ ). (b) Verteilung der Differenzen amplituden gewichteter mittlerer Lebenszeiten zwischen langwelligen und kurzwelligen Teilen der Emissionsspektren von 43 einzelnen CdSe/CdS-NPLs (entsprechend (a)), bei Anregungsintensitäten von  $I_{\text{exc}} = 80 - 340 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ .

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

Um weiteres Verständnis für die photophysikalischen Prozesse der NPLs zu schaffen, wurden in einer zusätzlichen Messreihe an Aufbau 1 Messungen von Koinzidenzzählraten durchgeführt (siehe Abschnitt 3.2.6). Dabei wurden für jeweils unterschiedliche NPL-Stichproben Anregungsintensitäten von 18, 370 und 1100  $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  verwendet. Die Experimente wurden an der gleichen Probe wie die vorangegangenen Experimente durchgeführt. Dort zeigten die AFM-Aufnahmen, dass der Großteil der NPLs isoliert



**Abbildung 5.19.:** (a1/a2) PL-Emissionsspektren zweier CdSe/CdS-NPLs mit mathematischer Anpassung über jeweils ein PsV-2-Profil. (b1/b2) Zugehörige Koinzidenzzählraten  $c(\tau)$  aufgetragen gegen den Zeitversatz  $\tau$ . (c1/c2) PL-Zerfallskurven der selben NPLs, gemeinsam dargestellt mit den Intensitätsverhältnissen des mittleren zu den äußeren Signalen der Korrelationsfunktionen bei verschiedenen *Gating*-Zeiten. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 18 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $\nu_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$ ).



auf der Probenoberfläche vorlag.

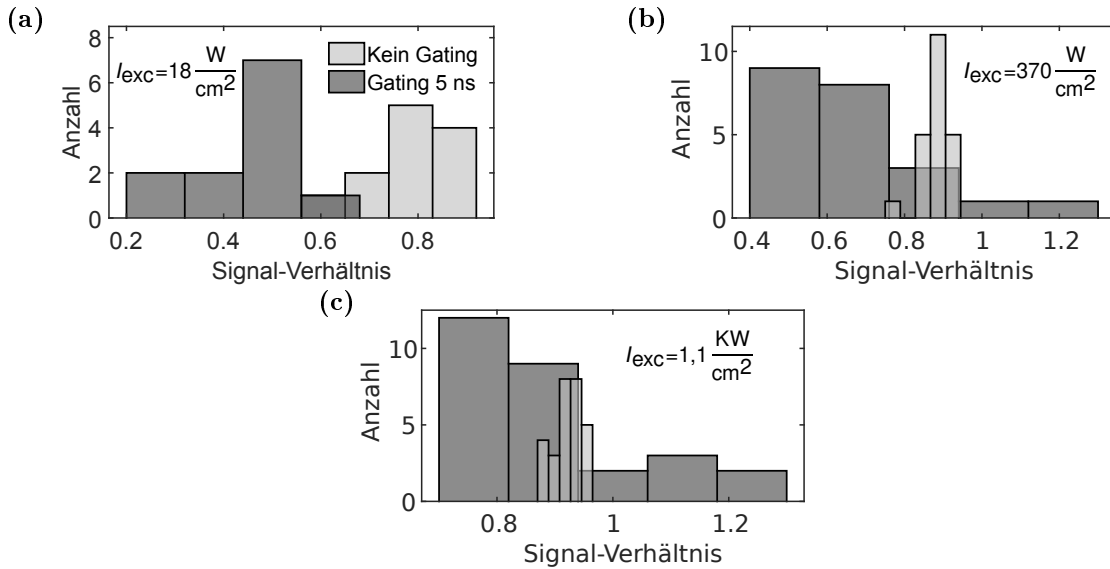
Zur Auswertung wurden die Koinzidenzzählraten  $c(\tau)$  der Signale beider APDs durch Berechnung der Korrelationsfunktion bestimmt. Zwei Beispiele von hierüber erhaltenen Funktionen sind in Abbildung 5.19 (b1/b2) dargestellt. Der Abstand der Peaks ergibt sich aus der Pulsfrequenz der Anregungsstrahlung von 1 MHz. Bei einem idealen Einphotonenemitter mit endlicher Emissionslebenszeit und einer Detektion ohne Rauschen ist kein Signal bei  $\tau = 0 \mu\text{s}$  zu erwarten. Es läge ideales Photon-Antibunching vor. Die Beispiele aus Abbildung 5.19 weisen jedoch eine Intensität bei  $\tau = 0 \mu\text{s}$  auf, welche lediglich geringfügig niedriger ist, als diejenige der Satellitensignale.

Da die NPL-PL mit PsV-1 und PsV-2 offenbar aus mindestens zwei Komponenten bestehen kann, wurde über einen weiteren Auswertungsschritt versucht, das Antibunching unterschiedlicher Komponenten anhand etwaiger Unterschiede in den Zeitkonstanten voneinander zu trennen. Hierzu wurden Koinzidenzzählraten innerhalb verschiedener sogenannter *Gating*-Zeiten ermittelt. Das bedeutet, dass bei jeder zugehörigen Korrelation lediglich Photonen mit in die Analyse einbezogen wurden, die nach einem zeitlichen Mindestabstand zu dem vorangegangenen Anregungspuls detektiert wurden. Vor Ablauf dieses Intervalls detektierte Photonen wurden bei der Berechnung der Korrelationsfunktion nicht beachtet. Diese Auswertung wurde für variable *Gating*-Zeiten durchgeführt. Die Ergebnisse ähneln in ihrer Form den Koinzidenzzählraten aus Abbildung 5.19 (b1/b2), weisen jedoch davon unterschiedliche Intensitätsverhältnisse des mittleren Signals zu den äußeren Signalen auf.

In Abbildung 5.19 (c1/c2) sind die Signal-Verhältnisse gegen die zugehörige *Gating*-Zeiten aufgetragen. Zusätzlich sind die zugehörigen PL-Zerfallskurven dargestellt. Hieran kann erkannt werden, welche Photonen bei der jeweiligen *Gating*-Zeit bei der Berechnung der Korrelation beachtet und welche von der Analyse ausgeschlossen wurden. Während der ersten 10 ns werden lediglich Photonen-Signale ausgeschlossen, welche sich durch Rauschen ergeben. Daher bleibt das Signal-Verhältnis zunächst konstant und entspricht dem Verhältnis der Signale aus (b1/b2). Ab dem zeitlichen Beginn der Zerfallskurve wird mit ansteigender *Gating*-Zeit eine zunehmende Anzahl von Photonen ausgeschlossen. Tatsächlich ändert sich in Folge das Signal-Verhältnis signifikant, es sinkt rapide ab und erreicht einen neuen, annähernd konstanten Wert. Bei weiter zunehmenden *Gating*-Zeiten nimmt die Anzahl der berücksichtigten Photonen weiter ab, so dass der Fehler der Signal-Verhältnisse entsprechend zunimmt.

In Abbildung 5.20 sind die Verteilungen der Signalverhältnisse bei verschiedenen Anregungsintensitäten ohne *Gating* und mit einer *Gating*-Zeit von 5 ns nach dem Maximum der jeweiligen Zerfallskurve dargestellt (d. h. 16 ns auf den Zeitachsen in den Abbildungen 5.19 (c1/c2)). Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

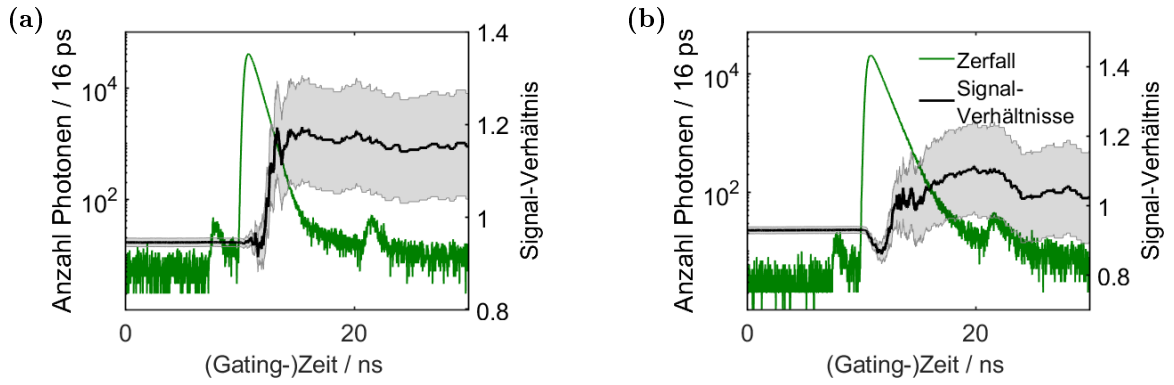


**Abbildung 5.20.:** Verteilungen der Intensitätsverhältnisse des mittleren zu den äußeren Signalen von Korrelationsfunktionen ohne *Gating* und bei einem *Gating* von 5 ns nach dem Maximum der PL-Zerfälle (d. h. 16 ns auf den Zeitachsen in den Abbildungen 5.19 (c1/c2)). Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

**Tabelle 5.6.:** Auflistung der Mittelwerte und Standardabweichungen der Intensitätsverhältnisse des mittleren zu den äußeren Signalen von Korrelationsfunktionen ohne *Gating* und bei einem *Gating* von 5 ns nach dem Maximum der PL-Zerfälle (siehe Abbildung 5.19). Die zugehörigen Verteilungen sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

|                    | $I_{\text{exc}} = 18 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ | $I_{\text{exc}} = 370 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ | $I_{\text{exc}} = 1100 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ |
|--------------------|--|---|--|
| Kein <i>Gating</i> | 0,78 ( $\pm 0,08$ )                                | 0,88 ( $\pm 0,04$ )                                 | 0,92 ( $\pm 0,02$ )                                  |
| <i>Gating</i> 5 ns | 0,46 ( $\pm 0,11$ )                                | 0,66 ( $\pm 0,18$ )                                 | 0,88 ( $\pm 0,15$ )                                  |

Tabelle 5.6 aufgelistet. Darin ist zu erkennen, dass die gemittelten Signal-Verhältnisse mit ansteigender Anregungsintensität zunehmen und diese bei einem *Gating* von 5 ns nach dem Maximum der Zerfallskurve im Mittel niedriger sind als ohne *Gating*. Einen Grund für beide Phänomene könnten anregungsintensitäts- und zeitabhängige Multiexzitonprozesse darstellen (siehe Diskussion). In den Verteilungen (b) und (c) von Abbildung 5.20 fällt allerdings auch auf, dass einzelne Signal-Verhältnisse bei entsprechendem *Gating* Werte von über 1 aufweisen. Hier muss beachtet werden, dass bei hohen Anregungsintensitäten die PL-Zerfälle deutlich beschleunigt sind (siehe Abbildung 5.15). Daher ist es möglich, dass bei der gewählten *Gating*-Zeit für einzelne Beispiele die Aussagekraft der ermittelten Signal-Verhältnisse bereits eingeschränkt und das Ergebnis durch Rauschen überlagert ist. Hierfür sind in Abbildung 5.21 zwei Beispiele dargestellt.



**Abbildung 5.21.:** PL-Zerfallskurven zweier NPLs, gemeinsam dargestellt mit den Intensitätsverhältnissen des mittleren zu den äußeren Signalen der Korrelationsfunktionen bei verschiedenen *Gating*-Zeiten. Ca. 60-fach höhere Anregungsleistung als bei den Beispielen in Abbildung 5.19. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 1100 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $\nu_{\text{rep}} = 1 \text{ MHz}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$ ).

### 5.2.1. Diskussion

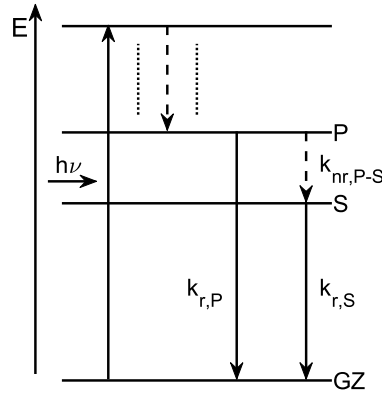
Die Untersuchungsergebnisse der NPL-PL-Eigenschaften in Abhängigkeit von der Anregungsintensität weisen auf die Existenz komplexer multiexzitonischer Prozesse hin. Die Koinzidenzzählraten zeigen, dass sich die NPLs nicht wie Einphotonenemitter verhalten. Die Verbreiterung der PL-Emissionsspektren bei hohen Anregungsintensitäten lässt durch das Auftreten eines weiteren Emissionsmaximums (PsV-1) die Existenz mehrerer emittierender Zustände auf unterschiedlichen energetischen Niveaus vermuten. Die mathematischen Anpassungen der anregungsintensitätsabhängigen PL-Intensitäten von PsV-1 und PsV-2 über Gleichung 5.2.1 weisen darauf hin, dass die entsprechenden Zustände unterschiedliche maximale PL-Intensitäten aufweisen und bei verschiedenen Anregungsintensitäten eine Sättigung einsetzt. Die Abhängigkeit der PL-Lebenszeiten von der Anregungsintensität könnte auf zunehmende Auger-Raten oder mit ansteigender Anregungsintensität auf zusätzliche nicht-strahlende Relaxationskanäle hinweisen.

Achtstein et al. [180] beobachteten an CdSe-NPLs bei kryogenen Temperaturen ( $T = 4 \text{ K}$ ) ebenfalls das Auftreten eines zweiten Emissionsmaximums bei kürzeren Wellenlängen. Dabei waren der energetische Abstand wie auch die Intensitätsverhältnisse beider Maxima zueinander abhängig von den lateralen Dimensionen der NPLs sowie von deren Aspektverhältnis (siehe Abbildung 2.14). Zusätzlich wurde ein Unterschied in den PL-Lebenszeiten beider Emissionsmaxima beobachtet, mit deutlich kurzlebigerer Emission des energiereicheren Maximums. Die energetischen Abstände beider Maxima variierten in etwa zwischen Werten von  $145 \text{ cm}^{-1}$  und  $322 \text{ cm}^{-1}$  [180] und waren damit etwas geringer als die hier beobachteten Energieabstände, siehe Tabelle 5.2. Achtstein et al. führen das beobachtete Phänomen auf Emission von

P-artigen Exzitonen zurück, eine sogenannte *P-State*-Emission (siehe hierzu Abschnitt 2.3.2). Fisher et al. [182] zeigen, dass bei Halbleiternanopartikeln mit zwei dominanten lateralen Dimensionen die P-Zustände des *Heavy-Hole*-Bandes in der energetischen Reihenfolge vor den ersten Zuständen des *Light-Hole*-Bandes liegen (siehe Abbildung 2.13) und daher bei einer Absättigung der S-Zustände als nächste besetzt werden.

Eine analoge *P-State*- und *S-State*-Emission als Erklärung für die beiden PsV-1 und PsV-2 Profile in der NPL-PL erscheint somit wahrscheinlich, da das PsV-1 erst bei höheren Anregungsintensitäten erscheint, also bei einer partiellen Absättigung der S-Zustände. Unterstützt wird diese Vermutung durch die deutlich höheren Sättigungsintensitäten des PsV-1 im Vergleich zum PsV-2 aus Tabelle 5.3. Außerdem zeigen die Parameter der zugehörigen mathematischen Anpassungen über Gleichung 5.2.1, dass in der Regel bei hohen Anregungsintensitäten (mit Werten gegen unendlich) mit einer höheren PL-Intensität des PsV-1 im Vergleich zu derjenigen des PsV-2 zu rechnen ist (mit Ausnahme der Anregung mit einer Pulsfrequenz von 1 MHz, siehe Tabelle 5.3). Dabei können unterschiedliche strahlende Raten der S- und P-artigen Zustände eine Rolle spielen. Dies ist im Energieniveauschema in Abbildung 5.22 veranschaulicht. Nach Anregung eines Exzitons in höher energetische Zustände folgt eine strahlungslose Relaxation in den energetisch niedrigsten P-artigen Exzitonenzustand. Dieser kann strahlend über *P-State*-Emission mit der strahlenden Rate  $k_{r,P}$  oder nicht-strahlend über eine Relaxation in den S-artigen exzitonischen Grundzustand mit der nicht-strahlenden Rate  $k_{nr,P-S}$  depopuliert werden. Ausgehend von diesem Zustand findet *S-State*-Emission mit der strahlenden Rate  $k_{r,S}$  statt. Vor einer einsetzenden Sättigung des S-artigen exzitonischen Grundzustands gilt  $k_{nr,P-S} \gg k_{r,P}$ . Deshalb ist keine *P-State*-Emission zu beobachten. Eine ansteigende Sättigung des S-artigen exzitonischen Grundzustands führt zu einer zunehmenden Verlangsamung der Rate  $k_{nr,P-S}$ . Ab einem Wertebereich von  $k_{nr,P-S}$  für den  $k_{nr,P-S} \approx k_{r,P}$  gilt, wird *P-State*-Emission sichtbar. Im Grenzfall einer vollständigen Sättigung des S-artigen exzitonischen Grundzustands gilt  $k_{nr,P-S} \approx k_{r,S}$ . Für  $k_{r,P} > k_{r,S}$  ergibt sich somit für einen bestimmten Sättigungsgrad des S-artigen exzitonischen Grundzustands eine Situation mit  $k_{nr,P-S} < k_{r,P}$ . Hier übersteigt die Intensität der *P-State*-Emission diejenige der *S-State*-Emission. Achtstein et al. [180] konnten eine hierfür nötige höhere strahlende Rate der *P-State*-Emission von  $k_{r,P} = 16 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  im Vergleich zu derjenigen der *S-State*-Emission mit  $k_{r,S} = 3,7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  bestimmen.

Hierbei ergeben sich nach Tabelle 5.3 allerdings Unterschiede zwischen Anregung mit cw-Strahlung und mit gepulster Strahlung unterschiedlicher Frequenzen. Hierauf wird an späterer Stelle näher eingegangen.



**Abbildung 5.22.:** Vereinfachtes Energieniveaudiagramm eines CdSe/CdS-NPL. Auf eine Anregung des Partikels aus dem Grundzustand GZ in einen erhöhten exzitonen Zustand folgt eine strahlungslose Relaxation in den energetisch niedrigsten P-artigen Exzitonenzustand. Dieser Zustand wird durch P-*State*-Emission mit der Rate  $k_{r,P}$  oder über eine strahlungslose Relaxation in den S-artigen exzitonen Grundzustand mit der Rate  $k_{nr,P-S}$  depopuliert. Von diesem Zustand findet S-*State*-Emission mit der Rate  $k_{r,S}$  statt.

Die ermittelten Koinzidenzzählraten weisen darauf hin, dass neben der P-*State*-Emission weitere multiexzitonische Prozesse im NPL ablaufen. Bereits bei den geringsten Anregungsintensitäten von  $18 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  zeigen die Korrelationsfunktionen, dass die NPLs sich nicht wie Einphotonenemitter verhalten und mehrere Emissionszentren vorzuliegen scheinen. Allerdings weisen die zugehörigen PL-Emissionsspektren bei diesen Anregungsintensitäten nur ein Emissionsmaximum auf (siehe Abbildung 5.19). Daher kann P-*State*-Emission als Ursache für die simultane Emission mehrerer Photonen ausgeschlossen werden. Stattdessen scheinen mehrere gleichartige S-Zustände unabhängig voneinander zu emittieren. Dabei kann es sich nicht (ausschließlich) um gebundene Biexzitonen handeln, da zwischen der Emission eines Photons durch Rekombination des ersten Elektronen-Loch-Paares und der Aussendung eines weiteren Photons eine erneute Relaxation des zweiten Elektrons in das Bandkantenniveau erfolgen muss [64], was zu einer zeitlichen Verzögerung führt. Stattdessen sprechen die Beobachtungen für mehrere lateral getrennte S-artige Exzitonen, welche simultan emittieren (siehe Abbildung 2.12 (d)).

In Abschnitt 2.3.3 wurden über unterschiedliche Methoden ermittelte Exzitonenkohärenzflächen von  $4\text{-}96 \text{ nm}^2$  [64, 188, 190, 191] diskutiert. Alle Werte haben gemeinsam, dass sie kleiner als die Fläche von  $380 (\pm 50) \text{ nm}^2$  der Kern/Schale NPLs bzw.  $180 (\pm 50) \text{ nm}^2$  der CdSe-Kerne sind (siehe Abbildung 3.22 und Tabelle 5.1).

In einem Kern entsprechender Fläche könnten sich daher in grober Abschätzung, je nach Exzitonenkohärenzfläche,  $\frac{180 \text{ nm}^2}{96 \text{ nm}^2} \approx 2$  bis  $\frac{180 \text{ nm}^2}{4 \text{ nm}^2} = 45$  solcher lateral getrennter S-artiger Exzitonen befinden<sup>10</sup>. Entsprechend nimmt mit steigender NPL-Fläche auch deren Absorptionsquerschnitt zu, wofür Yeltik et al. [62] einen annähernd linearen Verlauf nachweisen konnten.

Durch das Auftreten mehrerer (diffundierender) Exzitonen innerhalb eines NPL können Auger Prozesse stattfinden [64], die einen nicht-strahlenden Konkurrenzprozess zur PL darstellen und eine damit einhergehende schnellere Depopulierung des strahlenden Niveaus verursachen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Auger-Prozess hängt linear von der Kollisionsfrequenz der Exzitonen ab [64] welche proportional zur lateralen Exzitonendichte ist [245].

Im Fall der ermittelten Koinzidenzzählraten nehmen die Signal-Verhältnisse vom mittleren zu den äußeren Signalen bei *Gating*-Zeiten von 5 ns nach dem Maximum der Zerfallskurven (siehe Tabelle 5.6) im Mittel ab. Dies zeigt, dass sich die Emissionskinetik mit abnehmender Anzahl emittierender Exzitonen wie erwartet verändert. Liegen weniger Exzitonen im NPL vor, nimmt der Kontrast des Antibunchings zu. Da jedoch auch bei der gewählten *Gating*-Zeit weiterhin mehrere emittierende Exzitonen simultan vorzuliegen scheinen, kann darauf geschlossen werden, dass deren initiale Anzahl bereits bei der geringsten Anregungsintensität von  $18 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  im Mittel größer 2 ist.

Bei höheren Anregungsleistungen von 370 und vor allem 1100  $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , welche mit dem Einsetzen von *P-State*-Emission einher gehen, nimmt das Signal-Verhältnis im Vergleich zu einer Anregungsintensität von  $18 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  weiter zu. Neben der simultanen Emission mehrerer S-artiger Exzitonen, emittieren bei diesen Anregungsintensitäten offenbar zusätzlich P-artige Exzitonen. Dies führt dazu, dass eine Anzahl von Emissionszentren erreicht wird, bei der kaum noch Photon-Antibunching zu beobachten ist.

She et al. [246] bestimmten für CdSe/CdS-NPLs ähnlicher Zusammensetzung und Größe im spektralen Bereich des *Light-Hole* – in dessen Zustände fand die Anregung mit 640 nm bei den untersuchten NPLs statt – einen Absorptionsquerschnitt von  $\sim 0,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ . Hiermit kann über die Anzahl an Photonen pro Puls und pro Fläche (bei  $I = 18 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $\lambda = 640 \text{ nm}$ , einer Pulsfrequenz von 1 MHz und einer Pulslänge von 100 ps entspricht dies  $\sim 5,8 \cdot 10^{13} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}$ ) eine mittlere Anregungswahrscheinlichkeit von 2,9 Anregungen pro Puls abgeschätzt werden. Dieser Wert entspricht dem Erwartungswert  $\lambda_{\text{Poi.}}$  einer Poisson-Statistik (siehe Gleichung 4.2.4). Hiermit ergibt sich, dass mit einer Wahrscheinlichkeit von  $P_{\lambda_{\text{Poi.}}}(K) = 80 \%$  zwei oder mehr ( $K \geq 2$ ) und mit  $P_{\lambda_{\text{Poi.}}}(K) = 57 \%$  drei oder mehr ( $K \geq 3$ ) Anregungen während eines Pulses stattfinden. Dies spiegelt sich in den Ergebnissen der Antibunchingexperimente wider.

---

<sup>10</sup>Da die Partikelhöhe kleiner als der Exzitonen-Bohr-Radius und daher für das *Confinement* verantwortlich ist, wird die Fläche und nicht das Volumen betrachtet.

Ähnliche Beobachtungen wie diejenigen dieser Arbeit wurden von Ma et al. [66] an CdSe/CdS-NPLs unterschiedlicher lateraler Dimensionen gemacht. Dort konnte erst nach *Gating*-Zeiten von 50 ns (dies scheint in etwa einer *Gating* Zeit von 30 ns nach dem Maximum der Zerfallskurve zu entsprechen) Photon-Antibunching beobachtet werden, welches der Charakteristik eines Ein-Photonen-Emitters entspricht. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten reichte die Anzahl detektierter Photonen nicht aus, um bei analogen *Gating* Zeiten aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Ma et al. [66] führen das nicht-Vorhandensein von Photon-Antibunching ohne entsprechendes *Gating* ebenfalls auf die Existenz von Bi- (und Multi-)exzitonen zurück (wobei im Fall von Biexzitonen offenbar von zwei lateral getrennten Exzitonen die Rede ist).

Auch Amgar et al. [242] konnten Emission von multi-Exzitonen nachweisen und zeigten eine Abhängigkeit von der NPL-Oberfläche, da bei kleinen NPLs mit größeren Kollisionsfrequenzen der Exzitonen zu rechnen ist und daher mit höheren Auger-Raten. Zusätzlich weisen die Ergebnisse von Amgar et al. [242] darauf hin, dass die ablaufenden Auger-Prozesse von einer Kinetik zweiter Ordnung abweichen und Interaktionen von mehr als zwei Teilchen eine Rolle spielen. Benjamin et al. [193] konnten zusätzlich über analoge Experimente nachweisen, dass die Auger-Raten keine signifikante Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Sowohl *P-State*-Emission als auch das simultane Auftreten mehrerer S-artiger Exzitonen im NPL können Erklärungen für die Abhängigkeit der PL-Lebenszeiten von der Anregungsintensität liefern. In den Untersuchungen von Achtstein et al. [180] zeigte sich, dass die *P-State*-Emission eine deutlich verkürzte Lebenszeit gegenüber der *S-State*-Emission aufweist. Hier können z. B. verschiedene Übergangsdipolmomente zwischen den beteiligten Zuständen eine Rolle spielen. Eine ansteigende Konzentration von (lateral getrennten) Exzitonen bzw. Ladungsträgern durch höhere Anregungsintensitäten kann gleichzeitig auch zu steigenden Auger-Raten führen, da als Folge der größeren Anzahl die Kollisionsfrequenz von Exzitonen untereinander ansteigt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen auf spektrale Abhängigkeiten der PL-Zerfälle (siehe Abbildung 5.18) deuten im Gegensatz zu den Beobachtungen von Achtstein et al. [180] an CdSe NPLs darauf hin, dass die *P-State*-Emission der in dieser Arbeit untersuchten NPLs bei einer gewählten Anregungsintensität im Vergleich zur *S-State*-Emission nicht verkürzt ist. Daraus kann geschlossen werden, dass vermutlich Vorgänge wie die vorgeschlagenen Auger-Prozesse maßgeblich für die abnehmenden PL-Lebenszeiten mit ansteigender Anregungsleistung verantwortlich sind und mögliche Unterschiede der strahlenden Raten beider Zustände hiervon überlagert werden.

Die mathematischen Anpassungen der PL-Raten  $k_\alpha$  abhängig von der Anregungsintensität (siehe Abbildung 5.15) über Gleichung 5.2.2 liefern mit  $k_0$  bzw. der hierzu reziproken Lebenszeit  $\frac{1}{k_0} = \tau_0$  Werte für die PL-Lebenszeiten, bei welchen keine Auger-Prozesse vorliegen können, da bei verschwindend geringer Anregungsintensität lediglich maximal ein Exziton angeregt werden kann. Hierfür ergeben sich über die entsprechenden Werte aus Abbildung 5.17 mittlere Lebenszeiten von 9,1 ns bei einer Anregungsfrequenz von 4 MHz und 7,1 ns bei 1 MHz (bzw. 5,0 und 5,3 über die Werte aus Tabelle 5.5). Ma et al. [66] berechnen über eine andere Vorgehensweise Werte für die strahlende PL-Lebenszeit in Abwesenheit von Auger-Prozessen. Dabei wurden die Zählraten von PL-Intensitätszeitspuren in an- und aus- bzw. grau-Zustände eingeteilt. Ma et al. [66] zeigen dabei anhand der experimentell bestimmten Detektionsraten – unter Berücksichtigung der Detektionseffizienz des verwendeten Mikroskops –, dass während der an-Phasen in guter Näherung pro absorbiertem Photon ein Photon emittiert wird und demnach eine PL-Quantenausbeute von nahezu 1 vorliegt. Demnach finden während der an-Phasen keine signifikanten strahlungslosen Relaxationsprozesse statt. Durch Konstruktion von Zerfallskurven ausschließlich aus Photonen, welche während solcher an-Phasen emittiert wurden, konnten anschließend Werte für die entsprechende strahlende PL-Lebenszeit berechnet werden. Diese zeigen mit Werten zwischen 8,8 und 9,1 ns [66] (für NPLs mit vergleichbaren lateralen Dimensionen zu den Partikeln dieser Arbeit) eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten.

Mit ansteigender Anregungsintensität nähern sich die Werte der PL-Rate asymptotisch einem konstanten Wert an. Hier ist ein NPL theoretisch voll mit Exzitonen besetzt und die Rate offenbar weitestgehend von Auger-Prozessen dominiert. Die Tatsache, dass der Wert von  $k_\infty$  bereits bei endlichen Anregungsintensitäten asymptotisch erreicht wird, lässt auf eine bereits hier vorliegende hohe Dichte an Exzitonen schließen. Das Hinzukommen weiterer Exzitonen hat in diesem Fall lediglich einen geringen Einfluss auf die bereits hohen Kollisionsraten mit einer daraus folgenden, geringen Änderung der PL-Rate.

Vor allem bei den anregungsintensitätsabhängigen PL-Intensitäten (siehe Gleichung 5.3) zeigten sich signifikante Unterschiede der über mathematische Anpassungen ermittelten Parameter zwischen Anregungen mit cw-Strahlung sowie mit gepulster Strahlung bei Pulsfrequenzen von 4 MHz und 1 MHz. Die aufgeführten Anregungsintensitäten entsprechen alle einem makroskopischen zeitlichen Mittel. Bei einer Pulsdauer von ca. 100 ps bedeutet dies allerdings, dass die Photonenstromdichte während der Pulse im Fall einer Pulsfrequenz von 1 MHz um einen Faktor von  $1 \cdot 10^4$  und im Fall

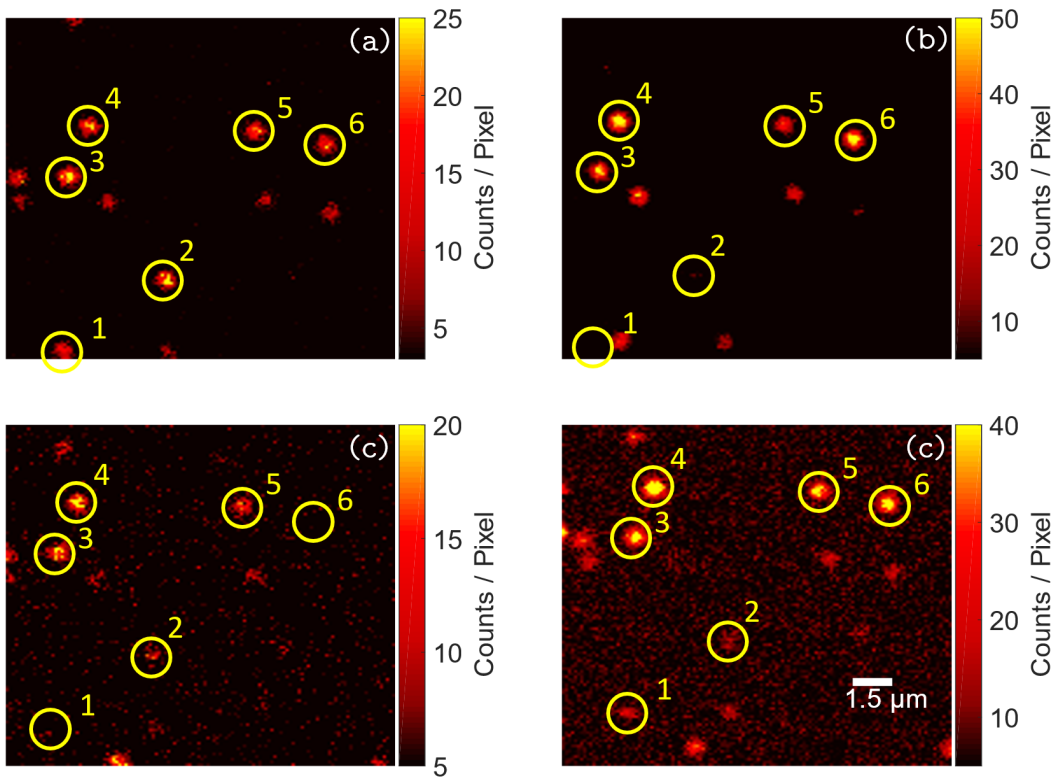


einer Pulsfrequenz von 4 MHz um einen Faktor von  $2,5 \cdot 10^3$  erhöht sind und somit analog die effektiv vorliegende Anregungsintensität in diesem Zeitabschnitt entsprechend erhöht ist.

Der Vergleich der Werte von  $R_{\text{Inf}}$  und  $I_{\text{Sat}}$  zwischen den beiden Pulsfrequenzen zeigt in der Regel in etwa zwei- bis sechsfach höhere Werte bei 4 MHz als bei 1 MHz (siehe Tabelle 5.3). Anhand der entsprechenden Intensitätsunterschiede während der Lichtpulse sind Unterschiede um einen Faktor 4 zu erwarten. Der Vergleich der Ergebnisse bei Anregung mit cw- und gepulster Strahlung zeigt, dass  $R_{\text{Inf}}$  und  $I_{\text{Sat}}$  bei cw-Strahlung deutlich höher sind als bei gepulster Strahlung. Allerdings ist ein quantitativer Vergleich hier nicht ohne Weiteres möglich. Dies liegt unter anderem daran, dass bei gepulster Strahlung in der Regel erst nach vollständiger Relaxation aller angeregten Exzitonen ein neuer Lichtpuls ausgesendet und damit erneut Exzitonen angeregt werden. Bei cw-Strahlung hingegen ist ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Relaxationen und Anregungen zu erwarten. Daher können bei gepulster Strahlung während der Pulsdauer mehr Exzitonen angeregt werden, als dies bei gleicher Zeit mit cw-Strahlung möglich ist. Umgekehrt liegen bei gepulster Strahlung allerdings „dunkle“ Zeitintervalle vor, bei welchen keine Exzitonen angeregt sind und kein Licht eingestrahlt wird. Beide Effekte wirken sich entgegengesetzt auf die PL-Intensität aus. Die jeweiligen Anteile können anhand der vorhandenen Daten nicht abgeschätzt werden. Daher ist lediglich der qualitative Vergleich zwischen den Parametern bei cw- und bei gepulster Anregung aus Tabelle 5.3 möglich.

### 5.3. Abhängigkeit der NPL Photolumineszenzeigenschaften von der Umgebungstemperatur

Optische Eigenschaften kristalliner Partikel sind unter anderem abhängig von der Temperatur. Akustische Phononen werden entsprechend der Bose-Einstein-Verteilung bei ausreichend hohen Temperaturen besetzt [247] und die Gitterkonstanten nehmen aufgrund der thermischen Ausdehnung mit ansteigender Temperatur zu [248]. Letzteres führt im Fall der NPLs zu einer Zunahme der Höhe, wodurch gemäß der Theorie des Teilchens im Potentialkasten eine bathochrome Verschiebung der NPL-PL zu erwarten ist (siehe Abschnitt 2.3.3). Die Kopplung der Exzitonen mit der zunehmenden Anzahl akustischer Phononen führt zu einer weiteren bathochromen Verschiebung [196]. Diese Kopplung hat außerdem eine homogene Verbreiterung der PL-Emissionsspektren zur Folge [249].

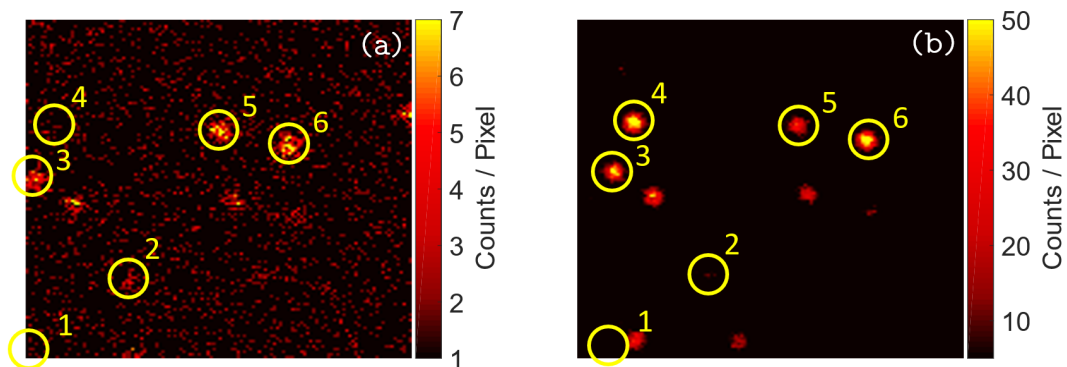


**Abbildung 5.23.:** Fluoreszenzbilder der gleichen Probenstelle bei Temperaturen von (a) 2 K, (b) 50 K, (c) 150 K, (d) 290 K. Mit gelben Kreisen sind jeweils die Positionen der in der Messreihe bei jeder Temperaturstufe untersuchten PL-Spots gekennzeichnet. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 200 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $128 \times 128 \text{ Pixel}$ , Scanrate: 0,8 Hz, Scangröße:  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ).

Mittels Aufzeichnung von PL-Intensitätszeitspuren und -Emissionsspektren einzelner CdSe/CdS-NPLs bei verschiedenen Temperaturen wurde deren Einfluss auf die NPL-Emissionseigenschaften untersucht. Die Experimente wurden entsprechend der in Abschnitt 3.2.7.2 beschriebenen Methode an Aufbau 2 durchgeführt.

Bei einer Temperatur von 2 K wurde anhand von Fluoreszenzbildern eine geeignete Probenstelle identifiziert und zu untersuchende Emissionsspot ausgewählt (siehe Abbildung 5.23 (a)). Anhand der an Aufbau 3 (siehe Abschnitt 3.1.3) durchgeführten Experimente mit korrelativen Fluoreszenz- und Rasterkraftaufnahmen (siehe Abschnitte 5.1, 5.2 und 5.5) konnte davon ausgegangen werden, dass es sich dabei in der Regel um einzelne isolierte NPLs handelte. Diese wurden über einen Zeitraum von 120 s mit cw-Strahlung einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$  und einer Intensität von  $I_{\text{exc}} = 200 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  bestrahlt und PL-Intensitätszeitspuren und -Emissionsspektren aufgezeichnet. Daraufhin wurde die Umgebungstemperatur auf 10 K erhöht. Durch die Aufnahme von Fluoreszenzbildern wurde die gleiche Probenstelle mittels Vergleich von Emissionsspot-Mustern identifiziert und die identischen NPLs bei gleichen experimentellen Einstellungen erneut untersucht. Diese Vorgehensweise wurde in Temperaturabständen von 20 K für einen Bereich von 10 K – 290 K wiederholt. In Abbildung 5.23 sind die Fluoreszenzbilder der selektierten Probenstelle bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Über gelbe Kreise sind die untersuchten NPLs markiert und nummeriert.

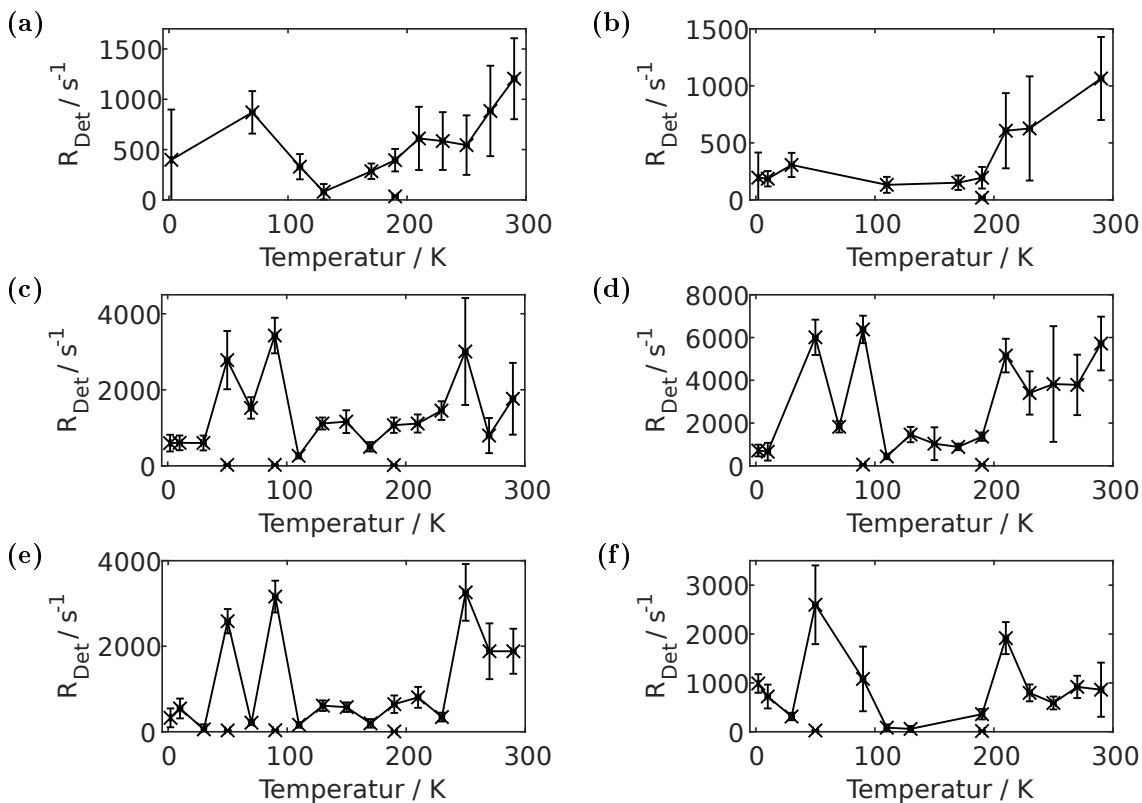
Aufgrund der zeitlichen Dauer des kontrollierten Temperaturanstiegs musste die Un-



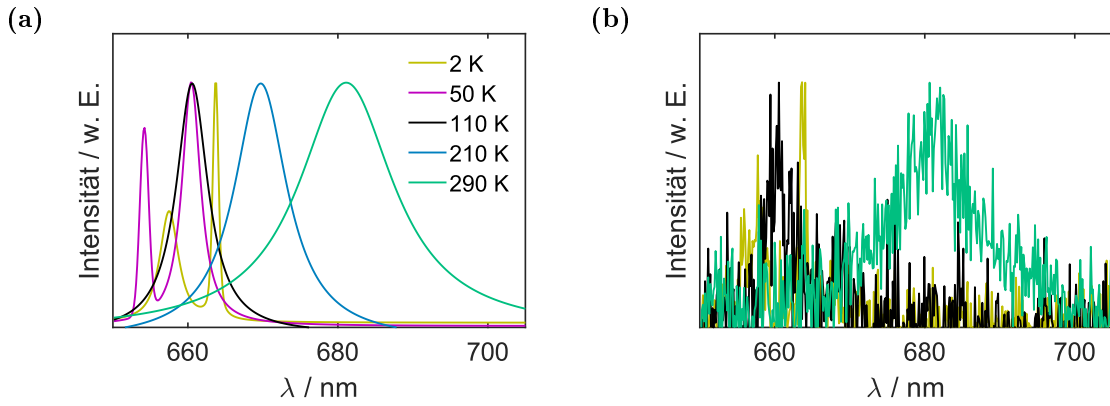
**Abbildung 5.24.:** Fluoreszenzbilder der gleichen Probenstelle jeweils bei 50 K, aufgenommen an zwei unterschiedlichen Messtagen. (a) Bei am gleichen Messtag zuvor bereits erfolgter Bestrahlung der Partikel und (b) am nachfolgenden Messtag ohne vorangegangene Bestrahlung. Intensitätsunterschiede erkennbar an unterschiedlichen Skalen. Mit gelben Kreisen sind jeweils die Positionen der in der Messreihe bei jeder Temperaturstufe untersuchten PL-Spots gekennzeichnet. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 200 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $128 \times 128 \text{ Pixel}$ , Scanrate: 0,8 Hz, Scangröße:  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ).

tersuchungsreihe an mehreren aufeinanderfolgenden Messtagen durchgeführt werden. Die letzte Temperaturstufe eines Messtages wurde am darauffolgenden Tag wiederholt (dies war bei Temperaturen von 50 K, 90 K und 190 K der Fall). In Abbildung 5.24 sind die Fluoreszenzbilder der gleichen Probenstelle jeweils bei 50 K am Ende des einen (a) und zu Beginn des folgenden Messtages (b) dargestellt. Es ist ein deutlicher Anstieg der PL-Intensität zu erkennen, der analog auch bei 90 K, nicht jedoch bei 190 K zu beobachten war. Dieser Intensitätsanstieg kann auf die verlängerte Bestrahlungspause sowie einen zwischenzeitlich partiellen Temperaturanstieg zwischen den Messtagen zurückgeführt werden, was einen Abbau von langzeitstabilen Fallen-zuständen ermöglicht (siehe unten).

Durch Mittelung der jeweils aufgezeichneten PL-Intensitätszeitspuren wurden bei jeder Temperatur mittlere Detektionsraten bestimmt, wie in Abbildung 5.25 dargestellt. Bei 50 K, 90 K und 190 K wurden jeweils die Raten beider Messtage aufgetragen (sofern die Fluoreszenzspots lokalisiert werden konnten). Die Raten des jeweils früheren Messtags liegen in allen Fällen bei sehr niedrigen Werten, während die Raten des



**Abbildung 5.25.:** Auftragung der anhand von PL-Intensitätszeitspuren gemittelten Detektionsraten einzelner CdSe/CdS-NPLs gegen die zugehörigen Temperaturen für die entsprechenden NPLs aus Abbildung 5.23 (Zuordnung 1→a, 6→f etc.). Die Verbindungs-linien entsprechen keinen Messwerten. Die Fehler der Temperatureinstellungen wurden auf  $\pm 2$  K abgeschätzt, die Fehler der Detektionsraten ergeben sich aus den zugehörigen Standardabweichungen.



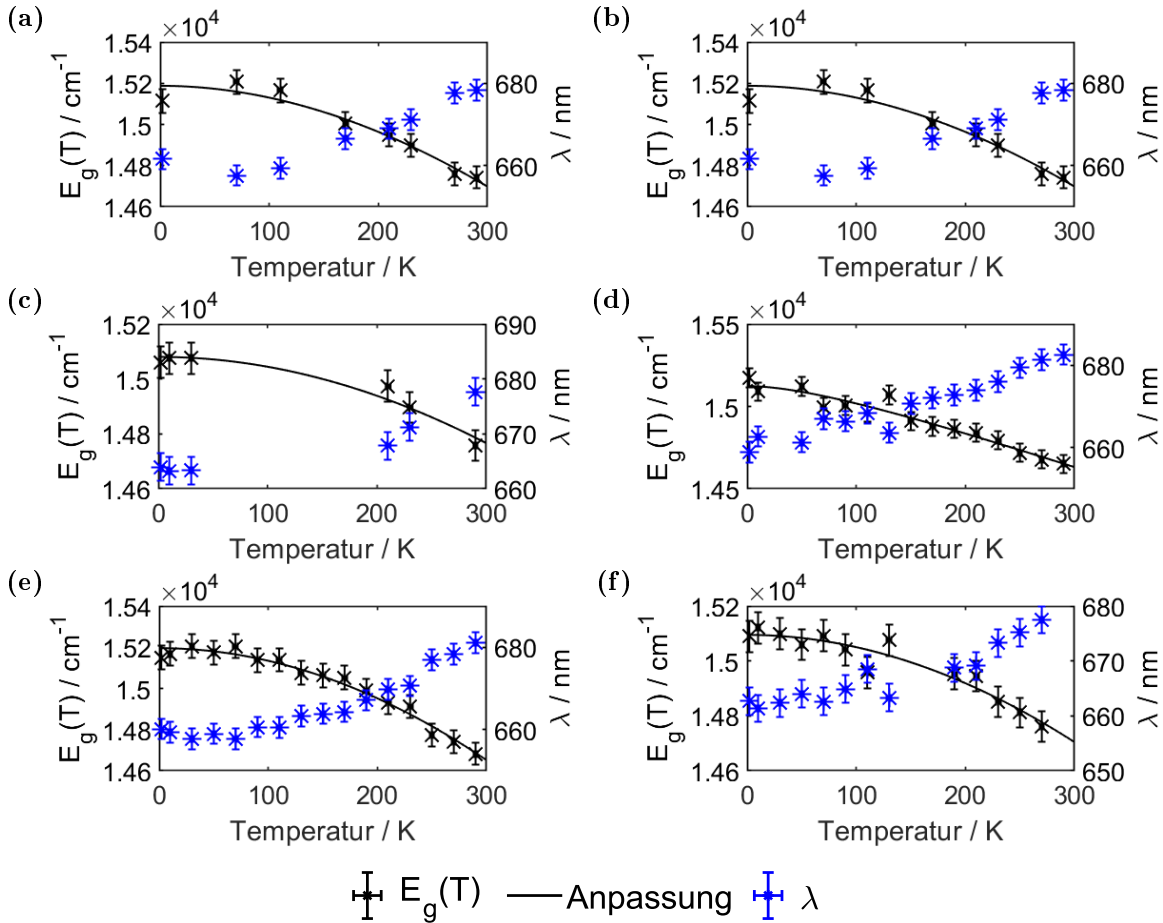
**Abbildung 5.26.:** (a) Mathematische Anpassung über Pseudo-Voigt-Funktionen von PL-Emissionsspektren eines einzelnen CdSe/CdS-NPL bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen. (b) Zugehörige Originaldaten bei drei Temperaturstufen. Jeweils normierte Darstellung. (Die spektralen Positionen dieses Beispiels finden sich in Abbildung 5.27 (e) wieder.) ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 200 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 10 \text{ s}$ ).

späteren Messtags (vor allem bei 50 K und 90 K) häufig (lokale) Maxima darstellen.

In Abbildung 5.26 (a) sind Anpassungen von PL-Emissionsspektren eines selektierten NPL bei unterschiedlichen Temperaturen und in 5.26 (b) die Originaldaten für einzelne Temperaturstufen aufgetragen (der Übersichtlichkeit wegen wurde auf eine Darstellung der Originaldaten bei allen Temperaturstufen verzichtet). Darin ist tendenziell eine bathochrome spektrale Verschiebung bei ansteigender Temperatur zu beobachten. Eine Bestimmung der spektralen Position eines Maximums in den PL-Emissionsspektren war aufgrund der ausgeprägten spektralen Dynamik bei tiefen Temperaturen (siehe hierzu Abschnitt 5.6) nicht möglich. Daher erfolgte bei allen Temperaturen eine Bestimmung von intensitätsgewichteten Mittelwerten der detektierten Wellenlängen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte wurden gegen die zugehörigen Temperaturen aufgetragen (siehe Abbildung 5.27) und in Form von Wellenzahlen über Gleichung 2.3.8 nach Varshni [196] (siehe Abschnitt 2.3.3) mathematisch angepasst. Die hierüber ermittelten Parameter für die Bandkantenenergie bei 0 K  $E_{g,0}$  sowie die Varshni-Parameter  $\alpha_{\text{Var}}$  und  $\beta_{\text{Var}}$  sind gemeinsam mit deren Mittelwerten in Tabelle 5.7 aufgelistet. Die hier ermittelten Werte von  $\alpha_{\text{Var}}$  und  $\beta_{\text{Var}}$  sind jeweils um 1-2 Größenordnungen größer als Literaturwerte für CdSe-NPLs von  $\alpha_{\text{Var}} = 3,6 \cdot 10^{-1} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{K}}$  und  $\beta_{\text{Var}} = 200 \text{ K}$  [221] (vergleiche auch Werte von sphärischen QDs [195, 222]).

Sowohl die temperaturabhängigen Detektionsraten als auch die spektralen Positionen folgen nicht den nach Theorie und Literatur zu erwartenden Verläufen.

Durch den GOST-Effekt [58, 191] (siehe Abschnitt 2.3.3) sowie dem damit einhergehenden großen Absorptionsquerschnitt und den beschleunigten strahlenden Raten



**Abbildung 5.27.:** Auftragung der über intensitätsgewichtete Mittelungen wellenlängen skalierten spektraler Positionen einzelner CdSe/CdS-NPLs gegen die zugehörigen Temperaturen für die entsprechenden NPLs aus Abbildung 5.23 (Zuordnung 1→a, 6→f etc.). (Als Wellenzahl schwarz, linke Ordinate; als Wellenlänge blau, rechte Ordinate). Gemeinsam dargestellt mit den Anpassungen der Wellenzahlwerte nach Varshni [196] über Gleichung 2.3.8. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 5.7 aufgelistet. Die Fehler der Temperatureinstellungen wurden auf  $\pm 2$  K abgeschätzt. Die Fehler der spektralen Positionen wurden auf  $\pm 2,5$  nm abgeschätzt und entsprechend umgerechnet.

### 5.3. Abhängigkeit der NPL PL-Eigenschaften von der Umgebungstemperatur

**Tabelle 5.7.:** Auflistung der Varshni-Parameter [196], bestimmt über Anpassung des temperaturabhängigen Verlaufs spektraler Positionen einzelner CdSe/CdS-NPLs aus Abbildung 5.27 nach Gleichung 2.3.8. (Zuordnung a→1, f→6 etc.).

|          | $E_{g,0} / \text{cm}^{-1}$ | $\alpha_{\text{Var}} / \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{K}}$ | $\beta_{\text{Var}} / \text{K}$ |
|----------|----------------------------|---|---------------------------------|
| Bsp. (a) | 15186                      | 43  | 7600                            |
| Bsp. (b) | 15080                      | 24  | 6700                            |
| Bsp. (c) | 15029                      | 13  | 3200                            |
| Bsp. (d) | 15123                      | 2   | 100                             |
| Bsp. (e) | 15195                      | 73  | 11800                           |
| Bsp. (f) | 15095                      | 27  | 6000                            |
| Mittel   | 15118 ( $\pm 64$ )         | 30 ( $\pm 25$ )   | 5900 ( $\pm 4000$ )             |

wäre bei den tiefsten Temperaturen eine steigende Detektionsrate zu erwarten. Zwar steigen die gemessenen Raten bei Temperaturen kleiner 100 K – nach einem Minimum zwischen 100 K und 200 K – bei allen Beispielen aus Abbildung 5.25 an (ähnlich wie bei den Experimenten von Tessier et al. [221] an CdSe-NPLs), allerdings lediglich zu Werten vergleichbar mit denjenigen bei Temperaturen über 200 K. Außerdem liegt bei den niedrigsten Temperaturen in der Regel ein erneutes Minimum vor. Grund hierfür könnten bei tiefen Temperaturen langzeitstabile lokalisierte Ladungsträger (bzw. Fallenzustände) sein [181]. Diese können, wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, zum einen Ursache für Trion-Emission sein, zum anderen aber auch zu einer Löschung der PL-Intensität führen. Die Verläufe der Kurven aus Abbildung 5.25 könnten darauf hinweisen, dass sowohl solche langzeitstabilen Fallenzustände als auch der GOST-Effekt mit wechselnder Dominanz bei unterschiedlichen Temperaturbereichen vorliegen. Allerdings könnten auch apparative Ursachen zu unterschiedlichen Detektionsraten führen, wie z. B. eine Temperaturabhängigkeit der Einsammeleffizienz des Objektivs<sup>11</sup>. Für das Vorhandensein von langzeitstabilen Fallenzuständen sprechen zusätzlich die Beobachtungen aus Abbildung 5.24. Nach längeren Zeitintervallen ohne Bestrahlung und zwangsläufigem zwischenzeitlichen Erwärmen der Probe zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messtagen können Fallenzustände durch gitterdynamische Prozesse abgebaut werden, was bei gleicher Temperatur an unterschiedlichen Messtagen zu verschiedenen Emissionsraten führen kann. Weitere Hinweise für solche langzeitstabilen Fallenzustände ergeben sich aus den Ergebnissen in Abschnitt 5.6.

<sup>11</sup>Z. B. durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien.

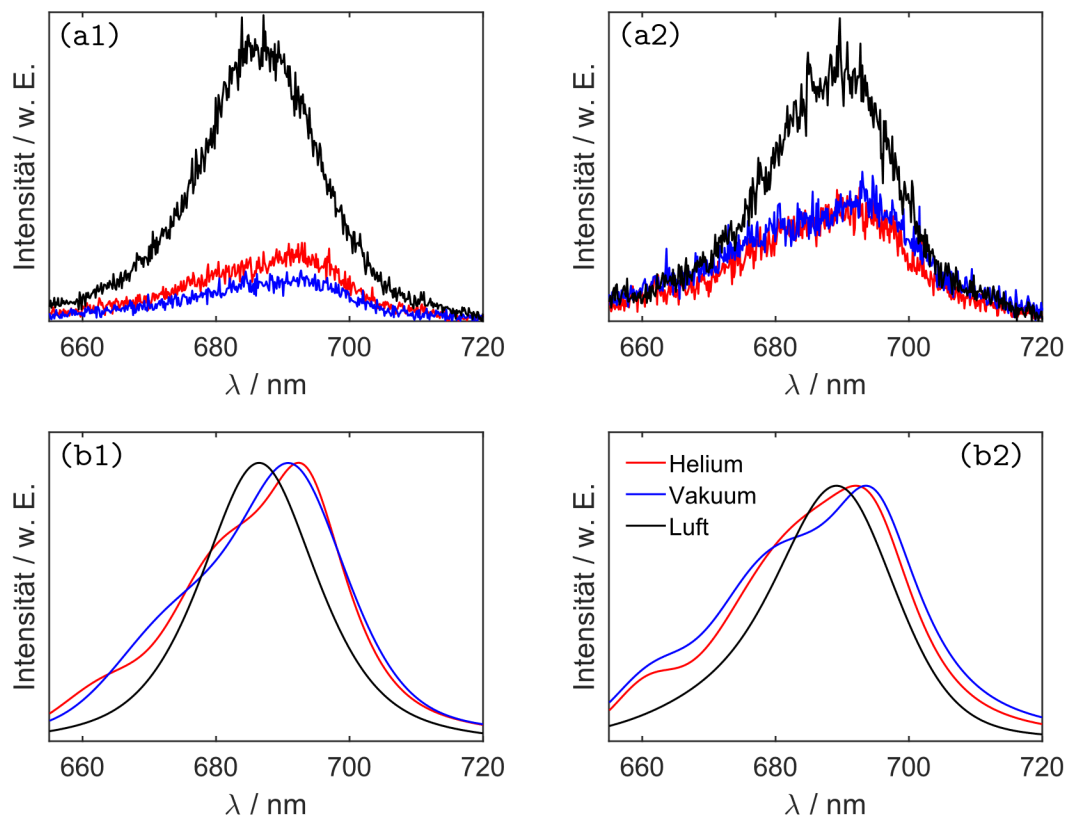
Im Fall der temperaturabhängigen spektralen Positionen zeigt sich eine unerwartete Form des Verlaufs in den hohen Werten von  $\alpha_{\text{Var}}$  und  $\beta_{\text{Var}}$ . Betrachtet man die zugehörige Gleichung 2.3.8, ist zu erkennen, dass hohe Werte von  $\beta_{\text{Var}}$  im Vergleich zur Temperatur eine annähernd quadratische Temperaturabhängigkeit der spektralen Positionen zur Folge haben. Nach der Theorie des Teilchens im Potentialkasten, welche die Lage der Energieniveaus exzitonicer Elektronen und Löcher in erster Näherung beschreibt (siehe die Abschnitte 2.3.2 und 5.5), ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit des Energieabstands vom Abstand der Potentialbarrieren (und hierdurch über die thermische Expansion indirekt von der Temperatur). Nach Varshni [196] ist die thermische Expansion (für makrokristalline Halbleiter) allerdings lediglich für 25 % der spektralen Verschiebung verantwortlich. Ein größerer Einfluss ergibt sich aus der Exzitonen-Phonon-Kopplung. Bei höheren Temperaturen ist ein annähernd linearer Verlauf der spektralen Positionen zu erwarten. Valerini et al. [222] zeigen, dass dies auch für QDs zutrifft, die Ergebnisse von Al Salman et al. [195] lassen dies auch für Nanoröhrchen und -Tetrapods vermuten und Tessier et al. [221] erhalten dazu vergleichbare Ergebnisse für CdSe-NPLs. Die Ergebnisse aus Abbildung 5.27 könnten darauf hinweisen, dass dies für die untersuchten CdSe/CdS-Kern/Schale-NPLs nicht der Fall ist und die thermische Expansion, verbunden mit einer Abstandsänderung der Potentialbarrieren, einen größeren, eventuell dominanten Einfluss auf die spektralen Positionen hat. Allerdings konnten die Verläufe aus Abbildung 5.27 mittels der Theorie des Teilchens im Potentialkasten bisher nicht mathematisch angepasst werden (vergleiche hierzu Abschnitt 5.5).



## 5.4. Abhängigkeit der NPL Photolumineszenzeigenschaften von der Umgebungsatmosphäre

Der Kryostat von Aufbau 2 (siehe Abschnitt 3.1.2) ermöglichte neben der Kontrolle der Temperatur auch Untersuchungen unter verschiedenen Umgebungsatmosphären. Wie Abschnitt 3.2.7.1 beschrieben, wurden Untersuchungen unter Luft- und Heliumatmosphäre sowie im Vakuum (bis zu  $p \approx 2 \cdot 10^{-3}$  mbar) durchgeführt.

Analog zu Abschnitt 5.3 wurden durch die Aufnahme von Fluoreszenzbildern zunächst unter Umgebungsluft und bei Raumtemperatur geeignete Fluoreszenzspots ausgewählt, die auch nach Wechsel der Atmosphäre anhand von Emissionsspot-Mustern (vergleiche Abbildung 5.23) identifizierbar sein sollten. Die ausgewählten einzelnen NPLs wurden mit Anregungsstrahlung einer Wellenlänge von 640 nm angeregt und PL-Intensitätszeitspuren sowie -Emissionsspektren aufgezeichnet. Nach mehrfacher Evakuierung des Probenraums und Flutung mit Helium wurde die Untersuchung bei identischen Messparametern wiederholt. Schließlich wurden die NPLs nach neuerli-

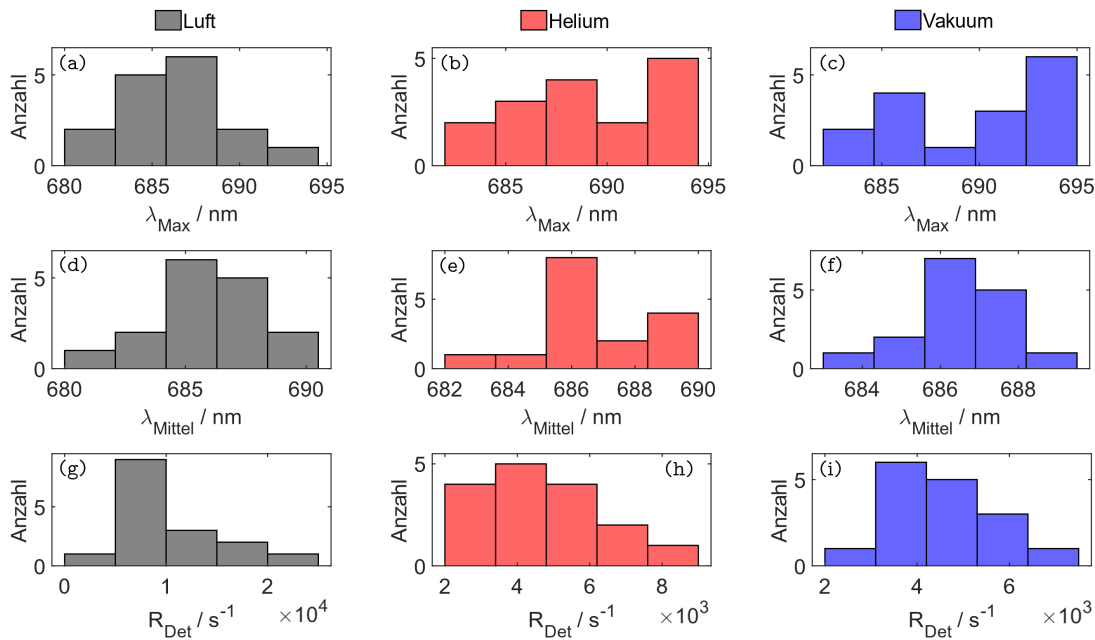


**Abbildung 5.28.:** (a1/a2) PL-Emissionsspektren zweier CdSe/CdS-NPLs in unterschiedlichen Umgebungsatmosphären. (b1/b2) Mathematische Anpassungen der PL-Emissionsspektren aus (a1/a2) mittels Summen von bis zu drei Pseudo-Voigt-Profilen (normierte Darstellung). ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640$  nm,  $I_{\text{exc}} = 420 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 10$  s).

cher Evakuierung des Probenraums ein drittes Mal unter Vakuum analog untersucht.

In Abbildung 5.28 sind die PL-Emissionsspektren zweier NPLs abhängig von verschiedenen Atmosphären dargestellt. In (a1/a2) sind die Messdaten aufgetragen, in (b1/b2) die – zur besseren Vergleichbarkeit von Form und Lage – normierten Anpassungen mittels Summen von bis zu drei Pseudo-Voigt-Profilen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Gesamtintensitäten der Spektren in Helium und im Vakuum deutlich geringer sind als unter Luft. Zusätzlich liegt in den beiden ersten Fällen eine komplexere Struktur der Spektren vor, sowie eine bathochrome Verschiebung des Intensitätsmaximums.

Die spektralen Positionen aller untersuchten NPLs wurde auf zwei Arten bestimmt: zum einen jeweils über das Intensitätsmaximum ( $\lambda_{\text{Max}}$ ), zum anderen über die intensitätsgewichteten mittleren Wellenlängen ( $\lambda_{\text{Mittel}}$ ). Zusätzlich wurden anhand der PL-Intensitätszeitspuren mittlere Detektionsraten bestimmt ( $R_{\text{Det}}$ ). Die hierüber für jede Atmosphäre erhaltenen Verteilungen sind in Abbildung 5.29 dargestellt und die zugehörigen Mittelwerte in Tabelle 5.8 aufgelistet. Darin spiegeln sich jeweils für die gesamte Stichprobe die Beobachtungen der Beispiele aus Abbildung 5.28 wider: niedrigere Detektionsraten unter Helium und im Vakuum sowie eine bathochrome Verschie-



**Abbildung 5.29.:** (a-c) Verteilungen der mittels Anpassung über Pseudo-Voigt-Funktionen bestimmten spektralen Lagen der PL-Emissionsmaxima einzelner CdSe/CdS-NPL in verschiedenen Atmosphären. (d-f) Verteilungen der aus den PL-Emissionsspektren bestimmten intensitätsgewichteten mittleren Wellenlängen und (g-i) Verteilungen der mittleren Detektionsraten derselben NPLs in verschiedenen Atmosphären. Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

#### 5.4. Abhängigkeit der NPL PL-Eigenschaften von der Umgebungsatmosphäre

**Tabelle 5.8.:** Auflistung der Mittelwerte und Standardabweichungen von mittels Anpassungen über Pseudo-Voigt-Funktionen bestimmten spektralen Lagen der PL-Emissionsmaxima  $\bar{\lambda}_{\text{Max}}$  einzelner CdSe/CdS-NPL in verschiedenen Atmosphären, der anhand von PL-Emissionsspektren bestimmten intensitätsgewichteten mittleren Wellenlängen  $\bar{\lambda}_{\text{Mittel}}$  sowie der mittleren Detektionsraten  $\bar{R}_{\text{Det}}$  derselben NPLs. Die zugehörigen Verteilungen sind in Abbildung 5.29 dargestellt.

|   | Luft                       | Helium                     | Vakuum                     |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $\bar{\lambda}_{\text{Max}} / \text{nm}$    | 686 ( $\pm 3$ )            | 689 ( $\pm 4$ )            | 690 ( $\pm 3$ )            |
| $\bar{\lambda}_{\text{Mittel}} / \text{nm}$ | 686 ( $\pm 2$ )            | 687 ( $\pm 2$ )            | 686 ( $\pm 1$ )            |
| $\bar{R}_{\text{Det}} / \text{s}^{-1}$      | $9,9 (\pm 5,7) \cdot 10^3$ | $4,6 (\pm 1,8) \cdot 10^3$ | $4,5 (\pm 1,3) \cdot 10^3$ |

bung des Intensitätsmaximums im PL-Emissionsspektrum verglichen mit den Werten bei Luftatmosphäre. Allerdings ist eine solche spektrale Verschiebung bei den intensitätsgewichteten mittleren Wellenlängen nicht zu erkennen. Dies hängt vermutlich mit der komplexeren, asymmetrischen Spektrenform bei Sauerstoff- und Wasserausschluss zusammen.

Die Untersuchungsergebnisse unter Heliumatmosphäre und im Vakuum gleichen sich, während unter Luftatmosphäre deutliche Unterschiede zu erkennen sind. Dies legt die Vermutung nahe, dass die NPL-PL sensitiv auf Sauerstoff- oder Wassermoleküle in der Atmosphäre reagiert. Hu et al. [250] machten analoge Beobachtungen an CdSe/CdS-Kern/Schale-QDs. Dabei zeigte sich eine deutlich stabilere PL unter Sauerstoffatmosphäre im Vergleich zu einer Argonatmosphäre sowie eine bathochrome Verschiebung des Intensitätsmaximums unter Argon. Hu et al. [250] führen dies auf eine Neutralisierung von QD-Trion-Zuständen (siehe hierzu Abbildung 2.12 (d)) durch Sauerstoffmoleküle zurück. Dabei wird ein Elektron des Trions auf das Sauerstoffmolekül unter Bildung eines negativ geladenen Radikals übertragen. Im QD bleibt ein Exziton zurück. Unter Sauerstoffausschluss ist eine solche Neutralisierung nicht möglich und die mittlere Dichte an Trionen im QD – bzw. im NPL – ist daher erhöht. Die hierdurch ermöglichten Auger-Prozesse können zu einer partiellen Löschung der PL-Intensität führen, was verringerte Detektionsraten zur Folge hat. Gleichzeitig kann im Fall einer Trion-Emission ein Teil der Energie an den übrig bleibenden Ladungsträger abgegeben werden. Dies hat zum einen eine geringere Energie der emittierten Strahlung zur Folge – und somit eine bathochrome Verschiebung. Zum anderen ist dieser Energieanteil nicht konstant und kann – neben der weiterhin ebenfalls möglichen Emission einfacher Exzitonen – zu einer komplexeren Struktur der PL-Emissionsspektren führen. Allerdings wurde Trionen-Emission bei NPLs, wie in Abschnitt 2.3.3 beschrie-

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

ben, bisher lediglich unter kryogenen Temperaturen direkt beobachtet [83, 181]. Im Fall von QDs sind Trionen als Teilaspekt von Blinkmechanismen akzeptiert [251, 252], sodass ein analoger Mechanismus bei NPLs als wahrscheinlich erscheint.

Pechstedt et al. [253] haben zusätzlich einen Effekt von Wassermolekülen aus Luftfeuchtigkeit nachgewiesen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Wassermoleküle Fallenzustände solvatisieren und hierdurch stabilisieren. Allerdings geht man in dieser Studie gleichzeitig davon aus, dass Sauerstoff zu einer Löschung der PL-Intensität führt, was Hu et al. [250] widerlegt haben.

Bei den Experimenten dieser Arbeit kann nicht zwischen Effekten durch Sauerstoff- oder Wassermoleküle differenziert werden, da die NPL-PL lediglich unter Umgebungsluft untersucht wurde. Eine Kombination aus beiden beschriebenen Effekten ist daher ebenfalls möglich. Für eine nähere Differenzierung könnte der Probenraum mit trockenem Sauerstoff statt mit Umgebungsluft geflutet und in weiteren Schritten kontrolliert die Luftfeuchtigkeit gesteigert werden.

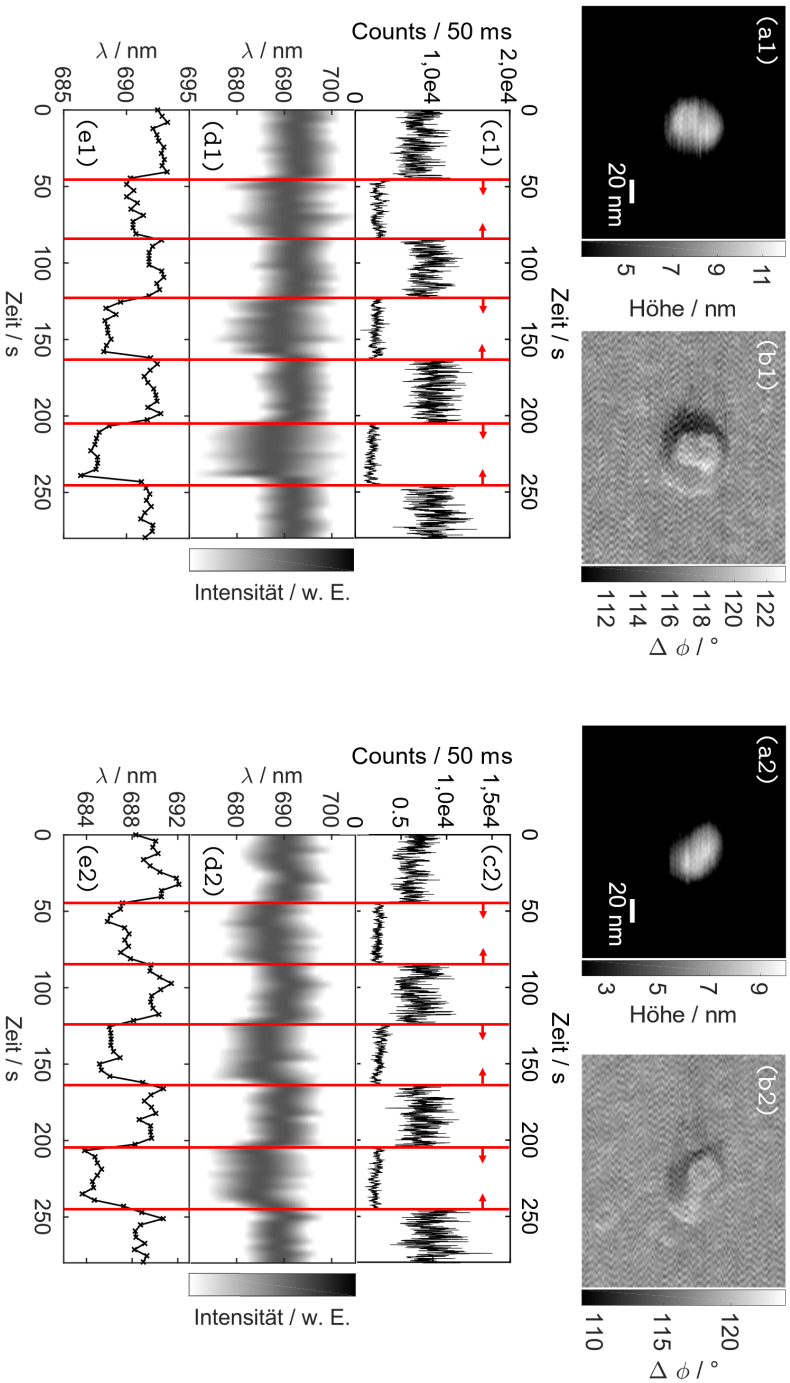
## 5.5. Axiale Kraftausübung auf einzelne CdSe/CdS-NPLs

Analog zu den in Abschnitt 4.3 dargestellten Experimenten wurde der Einfluss einer axialen Kraftausübung mit einer AFM-Spitze auf die PL-Eigenschaften einzelner CdSe/CdS-NPLs untersucht. Die Vorgehensweise entsprach dabei weitestgehend dem anhand von Abbildung 4.11 beschriebenen Verfahren. Allerdings waren Aufnahmen von Kraftkarten zur exakten Lokalisierung der NPLs aufgrund von deren größeren lateralen Dimensionen nicht notwendig. Außerdem wurden diese Experimente mit SD-R30-FM-Cantilevern des Herstellers NANOSENSORS durchgeführt, welche einen größeren Spitzenradius von 30 nm aufweisen als die sonst verwendeten AC-240-NA-Cantilever (siehe Tabelle 3.3). Damit sollte eine möglichst großflächige Kraftausübung auf die NPLs gewährleistet werden.

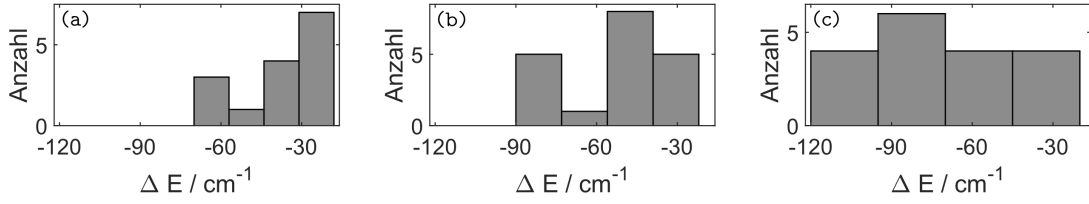
Die Kraftausübung wurde wiederum mittels Aufnahmen von Kraftversatzkurven realisiert, mit simultanen Aufzeichnungen von PL-Intensitätszeitspuren und -Emissionsspektren. Dabei wurden die Kräfte bis auf einen eingestellten Maximalwert erhöht, für 40 s konstant gehalten und anschließend wieder reduziert. Eine zeitliche Korrelation aller simultan aufgezeichneten Datensätze erfolgte auf die in Abschnitt 4.3 anhand von Abbildung 4.13 erläuterte Vorgehensweise. Die spektralen Positionen der PL-Emissionsspektren wurden über Anpassungen mittels Pseudo-Voigt-Funktionen bestimmt und gegen die Zeit aufgetragen.

In Abbildung 5.30 sind AFM-Höhen- und -Phasenbilder, PL-Intensitätszeitspuren, PL-Emissionsspektrenreihen sowie die zugehörigen Verläufe der spektralen Positionen zweier einzelner NPLs dargestellt. Darin sind deutliche Auswirkungen der axialen Kraftausübung zu erkennen, welche während der, über rote vertikale Linien und horizontale Pfeile kenntlich gemachten, Zeitintervalle stattfand. Die PL-Intensität nahm jeweils mit einer Kraftausübung ab, während die PL-Emissionsspektren mit zunehmender Kraft zu kürzeren Wellenlängen verschoben wurden. Um diese Beobachtungen zu quantifizieren, wurden wie in Abschnitt 4.3 die Beträge der Verschiebungen bestimmt. Dabei wurden die spektralen Positionen jeweils vor und nach einer Kraftausübung gemeinsam gemittelt und eine Differenz mit der ebenfalls gemittelten Position während einer Kraftausübung berechnet. Übertraf diese Differenz die Standardabweichung der spektralen Positionen (bestimmt anhand der gesamten Spektrenreihe) um einen Faktor 3, wurde diese als reale, durch die Kraftausübung induzierte spektrale Verschiebung gewertet.

10 der 25 untersuchten Teilchen zeigten bei allen drei Kräften eine Verschiebung – lediglich bei einem einzigen NPL wurde bei keiner der Kräfte eine Verschiebung



**Abbildung 5.30.:** (a1/a2) AFM-Höhen- und (b1/b2) -Phasenbilder einzelner CdSe/CdS-NPLs. (c1/c2) zugehörige PL-Intensitätszeitspuren, simultan aufgezeichnet mit PL-Emissionsspektrenreihen (d1/d2). (e1/e2) Mittels Anpassung der einzelnen PL-Emissionsspektren aus (d1/d2) über Pseudo-Voigt-Profilen bestimmte, spektrale Positionen. Während der über rote vertikale Linien sowie horizontale Pfeile markierten Zeitintervalle wurden Kraftversatzkurven mit maximalen Kräften von zunächst  $F_{\max} = 5 \text{ nN}$ , dann  $10 \text{ nN}$  und schließlich  $15 \text{ nN}$  aufgezeichnet. (Aus Übersichtlichkeitgründen wurde auf Fehlerbalken in (d) verzichtet. Es kann ein Fehler der spektralen Position von  $\pm 2,5 \text{ nm}$  angenommen werden.) ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 50 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 4 \text{ s}$  - AFM:  $256 \times 256 \text{ Pixel}$ , Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $500 \times 500 \text{ nm}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ) - Kraftversatzkurven: Scandistanz:  $200 \text{ nm}$ , Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ ,  $t_{F_{\max}} = 40 \text{ s}$ ).



**Abbildung 5.31.:** Verteilungen der kraftinduzierten Verschiebungen der spektralen Positionen einzelner CdSe/CdS-NPLs bei axialen Kräften von (a) 5 nN, (b) 10 nN und (c) 15 nN. Die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5.9 aufgelistet.

**Tabelle 5.9.:** Auflistung der Mittelwerte und Standardabweichungen kraftinduzierter Verschiebungen  $\Delta E$  der PL einzelner CdSe/CdS-NPLs bei axialen Kräften von 5 nN, 10 nN und 15 nN. Die zugehörigen Verteilungen sind in den Abbildung 5.31 dargestellt.

| $\overline{\Delta E}(5 \text{ nN}) / \text{cm}^{-1}$ | $\overline{\Delta E}(10 \text{ nN}) / \text{cm}^{-1}$ | $\overline{\Delta E}(15 \text{ nN}) / \text{cm}^{-1}$ |
|--|---|---|
| -38 ( $\pm 15$ )                                     | -54 ( $\pm 20$ )                                      | -69 ( $\pm 29$ )                                      |

beobachtet. Kräfte von 5 nN führten bei 65 % der Fälle zu hypsochromen Verschiebungen und bei 35 % zu keiner Verschiebung. Der Anteil hypsochromer Verschiebungen stieg bei Kräften von 10 nN auf 76 % an und erreichte einen Wert von 78 % bei 15 nN. Bathochrome Verschiebungen wurden nicht beobachtet. Der Anteil erfolgreicher kraftinduzierter spektraler Verschiebungen ist damit im Vergleich zu den Experimenten an QDs in Abschnitt 4.3 deutlich erhöht. Die Verteilungen der für jede angelegte axiale Kraft ermittelten spektralen Verschiebungen sind in Abbildung 5.31 dargestellt und die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen in Tabelle 5.9 aufgelistet.

Die exzitonischen Ladungsträger innerhalb eines NPL können näherungsweise mit der Theorie des Teilchens im Potentialkasten beschrieben werden (siehe Abschnitt 2.3.3). Die Energie eines emittierten Photons  $E_{\text{Ph}}$  ergibt sich dabei in der Näherung nicht wechselwirkender Teilchen aus der Summe der Energiebandlücke im Makrokristall  $E_{\text{gap}}$  mit den energetischen Niveaus von Elektron und Loch im Leitungs- bzw. Valenzband nach Gleichung 2.3.1 [81, 98]. Hierüber wird Gleichung 5.5.1 erhalten. Dabei sind  $m_{\text{eff,e}}$  und  $m_{\text{eff,h}}$  die effektiven Massen des Elektrons bzw. des Lochs und  $H_{\text{NPL}}$  die Höhe des NPL.

$$E_{\text{Ph}} = E_{\text{gap}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff,e}} H_{\text{NPL}}^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff,h}} H_{\text{NPL}}^2} \quad (5.5.1)$$

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

Eine kraftinduzierte Energieänderung der emittierten Photonen als Folge der Höhenänderung des NPLs kann über Gleichung 5.5.2 mit  $H_{\text{NPL},1} > H_{\text{NPL},2}$  beschrieben werden.

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Ph}} &= E_{\text{Ph}}(H_{\text{NPL},1}) - E_{\text{Ph}}(H_{\text{NPL},2}) \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff},e} H_{\text{NPL},1,e}^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff},h} H_{\text{NPL},1,h}^2} - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff},e} H_{\text{NPL},2,e}^2} - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff},h} H_{\text{NPL},2,h}^2} \end{aligned} \quad (5.5.2)$$

In CdSe/CdS-Kern/Schale-NPLs ist die Wellenfunktion exzitonicer Elektronen signifikant in das Schalenmaterial delokalisiert, während die Wellenfunktion exzitonicer Löcher hauptsächlich im Kern lokalisiert ist (siehe Abbildung 2.11). Hierdurch müssen in Gleichung 5.5.2 für die Ausdrücke von Elektron und Loch zwei verschiedene NPL-Höhen angenommen werden. Unter der stark vereinfachenden Annahme, dass sich die kraftinduzierte axiale Stauchung hauptsächlich auf das Schalenmaterial auswirkt und lediglich in geringem Maße im Kern zu spüren ist, kann die entsprechende Höhe in den zum Loch gehörenden Termen aus Gleichung 5.5.2 als näherungsweise konstant angesehen werden, das heißt  $H_{\text{NPL},1,h} \approx H_{\text{NPL},2,h}$ . Hierdurch kürzen sich diese Terme aus dem Ausdruck heraus und Gleichung 5.5.2 wird zu Gleichung 5.5.3 reduziert.

$$\Delta E_{\text{Ph}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff},e} H_{\text{NPL},1,e}^2} - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff},e} H_{\text{NPL},2,e}^2} \quad (5.5.3)$$

Betrachtet man das Kristallgitter als klassische Feder, kann die NPL-Höhe  $H_{\text{NPL},2}$  über das Hook'sche Gesetz nach Gleichung 5.5.4 als Funktion der axialen Kraft ausgedrückt werden. Dabei ist  $k_{\text{NPL}}$  die Federkonstante des NPL.

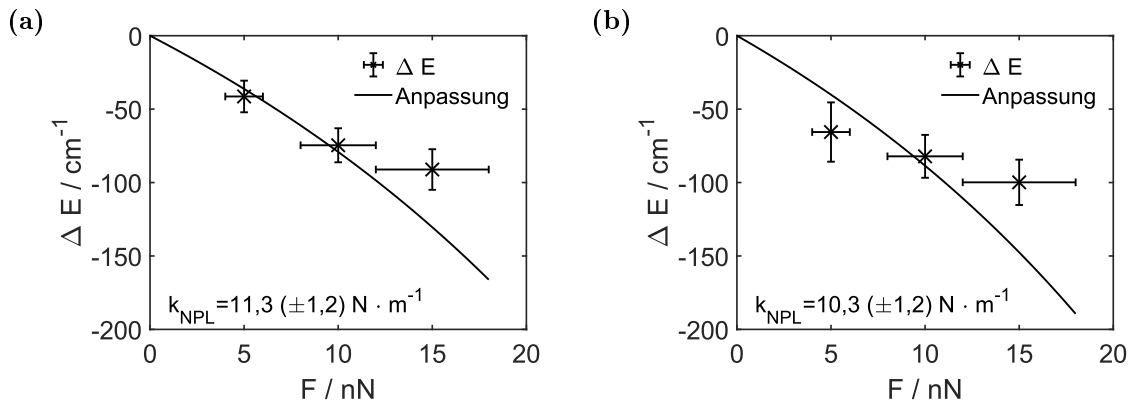
$$H_{\text{NPL},2}(F) = H_{\text{NPL},1} - \frac{F}{k_{\text{NPL}}} \quad (5.5.4)$$

Durch Substitution von Gleichung 5.5.4 in Gleichung 5.5.3 wird Gleichung 5.5.5 erhalten.

$$\Delta E_{\text{Ph}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{eff},e}} \cdot \left( \frac{1}{H_{\text{NPL},1}^2} - \frac{1}{\left(H_{\text{NPL},1} - \frac{F}{k_{\text{NPL}}}\right)^2} \right) \quad (5.5.5)$$

Mit Hilfe dieser Funktion können die kraftabhängigen spektralen Verschiebungen ein-





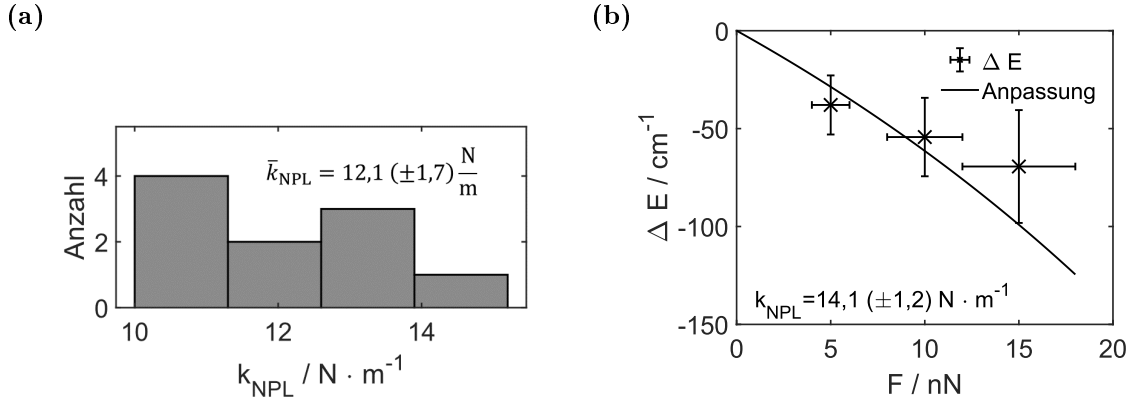
**Abbildung 5.32.:** Auftragung der kraftinduzierten Energieverschiebungen der PL bei der CdSe/CdS-NPLs aus Abbildung 5.30 gegen die jeweils ausgeübten axialen Kräfte. Zusätzlich ist die Anpassung über Gleichung 5.5.5 dargestellt. Die hierüber ermittelten Kraftkonstanten  $k_{\text{NPL}}$  der NPLs sind in den Abbildungen aufgeführt. Der Fehler der Kräfte ergibt sich über eine Abschätzung der Genauigkeit von 20 % des Wertes und der Fehler der spektralen Verschiebungen über eine Fehlerfortpflanzung aus den Standardabweichungen der spektralen Positionen.

zelter NPLs angepasst werden. Hierfür müssen die Werte von  $H_{\text{NPL},1}$  und  $m_{\text{eff},e}$  bekannt sein. Für  $H_{\text{NPL},1}$  kann die mittlere Höhe der NPLs aus TEM-Aufnahmen von 8,3 nm (siehe Tabelle 5.1) angenommen werden. Für die effektive Masse des Elektrons in CdSe und CdS finden sich in der Literatur Werte von 0,11 [254] respektive 0,18 [255] der Masse eines freien Elektrons. Da die Elektronenwellenfunktion über beide Materialien delokalisiert ist, wird hier ein mittlerer Wert von 0,14 angenommen.

In Abbildung 5.32 sind die kraftabhängigen Verschiebungen für die NPLs aus Abbildung 5.30 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass Gleichung 5.5.5 die experimentellen Daten nur unzureichend beschreibt. Während die realen Verschiebungen zunächst höher sind als nach der Theorie zu erwarten, nehmen sie bei weiter steigenden Kräften langsamer zu. Für diese Abweichungen sind vermutlich die teils stark vereinfachenden Näherungen bei der Herleitung von Gleichung 5.5.5 verantwortlich. In den Auftragungen aus Abbildung 5.32 sind zusätzlich die über die Anpassungen ermittelten Kraftkonstanten aufgeführt. Die Verteilung der Kraftkonstanten aller entsprechend ausgewerteten Beispiele ist in Abbildung 5.33 (a) zu sehen, der zugehörige Mittelwert und die Standardabweichung sind in der Abbildung aufgeführt. In Abbildung 5.33 (b) wurden zusätzlich die jeweiligen Mittelwerte bei axialen Kräften von 5 nN, 10 nN und 15 nN aus Tabelle 5.9 gegen die Kraft aufgetragen und über Gleichung 5.5.5 angepasst. Über diese Methode kann eine größere Anzahl an Messwerten berücksichtigt werden, da auch Verschiebungen solcher NPLs mit eingehen, bei welchen nicht alle drei Kraftausübungen erfolgreich waren. Die hierüber ermittelte Kraftkonstante ist ebenfalls in der Abbildung aufgeführt.

Die Elastizität von Festkörpern wird über das Elastizitätsmodul  $E_{\text{Young}}$  beschrieben,

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs



**Abbildung 5.33.:** (a) Verteilung der über Anpassung von kraftabhängigen Verschiebungen der spektralen Positionen einzelner CdSe/CdS-NPLs mittels Gleichung 5.5.5 bestimmten Kraftkonstanten  $k_{\text{NPL}}$  (vgl. Abbildung 5.32). Der zugehörige Mittelwert und die Standardabweichung sind in der Abbildung aufgeführt. (b) Auftragung der in Tabelle 5.9 aufgeführten Mittelwerte spektraler Verschiebungen gegen die zugehörigen Kräfte. Zusätzlich ist die Anpassung über Gleichung 5.5.5 dargestellt. Die hierüber ermittelte Kraftkonstante  $k_{\text{NPL}}$  ist in der Abbildung aufgeführt. Der Fehler der Kräfte in (b) ergibt sich über eine Abschätzung der Genauigkeit von 20 % des Wertes. Der Fehler der spektralen Verschiebungen über die Standardabweichungen aus Tabelle 5.9.

welches über Gleichung 5.5.6 definiert ist [256]. Dabei ist  $F$  die angelegte Kraft,  $H$  die Höhe ohne Kraftausübung,  $\Delta H$  die Höhenänderung induziert durch die Kraftausübung und  $A$  die Interaktionsfläche der Kraftausübung. Die Kraft kann über das Hook'sche Gesetz ausgedrückt werden. Aufgrund des großen AFM-Spitzenradius wird die gesamte NPL-Fläche  $A_{\text{NPL}}$  als Interaktionsfläche angenommen.  $A_{\text{NPL}}$ , wie auch  $H_{\text{NPL},1}$ , ergeben sich somit aus den TEM-Aufnahmen (siehe Tabelle 5.1).

$$E_{\text{Young}} = \frac{F \cdot H}{\Delta H \cdot A} = \frac{k_{\text{NPL}} \cdot H_{\text{NPL},1}}{A_{\text{NPL}}} \quad (5.5.6)$$

Bei Verwendung der Federkonstante aus Abbildung 5.33 (b) erhält man hierdurch ein Elastizitätsmodul der NPLs von  $0,31 (\pm 0,04)$  GPa und bei der Verwendung der mittleren Federkonstante aus Tabelle 5.9 einen Wert von  $0,26 (\pm 0,05)$  GPa. Damit sind die berechneten Werte um zwei Größenordnungen kleiner als Literaturwerte von makroskopischem CdSe (61,2 GPa) und CdS (68,0 GPa) [257]). Für QDs konnte zwar gezeigt werden, dass CdSe und CdS in sphärischer nanokristalliner Form geringere Elastizitätsmoduli aufweisen als in makrokristalliner Form [258, 259], allerdings mit einer maximalen Reduktion von 75 %, was die in dieser Arbeit ermittelten Werte nicht erklärt.

Bei der Berechnung wurden einige drastische Näherungen vorgenommen, die zu großen

Ungenauigkeiten führen können, aber für eine einfache Bestimmung der Kraft-Energie-differenz-Abhängigkeit notwendig waren.

Die Näherung, dass die axiale Kraftausübung ausschließlich zu einer Stauchung innerhalb des Schalenmaterials führt und dadurch in weiterer Näherung lediglich die Energieniveaus des exzitonischen Elektrons beeinflusst werden, kann zu deutlichen Abweichungen der Kraftkonstanten führen. Diese Näherung hat zur Folge, dass die in den PL-Emissionsspektren beobachteten energetischen Verschiebungen alleine durch Verschiebung der elektronischen Niveaus im Leitungsband zustande kommen. Im Vergleich zu einer Situation, in der die energetischen Niveaus der exzitonischen Löcher ebenfalls verschoben werden, wird hierbei die Stauchung der NPL-Höhe zwangsläufig überschätzt und die Kraftkonstante bzw. das Elastizitätsmodul unterschätzt. Wechselwirkungen zwischen Elektron und Loch werden in Gleichung 5.5.5 nicht beachtet. Innerhalb eines Exzitons liegen diese jedoch fest aneinander gebunden vor und bilden ein Quasiteilchen. Weiterhin wurden sowohl die Potentiale der Atomkerne im Ionengitter als auch die Potentialbarriere an der Kern-Schale-Grenzfläche bei der Berechnung vernachlässigt. Auch der lineare Zusammenhang zwischen Kraft und Höhe der Partikel über das Hook'sche Gesetz ist lediglich eine Näherung, da hierdurch die Pauli-Repulsion, aber auch eventuelle Umstrukturierungsprozesse im Kristallgitter, nicht beachtet werden. Die spektralen Verschiebungen folgen offenbar einer anderen funktionellen Abhängigkeit als die über das Hook'sche Gesetz resultierende  $\frac{1}{F^2}$ -Abhängigkeit. Die reale Kraftabhängigkeit könnte durch andere Zusammenhänge zwischen Partikelhöhe und Kraft modelliert werden. Für die Interaktionsfläche zwischen der AFM-Spitze und den NPLs wurde die mittlere NPL-Fläche angenommen, da der Durchmesser der Spitze größer als die lateralen NPL-Dimensionen ist. Allerdings wurde dabei die Spitze als planar angesehen und deren Halbkugel-Form außer Acht gelassen. Hierdurch wird die tatsächliche Kontaktfläche vermutlich überschätzt [77,108] und als Folge das Elastizitätsmodul unterschätzt.

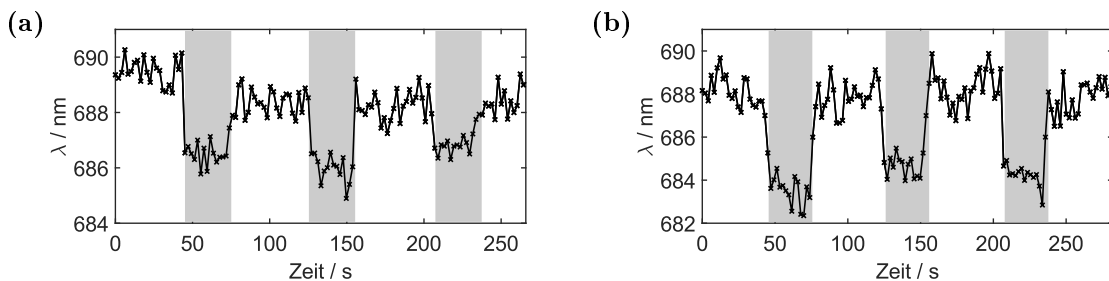
Die Theorie des Teilchens im Potentialkasten eignet sich demnach vornehmlich als qualitativer Erklärungsansatz für die ermittelten energetischen Verschiebungen. In diesem Rahmen entsprechen die Beobachtungen allerdings exakt der Theorie, nach der bei einer Stauchung der NPL-Höhe ausschließlich hypsochrome spektrale Verschiebungen zu erwarten sind. Für quantitative Auswertungen ist eine komplexere Theorie nötig, an einem bestenfalls gleichzeitig weniger komplexen Probensystem. Bei z. B. CdSe-NPLs ohne Schale müsste keine Potentialbarriere an der Kern-Schale-Grenzfläche beachtet werden und die Wellenfunktionen von Loch und Elektron eines Exzitons wären durch die gleiche Potentialbarriere beschränkt (siehe Abbildung 2.11). Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, konnten analoge Untersuchungen an einzelnen CdSe-NPLs aufgrund des ausgeprägten PL-Intensitätsblinkens nicht durchgeführt werden. Daher

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

müsste zunächst eine Methode gefunden werden, entsprechende NPLs mit stabiler PL herzustellen. Die quantitative Berechnung eines Zusammenhangs zwischen kraftinduzierter spektraler Verschiebung und zugehöriger NPL-Höhe dürfte allerdings auch bei diesem weniger komplexen System zu hohem rechnerischen Aufwand führen und nur mit quantenchemischen Methoden wie z. B. der Effective-Mass-Approximation [81] möglich sein.

In einer weiteren Messreihe wurde an 48 NPLs die Reproduzierbarkeit der kraftinduzierten spektralen Verschiebungen überprüft. Die experimentelle Vorgehensweise und die Auswertung waren analog zu den vorangegangenen Experimenten. Allerdings wurden jeweils dreimal axiale Kräfte von 10 nN ausgeübt. Die spektralen Verschiebungen der PL-Emission eines einzelnen NPL wurden dann als reproduzierbar angesehen, wenn die zu jeder Kraftausübung bestimmten mittleren Verschiebungen sich nicht um einen größeren Betrag als die zugehörigen Standardabweichungen unterschieden.

In Abbildung 5.34 sind die zeitlichen Verläufe der spektralen Positionen von PL-Emissionsspektren zweier NPLs dargestellt. Während der grau hinterlegten Intervalle wurden axiale Kräfte ausgeübt. Die spektralen Verschiebungen des Beispiels aus Abbildung 5.34 (a) weisen eine eingeschränkte Reproduzierbarkeit auf. Lediglich die ersten beiden Kraftausübungen führten zu spektralen Verschiebungen, welche innerhalb des genannten Kriteriums als reproduzierbar eingestuft wurden. Die Verschiebung durch die dritte Kraftausübung ist hingegen kleiner. Im Fall des Beispiels aus Abbildung 5.34 (b) waren die spektralen Verschiebungen aller drei Kraftausübungen reproduzierbar. Bei 60 % der untersuchten NPLs, deren PL-Emissionsspektren eine durch axiale Kraftausübung induzierte spektrale Verschiebung zeigten, war diese vollständig und bei 25 % eingeschränkt reproduzierbar. Lediglich bei 15 % der untersuchten NPLs konnte keine Reproduzierbarkeit erkannt werden. Mögliche Erklärungen hierfür sind, dass sich der Auflagepunkt der AFM-Spitze z. B. durch thermische Drift verändert



**Abbildung 5.34.:** Zeitliche Verläufe der spektralen Positionen von PL-Emissionsspektren zweier CdSe/CdS-NPLs. Während der grau hinterlegten Intervalle wurden axiale Kräfte von jeweils 10 nN ausgeübt. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640$  nm,  $I_{\text{exc}} = 50 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 4$  s – Kraftversatzkurven: Scandistanz: 200 nm, Scanrate: 1 Hz,  $t_{\text{F,max}} = 30$  s).

### 5.5. Axiale Kraftausübung auf einzelne CdSe/CdS-NPLs

haben kann, oder dass diese während der Kraftausübung vom NPL abgerutscht ist. Insgesamt konnte somit eine hohe Reproduzierbarkeit der kraftinduzierten spektralen Verschiebungen der PL einzelner CdSe/CdS-NPLs festgestellt werden.

## 5.6. NPL Photolumineszenzeigenschaften bei tiefen Temperaturen

Im folgenden Abschnitt werden Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen vorgestellt. Diese ermöglichen es, exzitonische Prozesse weitestgehend von Phononen-Prozessen zu entkoppeln und hierdurch unter anderem die homogene Linienverbreiterung stark zu reduzieren [249].

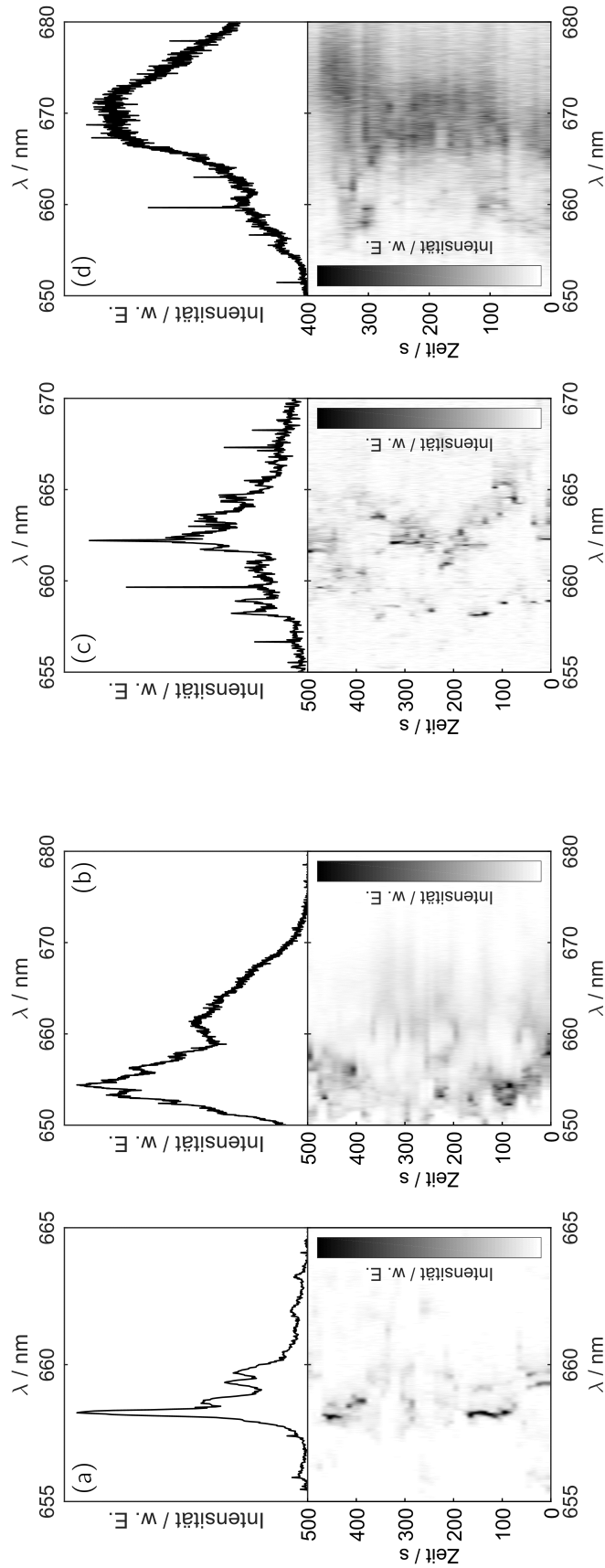
Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen von 1,2 K wurden an Aufbau 2 (siehe Abschnitt 3.1.2) durchgeführt. Im Gegensatz zu den Raumtemperaturexperimenten wurden bei diesen Experimenten nach mehreren (meist partiellen) Abkühl- und Aufwärmzyklen Alterungsprozesse der verwendeten Proben beobachtet, welche sich anhand von schließlich sehr geringen PL-Intensitäten bemerkbar machten. Es kann vermutet werden, dass die Temperaturgradienten aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten des Kern- und des Schalenmaterials zu Spannungen an den Grenzflächen und hierdurch zu Veränderungen in der Partikelform, bis hin zu einer Destruktion der NPLs, geführt haben könnten. Diese Vermutung konnte bisher nicht verifiziert werden, allerdings kann dies als zusätzliche Interpretationsmöglichkeit der nachfolgenden Ergebnisse in Betracht gezogen werden.

Nach Erreichen der Zieltemperatur (siehe Abschnitt 3.2.7.2) wurden Fluoreszenzbilder zur Lokalisation einzelner NPLs aufgezeichnet<sup>12</sup>. Die Anregung erfolgte Wahlweise mit cw- als auch mit gepulster Strahlung, bei Wellenlängen von 445 nm und 640 nm. Die Emission wurde in Form von Detektionsraten (für PL-Intensitätszeitspuren oder PL-Anregungsspektren) und von PL-Emissionsspektren detektiert.

In Abbildung 5.35 sind PL-Emissionsspektrenreihen zweier NPLs sowie die zugehörigen Summenspektren dargestellt. Dabei fand die PL-Anregung in (a) und (b) mit einer Wellenlänge von 445 nm und in (c) und (d) mit einer Wellenlänge von 640 nm jeweils mit cw-Strahlung bei 2 verschiedenen Anregungsintensitäten statt. Die Spektrenreihen zeigen, dass die PL sowohl in Intensität als auch in spektraler Lage ausgeprägten Fluktuationen unterlag. Position und Anzahl der Emissionsmaxima variierten, einzelne Maxima waren meist lediglich über wenige Sekunden positionsstabil. Zusätzlich ist ein deutlicher Unterschied zwischen verschiedenen Anregungsintensitäten zu erkennen. Während bei geringen Intensitäten einzelne Maxima klar differenzierbar sind und auch in den Summenspektren hervorstechen, sind bei höheren Anregungsintensitäten einzelne schmale Maxima selten zu erkennen und es ergeben sich vergleichsweise breite PL-Emissionsspektren. Darüber hinaus scheint die PL-Emission bei einer Anregung

---

<sup>12</sup>Wiederum wurde aufgrund der an Aufbau 3 durchgeführten korrelierten konfokalen Fluoreszenz- und Rasterkraftaufnahmen davon ausgegangen, dass es sich in der Regel um einzelne, isolierte NPLs handelte.

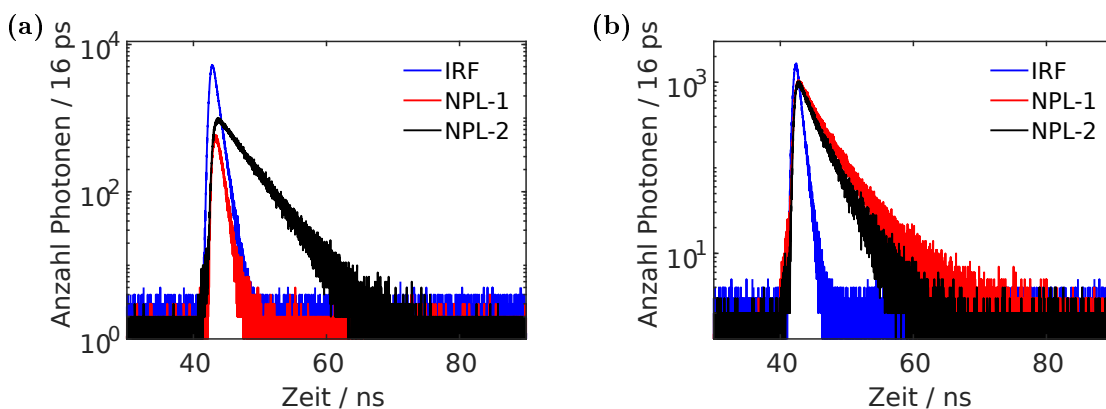


**Abbildung 5.35.:** (a/b) PL-Emissionsspektren eines einzelnen CdSe/CdS-NPL bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 445 \text{ nm}$  und Anregungsintensitäten von (a)  $I_{\text{exc}} = 50 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  und (b)  $I_{\text{exc}} = 500 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . (c/d) PL-Emissionsspektren eines einzelnen CdSe/CdS-NPL bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$  und Anregungsintensitäten von (c)  $I_{\text{exc}} = 1000 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  und (d)  $I_{\text{exc}} = 4000 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . Unten ist jeweils die Spektrierreihe und oben das daraus erstellte Summenspektrum dargestellt. ( $t_{\text{int}} = 10 \text{ s}$ ).

mit einer Wellenlänge von 445 nm im Vergleich zu 640 nm hypsochrom verschoben zu sein. Diese Trends waren bei allen untersuchten NPLs zu beobachten.

Aufgrund der offensichtlichen PL-Abhängigkeiten von der Anregungsintensität bei beiden Anregungswellenlängen wurden analog zu Abschnitt 5.2 die PL-Eigenschaften der NPLs systematisch bei sukzessive ansteigenden Anregungsintensitäten mit Anregungswellenlängen von 445 nm und 640 nm sowie jeweils mit cw- und gepulster Strahlung untersucht.

Eine quantitative Analyse der Ergebnisse gestaltete sich allerdings aus mehreren Gründen als schwierig. Bereits die Ergebnisse aus Abschnitt 5.3 zeigen, dass die NPL-PL-Eigenschaften bei kryogenen Temperaturen über die Dauer einer Bestrahlung hinaus beeinflusst werden können und eine partielle PL-Löschung teil-irreversibel induziert werden kann. Darüber hinaus zeigte sich bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 445 nm eine starke Abhängigkeit der PL-Lebenszeit von vorangegangenen Bestrahlungen. Dies ist in Abbildung 5.36 dargestellt. In (a) ist zu erkennen, dass nach einer zuvor bereits erfolgten Anregung mit cw-Strahlung einer Wellenlänge von 445 nm auch bei niedrigsten Anregungsintensitäten eine Zerfallskurve erhalten wurde, die im zeitlichen Bereich der Gerätefunktion (IRF) liegt und eine PL-Lebenszeit daher nicht bestimmbar ist. Die Zerfallskurve eines weiteren NPL ohne vorangegangene Bestrahlung unterscheidet sich dagegen deutlich von der Gerätefunktion. Entsprechende Beispiele in (b) bei Anregung mit einer Wellenlänge von 640 nm zeigen keine derartigen Unterschiede. Zusätzlich zeigte sich bei einer Anregungswellenlänge von 445 nm mit steigender Anregungsintensität eine hypsochrome Verschiebung der PL, welche bei hohen Anregungsintensitäten zu einer teilweisen Überschreitung der Sperrwellenlänge des Langpassfilters führte. Daher war es mit dem verwendeten Filter nicht möglich,



**Abbildung 5.36.:** PL-Zerfallskurven je zweier einzelner CdSe/CdS-NPLs bei Anregungswellenlängen von (a)  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 445$  nm und von (b)  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{Puls}} = 640$  nm. Das jeweilige NPL-1 (rot) wurde in beiden Fällen zuvor mit cw-Strahlung hoher Intensität bestrahlt, während beim jeweiligen NPL-2 (schwarz) keine vorangegangene Bestrahlung stattfand. ((a)  $I_{\text{exc}} = 20 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , (b)  $I_{\text{exc}} = 200 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $\nu_{\text{rep}} = 4$  MHz).

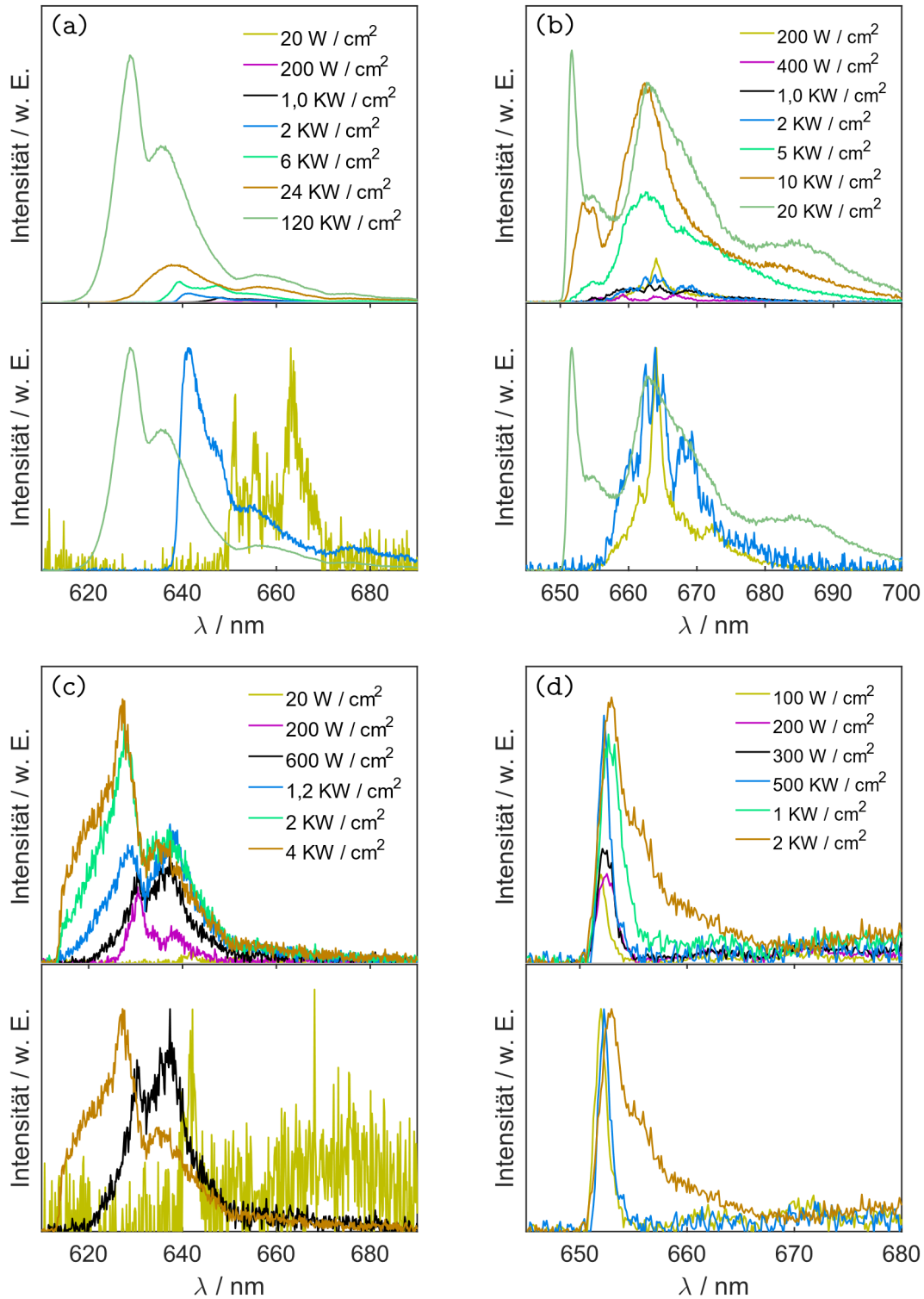


die PL-Intensitäten bei hohen Anregungsintensitäten korrekt zu bestimmen. Bei Anregung mit einer Wellenlänge von 640 nm lag häufig kein monoton ansteigender Verlauf der PL-Intensitäten mit steigender Anregungsintensität vor, wodurch keine vernünftigen Anpassungen über Gleichung 5.2.1 möglich waren. Im Fall von monotonen Verläufen zeigte sich bei einigen Beispielen, dass dort keine ausreichend hohen Anregungsintensitäten erzielt werden konnten, um in einen eindeutigen Sättigungsbereich zu gelangen. Die Erstellung einer aussagekräftigen Statistik der Parameter entsprechender Anpassungen über Gleichung 5.2.1 war daher nicht möglich. Des Weiteren wiesen ebenso die spektralen Positionen der PL sowie die PL-Lebenszeiten häufig keine monotonen Verläufe mit ansteigender Anregungsintensität auf.

Daher wurden die Untersuchungsergebnisse der NPL-PL-Eigenschaften bei kryogenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Anregungsintensität qualitativ analysiert. Hierzu sind in Abbildung 5.37 die PL-Emissionsspektren zweier NPLs bei verschiedenen Anregungsintensitäten für Anregungswellenlängen von 445 nm und 640 nm jeweils mit cw- und gepulster Strahlung dargestellt. Auch in diesen Auftragungen ist die ausgeprägte Variabilität der PL-Emissionsspektren zu erkennen. Abhängig von den Anregungsintensitäten wurden deutlich verschiedenartige Spektren aufgezeichnet. Allerdings konnte nicht aufgeklärt werden, in welchem Maße die unterschiedlichen Anregungsintensitäten hierfür ursächlich sind und welcher Anteil eine Folge spektraler Fluktuationen wie in Abbildung 5.35 ist.

Die Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 445 nm zeigen die bereits erwähnte hypsochrome Verschiebung mit ansteigender Anregungsintensität. Dahingegen scheint die spektrale Position bei einer Anregungswellenlänge von 640 nm weitestgehend konstant geblieben zu sein. Zusätzlich fällt auf, dass bei gepulster Anregung in beiden Fällen eine kurzwelligere Emission als bei cw-Anregung detektiert wurde.

Die Komplexität der Spektren, deren Unterschiede bei verschiedenen Anregungswellenlängen sowie bei cw- und gepulster Anregungsstrahlung weisen auf eine Vielzahl komplexer exzitonischer Prozesse bei kryogenen Temperaturen hin. Eine ähnlich ausgeprägte Dynamik von PL-Emissionsspektren einzelner CdSe/CdS-NPLs wie sie in Abbildung 5.35 zu erkennen ist, wurde in der Literatur bereits von Antolinez et al. [65] in Form so genannter *Shakeuplines* beschrieben (siehe auch Abschnitt 2.3.3). Hierbei wird von Trionenemission mit sich fortdauernd verändernder Größe der Energiepakete ausgegangen, welche beim strahlenden Zerfall des Trions auf das übrig bleibende Elektron übertragen werden. Bei ansteigender Anregungsintensität steigt die Dichte an (interagierenden) Ladungsträgern, wodurch die Komplexität des Systems zunimmt. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten breiter Banden bei hohen Anregungsintensitäten



**Abbildung 5.37.:** PL-Emissionsspektren einzelner CdSe/CdS-NPLs bei Anregungswellenlängen von (a/c)  $\lambda_{\text{exc}} = 445$  nm und von (b/d)  $\lambda_{\text{exc}} = 640$  nm, mit (a/b) cw- und (c/d) gepulster Strahlung. Jedes NPL wurde mit unterschiedlichen, in den Abbildungen aufgeführten Anregungsintensitäten bestrahlt. Oben sind jeweils die originalen PL-Intensitäten dargestellt und unten jeweils drei normierte Spektren bei ausgewählten Anregungsintensitäten. ( $\nu_{\text{rep}} = 4$  MHz,  $t_{\text{int}}$ : (a,b,d) bei den drei niedrigsten Anregungsintensitäten 10 s, sonst 1 s. (c) immer 10 s. Unterschiedliche Integrationszeiten wurden bei der Auftragung beachtet).

tensitäten ist, dass sich die Größe der übertragbaren Energiepakete mit einer Rate verändert, welche in der Größenordnung der Emissionsrate oder darüber liegt. Hierdurch würden keine scharfen Emissionsmaxima sondern eine breitere Verteilung erhalten werden.

Die hypsochrome Verschiebung mit ansteigender Anregungsintensität bei einer Anregungswellenlänge von 445 nm deutet darauf hin, dass zunehmend höhere Zustände an der Emission über die bei Raumtemperatur beobachtete S- und P-*State*-Emission hinaus beteiligt sind. Achtstein et al. [180] führten bereits die Existenz der Emission aus P-Zuständen auf einen Phononen-*Bottleneck* zurück und zeigten, dass der Anteil der P-*State*-Emission an der Gesamtemission abnimmt, wenn der Energieabstand zur S-*State*-Emission der LO-Phononenenergie entspricht. Durch die kryogenen Temperaturen liegen im NPL weitestgehend keine thermisch besetzten Phononen vor. Die Relaxation eines angeregten Exzitons in das Bandkantenniveau findet über Kopplung mit energetisch passenden Phononen statt (siehe Abschnitt 2.3 und Abbildung 2.10). Bei kryogenen Temperaturen stehen daher nur wenige Energieabstände zur Verfügung, welche eine Relaxation eines Exzitons in das Bandkantenniveau ermöglichen. Hierdurch ist zu erwarten, dass die Depopulierung höherer exzitonicer Zustände verlangsamt ist und daher die Wahrscheinlichkeit einer hieraus erfolgenden Emission steigt. Diese Wahrscheinlichkeit steigt vermutlich weiter an, je stärker die niedrigeren Niveaus besetzt sind.

Wahrscheinlich erfolgt auch unter kryogenen Temperaturen bei gepulster Strahlung aufgrund der erhöhten Photonenflussdichte eine effizientere Besetzung exzitonicer Zustände als bei cw-Strahlung (siehe Abschnitt 5.2.1). Daher ist bei gepulster Anregung die hypsochrome Verschiebung bereits bei niedrigeren Anregungsintensitäten zu beobachten und die PL-Emissionsspektren liegen insgesamt bei kürzeren Wellenlängen.

In Abschnitt 5.3 wurden langzeitstabile Fallenzustände für geringe PL-Intensitäten nach vorangegangener Bestrahlung verantwortlich gemacht. Die Ergebnisse aus Abbildung 5.36 weisen ebenfalls auf Fallenzustände hin, welche weit über die Dauer der Bestrahlung hinaus bestehen bleiben. Allerdings wurden lediglich bei einer Wellenlänge von 445 nm irreversible Lebenszeitverkürzungen induziert. Dies lässt vermuten, dass bei verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Arten von Fallenzuständen gebildet werden. Eine mögliche Erklärung dafür, dass eine fortdauernde Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 640 nm zwar zu einer verminderten PL-Intensität führte, nicht aber zu verkürzten PL-Lebenszeiten, wäre, dass ausgehend von hochenergetischen Exzitonen direkt nach der Anregung neue Relaxationskanäle an den strahlenden Niveaus vorbei induziert werden. Eine geringere Besetzung der strahlenden Zustände wäre die

Folge, die Prozesse selbst würden aber weitestgehend unverändert bleiben. Bei einer Anregungswellenlänge von 445 nm hingegen werden offenbar die strahlenden Niveaus direkt beeinflusst. Die Art der Fallenzustände sowie die Relaxationskanäle selbst konnten mit den vorhandenen Daten allerdings nicht aufgeklärt werden.

Neben den verschiedenen fortdauernden Folgen der Bestrahlung liegen abhängig von der Anregungswellenlänge auch deutliche Unterschiede in den PL-Emissionsspektren vor. In den Beispielen aus Abbildung 5.37 liegt die PL bei 445 nm – je nach Anregungsintensität – in einem Wellenlängenbereich von 670 nm bis unter 620 nm. Das ist in großen Teilen unterhalb der Anregungswellenlänge von 640 nm, in deren Fall die PL in einem Wellenlängenbereich von 690 bis 650 nm zu finden ist. Dies zeigt, dass mit einer Anregungswellenlänge von 445 nm Zustände zur Emission angeregt werden, die mit 640 nm nicht zugänglich sind. Weiterhin ist zu erkennen, dass die erreichbare PL-Intensität dieser hochenergetischen Exzitonen offenbar deutlich höher ist als bei Exzitonen geringerer Energie. Hierfür verantwortlich könnte eine größere Anzahl an gleichartigen Zuständen, aber auch eine höhere strahlende Rate sein. Betrachtet man das Ensembleabsorptionsspektrum der NPLs aus Abbildung 3.22 (c) und legt eine der PL ähnliche hypsochrome Verschiebung zugrunde (siehe Abschnitt 5.3), so kann davon ausgegangen werden, dass eine Anregungswellenlänge von 640 nm lediglich in Zustände des *Heavy-Hole*-Bandes führen, während mit 445 nm auch Zustände der anderen Bänder erreichbar sind.

### 5.6.1. PL-Anregungsspektren

Eine Möglichkeit, die Abhängigkeit der NPL-PL von der Anregungswellenlänge umfassend und über zwei diskrete Werte hinaus zu untersuchen, ist mittels Aufnahmen von PL-Anregungsspektren. Der Farbstofflaser aus Aufbau 2 (siehe Abschnitt 3.1.2) ermöglicht eine kontinuierliche Variation der Anregungswellenlänge. Mit dem Farbstoff DCM-S6 konnte der Laser über einen Wellenlängenbereich zwischen 605 nm und 645 nm verfahren werden.

Zunächst wurde die Anregungswellenlänge auf 640 nm eingestellt und mittels hiermit aufgezeichneter Fluoreszenzbilder geeignete Emissionsspotspots zur Untersuchung ausgewählt. Anschließend wurde die Anregungswellenlänge auf 605 nm eingestellt und die Aufnahme des PL-Anregungsspektrums bei kontinuierlich ansteigender Anregungswellenlänge durchgeführt. Die Laserleistung wurde für jede Wellenlänge bestimmt und entsprechend in den PL-Anregungsspektren berücksichtigt. Neben der PL-Intensität wurden bei jeder Aufnahme zeitabhängige PL-Emissionsspektren aufgezeichnet. Es wurden Aufnahmen bei verschiedenen Anregungsintensitäten, sowie bei Temperatu-

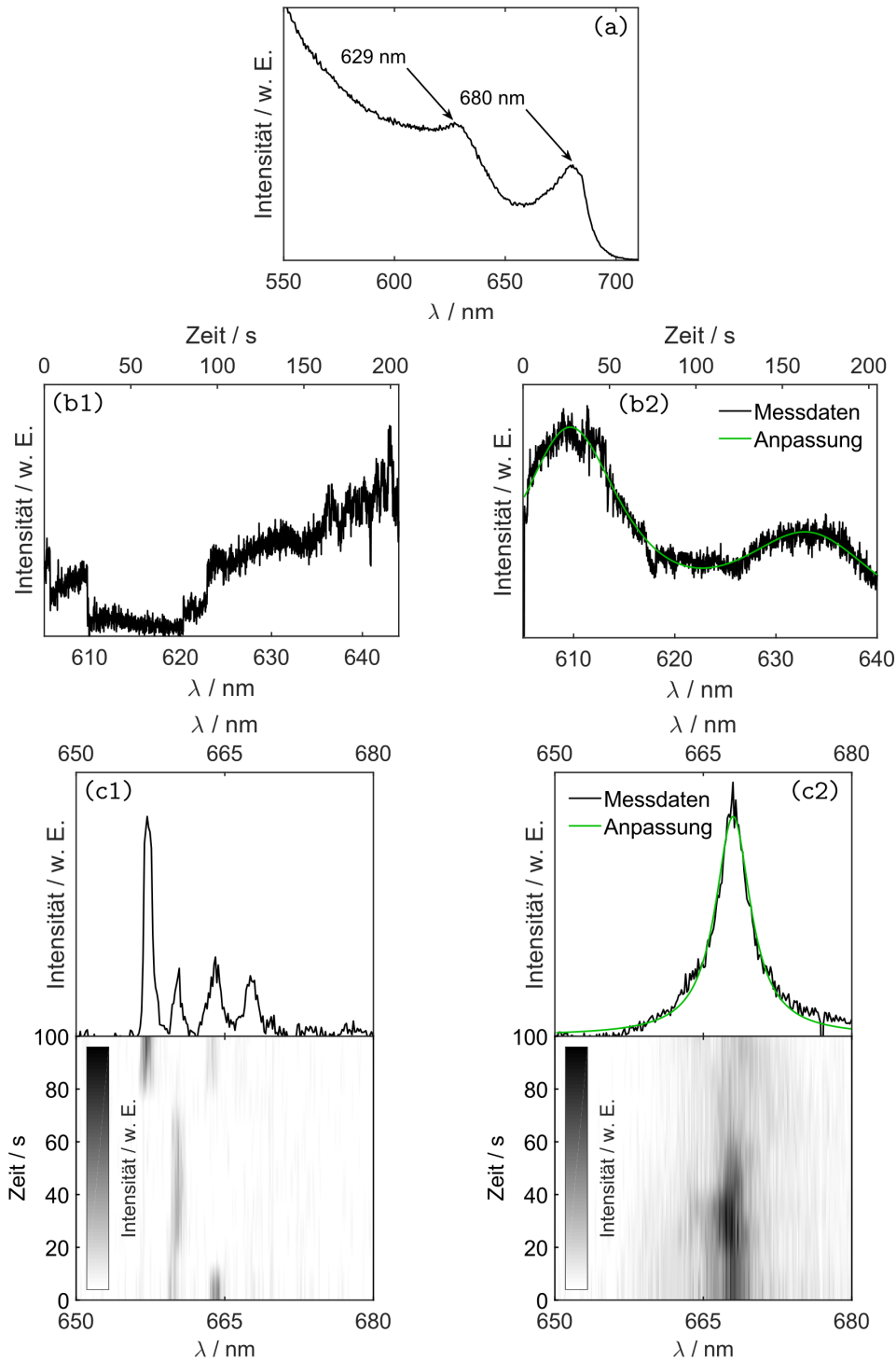
ren von 1,2 K und 100 K durchgeführt.

In Abbildung 5.38 (a) ist das Ensemble-PL-Anregungsspektrum von CdSe/CdS-NPLs bei Raumtemperatur (zum Vergleich), gemeinsam mit zwei Beispielen von PL-Anregungsspektren (b1/2) und den simultan aufgezeichneten PL-Emissionsspektrenreihen (c1/2) dargestellt. Beispiel 1 wurde bei einer Temperatur von 1,2 K, Beispiel 2 bei 100 K aufgezeichnet. In Beispiel 1 ist deutlich zu erkennen, dass das ausgeprägte PL-Intensitätsblinker der NPLs bei kryogenen Temperaturen ebenfalls die Aufnahmen der PL-Anregungsspektren beeinflusste. Um diesen Einfluss zu verringern, wurden bei gleichen Parametern in direkter zeitlicher Abfolge jeweils zwei PL-Anregungsspektren eines NPL aufgezeichnet und eine Summe aus beiden Aufnahmen gebildet. Im Fall von Beispiel 1 aus Abbildung 5.38 war trotz dieser Summierung keine Identifikation lokaler Maxima möglich. Bei Beispiel 2 sind hingegen deutlich zwei Maxima zu erkennen. Diese konnten mittels einer Summe aus zwei Pseudo-Voigt-Profilen angepasst und hierüber die spektralen Lagen bestimmt werden.

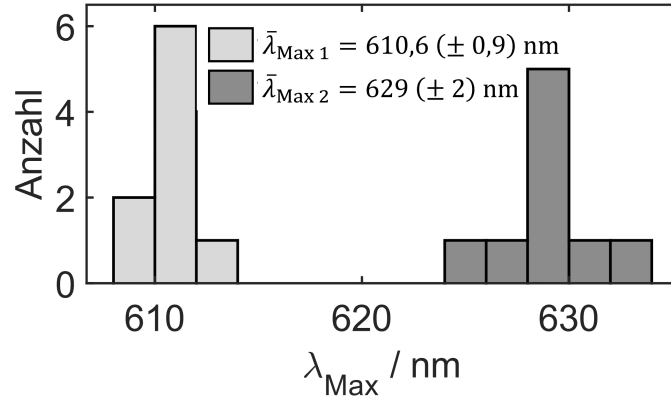
Im Fall der Untersuchungen bei 1,2 K konnte lediglich bei drei NPLs jeweils ein eindeutiges Maximum erkannt werden. Dabei wurden spektrale Positionen von  $\lambda_{\max}^{(1)} = 616 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\max}^{(2)} = 612 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\max}^{(3)} = 615 \text{ nm}$  bestimmt, was einen Mittelwert von  $\bar{\lambda}_{\max} = 614 \text{ nm}$  ergibt. Im Fall der Untersuchungen bei 100 K konnten wie in Beispiel 2 aus Abbildung 5.38 meist zwei Maxima erkannt werden. Die Verteilung von deren spektralen Positionen ist in Abbildung 5.39 dargestellt und die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen sind ebenfalls in der Abbildung aufgeführt.

Im Ensemblespektrum in Abbildung 5.38 (a) sind deutlich die Maxima des *Heavy-Hole*-Bandes (680 nm) und des *Light-Hole*-Bandes (629 nm) zu erkennen. Anhand der in Abschnitt 5.3 bestimmten und in Tabelle 5.7 aufgeführten Varshni-Parameter, kann die Lage der CdSe/CdS-NPL-Emission bei 100 K auf eine Wellenlänge des Emissionsmaximums von  $\lambda_{\max}(100 \text{ K}) = 664 \text{ nm}$  abgeschätzt werden. Mit dem Ensemble-PL-Emissionsmaximum bei Raumtemperatur von  $\lambda_{\max}(\text{RT}) = 683 \text{ nm}$  aus Tabelle 5.1 ergibt sich hierdurch eine Verschiebung von  $\Delta\lambda = 19 \text{ nm}$  bzw.  $\Delta\tilde{\nu} = 419 \text{ cm}^{-1}$ . Überträgt man diese Verschiebung auf die Maxima im Ensemble-PL-Anregungsspektrum, so werden spektrale Lagen der *Heavy-Hole*-Bande von 661 nm und der *Light-Hole*-Bande von 613 nm erhalten. Die Lage der *Light-Hole*-Bande stimmt hierbei gut mit  $\bar{\lambda}_{\text{Max } 1}$  aus der Verteilung in Abbildung 5.39 überein. Die *Heavy-Hole*-Bande sollte unter den aufgeführten Annahmen außerhalb des Wellenlängenbereichs der Einzelpartikelmessungen liegen. Aufgrund der spektralen Lage von  $\bar{\lambda}_{\text{Max } 2}$  aus der Verteilung

5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs



**Abbildung 5.38.:** (a) Ensemble-PL-Anregungsspektrum von CdSe/CdS-NPLs in n-Hexan bei Raumtemperatur. ( $\lambda_{\text{det}} = 683 \text{ nm}$ ). (b1/b2) PL-Anregungsspektren einzelner CdSe/CdS-NPLs und (c1/c2) simultan aufgezeichnete PL-Emissionsspektren (Oben: Summenspektrum; Unten: Zugehörige Spektrenreihe). ((b1/c1)  $T = 1,2 \text{ K}$ ,  $I_{\text{exc}}(640 \text{ nm}) = 20 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , (b2/c2)  $T = 100 \text{ K}$ ,  $I_{\text{exc}}(640 \text{ nm}) = 200 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , (b1/b2)  $t_{\text{int}}/\text{Schritt} = 100 \text{ ms}$ ,  $\Delta\lambda = 0,2 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{det}} > 647 \text{ nm}$ , (c1/c2))  $t_{\text{int}} = 10 \text{ s}$ ).



**Abbildung 5.39.:** Verteilung der mittels Anpassung über Pseudo-Voigt-Funktionen ermittelten spektralen Positionen beider Maxima in PL-Anregungsspektren einzelner CdSe/CdS-NPLs bei 100 K (siehe Abbildung 5.38 (b2)).

in Abbildung 5.39 ist es unwahrscheinlich, dass es sich hierbei um einen Übergang in die entsprechenden S-artigen Zustände der des *Heavy-Hole*-Bandes handelt.  $\bar{\lambda}_{\text{Max } 2}$  liegt hierzu abgeschätzt um  $\Delta\lambda = 32$  nm bzw.  $\Delta\tilde{\nu} = 773$   $\text{cm}^{-1}$  zu höheren Energien verschoben. Entsprechend der energetischen Zustandsfolge aus Abbildung 2.13 könnte es sich allerdings um eine Anregung in andere Zustände handeln. Hier kommen z. B. die P-artigen Zustände des *Heavy-Hole*-Bandes in Frage. In Abschnitt 5.2 wurde der energetische Abstand zwischen den S-artigen und P-artigen Zuständen des *Heavy-Hole*-Bandes auf (anregungsintensitätsabhängige) Werte zwischen  $362$   $\text{cm}^{-1}$  und  $671$   $\text{cm}^{-1}$  bestimmt (siehe Tabelle 5.2). Der Abstand von  $\bar{\lambda}_{\text{Max } 2}$  zur erwarteten Lage der Emissionsbande der S-artigen Zustände des *Heavy-Hole*-Bandes liegt mit  $\Delta\tilde{\nu} = 773$   $\text{cm}^{-1}$  oberhalb dieses Bereichs. Allerdings gingen in die Abschätzung einige Annahmen, sowie Werte mit hohen statistischen Ungenauigkeiten (siehe z. B. Tabelle 5.7) ein, weshalb eine derartige Zuordnung nichtsdestotrotz als möglich erscheint. Für eine eindeutigere Charakterisierung der Übergänge wäre es allerdings nötig, einen größeren spektralen Bereich – vor allem bei längeren Wellenlängen – zu betrachten, um die bei 661 nm erwartete *Heavy-Hole*-Bande abbilden zu können.

## 5.7. Fazit und Ausblick

Über unterschiedliche Methoden konnten CdSe/CdS-NPLs umfangreich charakterisiert werden. Hierzu wurden Untersuchungen an drei verschiedenen konfokalen Mikroskopen, an zwei AFMs, an einem TEM sowie ensemblespektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Es wurden detailliert PL-Eigenschaften und PL-Abhängigkeiten untersucht. Die Beobachtungen konnten vornehmlich anhand (multi-)exzitonischer Prozesse interpretiert werden.

Zunächst wurde mit Hilfe von AFM- und der TEM-Aufnahmen die Form und Größe der NPLs analysiert und festgestellt, dass diese auf den für die optische Mikroskopie verwendeten Proben in der Regel einzeln und isoliert vorlagen. Spektroskopische Untersuchungen im zeitlichen Abstand von mehreren Monaten zeigten eine hohe zeitliche Stabilität der NPLs, welche auch bei Langzeitbestrahlung nicht abnahm. PL-Eigenschaften wurden abhängig von der Anregungspolarisation und -intensität, der Temperatur und der Atmosphäre sowie bei externer Kraftausübung untersucht. Darüber hinaus wurden Experimente bei kryogenen Temperaturen durchgeführt, bei welchen ebenfalls Abhängigkeiten von der Anregungsintensität, der Anregungswellenlänge und der Anregungsform – cw- oder gepulst, untersucht wurden.

Durch diese Vielzahl an Untersuchungen konnten einige unerwartete NPL-PL-Eigenschaften beobachtet werden. Anregungsintensitätsabhängige Formen der PL-Emissionsspektren, gemeinsam mit einem lediglich geringen und ebenfalls von der Anregungsintensität abhängigen Grad des Antibunchings, weisen auf unterschiedliche multi-exzitonische Prozesse hin. Dabei scheinen bei ausreichend hoher Anregungsintensität in einzelnen NPLs simultan mehrere gleichwertige Exzitonen räumlich getrennt vorzuliegen und zur Emission befähigt zu sein [66]. Bei höheren Anregungsintensitäten scheint zusätzlich eine höher energetische *P-State*-Emission [180] einzusetzen. Die komplexen PL-Emissionsspektren bei kryogenen Temperaturen können über eine ausgeprägte Trionenemission in Form von *Shakeuplines* interpretiert werden. Zusätzlich könnten neben der *P-State*-Emission bei ausreichend hoher Anregungsintensität weitere Zustände bei nochmals höheren Energien zur Emission befähigt sind. Neben den strahlenden multi-exzitonischen Prozessen wurden bei Raumtemperatur auch Hinweise auf nicht-strahlende Prozesse, vor allem in Form von Auger-Prozessen, gefunden. Dies zeigte sich durch stark abnehmende PL-Lebenszeiten mit ansteigender Anregungsintensität.

Bei den Untersuchungen der PL-Temperaturabhängigkeit konnte keine Zunahme der PL-Intensität unter kryogenen Temperaturen beobachtet werden. Dies wäre bei der



Ausbildung eines GOST-Effektes zu erwarten gewesen [58, 198]. Ein Grund hierfür könnten durch die Anregungsstrahlung induzierte und bei kryogenen Temperaturen langzeitstabile Fallenzustände sein. Diese können die Ausbreitung der Exzitonenkohärenzfläche über die gesamte NPL-Fläche verhindern [181]. Darüber hinaus zeigte sich eine solche Langzeitstabilität von Fallenzuständen durch ansteigende PL-Intensitäten nach mehrstündiger Bestrahlungspause sowie zwischenzeitlichem partiellen Erwärmen der Probe (bei ansonsten identischen Messparametern). Eine bathochrome Verschiebung der PL-Emissionsspektren mit steigender Temperatur konnte über die Theorie von Varshni [196] mathematisch beschrieben werden. Allerdings zeigten die ermittelten Varshni-Parameter entgegen vergleichbarer Literaturwerte [195, 221, 222] eine quadratische Temperaturabhängigkeit der spektralen Lage auch bei hohen Temperaturen.

Ähnliche PL-Eigenschaften unter Helium-Atmosphäre und im Vakuum, aber deutliche Unterschiede unter Luftatmosphäre lassen vermuten, dass in Luft enthaltene Sauerstoff- und/oder Wassermoleküle einen Einfluss auf die PL-Eigenschaften in Form von steigender PL-Intensität und hypsochromer Verschiebung ausüben. In der Literatur wurden für beide Möglichkeiten Mechanismen vorgeschlagen [250, 253], die entweder über die Aufnahme eines Trion-Elektrons durch ein Sauerstoffmolekül oder über eine Solvatisierung und Stabilisierung von Fallenzuständen durch Wassermoleküle ablaufen. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse ermöglichen keine Differenzierung zwischen Sauerstoff- und Wassereinfluss, zeigen aber, dass sich die NPLs sehr ähnlich verhalten wie QDs [250].

Nach der Theorie des Teilchens im Potentialkasten ist eine quadratische Abhängigkeit der spektralen Lage von der Partikelhöhe zu erwarten. Mit Hilfe dieser Theorie und einigen weiteren Näherungen wurde versucht, mittels Aufzeichnung von Kraftversatzkurven induzierte spektrale Verschiebungen analytisch zu beschreiben. Da ausschließlich hypsochrome Verschiebungen induziert wurden und deren Betrag mit ansteigender Kraft zunahm, kann die Theorie des Teilchens im Potentialkasten zumindest diese Beobachtung qualitativ richtig beschreiben. Es zeigte sich jedoch, dass eine quantitative Beschreibung der Messdaten innerhalb der durchgeführten Näherungen nicht möglich war. Experimentell konnte durch die planare Form der NPLs eine deutlich erhöhte Erfolgsrate kraftinduzierter spektraler Verschiebungen im Vergleich zu sphärischen QDs (siehe Abschnitt 4.3) mit signifikanten und in der Regel reproduzierbaren Verschiebungen erreicht werden.

Aufgrund der Komplexität der NPL-PL-Eigenschaften konnte trotz der umfassenden Untersuchungen keine konsistente Interpretation der Ergebnisse erhalten werden.

## 5. Untersuchungen einzelner CdSe/CdS-NPLs

Weitere Experimente sind nötig, um die aufgestellten Thesen zu bestätigen, zu erweitern oder um andere Erklärungsansätze zu liefern. Die Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen zeigten eine Abhängigkeit der PL-Eigenschaften von der Anregungswellenlänge. Eine solche Abhängigkeit sollte in weiterführenden Experimenten auch bei Raumtemperatur überprüft werden. Umgekehrt sollten bei entsprechender Anpassung des Strahlengangs von Aufbau 2 (siehe Abschnitt 3.1.2) zu einer Hanbury Brown-Twiss Konfiguration [192] Messungen von Koinzidenzzählraten bei kryogenen Temperaturen durchgeführt werden. Im Fall des Vorhandenseins eines GOST-Effektes wäre ausgeprägtes Antibunching zu erwarten [58]. Ohne einen solchen Effekt (z. B. aufgrund von induzierten Fallenzuständen) könnte in diesem Fall der Grad des Antibunchings deutlich verringert sein.

Zusätzlich sollte anhand von TEM-Aufnahmen einer NPL-Probe vor sowie nach mehrmaligen abkühl-und-aufwärm-Zyklen im Kryostaten überprüft werden, ob die ausgeprägten Temperaturschwankungen zu einer detektierbaren Veränderung der Partikelform oder -oberfläche führen.

Die Untersuchungen zur Anregungsintensitätsabhängigkeit der NPL-PL könnten durch die Verwendung leistungsstärkerer Laser sowohl bei Raumtemperatur als auch bei kryogenen Temperaturen erweitert werden, um den Bereich fast vollständiger PL-Intensitätssättigung der NPLs zu erreichen. Die Anpassung der entsprechenden Intensitätskurven wäre hierdurch robuster und eine genauere Bestimmung der Sättigungsparameter möglich. Außerdem könnten bei nochmals deutlich höheren Anregungsintensitäten weitere, bisher unbekannte PL-Eigenschaften der NPLs hervortreten.

In einer weiteren Untersuchung sollte der Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die PL-Eigenschaften, differenziert nach Abhängigkeit von Wasser- und Sauerstoffmolekülen, getestet werden. Hierzu könnte der Probenraum zunächst mit reinem Sauerstoff geflutet, die PL-Eigenschaften einzelner NPLs untersucht und anschließend sukzessive die Luftfeuchtigkeit erhöht werden.

Schließlich sollte eine Methode gefunden werden, um die kraftinduzierten spektralen Verschiebungen analytisch zu beschreiben. Hierbei könnten quantenchemische Simulationen in Kombination mit den experimentellen Ergebnissen zu einem weiteren Verständnis der NPLs beitragen. Daraus gewonnene Erkenntnisse könnten auf temperaturabhängige – also zum Teil durch thermische Expansion induzierte – spektrale Verschiebungen übertragen werden, um hierdurch die Theorie nach Varshni auf quasi-2-dimensionale Halbleiterpartikel zu erweitern.

Insgesamt wurden verschiedene PL-Eigenschaften der CdSe/CdS-NPLs umfangreich analysiert und es wurde versucht, die zugrunde liegenden Prozesse qualitativ bzw. quantitativ mittels einfacher Modelle zu interpretieren. Es wurden grundlegende Ei-

genschaften der Partikel teils erstmals beobachtet und damit eine Grundlage für weiterführende Experimente und ein tieferes Verständnis gelegt. Die NPLs stellen ein Modellsystem dar, anhand dessen unterschiedlichste exzitonische Prozesse beobachtet, analysiert und verstanden werden können. Dies könnte schließlich als Grundlage für eine gezieltere Synthese von Halbleiternanopartikeln mit jeweils gewünschten Eigenschaften dienen. Aufgrund der vielfältigen Abhängigkeit der NPL-PL von äußeren Einflüssen wären verschiedenste Anwendung, z. B. in der Sensortechnik denkbar. Dabei könnten sowohl Temperaturänderungen als auch axiale Druckänderungen durch spektrale Verschiebungen sowie Änderungen in der Umgebungsatmosphäre anhand von veränderten Emissionsraten detektiert werden.



## 6. Untersuchung des Einflusses nanoskopischer Kräfte auf die Emissionseigenschaften von polykristallinem MAPbI<sub>3</sub>

Organometallhalogenid-Perowskite (OMHPs) sind vielversprechende Materialien für eine neue Art von Solarzellen [260,261]. Neben hohen Umwandlungseffizienzen von bis zu 25,2 % [262], zeichnet sich die Materialklasse durch verschiedene Eigenschaften aus, welche zu einer Resistenz gegen Verschleißerscheinungen führen. Hierzu gehören eine hohe Toleranz gegenüber strukturellen Defekten des Kristallgitters (induziert während der Herstellung oder durch spätere äußere Einflüsse) [86] sowie die „Fähigkeit“, durch Beschädigung oder Verschleiß degenerierte optoelektronische Eigenschaften innerhalb einer begrenzten Erholungszeit wiederherzustellen. Dieser Prozess wird in der Literatur als *self-healing* (engl.: Selbstheilung) bezeichnet [59, 73, 263].

Hierfür verantwortlich gemacht werden die hohe Ionenbeweglichkeit, die geringe Härte von OMHPs [216,264] sowie die Tatsache, dass die Bildung der ungestörten Perowskit-Struktur energetisch gegenüber der Bildung von Defekten bevorzugt ist [265, 266]. Hierdurch wird die ursprüngliche Kristallstruktur nach induzierten Beschädigungen immer wieder regeneriert.

Bei Ausübung eines externen Drucks auf OMHPs kann eine Phasenumwandlung der Kristallstruktur mit entsprechender Veränderung der elektronischen Eigenschaften induziert werden [267, 268]. Gleichzeitig werden Gitterspannungen erzeugt, die eine Bildung von Defekten begünstigen, welche als strahlungslose Rekombinationszentren fungieren können [269, 270]. Die Auswirkungen äußerer Drücke können daher über PL-Eigenschaften von OMHPs detektiert werden.

Die korrelierte Rasterkraft- und konfokale Fluoreszenzmikroskopie ermöglicht es, nanoskopische Kräfte auf MAPbI<sub>3</sub>-Partikel als Vertreter der OMHP-Materialklasse auszuüben und simultan die Partikel-PL zu beobachten. In diesem Kapitel werden im Anschluss an eine rasterkraftmikroskopische und spektroskopische Charakterisierung des

untersuchten Materials, Experimente mit entsprechenden nanoskopischen Kraftausübungen vorgestellt. Im Rahmen dieser Experimente wurden die Auswirkungen verschiedener Kraftarten untersucht: Zunächst wurde die AFM-Spitze wie eine Art „Pflug“ eingesetzt, um die Auswirkung von sich daraus ergebenden Kräften zu testen. Hierdurch wurde – je nach Eindringtiefe der AFM-Spitze – ein „Kratzen“ an der Oberfläche oder ein „Zerschneiden“ des Materials erzielt. Bei weiteren Experimenten wurde eine lokal begrenzte axiale Kraftausübung durchgeführt und deren Effekt auf einen im Vergleich deutlich größeren, durch die Auflösung des konfokalen Mikroskops begrenzten Bereich von  $\text{MAPbI}_3$ -Partikeln betrachtet.

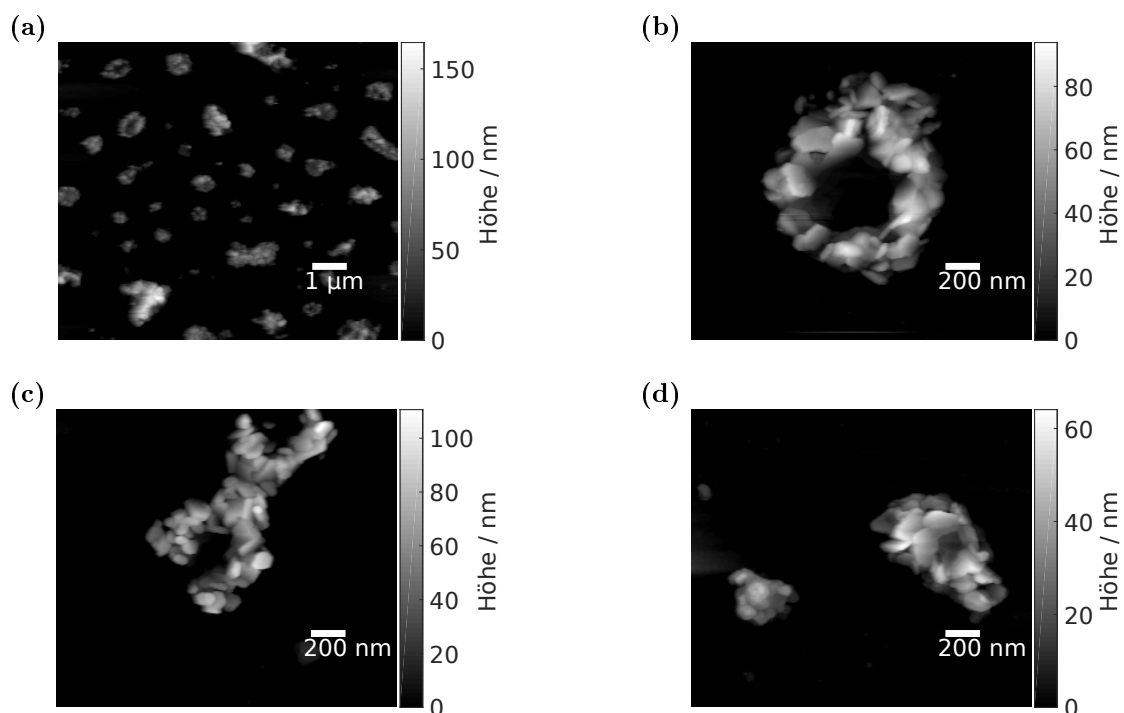
Alle Untersuchungen dieses Kapitels wurden an Aufbau 3 (siehe Abschnitt 3.1.3) durchgeführt. Es wurde eine Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{exc}} = 640 \text{ nm}$  im cw-Modus verwendet. Alle AFM-Experimente wurden mit 240AC-NA-*Cantilevern* realisiert. Die Proben wurden nach der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt. Die Experimente wurden mit Unterstützung durch ██████ und ██████████ der Lund University durchgeführt. Quantitative Auswertungen wurden von ██████ ausgeführt. Die phänomenologische Erklärung über das Modell der *Supertraps* entstammt von ██████████. Sowie die Betrachtung des Perowskits als viskoelastisches Material von ██████████ des Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion Siberian Branch of the Russian Academy of Science. Die jeweiligen Beiträge der genannten Personen sind an den entsprechenden Stellen kenntlich gemacht. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Referenz [87] veröffentlicht.

## 6.1. Mikroskopische und spektroskopische Charakterisierung der MAPbI<sub>3</sub>-Proben

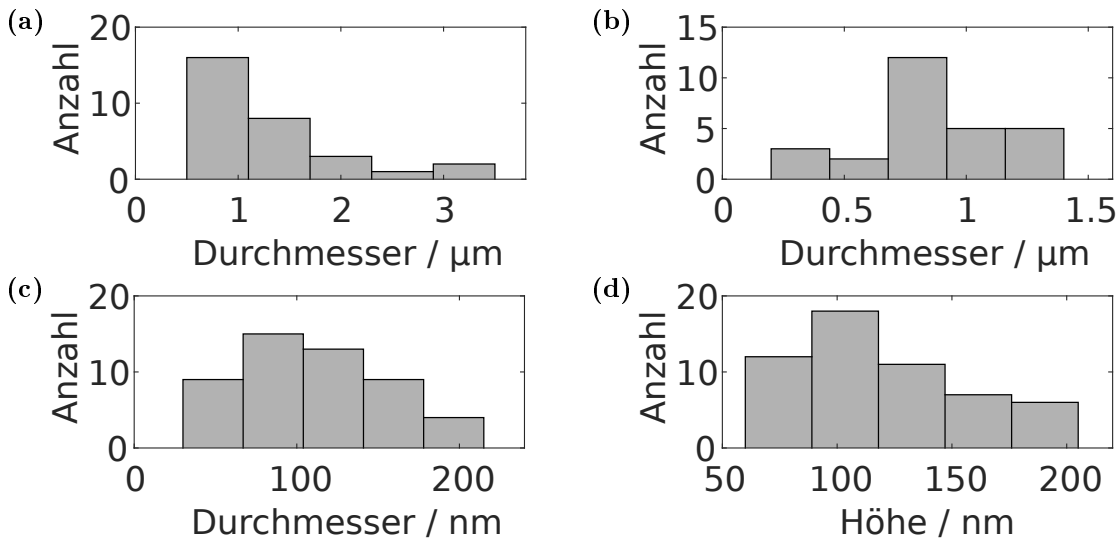
Die simple Probenherstellung direkt auf dem Deckglas ermöglichte keine Kontrolle über Form und Größe der Partikel. Aus makroskopischer Perspektive bildete sich ein dünner Film auf der Glasoberfläche, der sich bei mikroskopischer Betrachtung als eine Vielzahl unterschiedlich geformter „Gebilde“, bestehend aus vielen einzelnen Fragmenten, herausstellte. Das AFM-Höhenbild in Abbildung 6.1 (a) zeigt eine Bereichsaufnahme einer MAPbI<sub>3</sub>-Probe, auf der verschiedene solcher Gebilde zu sehen sind. Häufig bildeten sich Ringe wie in Abbildung 6.1 (b), aber auch andere Formen wie in (c) und (d) traten auf. Vergleichbare Strukturen wurden unter anderem von Merdasa et al. beobachtet [88].

Über Querschnitte von AFM-Höhenbildern und die dabei erstellten Höhenprofile wurden entsprechend der in Abschnitt 4 anhand von Abbildung 4.4 beschriebenen Vorgehensweise die lateralen Ausdehnungen verschiedener Partikel bestimmt. Die hierbei erhaltenen Größenverteilungen sind in Abbildung 6.2 dargestellt sowie die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichungen in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Aufgrund der meist asymmetrischen Form wurde jeweils der maximale Durchmesser



**Abbildung 6.1.:** AFM-Höhenbilder einer MAPbI<sub>3</sub>-Probe. (a) Übersichtsaufnahme. (b-d) Detaillierte Aufnahmen verschiedener MAPbI<sub>3</sub>-Gebilde. (256 × 256 Pixel, Scanrate: 0,5 Hz, Scangröße: (a) 10 × 10 µm<sup>2</sup>, (b-d) 2 × 2 µm<sup>2</sup>.)



**Abbildung 6.2.:** Größenverteilungen verschiedener MAPbI<sub>3</sub>-Gebilde, ermittelt über Höhenprofile aus AFM-Höhenbildern (siehe Abbildung 4.4). (a) Größenverteilung der maximalen Durchmesser von Ringen (siehe Abbildung 6.1 (b)). (b) Größenverteilung der maximalen Durchmesser andersartiger Gebilde (siehe Abbildung 6.1 (c, d)). (c) Größenverteilung der maximalen Durchmesser einzelner Fragmente sowie (d) Verteilung von deren maximalen Höhen. Zugehörige Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

**Tabelle 6.1.:** Auflistung der Mittelwerte und Standardabweichungen der maximalen Durchmesser von MAPbI<sub>3</sub>-Ringen  $\bar{d}_{\text{Ringe}}$ , anderer Gebilde  $\bar{d}_{\text{Andere}}$ , einzelner Fragmente  $\bar{d}_{\text{Frag}}$  sowie deren maximaler Höhen  $\bar{H}_{\text{Frag}}$ . Die Werte wurden jeweils aus den entsprechenden Verteilungen in Abbildung 6.2 erhalten. Darüber hinaus ist die mittlere spektrale Position der Emissionsmaxima  $\bar{\lambda}_{\text{max}}$  (und deren Standardabweichung) solcher MAPbI<sub>3</sub>-Gebilde aufgelistet, erhalten aus der Verteilung aus Abbildung 6.3 (a).

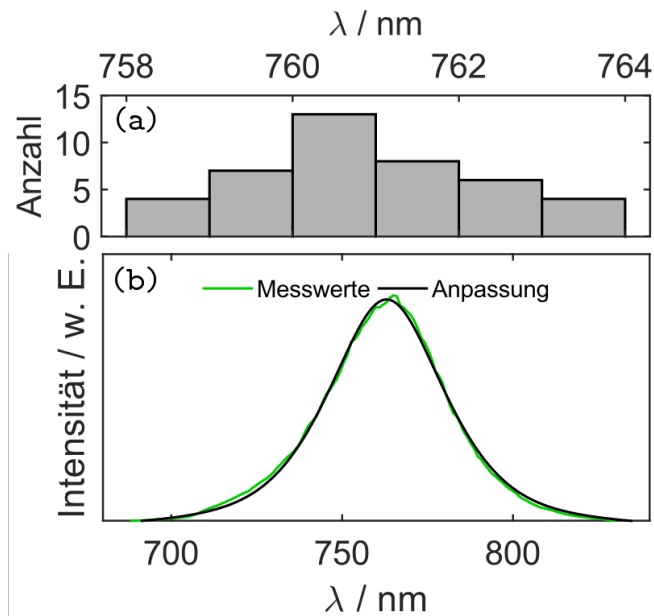
| $\bar{d}_{\text{Ringe}} / \mu\text{m}$ | $\bar{d}_{\text{Andere}} / \mu\text{m}$ | $\bar{d}_{\text{Frag}} / \text{nm}$ | $\bar{H}_{\text{Frag}} / \text{nm}$ | $\bar{\lambda}_{\text{max}} / \text{nm}$ |
|--|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 1,3 ( $\pm 0,7$ )                      | 0,8 ( $\pm 0,3$ )                       | 100 ( $\pm 40$ )                    | 120 ( $\pm 40$ )                    | 761 ( $\pm 1$ )                          |

$d$  der Gebilde bestimmt. Es wurde zwischen Ringen wie in Abbildung 6.1 (b) und Gebilden anderer Form ((c) und (d)) differenziert. Außerdem wurden die lateralen Ausdehnungen einzelner Strukturfragmente dieser Gebilde sowie deren maximale Höhen bestimmt.

Es ist zu erkennen, dass Ringe tendenziell eine größere Ausdehnung als Gebilde anderer Form aufweisen. Insgesamt liegen die Gebilde im Größenbereich von mehreren 100 nm bis zu mehreren µm. Die Fragmentpartikel weisen Ausdehnungen von bis zu 200 nm auf. Die Höhen der untersuchten Fragmente liegen in einem hierzu vergleichbaren Bereich (Allerdings ist von systematischen Fehlern bei der Bestimmung der absoluten Werte auszugehen (siehe hierzu Kapitel 2.2.4)).

Die PL-Emissionsspektren der MAPbI<sub>3</sub>-Proben konnten mittels Pseudo-Voigt-Funk-





**Abbildung 6.3.:** (a) Verteilung spektraler Positionen der Emissionsmaxima verschiedener MAPbI<sub>3</sub>-Gebilde, bestimmt über Anpassungen der Emissionsprofile mittels Pseudo-Voigt-Funktionen entsprechend dem Beispiel aus (b). Zu beachten sind die verschieden skalierten Abszissen beider Abbildungen. Mittelwert und die Standardabweichung der Verteilung sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 0,5 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$ ).

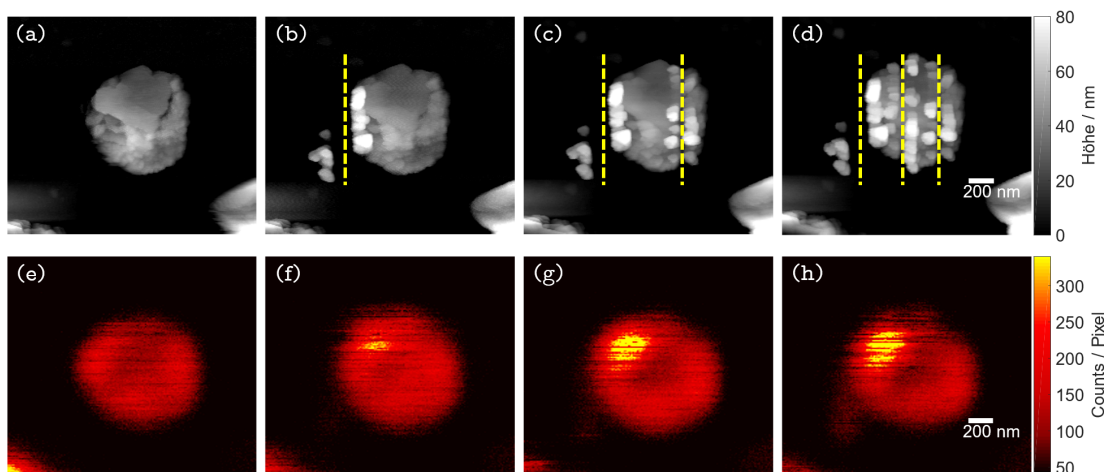
tionen angepasst und darüber die spektralen Lagen der Emissionsmaxima ermittelt werden<sup>1</sup>. (siehe Gleichung A.1.1 - A.1.3 im Anhang). Die Verteilung der Maxima ist gemeinsam mit einem Beispielspektrum in Abbildung 6.3 dargestellt. Der zugehörige Mittelwert und die Standardabweichung sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Die Positionen der Emissionsmaxima zeigen trotz der strukturellen Vielfalt der untersuchten Partikel eine enge Verteilung. Dies lässt darauf schließen, dass die energetischen Lagen der strahlenden Niveaus im vorliegenden Größenbereich der Partikel nicht von der Struktur beeinflusst werden und keine etwaigen Größenquantisierungseffekte vorliegen.

<sup>1</sup>Diese ergaben auch im Fall der MAPbI<sub>3</sub>-PL-Emissionsspektren die beste Anpassung.

## 6.2. Ausübung nanoskopischer Kräfte

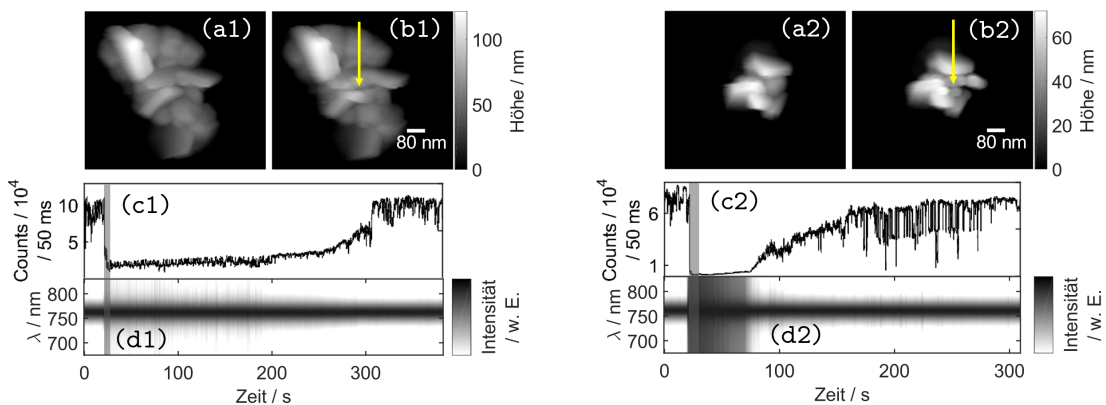
Zur mikroskopischen Untersuchung der „Selbstheilungs“-Eigenschaften von MAPbI<sub>3</sub> wurde das Material mit Hilfe der AFM-Spitze manipuliert bzw. „beschädigt“ und die Auswirkungen auf die PL beobachtet. Bei einem ersten, vergleichsweise rabiaten experimentellen Ansatz, wurden „Schnitte“ über die in Abschnitt 3.2.8.2 beschriebene Methode an einzelnen MAPbI<sub>3</sub>-Gebilden durchgeführt. Ein Beispiel eines mehrfach auf diese Weise behandelten Gebildes ist in Abbildung 6.4 dargestellt. In der oberen Reihe der Abbildung sind AFM-Höhenbilder an identischer Probenposition dargestellt – (a) vor und (b-d) nach der jeweiligen Durchführung je eines vertikalen Schnitts. Die Positionen dieser Schnitte sind über gestrichelte gelbe Linien markiert. Nach dem ersten Schnitt ist in (b) deutlich zu erkennen, dass ganze Bereiche des Gebildes abgetrennt wurden. In der unteren Reihe von Abbildung 6.4 sind Fluoreszenzbilder der gleichen Probenstelle zu sehen, welche simultan zur jeweiligen AFM-Aufnahme aufgezeichnet wurden. Es hat den Anschein, dass die Schnitte keinen signifikanten Einfluss auf Intensität und Form des PL-Spots ausgeübt haben und sogar eine leichte Intensitätssteigerung erfolgte. Der zeitliche Abstand zwischen Durchführung der Schnitte und Aufnahme der AFM-Höhen- und Fluoreszenzbilder betrug allerdings einige Minuten. Hierdurch kann bei dieser Versuchsdurchführung nicht aufgeklärt werden, ob die nanoskopische Kraftausübung generell keinen Einfluss auf die PL hatte, oder ob bereits „Selbstheilungs“-Prozesse stattgefunden haben. Erkennbar ist jedoch, dass im



**Abbildung 6.4.:** AFM-Höhenbilder (a-d) und Fluoreszenzbilder (e-h) aufgezeichnet an identischer Probenposition vor (a, e) sowie jeweils nach der konsekutiven Durchführung je eines vertikalen Schnitts (b, f), (c, g) und (d, h). Die Positionen der Schnitte sind mit gelb gestrichelten, vertikalen Linien markiert. (256 × 256 Pixel, Scanrate: 0,5 Hz, Scangröße: (a) 10 × 10 μm<sup>2</sup>, (b-d) 2 × 2 μm<sup>2</sup>, λ<sub>exc</sub><sup>cw</sup> = 640 nm, I<sub>exc</sub> = 0,5  $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ .)

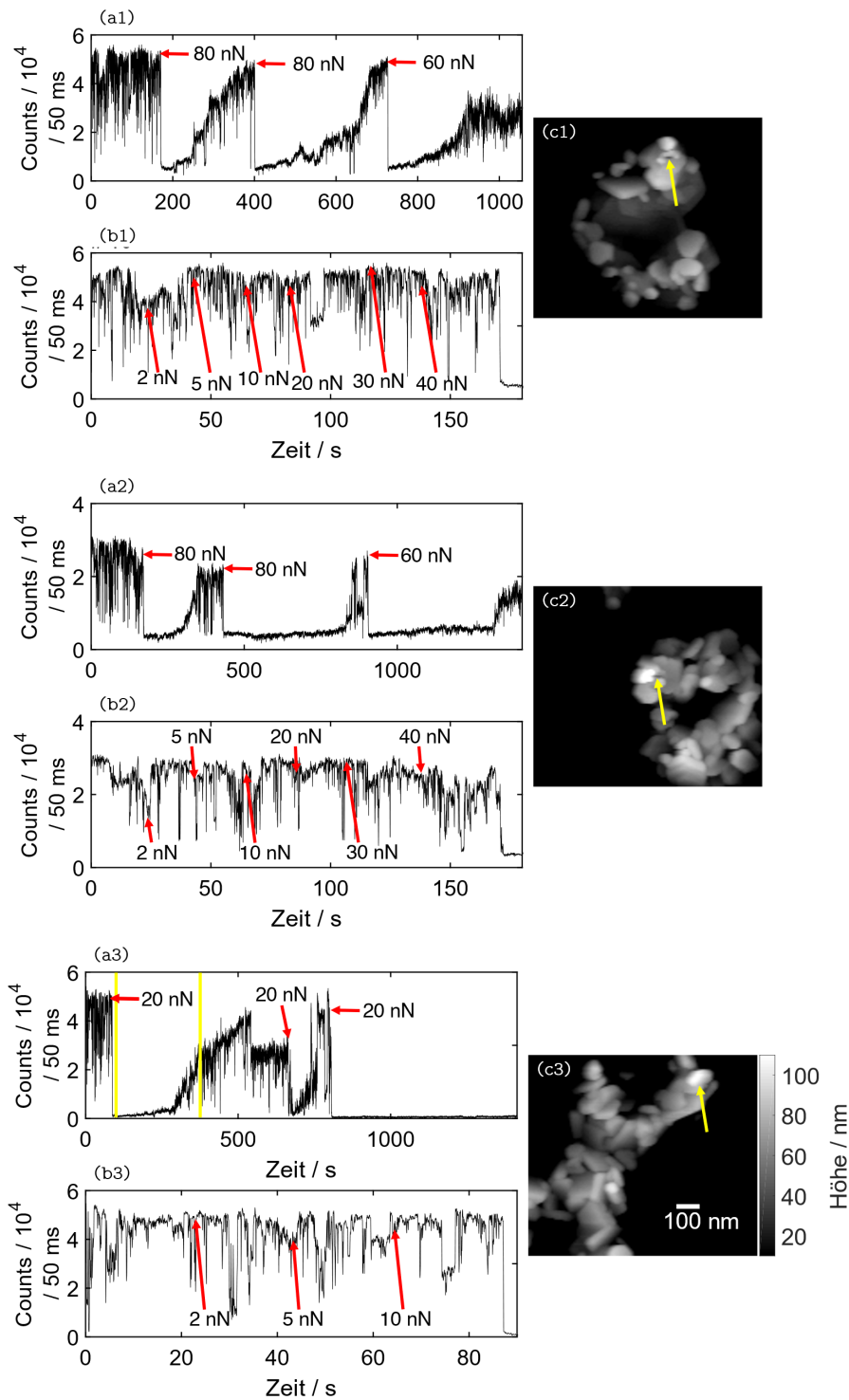
zeitlichen Bereich dieses Experiments keine Reorganisationsprozesse der Perowskit-Oberfläche mittels AFM detektiert werden konnten und die Auswirkungen der Schnitte noch deutlich zu erkennen waren.

Mittels Aufnahme von PL-Intensitätszeitspuren und -emissionsspektren bei simultaner Durchführung oberflächlicher Schnitte (bzw. Kratzer) wurden in einer weiteren Reihe von Experimenten deren unmittelbare Auswirkungen auf die PL-Eigenschaften von  $\text{MAPbI}_3$  untersucht. Dabei wurden die Schnitte auf einen kleineren Probenbereich unterhalb des konfokalen Auflösungsvermögens beschränkt. In den Abbildungen 6.5 (a1/a2,b1/b2) sind AFM-Höhenbilder zweier verschiedener  $\text{MAPbI}_3$ -Gebilde, vor und nach der Durchführung der Schnitte, dargestellt. Die dabei erwirkten Beschädigungen der Partikeloberflächen sind mit gelben Pfeilen markiert. Des Weiteren sind in den Abbildungen 6.5 (c1/c2,d1/d2) die PL-Intensitätszeitspuren und -spektrenreihen dargestellt, welche während der Durchführung je eines Schnitts aufgezeichnet wurden. Die Dauer der Behandlung ist jeweils durch einen grau hinterlegten Bereich visualisiert. In beiden Fällen ist eine effiziente Löschung der PL-Intensität mit Beginn der mechanischen Einwirkung zu erkennen. Die Intensitätslöschung hält über einen zeitlichen Bereich von bis zu mehreren Minuten an, bevor die PL-Intensität wieder ansteigt und sich dem ursprünglichen Niveau annähert. Im Gegensatz zur Intensität scheint die spektrale Position der Emission von der nanoskopischen Kraftausübung innerhalb



**Abbildung 6.5.:** Darstellungen des Effekts oberflächlicher Schnitte auf die PL-Eigenschaften von  $\text{MAPbI}_3$  anhand zweier Beispiele. AFM-Höhenbilder vor (a1/a2) und nach (b1/b2) der Durchführung des Schnitts. Die daraus resultierende Änderung der Oberflächenbeschaffenheit ist mit einem gelben Pfeil in (b1/b2) markiert. (c1/c2) Simultan mit Durchführung eines Schnitts aufgezeichnete PL-Intensitätszeitspur und -Emissionsspektrenreihe (d1/d2). Die Dauer der Kraftausübung ist durch den grauen Bereich in (c1/c2) und (d1/d2)) markiert. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 0,5 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$  – AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 1 Hz, Scangröße:  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $800 \times 800 \text{ nm}^2$ )).

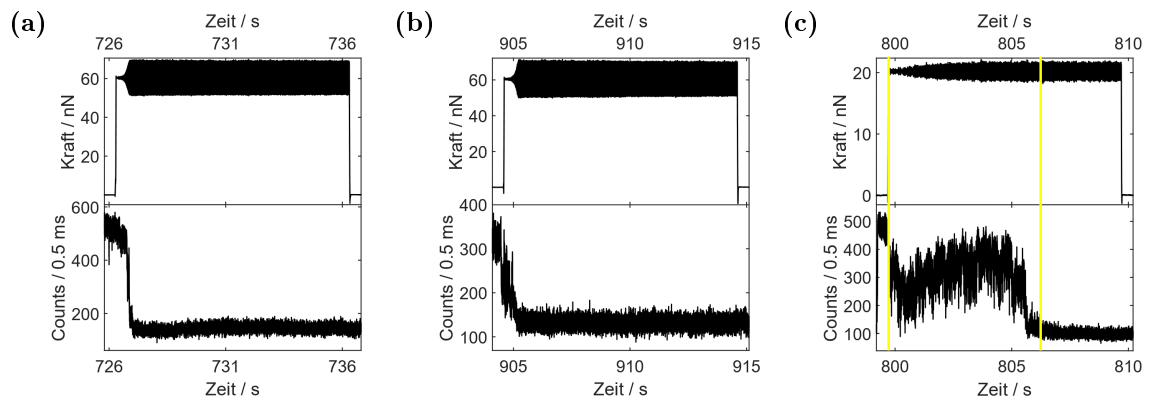
## 6. Untersuchungen des Einflusses nanoskopischer Kräfte auf $\text{MAPbI}_3$



**Abbildung 6.6.:** (a1-a3,b1-b3) PL-Intensitätszeitspuren der in den AFM-Höhenbildern (c1-3) dargestellten  $\text{MAPbI}_3$ -Gebilde. Die Zeitspuren aus (b1-b3) sind jeweils vergrößerte Darstellungen der Anfangsbereiche der Zeitspuren aus (a1-a3). Die Startzeitpunkte der während der Aufnahmen aufgezeichneten Kraftversatzkurven (siehe Abbildung 6.7) sind mittels roter Pfeile markiert und die eingestellten Kräfte notiert. In (a3) ist für ein Beispiel die Halbwertszeit des graduellen Intensitätsanstiegs mit vertikalen gelben Linien markiert. In den AFM-Höhenbildern ist jeweils die laterale Position der axialen Kraftausübung mit einem gelben Pfeil markiert. Die AFM-Höhenbilder wurden nach Durchführung der Kraftausübungen aufgenommen. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640 \text{ nm}$ ,  $I_{\text{exc}} = 0,5 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $t_{\text{int}} = 1 \text{ s}$  - AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate:  $1 \text{ Hz}$ , Scangröße:  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ )).

der spektralen Auflösung nicht beeinflusst zu werden. Dies weist analog zur engen spektralen Verteilung aus Abbildung 6.3, darauf hin, dass Form und Oberfläche des Materials keinen Einfluss auf die energetische Lage der strahlenden Niveaus haben.

In den PL-Intensitätszeitspuren von Abbildung 6.5 ist die Intensitätslöschung direkt zu Beginn der Kraftausübung sichtbar. Experimentell bedeutet dies, dass anscheinend bereits eine axiale Kraft beim erstem Kontakt zwischen Spitze und Probe – und somit vor der lateralen Probenbewegung und der damit einhergehenden Durchführung der Schnitte – zu einer Löschung der PL führte. Mittels Aufzeichnung von Kraftversatzkurven wurden daher in einer weiteren Messreihe die Auswirkungen von punktuellen axialen Kräften auf die MAPbI<sub>3</sub>-PL untersucht. Dabei wurde der Fokus auf die PL-Intensitäten gelegt, da die spektrale Position der Emission weiterhin – innerhalb der experimentellen Auflösung – keine Abhängigkeit auf die nanoskopische Kraftausübung zeigte. In Abbildung 6.6 sind PL-Intensitätszeitspuren und AFM-Höhenbilder verschiedener MAPbI<sub>3</sub>-Gebilde dargestellt. Während der Aufnahme der Zeitspuren wurden mehrere Kraftversatzkurven an jeweils unveränderter lateraler Position (per Pfeil im AFM-Höhenbild markiert) aufgezeichnet. Dabei wurde die maximale Kraft der einzelnen Kraftversatzkurven variiert und jeweils für 10 s konstant gehalten<sup>2</sup>. In den Abbildungen 6.6 (b1-b3) ist jeweils der vergrößerte Anfangsbereich der zugehörigen PL-Intensitätszeitspur aus (a1-a3) dargestellt. Mit roten Pfeilen sind die Zeitpunkte markiert, während derer jeweils eine Kraftausübung gestartet wurde<sup>3</sup>. Analog



**Abbildung 6.7.:** Auftragung der zwischen AFM-Spitze und Probe ausgeübten axialen Kräfte gegen die Zeit (oben), gemeinsam mit simultan aufgezeichneten PL-Intensitätszeitspuren (unten). Die Zeitachsen wurden den Achsen aus Abbildung 6.6 (a1-a3) angepasst. In Beispiel (c) ist die Intensitätsabklingzeit mit vertikalen gelben Linien markiert.  $F_{\text{set}} =$  (a) 60, (b) 50, (c) 20 nN, Scandistanz: 1  $\mu\text{m}$ , Scanrate: 1 Hz,  $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640$  nm,  $I_{\text{exc}} = 0,5 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ .

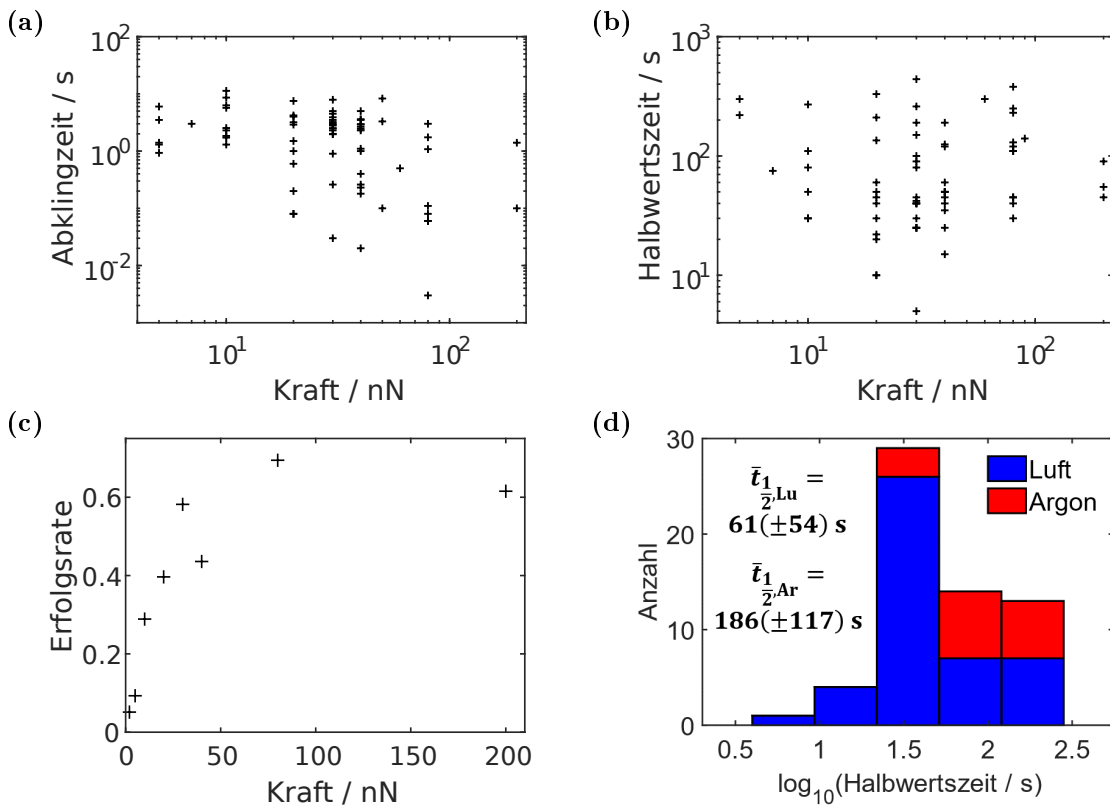
<sup>2</sup>Der zeitliche Abstand zwischen der Aufzeichnung zweier Kraftversatzkurven war variabel.

<sup>3</sup>Die in (b1-b3) markierten Zeitpunkte wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht ebenfalls in (a1-a3) markiert.

zu den Schnittexperimenten kann eine axiale Kraftausübungen zu einer effektiven PL-Intensitätslöschung führen. Allerdings fällt auf, dass dies, abhängig vom untersuchten MAPbI<sub>3</sub>-Gebilde, erst bei höheren Kräften von 20 - 80 nN zuverlässig stattfand.

In Abbildung 6.7 ist zusätzlich für jedes der drei Beispiele die jeweils letzte aufgezeichnete Kraftversatzkurve, gemeinsam mit der simultan aufgezeichneten (zeitlich auf die Aufnahme der Kraftversatzkurve begrenzten) PL-Intensitätszeitspur, dargestellt. Diese Zeitspuren stellen eine Vergrößerung des zeitlichen Bereichs um die jeweils letzte PL-Intensitätslöschung in den Abbildungen 6.6 (b1-b3) dar, welche zeitlich exakt mit den zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräften korreliert sind.

Im oberen Teil der Auftragungen aus Abbildung 6.7 ist zu sehen, dass die Kraft nicht exakt konstant gehalten werden konnte und dass auftretende Schwankungen nach kurzer Zeit in ihrer Amplitude deutlich zunahmten. Dies ist ein experimenteller Artefakt,



**Abbildung 6.8.:** (a) Auftragung der Abklingzeiten und (b) der Halbwertszeiten der PL-Intensitätslöschung gegen die jeweils angelegten Kräfte. (c) Auftragung des Anteils an axialen Kraftausübungen, welche zu einer Intensitätslöschung führten (Erfolgsrate) gegen die zugehörigen Kräfte. (d) Verteilungen der Halbwertszeiten der PL-Intensitätslöschung, differenziert in Versuche unter Argonatmosphäre und unter Umgebungsluft (die Einzelverteilungen übereinander dargestellt). Die Mittelwerte  $\bar{t}_{\frac{1}{2}}$  und Standardabweichungen sind in der Abbildung aufgeführt. (Auf Fehlerbalken wurde für eine bessere Übersichtlichkeit verzichtet. Bei den Kräften kann von einer Ungenauigkeit von 20 % des Betrags ausgegangen werden sowie bei den Zeiten von einer Toleranz von  $\pm 2$  s.) Die zugehörigen Auswertungen wurden von ■ durchgeführt.

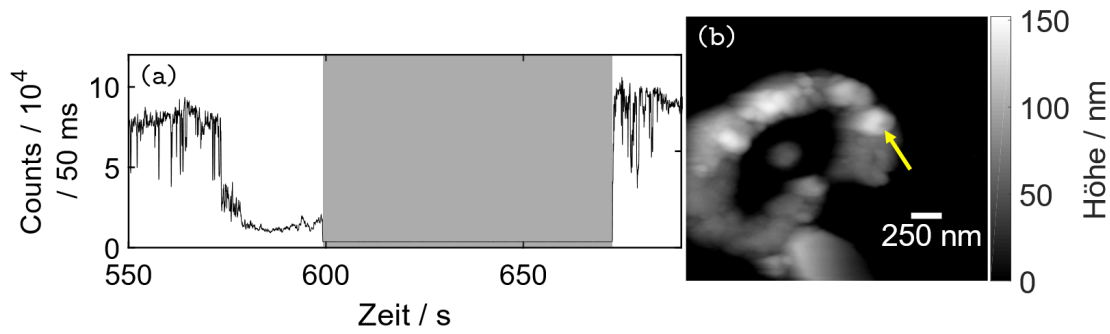
der nicht unterdrückt und dessen Ursache nicht ermittelt werden konnte. Allerdings schwankten die Werte konstant um die voreingestellte Kraft, sodass Untersuchungen auf Kraftabhängigkeiten weiterhin möglich waren.

Beim Vergleich der zeitlichen Verläufe von ausgeübter Kraft und PL-Intensität in Abbildung 6.7 fällt auf, dass die Intensitätslöschung nicht instantan mit dem Aufbau der maximalen Kraft eintrat. Vielmehr sind in allen drei Fällen unterschiedliche Intensitätsabklingzeiten sowie ein teilweise stufenartiges Verhalten zu erkennen. Zur Quantifizierung wurden die Abklingzeiten definiert als Dauer zwischen dem Zeitpunkt des Erreichens der maximal eingestellten Kraft und dem Zeitpunkt bei erstmalig konstanter PL-Rate (innerhalb des mittels Standardabweichung quantifizierten Rauschens) auf dem niedrigen Niveau nach erfolgter Intensitätslöschung. Dieses Zeitintervall ist in Abbildung 6.7 (c) exemplarisch mit gelben vertikalen Linien eingezeichnet. Neben der Abklingzeit wurde die Intensitätslöschung über deren Dauer charakterisiert. Diese Dauer kann über eine Halbwertszeit quantifiziert werden, definiert als zeitliches Intervall zwischen dem Zeitpunkt der Beendigung der Kraftausübung und dem Zeitpunkt erstmaligen Erreichens von PL-Raten mit 50 % der ursprünglichen PL-Intensität. In Abbildung 6.7 ist dieses Intervall bei keinem Beispiel zu erkennen, da die Aufnahme der jeweiligen PL-Intensitätszeitspuren mit Beendigung der Kraftausübung endete. In Abbildung 6.6 wurde ein solches Intervall jedoch anhand eines Beispiels in (b3) mittels vertikaler gelber Linien visualisiert.

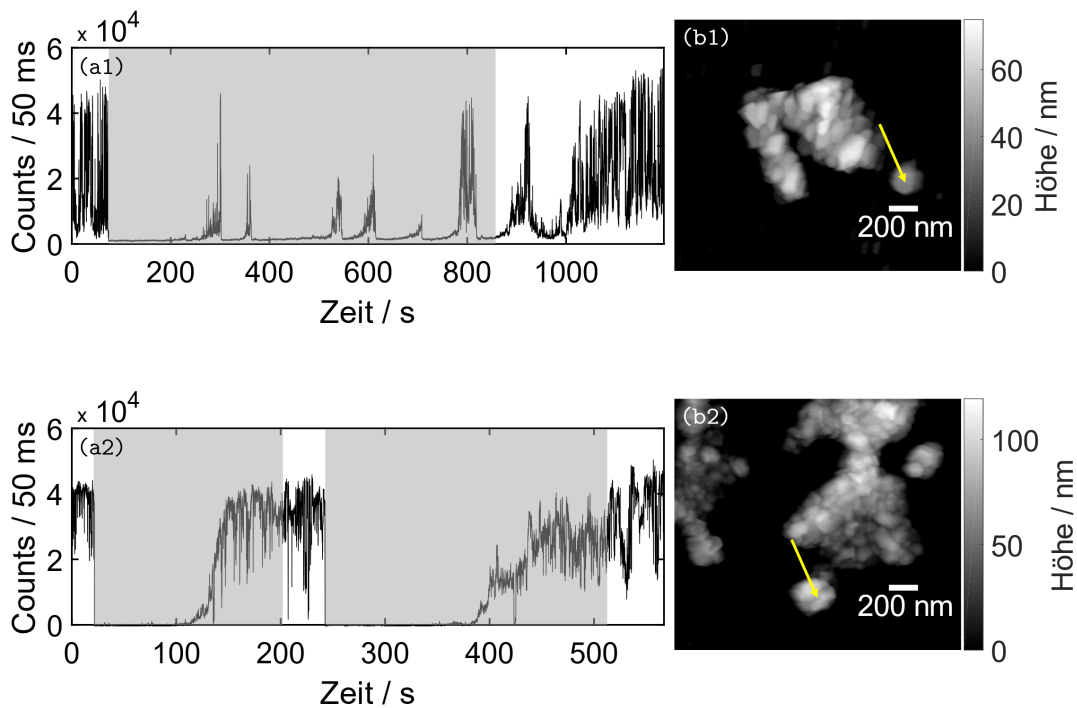
Über diese Art der Auswertung wurden von ██████ 72 Abklingzeiten und 48 Halbwertszeiten bestimmt. Die daraus resultierenden Parameter sind in den Abbildungen 6.8 (a) und (b) gegen die zugehörigen Kräfte aufgetragen. Bei den Abklingzeiten ist dabei eine Abhängigkeit von der ausgeübten Kraft zu erkennen. Tendenziell führten größere Kräfte zu schnelleren PL-Intensitätslöschnungen. Dagegen ist in der Auftragung der Halbwertszeiten keine eindeutige Kraftabhängigkeit erkennbar.

Nicht jede axiale Kraftausübung führte zu einer effektiven PL-Intensitätslöschung, die über die Dauer der Kraftausübung hinaus anhielt. Dabei war bei größeren Kräften häufiger eine Löschung zu beobachten. In Abbildung 6.8 (c) sind die von ██████ bestimmten Raten erfolgreich induzierter PL-Löschungen gegen die Größe der ausgeübten Kräfte aufgetragen. Während kleine Kräfte von 2 nN nur in seltenen Fällen zu einer PL-Intensitätslöschung führten, traten diese ab Kräften von 30 nN in der Mehrzahl der Fälle auf. Bei allen Kräften erfolgte bei einem signifikanten Anteil an Versuchen keine effektive Löschung der PL-Intensität.

Die Experimente mit axialer Kraftausübung wurden zum Teil bei einer Umspülung der Probe mit einem Argonstrom von 80 mL/min durchgeführt, zum Teil unter Umgebungsluft. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Dauer der PL-Intensitätslöschung



**Abbildung 6.9.:** (a) PL-Intensitätszeitspur und (b) AFM-Höhenbild eines  $\text{MAPbI}_3$ -Gebildes. Zum Zeitpunkt  $t = 575$  s wurde eine axiale Kraft an der mit einem gelben Pfeil im AFM-Höhenbild markierten Position durchgeführt. Während des in der Intensitätszeitspur grau hinterlegten Zeitabschnitts wurde die Anregungsstrahlung blockiert. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640$  nm,  $I_{\text{exc}} = 0,5 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  – AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 0,5 Hz, Scangröße:  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (Dargestellter Ausschnitt:  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ )).



**Abbildung 6.10.:** (a1/a2) PL-Intensitätszeitspur und (b1/b2) AFM-Höhenbild eines  $\text{MAPbI}_3$ -Gebildes. In den Intensitätszeitspuren grau hinterlegt sind Zeitabschnitte mit fortdauernder axialer Kraftausübung, durchgeführt an den mit gelben Pfeilen in den AFM-Höhenbildern markierten Positionen. ( $\lambda_{\text{exc}}^{\text{cw}} = 640$  nm,  $I_{\text{exc}} = 0,5 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  – AFM:  $256 \times 256$  Pixel, Scanrate: 0,5 Hz, Scangröße:  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ).



in Umgebungsluft tendenziell kürzer war als im Argonstrom. In Abbildung 6.8 (d) sind die Verteilungen der Halbwertszeiten (logarithmiert) in Luft und Argon dargestellt. Im Mittel sind die Halbwertszeiten im Argonstrom mehr als drei mal länger als unter Umgebungsluft. Dies lässt auf einen signifikanten Einfluss von Sauerstoff oder Wasser auf die „Selbsteilungsprozesse“ von  $\text{MAPbI}_3$  schließen.

Um Informationen über weitere Abhängigkeiten dieser Prozesse zu erhalten, wurde bei einer folgenden Versuchsreihe die Anregungsstrahlung nach erfolgter PL-Intensitätslöschung blockiert (siehe Abbildung 6.9). Nach ausreichend langer Wartezeit führte erneute Bestrahlung mit Anregungslicht zu PL-Raten ähnlicher Werte wie vor der induzierten Intensitätslöschung. Dies weist darauf hin, dass die Bestrahlung zur Wiederherstellung der ursprünglichen PL-Intensitäten keine Voraussetzung ist.

In einer letzten Reihe an Untersuchungen wurden langanhaltende axiale Kräfte im Bereich mehrerer Minuten auf  $\text{MAPbI}_3$ -Gebilde ausgeübt. Dabei konnten prinzipiell zwei verschiedene Verhaltensweisen in der PL-Dynamik beobachtet werden, wofür jeweils ein Beispiel anhand einer PL-Intensitätszeitspur in Abbildung 6.10 dargestellt ist. Die Dauer der Krafteinwirkung ist darin jeweils über eine graue Einfärbung visualisiert. In (a1) ist eine PL-Intensitätszeitspur zu erkennen, bei der während fortdauernder Kraftausübung die PL-Rate zu mehreren Zeitpunkten anstieg, bevor jeweils eine erneute Intensitätslöschung stattfand. Dagegen wurde die PL-Rate des Beispiels in (a2) trotz fortlaufender Krafteinwirkung nach vorangegangener PL-Intensitätslöschung vollständig wieder hergestellt. Erst eine neu angesetzte Kraftausübung führte zur erneuten Intensitätslöschung.

### 6.3. Diskussion

Die folgende Diskussion beruht auf der Diskussion aus Referenz [87]. Die Interpretation der Beobachtungen mittels der Theorie von *Supertraps* und allen damit zusammenhängenden Details stammt von [REDACTED]. Die Betrachtung des Perowskits anhand von dessen viskoelastischen Eigenschaften und alle damit verbundenen Erklärungsansätze sind Postulate von [REDACTED].

Die einfache Präparationsmethode der MAPbI<sub>3</sub>-Proben führt vermutlich zu einer Vielzahl an heterogen verteilten Defekten in der Partikel-Kristallstruktur [271, 272]. Diese Defekte ermöglichen strahlungslose Rekombinationen der durch die Anregungsstrahlung erzeugten Exzitonen. Dies hat die geringe Quantenausbeute von  $\phi_{\text{MAPbI}_3} < 1\%$  zur Folge [205, 210]. Draguta et al. [272] bestimmten eine Defektdichte in MAPbI<sub>3</sub>-Filmen von  $9,0 \cdot 10^{15} - 8,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Innerhalb des konfokalen Beobachtungsvolumens können sich bei ähnlichen Defektdichten demnach ca. 7000-800000 Fallenzustände befinden<sup>4</sup>. Das Volumen der untersuchten Fragmente war in der Regel zwar kleiner als das Beobachtungsvolumen (vor allem aufgrund unterschiedlicher axialer Dimensionen, siehe Tabelle 6.1), trotzdem war eine große Zahl an Fallenzuständen zu erwarten.

Eine kraftinduzierte PL-Intensitätslöschung lief in wenigen Stufen ab (siehe Abbildung 6.7). Daher scheinen hier Kanäle für strahlungslose Relaxationsprozesse induziert worden zu sein, die eine höhere Effizienz aufweisen, als die große Anzahl an Fallenzuständen, welche für die geringe Quantenausbeute verantwortlich sind. Die abrupte Löschung der PL-Intensität ähnelte dabei dem Verhalten des Intensitätsblinkens in den PL-Intensitätszeitspuren (siehe z. B. Abbildung 6.6). Daher könnten die per Krafteinwirkung induzierten effizienten Relaxationskanäle den für das Blinken verantwortlichen Relaxationskanälen gleichen.

In der Literatur werden für das Intensitätsblinken die in Abschnitt 2.4 beschriebenen *Supertraps* verantwortlich gemacht [88, 208]. Diese werden über einen passiven und einen aktiven Zustand beschrieben<sup>5</sup>. Der passive Zustand ist dabei die energetisch stabilere Form. Eine aktive *Supertrap* ermöglicht eine effiziente PL-Löschung, was sich in PL-Intensitätszeitspuren in kurzzeitigen Intensitätseinbrüchen widerspiegelt [208].

In gleicher Weise könnten solche *Supertraps* für die PL-Löschung bei axialer Kraftausübung verantwortlich sein. Im Gegensatz zum Intensitätsblinken bleibt diese Löschung jedoch über einen deutlich längeren Zeitraum bestehen. Dies spricht dafür, dass der

---

<sup>4</sup>Bei einem Beobachtungsellipsoiden von  $380 \cdot 380 \cdot 1140 \text{ nm}^3$ .

<sup>5</sup>Passiver Zustand: Ein ortsgebundene Gitterdefekt liegt isoliert in einer Elementarzelle vor. Aktiver Zustand: Ein zweiter Gitterdefekt mit hoher Diffusionskonstante liegt gemeinsam mit dem ortsgebundenen Defekt in der Elementarzelle vor, siehe Abschnitt 2.4.

aktive Zustand einer, bzw. in der Regel mehrerer *Supertraps*, durch die von der äußeren Kraft induzierten Gitterspannungen energetisch stabilisiert wird. Diese Stabilisierung scheint dabei über die Dauer der äußeren Kraftausübung hinaus anzuhalten. Reyes-Martinez et al. [90] zeigten, dass Perowskitmaterialien wie  $\text{MAPbI}_3$  sowohl viskose als auch elastische Eigenschaften aufweisen. Demnach könnten die Gitterspannungen auch nach Beendigung der Kraftausübung bestehen bleiben und mit der Zeit graduell abgebaut werden. Als Folge bliebe parallel auch die postulierte Stabilisierung der *Supertraps* bestehen, mit einem ebenfalls graduellen Verlauf zurück in den Ausgangszustand. Im Zuge der Veröffentlichung der vorgestellten Ergebnisse [87] konnte der Verlauf der PL-Intensitätszeitspuren im Bereich der kraftinduzierten PL-Löschung von XXXXXXXXXX mittels viskoelastischer Modelle erfolgreich angepasst und somit die vorgestellten Postulate gestützt werden.

Auch die verzögerte, teils schrittweise PL-Löschung kann mit Hilfe der *Supertrap*-Theorie, gemeinsam mit der Viskoelastizität des Materials, erklärt werden. Mit Auftreten der äußeren Kraft baut sich eine innere Gitterspannung aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften erst graduell auf, die energetische Stabilisierung der *Supertraps* geschieht mit zeitlicher Verzögerung. Zusätzlich ist das Umschalten vom passiven in den aktiven Zustand der *Supertraps* ein statistischer Prozess, was ebenfalls eine verzögerte Auswirkung auf die PL zur Folge haben kann.

Zusammengefasst kann die kraftinduzierte PL-Intensitätslöschung von  $\text{MAPbI}_3$  über eine Kombination aus viskoelastischen Materialeigenschaften und dem Einfluss von *Supertraps* beschrieben werden. Das Anlegen einer äußeren Kraft führt zu einem graduellen Anstieg von Gitterspannungen. Diese stabilisieren den aktiven Zustand der *Supertraps*. Wird dieser Zustand durch statistisch ablaufende Prozesse (z. B. ungerichtete Ionendiffusion, siehe Abschnitt 2.4) erreicht, folgt die PL-Löschung. Die Gitterspannungen bleiben über die eigentliche Kraftausübung hinaus bestehen und der aktive Zustand daher stabilisiert. Es erfolgt eine verzögerte graduelle Abnahme der Gitterspannungen, die zuvor im aktiven Zustand stabilisierten *Supertraps* kehren zunehmend in den passiven Zustand zurück, was mit einem Wiederanstieg der PL-Intensität einhergeht.

In den PL-Intensitätszeitspuren aus Abbildung 6.7 sind Intensitätsstufen im Bereich der Abklingzeit zu erkennen. Dies spricht dafür, dass mehr als eine *Supertrap* für die Löschung verantwortlich ist, die Anzahl allerdings auf wenige solcher Zustände begrenzt ist.

Zusätzlich zu beachten ist allerdings, dass die Interaktion zwischen Spitze und Probe auf einen Bereich weniger Nanometer begrenzt ist, die PL der  $\text{MAPbI}_3$ -Partikel je-

doch in einem deutlich größeren Bereich entsprechend der konfokalen Detektionsfläche mit einem Durchmesser von 380 nm angeregt und von dort detektiert wird. Es hat daher den Anschein, dass die photophysikalischen Eigenschaften eines Bereichs (bzw. eines Volumens) beeinflusst werden, der um mindestens zwei Größenordnungen größer ist, als die Interaktionsfläche zwischen Spitze und Probe. Durch die ausgeprägte Ladungsträgerdiffusionslänge von mehreren 100 nm [213, 214] können Ladungsträger allerdings weit über den Interaktionsbereich hinaus in einer *Supertrap* lokalisiert werden und strahlungslos relaxieren.

Es ist eine Kraftabhängigkeit sowohl der Abklingzeiten als auch der Halbwertszeiten zu erwarten. Eine größere Kraft bedeutet gleichzeitig einen schnelleren Kraftaufbau<sup>6</sup> und daher schneller ansteigende und betragsmäßig größere Gitterspannungen. Dies führt zu einer schnelleren und stärkeren Stabilisierung der *Supertraps* und dadurch zu kürzeren Abklingzeiten. Der graduelle Abbau dieser Gitterspannungen sollte dagegen bei größeren Kräften eine längere Zeitdauer benötigen und daher längere Halbwertszeiten zur Folge haben. Auch entsprechend des viskoelastischen Modells von ██████████ sollten die Abklingzeiten eine größere Kraftabhängigkeit als die Halbwertszeiten zeigen [87]. Dies spiegelt sich in den Ergebnissen aus der Abbildungen 6.8 (a) und (b) allerdings nur zum Teil wider. Hierin ist lediglich eine Kraftabhängigkeit der Abklingzeiten erkennbar.

Die unterschiedlichen mittleren Halbwertszeiten unter Umgebungsluft und bei Umspülung der Probe mit Argon (siehe Abbildung 6.8 (d)) weisen auf eine Atmosphärenabhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften von MAPbI<sub>3</sub> hin. Unterschiedliche Atmosphären können die PL-Intensität von MAPbI<sub>3</sub>-Proben beeinflussen [273, 274]. Außerdem konnte ein Einfluss auf die Charakteristik des PL-Intensitätsblinkens nachgewiesen werden [275]. Als eine Ursache wird vermutet, dass Sauerstoff und Wasser einen Einfluss auf die Ionendiffusion innerhalb der MAPbI<sub>3</sub>-Kristalle ausüben können [217, 276]. Dadurch könnten zum einen induzierte Gitterspannungen schneller abgebaut werden, zum anderen die Wechselrate zwischen aktivem und passivem Zustand der *Supertraps* erhöht werden. Beides hätte eine schnellere Wiederherstellung der ursprünglichen PL-Intensität zur Folge. Dieser Effekt scheint entsprechend der Ergebnisse aus Abbildung 6.9 lichtunabhängig zu sein.

Ceratti et al. [277] induzierten Kristalldefekte innerhalb verschiedener Halogenid-Perowskit-Kristalle mittels intensiver zwei-Photonen-Anregung. Dabei konnten sehr ähnliche PL-Intensitätsverläufe beobachtet werden: Beginnend mit einem abrupten

---

<sup>6</sup>Im Fall konstanter Scanraten.

Intensitätsabfall und einem anschließend verzögerten, graduellen Intensitätsanstieg, zurück zum ursprünglichen Niveau. Ceratti et al. [277] erklären dies über lichtinduzierte Zerfallsreaktionen des Perowskitmaterials, mit anschließender Rückreaktion. Dabei werden auch gasförmige Zerfallsprodukte postuliert, die aufgrund der Lokalisation im inneren des Kristalls nicht entweichen können. Für die Beobachtungen dieser Arbeit scheint dieser Erklärungsansatz allerdings unwahrscheinlich, da zum einen vermutlich keine lichtinduzierten Reaktionen initiiert werden und zum anderen gasförmige Zerfallsprodukte bei Beschädigungen an der Oberfläche entweichen würden, wodurch keine Rückreaktion und somit keine „Selbstheilung“ der PL-Eigenschaften möglich wäre.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Theorie kann allerdings die Beobachtungen bei einer Kraftausübung von längerer Dauer (wie in Abbildung 6.10 gezeigt) nicht erklären. Bei anhaltender Kraftausübung sollte keine Verminderung der Gitterspannungen mit einhergehender Destabilisierung des aktiven Zustands der *Supertraps* und einem daraus folgenden Anstieg der PL-Intensität möglich sein. Eine temporäre oder vollständige Wiederherstellung der PL-Intensität wie in Abbildung 6.10 legt diese Vermutung jedoch nahe. Es hat sich allerdings gezeigt, dass äußerer Druck zu einer Veränderung der Kristallstruktur von  $\text{MAPbI}_3$  führen kann [278]. Hierdurch könnte bei fortdauernder Kraftausübung an der Position des AFM-Spitzenkontakts eine Phasenumwandlung und eine dadurch resultierende elektronische Entkopplung dieses Bereichs (durch andere energetische Lagen der Bänder) vom übrigen Kristall stattfinden. Ist die induzierte Gitterspannung vorwiegend in diesem Bereich lokalisiert, kann diese im übrigen Kristall graduell abgebaut werden und die PL-Intensität in gleichem Maße zunehmen. Beim Beispiel aus 6.10 (b) könnte dabei eine vollständige Entkopplung vom restlichen Kristall erfolgt sein und bei (a) eine eingeschränkte Entkopplung.

Um die Plausibilität dieses Postulats zu überprüfen wäre eine Betrachtung möglicher Phasen sowie die Lage von deren Bändern nötig, gemeinsam mit einer Simulation induzierter Gitterspannungen in einem reinen  $\text{MAPbI}_3$ -Perowskit-Kristall verglichen mit Kristallen bestehend aus unterschiedlichen Phasen.

## 6.4. Fazit und Ausblick

Mit Hilfe des AFM konnten über verschiedene Methoden nanoskopische Kräfte auf MAPbI<sub>3</sub>-Partikel ausgeübt werden und die Effekte auf die photophysikalischen Eigenschaften mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie beobachtet werden. Dabei zeigte sich, dass punktuelle axiale Kraftausübungen zu einer effizienten PL-Intensitätslöschung im gesamten konfokalen Detektionsbereich führen können. Eine solche Löschung bestand in der Regel deutlich über die Dauer der Kraftausübung hinaus fort, mit anschließendem graduellen Intensitätsanstieg, meist bis zurück zum ursprünglichen Intensitätsniveau. Die PL-Löschung wurde auf *Supertraps* [88] zurückgeführt, deren aktiver Zustand durch Gitterspannungen innerhalb eines MAPbI<sub>3</sub>-Kristalls stabilisiert zu werden scheint. Aufgrund des viskoelastischen Charakters von MAPbI<sub>3</sub> [90] wurde postuliert, dass die Gitterspannungen keine instantane Reaktion auf die äußere Kraft zeigen und sich stattdessen zeitlich verzögert auf- und abbauen. Hierüber ließen sich die zeitlich verzögerten Reaktionen der PL-Intensität auf Beginn und Ende der Kraftausübung erklären. Diese Verzögerungen wurden in Form einer Abklingzeit der PL und einer Halbwertszeit der PL-Intensitätslöschung quantifiziert. Dabei konnte eine Kraftabhängigkeit der PL-Abklingzeit beobachtet werden. Im Fall der Halbwertszeiten der PL-Intensitätslöschung lies sich eine solche Abhängigkeit anhand der experimentellen Daten jedoch nicht erkennen.

Eine deutliche Abhängigkeit konnte von der Umgebungsatmosphäre beobachtet werden. Unter einem Argonstrom wurden im Mittel über dreimal so lange Halbwertszeiten der PL-Intensitätslöschung beobachtet als unter Umgebungsluft. In der Literatur wird diskutiert, dass entweder Sauerstoff- oder Wassermoleküle einen Einfluss auf die Ionendiffusion innerhalb eines MAPbI<sub>3</sub>-Kristalls ausüben [217, 276]. Eine erhöhte Ionendifusion kann gleichzeitig zum schnelleren Abbau von Gitterspannungen und zur schnelleren Deaktivierung einer *Supertrap* beitragen.

Neben der hohen Ionenbeweglichkeit weist MAPbI<sub>3</sub> auch eine große Diffusionskonstante der Ladungsträger auf [213, 214], worüber die effiziente PL-Intensitätslöschung im gesamten konfokalen Detektionsbereich bei deutlich kleinerem Interaktionsbereich von AFM-Spitze und Probe erklärt wurde.

Generell konnte gezeigt werden, dass MAPbI<sub>3</sub> seine ursprünglichen photophysikalischen Eigenschaften bei von außen induzierten Beschädigungen wiederherstellen kann, selbst wenn die detektierbare Beschädigung der Kristalloberfläche weiter fortbesteht. Diese Fähigkeit zur „Selbstheilung“ macht MAPbI<sub>3</sub> zu einem vielversprechenden Material in der Entwicklung von widerstandsfähigen Solarzellen [85, 279].

Für ein komplettes Verständnis der beobachteten Materialeigenschaften sind aller-

dings weitere Erkenntnisse nötig. Dabei spielt eine detaillierte Aufklärung von Beschaffenheit und Zusammensetzung der *Supertraps* eine wichtige Rolle. Die Experimente mit dem kombinierten Aufbau eines Rasterkraft- und konfokalen Fluoreszenzmikroskops könnten hierfür um einen zeitaufgelösten Aspekt mit Hilfe eines TCSPC-Moduls erweitert werden. Durch die Aufnahme von PL-Zerfallskurven könnte der Einfluss der induzierten *Supertraps* auf die PL-Dynamik analysiert werden.

Über eine bessere Reaktionskontrolle können MAPbI<sub>3</sub>-Partikel von definierter Form und geringer Größendispersion hergestellt werden [280, 281]. Bei Untersuchungen an solchen definierten Probenpartikeln könnten die Experimente dieser Arbeit unter kontrollierteren Bedingungen durchgeführt und dabei gezielter Kraftabhängigkeiten bestimmt werden. In Partikeln von definierter Struktur könnte zusätzlich eine Abschätzung der Anzahl vorliegender *Supertraps* erfolgen. Außerdem könnte über entsprechende Simulationen bestimmt werden, über welchen Volumenbereich eines Partikels sich signifikante Gitterspannungen durch die axiale Kraftausübung erstrecken.





## 7. Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurden drei verschiedene Arten von Halbleitermikro- und Nanokristallen untersucht. Dazu wurden kombinierte konfokale Fluoreszenzmikroskopie- und Rasterkraftmethoden verwendet. Neben vorwiegend bildgebenden Verfahren zur Untersuchung der Größe und Form von CdSe-basierten QD-Aggregaten und NPLs, wurde das AFM zusätzlich zur Kraftausübung auf einzelne Probenpartikel aller drei Systeme eingesetzt. Dabei wurde simultan der Einfluss der mechanischen Kräfte auf die photophysikalischen Eigenschaften der Partikel untersucht. Im Fall der QDs und NPLs waren spektrale Verschiebungen der PL zu beobachten, während bei MAPbI<sub>3</sub>-Partikeln eine reversible PL-Intensitätslöschung ausgelöst wurde.

**CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QD-Aggregate**, bestehend aus zwei QD-Spezies ähnlicher Radien aber unterschiedlicher spektroskopischer Eigenschaften, sollten bei einem spektralen Überlapp der Absorptions- und PL-Emissionsspektren beider Spezies zu resonanten Energietransferprozessen befähigt sein. Mittels ensemblespektroskopischer Untersuchungen konnte anhand von PL-Emissionsspektren und PL-Lebenszeiten Energietransfer nachgewiesen werden [49]. Allerdings ist es bisher nicht möglich, Ensembleproben, bestehend aus einer einzigen Aggregatssorte (z. B. Dimere), herzustellen [48, 49, 179]. Stattdessen bestehen diese Proben aus einer Mischung unterschiedlicher Aggregate; hieraus ermittelte Energietransfereffizienzen stellen ein Mittel über alle Formen dar.

Demgegenüber bieten korrelierte AFM- und CFM-Untersuchungen eine hohe Kontrolle über die untersuchten Aggregate [15, 77]. Mittels AFM-Aufnahmen konnte zwischen Monomeren, Dimeren und höheren Aggregaten differenziert werden, während eine spektroskopische Untersuchung die Unterscheidung zwischen homo- und hetero-Aggregaten ermöglichte. Eine solche Differenzierung war nötig, da in der untersuchten Stichprobe lediglich 29 % Dimere und hiervon lediglich 33 % hetero-Dimere gefunden wurden.

Durch die Bestimmung und den Vergleich von PL-Lebenszeiten einzelner Donor-Monomere sowie von Donor-QDs in hetero-Di- und -Oligomeren konnten Energietransfereffizienzen von  $\sim 0,50$  für Dimere ermittelt. Bei höheren Oligomeren wurde

## 7. Zusammenfassung

im Mittel ein effizienterer Energietransfer beobachtet, was mit dem Vorhandensein mehrerer Akzeptor-QDs begründet werden kann.

Während bei Dimeren eine genaue Zusammensetzung der beiden Komponenten ermittelt werden konnte, war eine vollständige Charakterisierung der höheren QD-Oligomere bei diesen Experimenten nicht möglich. Bereits bei Trimeren konnte nicht aufgeklärt werden, zu welchen Anteilen Donor- und Akzeptorpartikel vorlagen. Je nach räumlicher Anordnung der Aggregatskomponenten können unterschiedliche Zusammensetzungen einen großen Einfluss auf die Energietransfereffizienz haben. Durch eine Unterscheidbarkeit von Donor- und Akzeptor-QDs mittels einer der beiden Mikroskopietechniken könnte eine genauere Charakterisierung der höheren Aggregate ermöglicht werden. Über hochauflösende Techniken der Lichtmikroskopie könnten die Partikel spektral differenziert werden. Eine Unterscheidbarkeit per AFM müsste durch unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche – z. B. mittels unterschiedlicher Liganden – induziert werden.

Wie von der Förstertheorie beschrieben, hängt die Energietransfereffizienz unter anderem vom spektralen Überlapp des Donor-Emissionsspektrums mit dem Akzeptor-Absorptionsspektrum ab [79]. Daher wurden durch Ausübung einer mechanischen Kraft mittels Aufzeichnung von Kraftversatzkurven die spektralen Eigenschaften des Donor- und/oder des Akzeptor-QD verändert, um hierdurch einen Einfluss auf die Energietransfereffizienz auszuüben.

Es konnte bereits an einzelnen QDs gezeigt werden, dass bei axialer Kraftausübung durch eine AFM-Spitze, reversible spektrale Verschiebungen stattfinden [15,77]. Solche Verschiebungen konnten in dieser Arbeit reproduziert werden, allerdings mit deutlich geringeren Erfolgsraten von lediglich 11 %.

Tatsächlich konnte ein Einfluss kraftinduzierter spektraler Verschiebungen auf die Energietransfereffizienz eines hetero-QD-Dimers beobachtet werden. Dabei wurden Emissionsmaxima der Donor- und Akzeptor-PL in entgegengesetzte und sich voneinander entfernende Richtungen verschoben, verbunden mit einem sich simultan ändernden Intensitätsverhältnis der Maxima. Grund hierfür könnte eine sich ändernde Transfereffizienz sein.

Eine solche Beobachtung konnte allerdings bislang lediglich an einem einzigen Beispiel gemacht werden. Hier sollte im Zuge weiterer Experimente daran gearbeitet werden, die Erfolgsrate kraftinduzierter spektraler Verschiebungen zu erhöhen, um anschließend an weiteren Dimeren spektrale Verschiebungen zu induzieren. Die Verwendung von AFM-Spitzen mit größerem Radius könnte eine simultane Kraftausübung auf

beide QDs eines Dimers erleichtern. Darüber hinaus sollten zusätzlich PL-Zerfallszeiten aufgezeichnet werden, um Änderungen der Energietransfereffizienz quantitativ bestimmen zu können.

Während bei kolloidalen QDs die energetische Lage der Absorptions- und Emissionsspektren maßgeblich durch den Durchmesser bestimmt wird, ist bei quasi-2-dimensionalen NPLs die Anzahl der Atomlagen und damit die Höhe entscheidend. Damit stellen NPLs ein ideales System dar, um durch Ausübung axialer Kräfte in definierter Richtung die Auswirkung auf die photophysikalischen Eigenschaften der Halbleiternanopartikel zu untersuchen. Für eine simultane Beobachtung der Auswirkungen auf die PL-Eigenschaften erwiesen sich **CdSe/CdS-Kern/Schale-NPLs** aufgrund ihrer stabilen PL als besonders geeignet. Komplexe exzitonische Prozesse machen diese NPLs darüber hinaus zu einem interessanten System für umfangreiche spektroskopische Untersuchungen.

Durch Messung von Koinzidenzzählraten konnte gezeigt werden, dass sich NPLs bereits bei geringen Anregungsintensitäten nicht wie ideale Einphotonenemitter verhalten. Mit ansteigender Anregungsintensität nahm der Grad des Antibunchings weiter ab, weshalb eine simultane Emission mehrerer lateral getrennter Exzitonen vermutet wird. In PL-Emissionsspektren war dies allerdings bei geringen Anregungsintensitäten (unter Raumtemperatur) durch das Auftreten von lediglich einem einzigen Emissionsmaximum (innerhalb der spektralen Auflösung) nicht nachweisbar. Hierdurch wurde darauf geschlossen, dass sich alle Exzitonen zum Zeitpunkt der Emission in vergleichbaren energetischen Zuständen befanden. Bei hohen Anregungsintensitäten ab  $I_{\text{exc}} = 2,5 \frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$  konnte jedoch eine Verbreiterung der PL-Emissionsspektren beobachtet werden, die durch das Auftreten eines weiteren Emissionsmaximums bei kürzeren Wellenlängen zustande kam. Dies wurde auf eine zusätzliche Emission aus energetisch höheren P-Zuständen, die bei ausreichend hoher Populierung des exzitonischen Grundzustand (S-Zustände) eintritt, zurückgeführt.

Die anregungsintensitätsabhängigen PL-Intensitäten konnten für die *S-State*- und die *P-State*-Emission getrennt ausgewertet werden. Interessanterweise konnten in der Regel höhere Sättigungsintensitäten und damit verbunden auch höhere Detektionsraten für die *P-State*-Emission beobachtet werden, was mit einem höheren Entartungsgrad und einer damit einhergehenden höheren Zustandsdichte sowie über eine vermutlich größere PL-Rate im Vergleich zum S-artigen Zustand erklärt wurde.

Zusätzlich wurde beobachtet, dass die PL-Rate der NPLs mit steigender Anregungsintensität zunimmt. Durch mathematische Anpassung des Verlaufs (siehe Gleichung 5.2.2) konnten Werte für  $k_0$  – bei verschwindend geringer Anregungsintensität – und

## 7. Zusammenfassung

$k_\infty$  – bei unendlich hoher Anregungsintensität – bestimmt werden. Die PL-Rate  $k_0$  mit Werten zwischen  $0,11 \cdot 10^9$  s und  $0,20 \cdot 10^9$  s, bzw. die reziproke PL-Lebenszeit mit Werten zwischen  $\tau_0 = \frac{1}{k_0} = 5,0 - 9,1$  ns, entsprechen den Werten eines einzelnen Exzitons im NPL, in Abwesenheit von Auger-Prozessen. Die ermittelten Lebenszeiten liegen dabei nahe an Literaturwerten<sup>1</sup> zwischen 8,8 ns und 9,1 ns [66].

Im Rahmen von temperaturabhängigen Untersuchungen konnte kein einheitlicher Verlauf der PL-Intensität einzelner NPLs mit steigender Temperatur beobachtet werden, jedoch in allen Fällen eine hypsochrome Verschiebung der PL-Emissionsspektren, welche über die Theorie von Varshni [196] mathematisch beschrieben werden konnte. Bei wiederholten Untersuchungen identischer Teilchen in unterschiedlichen Atmosphären wurde unter Umgebungsluft eine leicht hypsochrom verschobene PL von höherer Intensität als unter Helium oder im Vakuum beobachtet. Dies wurde auf eine Reaktion von Trionen und Luftsauerstoff mit Exzitonen als Produkt zurückgeführt. Hierdurch wird unter Umgebungsluft Trionenemission unterdrückt, die im Vergleich zur Emission von Exzitonen bathochrom verschoben ist [250]. Allerdings kann auch ein Einfluss von Wassermolekülen nicht ausgeschlossen werden.

Bei den bereits erwähnten Experimenten mit axialer Kraftausübung durch eine AFM-Spitze auf NPLs und simultaner Aufzeichnung von PL-Emissionsspektren – analog zu den Experimenten an QDs – konnten aufgrund der planaren Partikelstruktur kraftabhängig Erfolgsraten von bis zu 78 % erzielt werden. Dabei wurden ausschließlich hypsochrome Verschiebungen der PL-Emissionsspektren beobachtet, die mit steigender Kraft zunahmten. Darüber hinaus konnte bei wiederholtem Anlegen identischer Kräfte in 60 % der Fälle eine vollständige Reproduzierbarkeit der spektralen Verschiebungen erreicht werden.

Eine einfache, wenn auch nur qualitative Beschreibung der Kraftabhängigkeit spektraler Verschiebungen war mit Hilfe der Theorie des Teilchens im Potentialkasten möglich [81]. Für eine quantitative Beschreibung werden allerdings weitergehende Theorien benötigt.

Unter kryogenen Temperaturen zeigte sich eine ausgeprägte Dynamik der PL-Emissionsspektren in Form spektraler Sprünge und darüber hinaus zum Teil deutlichen Abhängigkeiten von Anregungsintensitäten und -wellenlängen. So wurde bei einer Anregung mit einer Anregungswellenlänge von 445 nm in den PL-Emissionsspektren eine zunehmende hypsochrome Verschiebung mit steigender Anregungsintensität beobachtet. Dies wurde auf die Emission aus vermutlich weiteren, energetisch höheren

---

<sup>1</sup>Bestimmt über andere experimentelle Methoden.

Zuständen – neben den S- und P-*Heavy-Hole*-Zuständen – zurückgeführt. Die ausgeprägte spektrale Dynamik, vor allem bei niedrigeren Anregungsintensitäten, wurde über eine Trionenemission mit daraus folgenden *Shakeuplines* [65] erklärt.

Interessanterweise wurden bei intensiver Bestrahlung irreversibel verkürzte PL-Lebenszeiten sowie verminderte PL-Intensitäten beobachtet, die mit langlebigen lichtinduzierten Fallenzuständen bei kryogenen Temperaturen [181] erklärt wurden.

PL-Anregungsspektren zeigten bei Temperaturen von 1,2 K und 100 K Maxima an unterschiedlichen spektralen Positionen. Bei 100 K konnte das Maximum bei kürzeren Wellenlängen der *Light-Hole*-Bande zugeordnet werden. Die Lage des Maximums bei längeren Wellenlängen entsprach jedoch nicht der erwarteten spektralen Position der S-artigen Zustände der *Heavy-Hole*-Bande. Stattdessen wurde dieses Maximum den hierzu gehörenden P-artigen Zuständen zugeordnet. Für eine eindeutige Zuordnung der Maxima, müsste allerdings im Zuge weiterer Experimente ein größerer spektraler Bereich untersucht werden.

Insgesamt konnten mit den umfangreichen spektralen Untersuchungen der NPLs interessante Phänomene beobachtet werden, zu deren vollständigem Verständnis allerdings weitere Untersuchungen nötig sind. So sollte die PL auch bei Raumtemperatur mit verschiedenen Anregungswellenlängen untersucht werden. Dabei könnte gezielt in die LH- und die HH-Bande sowie in den kurzwelligeren kontinuierlichen Bereich angeregt werden. Bei kryogenen Temperaturen sollten ebenfalls Messungen von Koinzidenzzählraten durchgeführt werden, um die multiexzitonischen Prozesse in diesem Temperaturbereich besser zu verstehen.

Bei der Untersuchung an **MAPbI<sub>3</sub>**-Partikeln standen die Auswirkungen von mechanischem Stress auf die photophysikalischen Eigenschaften des Materials im Vordergrund. Mit Hilfe einer AFM-Spitze konnten MAPbI<sub>3</sub>-Partikel nanoskopisch zerteilt werden, ohne dass anschließend deutliche Veränderungen in der PL sichtbar waren. Punktuelle Manipulationen mittels Aufnahme von Kraftversatzkurven zeigten bei simultaner Aufzeichnung der PL, dass zunächst eine effiziente und rapide PL-Intensitätslöschung im gesamten konfokalen Beobachtungsvolumen ausgelöst wurde. Nach Beendigung der Kraftauswirkung blieb diese Löschung zunächst in der Regel für wenige Minuten weiter bestehen, bevor die PL-Intensität graduell wieder anstieg und schließlich das ursprüngliche Niveau erreichte.

Dieses Verhalten wurde über effiziente Fallenzustände erklärt, welche in der Literatur als *Supertraps* [88] bezeichnet werden<sup>2</sup>. Spannungen im Kristallgitter scheinen den

---

<sup>2</sup>Basierend auf den von [REDACTED] stammenden Erklärungen aus Referenz [87].

## 7. Zusammenfassung

aktiven Zustand dieser *Supertraps* zu stabilisieren. Hierdurch kann erklärt werden, dass bei äußerer Kraftausübung die nicht-strahlenden-Rekombinationsraten in diesen Fallenzuständen rapide zunehmen. Die zeitliche Verzögerung des PL-Intensitätsanstiegs nach Beendigung der Krafteinwirkung konnte über das viskoelastische Verhalten von MAPbI<sub>3</sub> [90] erklärt werden<sup>3</sup>: Gitterspannungen bleiben über die Krafteinwirkung hinaus bestehen und werden erst im zeitlichen Verlauf kontinuierlich abgebaut. Daher nimmt auch die Stabilisierung des aktiven Zustands der *Supertraps* zeitlich verzögert und kontinuierlich ab.

In der Literatur wurden verschiedene Vorschläge für die chemische Zusammensetzung solcher *Supertraps* gemacht [88, 211, 212], die bisher aber nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden konnte. Weitere Hinweise auf den Ursprung der *Supertraps* könnte die Bestimmung von PL-Lebenszeiten vor, während und nach der Kraftausübung liefern, wofür das Experiment um eine TCSPC-Einheit und einen Pulslaser erweitert werden müsste.

Zu Teilen dieser Dissertation existieren Veröffentlichungen in Fachzeitschriften [87] bzw. werden solche Veröffentlichungen vorbereitet. Zusätzlich wurden Ergebnisse im Zuge der HBSM22-Konferenz in Form eines Vortrags präsentiert. Eine Übersicht hierzu befindet sich im Anhang.

---

<sup>3</sup>Basierend auf den von [redacted] stammenden Erklärungen aus Referenz [87].







# Literaturverzeichnis

- [1] PARIS, Chiara ; FLORIS, Andrea ; AESCHLIMANN, Simon ; NEFF, Julia ; KLING, Felix ; KÜHNLE, Angelika ; KANTOROVICH, Lev: Kinetic control of molecular assembly on surfaces. In: *Commun. Chem.* (2018)
- [2] ROA, J. J. ; ONCINS, G. ; DIÁZ, J. ; CAPDEVILA, X. G. ; SANZ, F. ; SEGARRA, M.: Study of the friction, adhesion and mechanical properties of single crystals, ceramics and ceramic coatings by AFM. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011), S. 429–449
- [3] JALILI, Nader ; LAXMINARAYANA, Karthik: A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. In: *Mechatronics* 14 (2004), S. 907–945
- [4] KOZANKIEWICZ, Boleslaw ; ORRIT, Michel: Single-molecule photophysics, from cryogenic to ambient conditions. In: *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), Nr. 4, S. 1029–1043
- [5] SINGH, Amit ; GOPINATHAN, K. O.: Confocal mircrosopy: A powerful technique for biological research. In: *Curr. Sci.* 74 (1998), Nr. 10, S. 841–851
- [6] HAASE, Mathias ; HÜBNER, Christian G. ; NOLDE, Fabian ; MÜLLEN, Klaus ; BASCHÉ, Thomas: Photoblinking and photobleaching of rylene diimide dyes. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), S. 1776–1785
- [7] KASSIES, R. ; VAN DER WERF, K. O. ; LENFERINK, A. ; HUNTER, C. N. ; OLSEN, J. D. ; SUBRAMANIAM, V. ; OTTO, C.: Combined AFM and confocal fluorescence microscope for applications in bio-nanotechnology. In: *J. Microsc.* 217 (2004), S. 109–116
- [8] DOAK, Shareen H. ; ROGERS, Dale ; JONES, Beverly ; FRANCIS, Lewis ; CONLAN, R. S. ; WRIGHT, Chris: High-resolution imaging using a novel atomic force microscope and confocal laser scanning microscope hybrid instrument: essential sample preparation aspects. In: *Histochem. Cell. Biol.* 130 (2008), S. 909–916

- [9] ZICKLER, Martin F. ; FEIST, Florian A. ; JACOB, Josemon ; MÜLLEN, Klaus ; BASCHÉ, Thomas: Single Molecule Studies of a Ladder Type Conjugated Polymer: Vibronic Spectra, Line Widths, and Energy Transfer. In: *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015), S. 1096–1102
- [10] ORRIT, Michel ; HA, Taekjip ; SANDOGHDAR, Vahid: Single-molecule optical spectroscopy. In: *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), S. 973–976
- [11] KOLODNY, Lisa A. ; WILLARD, Dale M. ; CARILLO, Lori L. ; NELSON, Mark W. ; VAN ORDEN, Alan: Spatially Correlated Fluorescence/AFM of Individual Nanosized Particles and Biomolecules. In: *Anal. Chem.* 73 (2001), S. 1959–1966
- [12] ZHOU, Lulu ; CAI, Mingjun ; TONG, Ti ; WANG, Hongda: Progress in the Correlative Atomic Force Microscopy and Optical Microscopy. In: *Sensors* 17 (2017), S. 938
- [13] LOUIS, Marine ; GARCÍA, Cristian P. ; BROSSEAU, Arnaud ; ALLAIN, Clémence ; MÉTIVIER, Rémi: Mechanofluorochromism of a Difluoroboron- $\beta$ -Diketonate Derivative at the Nanoscale. In: *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019), S. 4758–4762
- [14] HUGEL, Thorsten ; SEITZ, Markus: The Study of Molecular Interactions by AFM Force Spectroscopy. In: *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001), Nr. 13, S. 989–1016
- [15] FISCHER, Tobias ; STÖTTINGER, Sven ; HINZE, Gerald ; BOTTIN, Anne ; HU, Nan ; BASCHÉ, Thomas: Single Semiconductor Nanocrystals under Compressive Stress: Reversible Tuning of the Emission Energy. In: *Nano Lett.* 17 (2017), S. 1559–1563
- [16] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), Nr. 1, S. 57–61
- [17] HELL, Stefan W. ; WICHMANN, Jan: Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. In: *Opt. Lett.* 19 (1994), Nr. 11, S. 780–782
- [18] BINNIG, Gerd ; ROHRER, Heinrich: Nobel Lecture: Scanning Tunneling Microscopy - From Birth to Adolescence. In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987), S. 606–614
- [19] MOERNER, William E.: Nobel Lecture: Single-Molecule Spectroscopy, Imaging, and Photocontrol: Foundations for Super-Resolution Microscopy. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015), S. 8067–8093

- [20] HELL, Stefan W.: Nobel Lecture: Nanoscopy with freely propagating light. In: *Rev. Mod. Phys.* 87 (2015), Nr. 4, S. 1169–1181
- [21] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, C.: Atomic Force Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), Nr. 9, S. 930–933
- [22] GARCÍA, Ricardo ; PÉREZ, Rubén: Dynamic atomic force microscopy mehtods. In: *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002), S. 197–301
- [23] GIESSIBL, Franz J.: Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy. In: *Science* 267 (1995), S. 68–71
- [24] GIESSIBL, Franz J.: AFM's path to atomic resolution. In: *Mater. Today* 8 (2005), Nr. 5, S. 32–41
- [25] STÖTTINGER, Sven ; HINZE, Gerald ; DIEZEMANN, Gregor ; OSTERLING, Ingo ; MÜLLEN, Klaus ; BASCHÉ, Thomas: Impact of local compressive stress on the optical transitions of single organic dye molecules. In: *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014), S. 182–186
- [26] HUGHES, Megan L. ; DOUGAN, Lorna: The physics of pulling polyproteins: a review of single molecule force spectroscopy using the AFM to study protein unfolding. In: *Rep. Prog. Phys.* 79 (2016), S. 076601
- [27] MOERNER, W. E. ; KADOR, L.: Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), Nr. 21, S. 2535–2538
- [28] SHERA, E. B. ; SEITZINGER, Newton K. ; DAVIS, Lloyd M.: Detection of single fluorescent molecules. In: *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990), Nr. 6, S. 553–557
- [29] XIE, X. S. ; DUNN, Robert C.: Probing Single Molecule Dynamics. In: *Science* 265 (1994), S. 361–364
- [30] MOERNER, W. E.: Those Blinking Molecules. In: *Science* 277 (1997), S. 1059–1060
- [31] BASCHÉ, Thomas ; AMBROSE, W. P. ; MOERNER, W. E.: Optical spectra and kinetics of single impurity molecules in a polymer: spectral diffusion and persistent spectral hole burning. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 9 (1992), S. 829–836
- [32] BASCHÉ, Thomas ; MOERNER, W. E.: Optical modification of a single impurity molecule in a solid. In: *Nature* 355 (1992), S. 335–337
- [33] MEIXNER, Alfred J. ; WEBER, Mark A.: Single molecule spectral dynamics at room temperature. In: *J. Lumin.* 86 (2000), S. 181–187

- [34] THOMS, Stefan: *Spektrale Dynamik und photophysikalische Charakterisierung von einzelnen Molekülen: Konjugierte Polymere, Nanographene und Chlorophylle*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2020
- [35] BASCHÉ, Th. ; KUMMER, S. ; BRÄUCHLE, C.: Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule. In: *Nature* 373 (1995), S. 132–134
- [36] KUMMER, Susanne ; BRÄUCHLE, Christoph ; BASCHÉ, Thomas: Optical Spectroscopy of Single Pentacene Molecules in a Naphthalene Crystal. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 283 (1996), S. 255–260
- [37] ORRIT, Michel: Photon Statistics in Single Molecule Experiments. In: *Single Mol.* 3 (2002), Nr. 5-6, S. 255–265
- [38] VEERMAN, J. A. ; GARCIA-PARAJÓ, M. F. ; KUIPERS, L. ; VAN HULST, N. F.: Time-Varying Triplet State Lifetimes of Single Molecules. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Nr. 11, S. 2155–2158
- [39] BASCHÉ, Th. ; MOERNER, W. E. ; ORRIT, M. ; TALON, H.: Photon Antibunching in the Fluorescence of a Single Dye Molecule Trapped in a Solid. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), Nr. 10, S. 1516–1519
- [40] BAUER, Marius: *Spektroskopie an einzelnen Molekülen und Halbleiternanokristallen sowie organischen Halbleiterfilmen zur Untersuchung von Energietransferprozessen*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2021
- [41] IRIE, Masahiro: Photochromism of diarylethene single molecules and single crystals. In: *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010), S. 1535–1542
- [42] CHRIST, Thomas ; KULZER, Florian ; BORDAT, Patrice ; BASCHÉ, Thomas: Watching the Photo-Oxidation of a Single Aromatic Hydrocarbon Molecule. In: *Ang. Chem.* 113 (2001), S. 4323–4326
- [43] RATCHFORD, Daniel ; SHAFIEI, Farbod ; GRAY, Stephen K. ; LI, Xiaoqin: Polarization Properties of a CdSe/ZnS and Au Nanoparticle Dimer. In: *ChemPhysChem* 13 (2012), S. 2522–2525
- [44] KOBERLING, Felix ; MEWS, Alf ; PHILIPP, Günther ; KOLB, Ute ; POTAPOVA, Inga ; BURGHARD, Marko ; BASCHÉ, Thomas: Fluorescence spectroscopy and transmission electron microscopy of the same isolated semiconductor nanocrystals. In: *Appl. Phys.. Lett.* 81 (2002), S. 1116–1118

- [45] GALLE, Marco H. J. J.: *Untersuchung der Fluoreszenz des wasserlöslichen Chlorophyll-bindenden Proteins an Goldnanopartikel-Dimeren mit korrelativer konfokaler Fluoreszenz- und Rasterkraftmikroskopie*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Masterarbeit, 2017.
- [46] GRIEVE, Karen ; MULVANEY, Paul ; GRIESER, Franz: Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. In: *COCIS* 5 (2000), S. 168–172
- [47] EMPEDOCLES, S. A. ; NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M. G.: Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Nr. 18, S. 3873–3876
- [48] XU, Xiangxing ; STÖTTINGER, Sven ; BATTAGLIARIN, Glauco ; HINZE, Gerald ; MUGNAIOLI, Enrico ; LI, Chen ; MÜLLEN, Klaus ; BASCHÉ, Thomas: Assembly and Separation of Semiconductor Quantum Dot Dimers and Trimers. In: *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), S. 18062–18065
- [49] MEYER, Lars-Arne: *CdSe-basierte Nanopartikelsysteme für spektroskopische Untersuchungen von Energietransferprozessen*, Johannes Gutenberg-Universität, Diss., 2022
- [50] ZLATEVA, Genoveva ; ZHELEV, Zhivko ; BAKALOVA, Rumiana ; KANNO, Iwao: Precise Size Control and Synchronized Synthesis of Six Colors of CdSe Quantum Dots in a Slow-Increasing Temperature Gradient. In: *Inorg. Chem.* 46 (2007), S. 6212–6214
- [51] XIE, Renguo ; KOLB, Ute ; BASCHÉ, Thomas ; MEWS, Alf: Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe - Core CdS/Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S/ZnS Multishell Nanocrystals. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), Nr. 20, S. 7480–7488
- [52] CHEN, Ou ; YANG, Yongan ; WANG, Tie ; WU, Huimeng ; NIU, Chenggang ; YANG, Jianhui ; CAO, Charles: Surface-Functionalization-Dependent Optical Properties of II-VI Semiconductor Nanocrystals. In: *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), S. 17504–17512
- [53] DANG, Cuong ; LEE, Joonhee ; BREEN, Craig ; STECKEL, Jonathan S. ; COE-SULLIVAN, Seth ; NURMIKKO, Arto: Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films. In: *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012), S. 335–339

- [54] KOUHNAVARD, M. ; IKEDA, S. ; LUDIN, N. A. ; KAIRUDIN, N. B. A. ; GHAFFARI, B. V. ; MAT-TERIDI, M. A. ; IBRAHIM, M. A. ; SEPEAI, S. ; SOPIAN, K.: A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. In: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 37 (2014), S. 397–407
- [55] RHEE, Seunghyun ; KIM, Kyunghwan ; ROH, Jeongkyun ; KWAK, Jeonghun: Recent Progress in High-Luminance Quantum Dot Light-Emitting Diodes. In: *Curr. Opt. Photonics* 4 (2020), Nr. 3, S. 161–173
- [56] SHU, Yufei ; LIN, Xing ; QIN, Haiyan ; HU, Zhuang ; JIN, Yizheng ; PENG, Xiaogang: Quantum Dots for Display Applications. In: *Angew. Chem.* 132 (2020), S. 22496–22507
- [57] ITHURRIA, Sandrine ; DUBERTRET, Benoit: Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. In: *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), S. 16504–16505
- [58] ITHURRIA, S. ; TESSIER, M. D. ; MAHLER, B. ; LOBO, R. P. S. M. ; DUBERTRET, B. ; EFROS, Al. L.: Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. In: *Nat. Mater.* 10 (2011), S. 936–941
- [59] YU, Jiahao ; CHEN, Rui: Optical Properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets. In: *InfoMat.* (2020), S. 1–23
- [60] OTT, Florian D. ; RIEDINGER, Andreas ; OCHSENBEIN, David R. ; KNÜSEL, Philippe N. ; ERWIN, Steven C. ; MAZZOTTI, Marco ; NORRIS, David J.: Ripening of Semiconductor Nanoplatelets. In: *Nano Lett.* 17 (2017), S. 6870–6877
- [61] ZHANG, Zitong ; SUN, Handong: Manipulation of the Optical Properties of Colloidal 2D CdSe Nanoplatelets. In: *Adv. Photonics Res.* 2 (2021), S. 210045
- [62] YELTIK, Aydan ; DELIKANLI, Savas ; OLUTAS, Murat ; KELESTEMUR, Yusuf ; GRUZELTURK, Burak ; DEMIR, Hilmi V.: Experimental Determination of the Absorption Cross-Section and Molar Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanoplatelets. In: *J. Phys. Chem. C* 119 (2015), S. 26768–26775
- [63] TESSIER, M. D. ; MAHLER, B. ; NADAL, B. ; HEUCLIN, H. ; PEDETTI, S. ; DUBERTRET, B.: Spectroscopy of Colloidal Semiconductor Core/Shell Nanoplatelets with High Quantum Yield. In: *Nano Lett.* 13 (2013), S. 3321–3328
- [64] LI, Qiuyang ; LIAN, Tianquan: Area- and Thickness-Dependent Biexciton Auger Recombination in Colloidal CdSe Nanoplatelets: Breaking the „Universal Volume Scaling Law“. In: *Nano Lett.* 17 (2017), S. 3152–3158

- [65] ANTOLINEZ, Felipe ; RABOUW, Freddy T. ; ROSSINELLI, Aurelio A. ; CUI, Jian ; NORRIS, David J.: Observation of Electron Shakeup in CdSe/CdS Core/Shell Nanoplatelets. In: *Nano Lett.* 19 (2019), S. 8495–8502
- [66] MA, Xuedan ; DIROLL, Benjamin T. ; CHO, Wooje ; FEDIN, Igor ; SCHALLER, Richard D. ; TALAPIN, Dmitri V. ; GRAY, Stephen K. ; WIEDERRECHT, Gary P. ; GOSZTOLA, David J.: Size-Dependent Biexciton Quantum Yields and Carrier Dynamics of Quasi-Two-Dimensional Core/Shell Nanoplatelets. In: *ACS Nano* 11 (2017), Nr. 9, S. 9119–9127
- [67] GRÄTZEL, Michael: The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. In: *Acc. Chem. Res.* 50 (2017), S. 487–491
- [68] MA, Chunqing ; PARK, Nam-Gyu: A Realistic Methodology for 30% Efficient Perovskite Solar Cells. In: *Chem* 6 (2020), S. 1254–1264
- [69] SEOK, Sang I. ; GRÄTZEL, Michael ; PARK, Nam-Gyu: Methodologies toward Highly Efficient Perovskite Solar Cells. In: *Small* 14 (2018), S. 1704177
- [70] ZHOU, Yuanyuan ; YANG, Mengjin ; WU, Wenwen ; VASILIEV, Alexander L. ; ZHU, Kai ; PADTURE, Nitin P.: Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells. In: *J. Mater. Chem. A* 3 (2015), S. 8178–8184
- [71] LI, Jun: *Effects of Environment on Charge Recombination in Organo-Metal-Halide Perovskite Observed by Photoluminescence Microscopy and Spectroscopy*, Lund University, Diss., 2021
- [72] STEIRER, K. X. ; SCHULZ, Philip ; TEETER, Glenn ; STEVANOVIC, Vladan ; YANG, Mengjin ; ZHU, Kai ; BERRY, Joseph J.: Defect Tolerance in Methylammonium Lead Triiodide Perovskite. In: *ACS Energy Lett.* 1 (2016), S. 360–366
- [73] NIE, Wanyi ; BLANCON, Jean-Christophe ; NEUKIRCH, Amanda J. ; APPAVOO, Kannatassen ; TSAI, Hsinhan ; CHOWALLA, Manish ; ALAM, Muhammad A. ; SFEIR, Matthew Y. ; KATAN, Claudine ; EVEN, Jacky ; TRETIAK, Sergei ; CROCHET, Jared J. ; GUPTA, Gautam ; MOHITE, Aditya D.: Light-activated photocurrent degradation and self-healing in perovskite solar cells. In: *Nat. Commun.* 7 (2016), S. 11574
- [74] KAGAN, C. R. ; MURRAY, C. B. ; NIRMAL, M. ; BAWENDI, M. G.: Electronic Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Solids. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Nr. 9, S. 1517–1520

- [75] KAGAN, Cherie R. ; MURRAY, Christopher B.: Charge transport in strongly coupled quantum dot solids. In: *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015), Nr. 12, S. 1013–1026
- [76] CUI, Jiabin ; PANFIL, Yossef E. ; KOLEY, Somnath ; SHAMAILIA, Doaa ; WAISKOPF, Nir ; REMENNIK, Sergei ; POPOV, Inna ; ODED, Meirav ; BANIN, Uri: Colloidal quantum dot molecules manifesting quantum coupling at room temperature. In: *Nat. Commun.* 10 (2019), S. 5401
- [77] STÖTTINGER, Sven Wolfgang J.: *Simultane Rasterkraft- und konfokale Fluoreszenzmikroskopie an einzelnen Nanoteilchen*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2017
- [78] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2006
- [79] FÖRSTER, T.: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. In: *Ann. Phys.* 2 (1948), Nr. 6, S. 55–75
- [80] BOSE, Sumanta ; SONG, Zhigang ; FAN, W. J. ; ZHANG, D. H.: Effect of lateral size and thickness on the electronic structure and optical properties of quasi two-dimensional CdSe and CdS Nanoplatelets. In: *J. Appl. Phys.* 119 (2016), S. 143107
- [81] WOGGON, Ulrike: *Optical properties of semiconductor quantum dots*. Springer, Berlin, 1997
- [82] ANTOLINEZ, Felipe V. ; RABOUW, Freddy T. ; ROSSINELLI, Aurelio A. ; KEITEL, Robert C. ; COCINA, Ario ; BECKER, Michael A. ; NORRIS, David J.: Trion Emission Dominates the Low-Temperature Photoluminescence of CdSe Nanoplatelets. In: *Nano Lett.* 20 (2020), S. 5814–5820
- [83] VONG, Albert F. ; IRGEN-GIORO, Shawn ; WU, Yue ; WEISS, Emily A.: Origin of Low Temperature Trion Emission in CdSe Nanoplatelets. In: *Nano Lett.* 21 (2021), S. 10040–10046
- [84] AHARON, Sigalit ; CERATTI, Davide R. ; JASTI, Naga P. ; LLORENC CREMONESI, Yishay F. ; POTENZA, Marco Alberto C. ; HODES, Gary ; CAHEN, David: 2D Pb-Halide Perovskites Can Self-Heal Photodamage Better than 3D Ones. In: *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022), S. 2113354
- [85] FINKENAUER, Blake P. ; AKRITI ; MA, Ke ; DOU, Letian: Degradation and Self-Healing in Perovskite Solar Cells. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022), S. 24073–24088



- [86] CAHEN, David ; KRONIK, Leeor ; HODES, Gary: Are Defects in Lead-Halide Perovskites Healed, Tolerated, or Both? In: *ACS Energy Lett.* 6 (2021), S. 4108–4114
- [87] GALLE, Marco H. J. J. ; LI, Jun ; FRANTSUZOV, Pavel A. ; BASCHÉ, Thomas ; SCHEBLYKIN, Ivan G.: Self-Healing Ability of Perovskites Observed via Photoluminescence Response on Nanoscale Local Forces and Mechanical Damage. In: *Adv. Sci.* (2022), S. 2204393
- [88] MERDASA, Aboma ; TIAN, Yuxi ; CAMACHO, Rafael ; DOBROVOLSKY, Alexander ; DEBROYE, Elke ; UNGER, Eva L. ; HOFKENS, Johan ; SUNDSTRÖM, Villy ; SCHEBLYKIN, Ivan G.: „Supertrap“ at Work: Extremely Efficient Nonradiative Recombination Channels in MAPbI<sub>3</sub> Perovskites Revealed by Luminescence Super-Resolution Imaging Spectroscopy. In: *ACS Nano* 11 (2017), S. 5391–5404
- [89] GERHARD, Marina ; LOUIS, Boris ; CAMACHO, Rafael ; MERDASA, Aboma ; LI, Jun ; KILIGARIDIS, Alexander ; DOBROVOLSKY, Alexander ; HOFKENS, Johan ; SCHEBLYKIN, Ivan G.: Microscopic insight into non-radiative decay in perovskite semiconductors from temperature-dependent luminescence blinking. In: *Nat. Commun.* 10 (2019), S. 1698
- [90] REYES-MARTINEZ, Marcos A. ; ABDELHADY, Ahmed L. ; SAIDAMINOV, Makhsud I. ; CHUNG, Duck Y. ; BAKR, Osman M. ; KANATZIDIS, Mercuri G. ; SOBOYEJO, Wole O. ; LOO, Yueh-Lin: Time-Dependent Mechanical Response of APbX<sub>3</sub> (A=Cs, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>; X=I, Br) Single Crystals. In: *Adv. Mater.* 29 (2017), S. 1606556
- [91] TAMARAT, Ph. ; MAALI, A. ; LOUNIS, B. ; ORRIT, M.: Ten Years of Single-Molecule Spectroscopy. In: *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), Nr. 1, S. 1–16
- [92] MOERNER, W. E. ; ORRIT, M.: Illuminating Single Molecules in Condensed Matter. In: *Science* 283 (1999), S. 1670–1676
- [93] FUJIMOTO, James G. (Hrsg.) ; FARKAS, Daniel L. (Hrsg.): *Biomedical Optical Imaging*. Oxford University Press, Inc., 2009
- [94] WEBB, Robert H.: Confocal optical microscopy. In: *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996), S. 427–470
- [95] NOVOTNY, Lukas ; BRECHT, Bert: *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006

- [96] BEAUDET, A. ; NOUEL, D. ; STROH, T. ; VANDENBULCKE, F. ; DAL-FARRA, C. ; VINCENT, J.-P.: Fluorescent ligands for studying neuropeptide receptors by confocal microscopy. In: *Braz. J. Med. Biol. Res.* 31 (1998), S. 1479–1489
- [97] FÖLDES-PAPP, Zeno ; DEMEL, Ulrike ; TILZ, Gernot P.: Laser scanning confocal fluorescence microscopy: an overview. In: *Int. Immunopharmacol.* 3 (2003), S. 1715–1729
- [98] KOBERLING, Felix: *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2001
- [99] LORD RAYLEIGH SEC., R. S.: On the theory of optical images, with special reference to the microscope. In: *Philos. Mag.* 5 (1896), S. 167–195
- [100] CORLE, Timothy R. ; KINO, Gordon S.: *Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems*. Academic Press, 1996
- [101] KULZER, Florian: *Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2000
- [102] HAASE, Mathias: *Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendiimiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2010
- [103] CONROY, Mike ; ARMSTRONG, Joe: A comparison of surface metrology techniques. In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 13 (2005), S. 458–465
- [104] <https://www.nanosensors.com/pdf/SpecialDevelopmentsList.pdf>, 31.03.2022
- [105] <https://www.nanotools.com/products/blue-line/cdr-ebd/cdr130-ebd.html>, 31.03.2022
- [106] GIESSIBL, Franz J.: Advances in atomic force microscopy. In: *Rev. Mod. Phys.* (2003)
- [107] KHURSHUDOV, Andrei G. ; KATO, Koji ; KOIDE, Hiroyuki: Wear of the AFM diamond tip sliding against silicon. In: *Wear* 203-204 (1997), S. 22–27
- [108] BUTT, Hans-Jürgen ; CAPPELLA, Brunero ; KAPPL, Michael: Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. In: *Surf. Sci. Rep.* 59 (2005), S. 1–152

- [109]RODRIGUEZ, Tomas R. ; GARCIA, Ricardo: Theory of Q control in atomic force microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), Nr. 26, S. 4821–4823
- [110]HAUGSTAD, Greg: *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2012
- [111]BELAIDI, S. ; GIRARD, P. ; LEVEQUE, G.: Electrostatic forces acting on the tip in atomic force microscopy: Modelization and comparison with analytic expressions. In: *J. Appl. Phys.* 81 (1997), Nr. 3, S. 1023–1030
- [112]COULOMB, M.: Premier - Troisième Mémoire sur l'Électricité et le Magnétisme. In: *Mém. de l'Ac. R. des Sc.* (1785), S. 569–638
- [113]TAMM, I. E.: *Fundamentals of the Theory of Electricity*. Mir Publishers Moscow, 1979
- [114]CICHOMSKI, Michal ; SZMAJA, Witold: MFM and AFM study of thin cobalt films modified by fluorosilane. In: *Appl. Phys. A* 102 (2011), S. 339–343
- [115]CAPPELLA, B. ; DIETLER, G.: Force-distance curves by atomic force microscopy. In: *Surf. Sci. Rep.* 34 (1999), S. 1–104
- [116]LENNARD-JONES, J. E.: Cohesion. In: *Proc. Phys. Soc.* 43 (1931), Nr. 240, S. 461–482
- [117]PAULI, W.: Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. In: *Z. Physik* 31 (1925), S. 373
- [118]STEPHAN, Simon ; STAUBACH, Jens ; HASSE, Hans: Review and Comparison of Equations of State for the Lennard-Jones Fluid. In: *Fluid Phase Equilib.* 523 (2020), S. 112772
- [119]HAMAKER, H. C.: The London - van der Waals attraction between spherical particles. In: *Physica* 4 (1937), S. 1058–1072
- [120]SANTOS, Sergio ; VERDAGUER, Albert ; CHIESA, Matteo: The effects of adsorbed water layers on the apparent height of nanostructures in ambient amplitude modulation atomic force microscopy. In: *J. Chem. Phys.* 137 (2012), S. 044201
- [121]WEI, Zheng ; ZHAO, Ya-Pu: Growth of liquid bridge in AFM. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007), S. 4368–4375
- [122]ZITZLER, L. ; HERMINGHAUS, S. ; MUGELE, F.: Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), S. 155436

- [123]LIU, Shaoyang ; WANG, Yifen: Application of AFM in Microbiology: A Review. In: *Scanning* 32 (2010), S. 61–73
- [124]ENGEL, Andreas ; GAUB, Hermann E. ; MÜLLER, Daniel J.: Atomic force microscopy: A forceful way with single molecules. In: *Curr. Biol.* 9 (1999), Nr. 4, S. R133–R136
- [125]ASYLUM RESEARCH (Hrsg.): *MFP-3D Manual*. V 04\_08. Asylum Research, April 2008
- [126]DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 1*. Bd. 9. Springer-Verlag GmbH, Deutschland, 2021
- [127]RAMAN, Arvin ; MELCHER, John ; TUNG, Ryan: Cantilever dynamics in atomic force microscopy. In: *Nano Today* 3 (2008), Nr. 1-2, S. 20–27
- [128]EVANS, Drew R. ; TAYATI, Ponlawat ; AN, Hongjie ; LAM, Ping K. ; CRAIG, Vincent S. J. ; SENDEN, Tim J.: Laser Actuation of Cantilevers for Picometre Amplitude Dynamic Force Microscopy. In: *Sci. Rep.* 4 (2014), S. 5567
- [129]ELINGS, Virgil B. ; GURLEY, John A.: *Tapping Atomic Force Microscope*. Santa Barbara, Calif., Mai 1995
- [130]MAGONOV, S. N. ; ELINGS, V. ; WHANGBO, M.-H.: Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy. In: *Surf. Sci.* 375 (1997), S. 385–391
- [131]SU, Chanmin ; HUANG, Lin ; KJOLLER, Kevin: Direct measurement of tapping force with a cantilever deflection force sensor. In: *Ultramicroscopy* 100 (2004), S. 233–239
- [132]BAMIDELE, J. ; LI, Y. J. ; JARVIS, S. ; NAITOH, Y. ; SUGAWARA, Y. ; KANTOROVICH, L.: Complex design of dissipation in non-contact atomic force microscopy. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), S. 16250–16257
- [133]THSIPRUT, Zion ; URBAKH, Michael: Exploring hysteresis and energy dissipation in single-molecule force spectroscopy. In: *J. Chem. Phys.* 130 (2009), S. 084703
- [134]LI, James K. ; SULLAN, Ruby May A. ; ZOU, Shan: Atomic Force Microscopy Mapping in the Study of Supported Lipid Bilayers. In: *Langmuir* 27 (2010), Nr. 4, S. 1308–1313
- [135]HUTTER, Jeffrey L. ; BECHHOEFER, John: Calibration of atomic-force microscope tips. In: *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993), Nr. 7, S. 1868–1873

- [136] BUTT, H.-J. ; JASCHKE, M.: Calculation of thermal noise in atomic force microscopy. In: *Nanotechnol.* 6 (1995), S. 1–7
- [137] BURNHAM, N. A. ; CHEN, X. ; HODGES, C. S. ; MATEI, G. A. ; THORESON, E. J. ; ROBERTS, C. J. ; DAVIES, M. C. ; TENDLER, S. J. B.: Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers. In: *Nanotechnol.* 14 (2003), S. 1–6
- [138] GARCIA, Ricardo C.: *Amplitude modulation atomic force microscopy*. Wiley-VCH, Weinheim, 2010
- [139] EBENSTEIN, Yuval ; NAHUM, Eyal ; BANIN, Uri: Tapping Mode Atomic Force Microscopy for Nanoparticle Sizing: Tip-Sample Interaction Effects. In: *Nano Lett.* 2 (2002), Nr. 9, S. 945–950
- [140] SANTOS, Sergio ; BARCONS, Victor ; CHRISTENSON, Hugo K. ; FONT, Josep ; THOMSON, Neil H.: The Intrinsic Resolution Limit in the Atomic Force Microscope: Implications for Heights of Nano-Scale Features. In: *PLoS ONE* 6 (2011), Nr. 8, S. e23821
- [141] BUSTAMANTE, Carlos ; KELLER, David: Scanning Force Microscopy in Biology. In: *Phys. Today* 48 (1995), Nr. 12, S. 32–38
- [142] BUSTAMANTE, Carlos ; RIVETTI, Claudio ; KELLER, David J.: Scanning force microscopy under aqueous solutions. In: *Curr. Opin. Struct. Biol.* 7 (1997), Nr. 5, S. 709–716
- [143] *GESTIS-Stoffdatenbank (CdSe)*. [https://gestis-api.dguv.de/api/print/de/002500?excluded\\\_ chapters\\ =\&id=2f96c1e144edf27e486ba702b0b870f60733c882c436055e5cd4461f8251bcc1](https://gestis-api.dguv.de/api/print/de/002500?excluded\_ chapters\\ =\&id=2f96c1e144edf27e486ba702b0b870f60733c882c436055e5cd4461f8251bcc1), 24.03.2022
- [144] SHIBU, E. S. ; HAMADA, M. ; NAKANISHI, S. ; WAKIDA, S. i. ; BIJU, V.: Photoluminescence of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots: Modifications for making the invisible visible at ensemble and single-molecule level. In: *Coord. Chem. Rev.* 2-12 (2014), S. 263–264
- [145] JIN, Weifeng ; HU, Luodan: Review on Quasi One-Dimensional CdSe Nanomaterials: Synthesis and Application in Photodetectors. In: *Nanomater.* 9 (2019), S. 1359
- [146] MOON, Hyungsuk ; LEE, Changmin ; KIM, Jungwoo ; CHAE, Heeyop: Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications. In: *Adv. Mater* 31 (2019), S. 1804294

- [147]TIAN, Jianjun ; CAO, Guozhong: Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells. In: *Nano Rev.* 4 (2013), S. 22578
- [148]JOHN W. ANTHONY, Richard A. B. ; BLADH, Kenneth W. ; NICHOLS, Monte C.: *Handbook of Mineralogy*.  
<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/cadmoselite.pdf> : Mineralogical Society of America, 2001-2005
- [149]MOHAMED, Mona B. ; TONTI, Dino ; AL-SALMAN, Awos ; CHEMSEDDINE, Abdelkrim ; CHERGUI, Majed: Synthesis of High Quality Zinc Blende CdSe Nanocrystals. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 10533–10537
- [150]PEDROTTI, F. L. ; REYNOLDS, D. C.: Spin-Orbit Splitting in CdS:Se Single Crystals. In: *Phys. Rev.* 127 (1962), Nr. 5, S. 1584–1586
- [151]BERGSTRESSER, T. K. ; COHEN, M. L.: Electronic Structure and Optical Properties of Hexagonal CdSe, CdS and ZnS. In: *Phys. Rev.* 164 (1967), Nr. 3, S. 1069–1080
- [152]LEW YAN VOON, L. C. ; WILLATZEN, M. ; CARDONA, M. ; CHRISTENSEN, N. E.: Terms linear in  $k$  in the band structure of wurtzite-type semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Nr. 16, S. 10703–10714
- [153]MOMMA, K. ; IZUMI, F.: VESTA 3 for the three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. In: *J. Appl. Cryst.* 44 (2011), S. 1272–1276
- [154]ULRICH, F. ; ZACHARIASEN, W.: Über die Kristallstruktur des  $\alpha$ - und  $\beta$ -CdS, sowie des Wurtzits. In: *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* 62 (1925), Nr. 1-6, S. 260–273
- [155]JUMPERTZ, E. A.: Über die Elektronendichteverteilung in der Zinkblende. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 59 (1955), Nr. 5, S. 419–425
- [156]LIANG, W. Y.: Excitons. In: *Phys. Educ.* 5 (1970), S. 226–228
- [157]FOX, Mark: *Optische Eigenschaften von Festkörpern*. Berlin, Boston: De Gruyter Oldenburg, 2020
- [158]DIVSAR, Faten (Hrsg.): *Quantum Dots - Fundamental and Applications*. IntechOpen, London UK, 2020
- [159]TRINIDADE, Tito ; O'BRIEN, Paul ; PICKETT, Nigel L.: Nanocrystalline

- Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. In: *Chem. Mater.* 13 (2001), Nr. 11, S. 3843–3858
- [160] YU, William W. ; CHANG, Emmanuel ; DREZEK, Rebekah ; COLVIN, Vicki L.: Water-soluble quantum dots for biomedical applications. In: *Biochem. Biophys. Res.* 348 (2006), S. 781–76
- [161] VASUDEVAN, D. ; GADDAM, R. R. ; TRINCHI, A. ; COLE, I.: Core-shell quantum dots: Properties and applications. In: *J. Alloys Compd.* 635 (2015), S. 395–404
- [162] NEELESHWAR, S. ; CHEN, C. L. ; TSAI, C. B. ; CHEN, Y. Y. ; CHEN, C. C. ; SHYU, S. G. ; SEEHRA, M. S.: Size-dependent properties of CdSe quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Nr. 20, S. 201307
- [163] NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M. G.: Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Nr. 24, S. 16338–16346
- [164] WOGGON, U. ; GIESSEN, H. ; GINDELE, F. ; WIND, O. ; FLUEGEL, B. ; PEYGHAMBARIAN, N.: Ultrafast energy relaxation in quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nr. 24, S. 17681–17690
- [165] EFROS, A. L. ; KHARCHENKO, V. A. ; ROSEN, M.: Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots: Role of auger-like processes. In: *Solid State Commun.* 93 (1995), Nr. 4, S. 281–284
- [166] RESCH-GENGER, Ute ; GRABOLLE, Markus ; CAVALIERE-JARICOT, Sara ; NITSCHKE, Roland ; NANN, Thomas: Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. In: *Nat. Methods* 5 (2008), Nr. 9, S. 763–775
- [167] WIND, O. ; GINDELE, F. ; WOGGON, U.: Excited state luminescence and fine structure in CdSe quantum dots. In: *J. Lumin.* 72-74 (1997), S. 300–301
- [168] KLIMOV, V. I. ; MIKHAILOVSKY, A. A. ; MCBRANCH, D. W. ; LEATHERDALE, C. A. ; BAWNDI, M. G.: Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots. In: *Science* 287 (2000), S. 1011–1013
- [169] KRAUS, Robert M. ; LAGOUDAKIS, Pavlos G. ; MÜLLER, Josef ; ROGACH, Andrey L. ; LUPTON, John M. ; FELDMANN, Jochen ; TALAPIN, Dimitri V. ; WELLER, Horst: Interplay between Auger and Ionization Processes in Nanocrystal Quantum Dots. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 18214–18217

- [170]EFROS, Alexander L. ; NESBITT, David J.: Origin and control of blinking in quantum dots. In: *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016), Nr. 8, S. 661–671
- [171]EYCHMÜLLER, A. ; HÄSSELBARTH, A. ; KATSIKAS, L. ; WELLER, H.: Fluorescence mechanism of highly monodisperse Q-sized CdS colloids. In: *J. Lumin.* 48 - 49 (1991), S. 745–749
- [172]UNDERWOOD, David F. ; KLIPPNEY, Tadd ; ROSENTHAL, Sandra: Ultrafast Carrier Dynamics in CdSe Nanocrystals Determined by Femtosecond Fluorescence Upconversion Spectroscopy. In: *J. Phys. Chem.* 105 (2001), S. 436–443
- [173]LIFSHITZ, E. ; DAG, I. ; LITVIN, I. ; HODES, G. ; GORER, S. ; REISFELD, R. ; ZELNER, M. ; MINTI, H.: Optical properties of CdSe nanoparticle films prepared by chemical deposition and sol-gel methods. In: *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998), S. 188–196
- [174]ZHANG, Aidi ; DONG, Chaoqing ; LIU, Heng ; REN, Jicun: Blinking Behavior of CdSe/CdS Quantum Dots Controlled by Alkylthiols as Surface Trap Modifiers. In: *J. Phys. Chem. C* 117 (2013), S. 24592–24600
- [175]PENG, Xiaogang ; SCHLAMP, Michael C. ; KADAVANICH, Andreas V. ; ALIVISATOS, A. P.: Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. In: *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997), Nr. 30, S. 7019–7029
- [176]DABBOUSI, B. O. ; RODRIGUEZ-VIEJO, J. ; MIKULEC, F. V. ; HEINE, J. R. ; MATTOUSSI, H. ; OBER, R. ; JENSEN, K. F. ; BAWENDI, M. G.: (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 9463–9475
- [177]REISS, Peter ; PRTIÈRE, Myriam ; LI, Liang: Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. In: *Small* 5 (2009), Nr. 2, S. 154–168
- [178]Reprinted figure with permission from [175]. Copyright (2022) by the American Physical Society <https://doi.org/10.1021/ja970754m>.
- [179]HU, Nan: *Synthesis, Characterization and Single Particle Spectroscopy of Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Oligomers*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diss., 2015



- [180]ACHTSTEIN, Alexander W. ; SCOTT, Riccardo ; KICKHÖFEL, Sebastian ; JAGSCH, Stefan T. ; CHRISTODOULOU, Sotirios ; BERTRAND, Guillaume H. V. ; PRUDNIKAU, Anatol V. ; ANTANOVICH, Artsiom ; ARTEMYEV, Mikhail ; MOREELS, Iwan ; SCHLIWA, Andrei ; WOGGON, Ulrike: p-State Luminescence in CdSe Nanoplatelets: Role of Lateral Confinement and Longitudinal Optical Phonon Bottleneck. In: *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016), S. 116802–1 – 116802–5
- [181]SHORNIKOVA, Elena V. ; YAKOVLEV, Dmitri R. ; BIADALA, Louis ; CROOKER, Scott A. ; BELYKH, Vasilii V. ; KOCHIEV, Mikhail V. ; KUNTZMANN, Alexis ; NASIŁOWSKI, Michel ; DUBERTRET, Benoit ; BAYER, Manfred: Negatively Charged Excitons in CdSe Nanoplatelets. In: *Nano Lett.* 20 (2020), S. 1370–1377
- [182]FISHER, Brent ; CARUGE, Jean-Michel ; CHAN, Yin-Thai ; HALPERT, Jonathan ; BAWENDI, Mounqi G.: Multiexciton fluorescence from semiconductor nanocrystals. In: *Chem. Phys.* 318 (2005), S. 71–81
- [183]PELTON, Matthew ; ITHURRIA, Sandrine ; SCHALLER, Richard D. ; DOLZHNİKOV, Dmitriy S. ; TALAPIN, Dmitri V.: Carrier Cooling in Colloidal Quantum Wells. In: *Nano Lett.* 12 (2012), S. 6158–6163
- [184]PELTON, Matthew: Carrier Dynamics, Optical Gain, and Lasing with Colloidal Quantum Wells. In: *J. Phys. Chem. C* 122 (2018), S. 10659–10674
- [185]Reprinted figure with permission from [180]. Copyright (2022) by the American Physical Society <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.116802>.
- [186]PENG, Lintao ; CHO, Wooje ; ZHANG, Xufeng ; TALAPIN, Dmitri ; MA, Xuedan: Observation of biexciton emission from single semiconductor nanoplatelets. In: *Phys. Rev. Mater.* 5 (2021), S. L051601
- [187]HALIM, Henry ; TRIEB, David ; HUBER, Niklas ; MARTÍNEZ-NEGRO, María ; MEYER, Lars-Arne ; BASCHÉ, Thomas ; MORSBACH, Svenja ; ZHANG, Kai A. I. ; RIEDINGER, Andreas: Lateral Size Dependence in FRET between Semiconductor Nanoplatelets and Conjugated Fluorophores. In: *J. Phys. Chem. C* 124 (2020), S. 25028–25037
- [188]BRUMBERG, Alexandra ; HARVEY, Samantha M. ; PHILBIN, John P. ; DIROLL, Benjamin T. ; LEE, Byeongdu ; CROOKER, Scott A. ; WASIELEWSKI, Michael R. ; RABANI, Eran ; SCHALLER, Richard D.: Determination of the In-Plane Exciton Radius in 2D CdSe Nanoplatelets via Magneto-optical Spectroscopy. In: *ACS Nano* 13 (2019), Nr. 8, S. 8589–8596

- [189]SCOTT, Riccardo ; ACHTSTEIN, Alexander W. ; PRUDNIKAU, Anatol V. ; ANTANOVICH, Artsiom ; SIEBBELS, Laurens D. A. ; ARTEMYEV, Mikhail ; WOGGON, Ulrike: Time-Resolved Stark Spectroscopy in CdSe Nanoplatelets: Exciton Binding Energy, Polarizability, and Field-Dependent Radiative Rates. In: *Nano Letters* 16 (2016), Nr. 10, S. 6576–6583
- [190]MORGAN, David P. ; KELLY, David F.: Exciton Localization and Radiative Lifetimes in CdSe Nanoplatelets. In: *J. Phys. Chem. C* 123 (2019), Nr. 30, S. 18665–18675
- [191]LI, Qiuyang ; LIU, Qiliang ; SCHALLER, Richard D. ; LIAN, Tianquan: Reducing the Optical Gain Threshold in Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets by Giant Oscillator Strength Transition Effect. In: *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019), Nr. 7, S. 1624–1632
- [192]HANBURY BROWN, R. ; TWISS, R. Q.: Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light. In: *Nature* 177 (1956), Nr. 4497, S. 27–29
- [193]BENJAMIN, Elad ; YALLAPRAGADA, Venkata J. ; AMGAR, Daniel ; YANG, Gaoling ; TENNE, Ron ; ORON, Dan: Temperature Dependence of Excitonic and Biexcitonic Decay Rates in Colloidal Nanoplatelets by Time-Gated Photon Correlation. In: *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020), S. 6513–6518
- [194]SHORNIKOVA, Elena V. ; BIADALA, Louis ; YAKOVLEV, Dmitri R. ; SAPEGA, Victor F. ; KUSRAYEV, Yuri G. ; MITIOGLU, Anatolie A. ; BALLOTIN, Masiana V. ; CHRISTIANEN, Peter C. M. ; BELYKH, Vasilii V. ; KOCHIEV, Mikhail V. ; SIBELDIN, Nikolai N. ; GOLOVATENKO, Aleksandr A. ; RODINA, Anna V. ; GIPPIUS, Nikolay A. ; KUNTZMANN, Alexis ; JIANG, Ye ; NASILOWSKI, Michel ; DUBERTRET, Benoit ; BAYER, Manfred: Addressing the exciton fine structure in colloidal nanocrystals: the case of CdSe nanoplatelets. In: *Nanoscale* 2 (2018)
- [195]AL SALMAN, A. ; TORTSCHANOFF, A. ; MOHAMED, M. B. ; TONTI, D. ; VAN MOURIK, F. ; CHERGUI, M.: Temperature effects on the spectral properties of colloidal CdSe nanodots, nanorods and tetrapods. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), S. 093104–1 – 093104–3
- [196]VARSHNI, Y. P.: Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors. In: *Physica* 34 (1967), S. 149–154
- [197]ACHTSTEIN, Alexander W. ; SCHLIWA, Andrei ; PRUDNIKAU, Anatol ; HARDZEI, Marya ; ARTEMYEV, Mikhail V. ; THOMSEN, Christian ; WOGGON,

- Ulrike: Electronic Structure and Exciton-Phonon Interaction in Two Dimensional Colloidal CdSe Nanosheets. In: *Nano Lett.* 12 (2012), S. 3151–3157
- [198] FELDMANN, J. ; PETER, G. ; GÖBEL, E. O. ; DAWSON, P. ; MOORE, K. ; FOXON, C. ; ELLIOTT, R. J.: Linewidth Dependence of Radiative Exciton Lifetimes in Quantum Wells. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), Nr. 20, S. 2337–2340
- [199] KUNNEMAN, Lucas T. ; SCHINS, Juleon M. ; PEDETTI, Silvia ; HEUCLIN, Hadrien ; GROZEMA, Ferdinand C. ; HOUTEPEN, Arjan J. ; DUBERTRET, Benoit ; SIEBBELS, Laurens D. A.: Nature and Decay Pathways of Photoexcited States in CdSe and CdSe/CdS Nanoplatelets. In: *Nano Lett.* 14 (2014), S. 7039–7045
- [200] ARAKCHEEVA, A. ; CHERNYSHOV, D. ; SPINA, M. ; FORRÓ, L. ; HORVÁTH, E.: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>: precise structural consequences of water absorption at ambient conditions. In: *Acta Cryst.* B72 (2016), S. 716–722
- [201] Reproduced from [204], with the permission of AIP Publishing.  
<https://doi.org/10.1063/1.4864778>
- [202] JIANG, Shaojie ; FANG, Yanan ; LI, Ruipeng ; XIAO, Hai ; CROWLEY, Jason ; WANG, Chenyu ; WHITE, Timothy J. ; GODDARD III, William A. ; WANG, Zhongwu ; BAIKIE, Tom ; FANG, Jiye: Pressure-Dependent Polymorphism and Band-Gap Tuning of Methylammonium Lead Iodide Perovskite. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016), S. 6540–6544
- [203] KIM, Jongseob ; LEE, Sung-Hoon ; LEE, Jung H. ; HONG, Ki-Ha: The Role of Intrinsic Defects in Methylammonium Lead Iodide Perovskite. In: *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014), S. 1312–1317
- [204] YIN, Wan-Jian ; SHI, Tingting ; YAN, Yanfa: Unusual defect physics in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cell absorber. In: *App. Phys. Lett.* 104 (2014), S. 063903
- [205] KILIGARIDIS, Alexander ; FRANTSUZOV, Pavel A. ; YANGUI, Aymen ; SETH, Sudipta ; LI, Jun ; AN, Qingzhi ; VAYNZOF, Yana ; SCHEBLYKIN, Ivan G.: SI Are Shockley-Read-Hall and ABC models valid for lead halide preovskites? In: *Nat. Commun.* 12 (2021), Nr. 3329
- [206] HUTTER, Eline M. ; GÉLVEZ-RUEDA, María C. ; OSHEROV, Anna ; BULOVIĆ, Vladimier ; GROZEMA, Ferdinand C. ; STRANKS, Samuel D. ; SAVENIJE,

- Tom J.: Direct-indirect character of the bandgap in methylammonium lead iodide perovskite. In: *Nat. Mater.* 16 (2017), S. 115–120
- [207]MOTTI, Silvia G. ; MEGGIOLARO, Daniele ; MARTANI, Samuele ; SORRENTINO, Roberto ; BAKER, Alex J. ; ANGELIS, Filippo D. ; PETROZZA, Annamaria: Defect Activity in Lead Halide Perovskites. In: *Adv. Mater.* 31 (2019), S. 1901183
- [208]TIAN, Yuxi ; MERDASA, Aboma ; PETER, Maximilian ; ABDELLAH, Mohamed ; ZHENG, Kaibo ; PONSECA, JR., Carlito S. ; PULLERITS, Tonu ; YARTSEV, Arkady ; SUNDSTRÖM, Villy ; SCHEBLYKIN, Ivan G.: Giant Photoluminescence Blinking of Perovskite Nanocrystals Reveals Single-Trap Control of Luminescence. In: *Nano Lett.* 15 (2015), S. 1603–1608
- [209]YUAN, Haifeng ; DEBROYE, Elke ; CALIANDRO, Giorgio ; JANSSEN, Kris P. F. ; LOON, Jordi van ; KIRSCHHOCK, Christine E. A. ; MARTENS, Johan A. ; HOFKENS, Johan ; ROEFFAERS, Maarten B. J.: Photoluminescence Blinking of Single-Crystal Methylammonium Lead Iodide Perovskite Nanorods Induced by Surface Traps. In: *ACS Omega* 1 (2016), S. 148–159
- [210]SCHEBLYKIN, Ivan G.: Small Number of Defects per Nanostructure Leads to „Digital“ Quenching of Photoluminescence: The Case of Metal Halide Perovskites. In: *Adv. Energy Mater.* 10 (2020), S. 2001724
- [211]EAMES, Christopher ; FROST, Jarvist M. ; BARNES, Piers R. F. ; O'REGAN, Brian C. ; WALSH, Aron ; ISLAM, M. S.: Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. In: *Nat. Commun.* 6 (2015), S. 7497
- [212]AZPIROZ, Jon M. ; MOSCONI, Edoardo ; BISQUERT, Juan ; ANGELIS, Filippo D.: Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. In: *Energy Environ. Sci.* 8 (2015), S. 2118–2127
- [213]XING, Guichuan ; MATHEWS, Nripan ; SUN, Shuangyong ; LIM, Swee S. ; LAM, Yeng M. ; GRÄTZEL, Michael ; MHAILSALKAR, Subodh ; SUM, Tze C.: Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . In: *Science* 342 (2013), S. 344–347
- [214]STRANKS, Samuel D. ; EPERON, Giles E. ; GRANCINI, Giulia ; MENELAOU, Christopher ; ALCOCER, Marcelo J. O. ; LEIJTENS, Tomas ; HERZ, Laura M. ; PETROZZA, Annamaria ; SNAITH, Henry J.: Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. In: *Science* 342 (2013), S. 341–344

- [215]ZHAO, Yi-Cheng ; ZHOU, Wen-Ke ; ZHOU, Xu ; LIU, Kai-Hui ; YU, Da-Peng ; ZHAO, Qing: Quantification of light-enhanced ionic transport in lead iodide perovskite thin films and its solar cell applications. In: *Light Sci. Appl.* 6 (2017), S. e16243
- [216]LI, Cheng ; GUERRERO, Antonio ; ZHONG, Yu ; GRÄSER, Anna ; LUNA, Carlos Andres M. ; KÖHLER, Jürgen ; BISQUERT, Juan ; HILDNER, Richard ; HUETTNER, Sven: Real-Time Observation of Iodide Ion Migration in Methylammonium Lead Halide Perovskites. In: *Small* 13 (2017), S. 1701711
- [217]ANAYA, Miguel ; GALISTEO-LÓPEZ, Juan F. ; CALVO, Mauricio E. ; ESPINÓS, Juan P. ; MÍGUEZ, Hernán: Origin of Light-Induced Photophysical Effects in Organic Metal Halide Perovskites in the Presence of Oxygen. In: *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018), S. 3891–3896
- [218]*Datenblatt Piezoelement*. {[https://www.physikinstrumente.de/fileadmin/user/\\_upload/physik\\instrumente/files/datasheets/P-561-P-562-P-563-Datenblatt.pdf](https://www.physikinstrumente.de/fileadmin/user/_upload/physik\\instrumente/files/datasheets/P-561-P-562-P-563-Datenblatt.pdf), 09.08.2022}
- [219]<https://www.opustips.com/en/AFM-Tip-240AC-NA.html>, 18.08.2022
- [220][https://www.piezosystem.de/fileadmin/redakteure/datenblatt/PiezoAktorenNano-Positioniersysteme/XYZPositionierer/TRITOR101/TRITOR\\\_101-102\\\_db\\\_Rev04\\\_2017\\\_10\\\_05.pdf](https://www.piezosystem.de/fileadmin/redakteure/datenblatt/PiezoAktorenNano-Positioniersysteme/XYZPositionierer/TRITOR101/TRITOR\_101-102\_db\_Rev04\_2017\_10\_05.pdf), 18.08.2022
- [221]TESSIER, M. D. ; JAVAUX, C. ; MAKSIMOVIC, I. ; LORIETTE, V. ; DUBERTRET, B.: Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets. In: *ACS Nano* 6 (2012), Nr. 8, S. 6751–6758
- [222]VALERINI, D. ; CRETÌ, A. ; LOMASCOLO, M. ; MANNA, L. ; CINGOLANI, R. ; ANNI, M.: Temperature Dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnSe core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 235409
- [223]DIEHL, Florian P.: *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen von Ryleneimid-Farbstoffen*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Diplomarbeit, 2007
- [224]ROSSINELLI, Aurelio A. ; RIEDINGER, Andreas ; MARQUÉS-GALLEGO, Patricia ; KNÜSEL, Philippe N. ; ANTOLINEZ, Felipe V. ; NORRIS, David J.: High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets. In: *Chem. Commun.* 53 (2017), S. 9938–9941

- [225]ALTINTAS, Yemliha ; GUNGOR, Kivanc ; GAO, Yuan ; SAK, Mustafa ; QULIYEVA, Ulviyya ; BAPPI, Golam ; MUTLUGUN, Evren ; SARGENT, Edward H. ; DEMIR, Hilmi V.: Giant Alloyed Hot Injection Shells Enable Ultralow Optical Gain Threshold in Colloidal Quantum Wells. In: *ACS Nano* 13 (2019), S. 10662–10670
- [226]ZHANG, Lei ; YANG, Hongyu ; YU, Buyang ; TANG, Ying ; ZHANG, Chunfeng ; WANG, Xiaoyong ; XIAO, Min ; CUI, Yiping ; ZHANG, Jiayu: Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission and Lasing from Thick-Shell CdSe/CdS Core/Shell Nanoplatelets Enabled by High-Temperature Growth. In: *Adv. Optical Mater.* (2019), S. 1901615
- [227]BEHRENS, Sven H. ; GRIER, David G.: The charge of glass and silica surfaces. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), Nr. 14, S. 6716–6721
- [228]BREHM, Marius ; SCHEIGER, Johannes M. ; WELLE, Alexander ; LEVKIN, Pavel A.: Reversible Surface Wettability by Silanization. In: *Adv. Mater. Interfaces* 7 (2020), S. 1902134
- [229]DIBENEDETTO, Carlo N. ; FANIZZA, Elisabetta ; BRESCIA, Rosaria ; KOLODNY, Yuval ; REMENNIK, Sergei ; PANNIELLO, Annamaria ; DEPALO, Nicoletta ; YOCHELIS, Shira ; COMPARELLI, Roberto ; AGOSTIANO, Angela ; CURRI, Maria L. ; PALTIEL, Yossi ; STRICCOLI, Marinella: Coupling effects in QD dimers at sub-nanometer interparticle distance. In: *Nano Res.* 13 (2020), S. 1071–1080
- [230]RYAN, Duncan P. ; GOODWIN, Peter M. ; SHEEHAN, Chris J. ; WHITCOMB, Kevin J. ; GELFAND, Martin P. ; VAN ORDEN, Alan: Mapping Emission from Clusters of CdSe/ZnS Nanoparticles. In: *J. Phys. Chem. C* 122 (2018), S. 4046–4053
- [231]BAWENDI, Mounji G. ; STEIGERWALD, Michael L. ; BRUS, Louis E.: The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters („Quantum Dots“). In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990), S. 477–496
- [232]THUY, Ung Thi D. ; LIEM, Hguyen Q. ; THANH, Do X. ; PROTIERE, Myriam ; REISS, Peter: Optical transitions in polarized CdSe, CdSe/ZnSe, and CdSe/CdS/ZnS quantum dots dispersed in various polar solvents. In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), S. 241908
- [233]HEYES, Colin D. ; KOBITSKI, Andrei Y. ; BREUS, Vladimir V. ; NIENHAUS, G. U.: Effect of the shell on the blinking statistics of core-shell quantum dots: A

- single-particle fluorescence study. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 125431
- [234]SUN, Yonglei ; ZHU, Hua ; JIN, Na ; CHEN, Ou ; ZHAO, Jing: Fast Lifetime Blinking in Compact CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots. In: *J. Phys. Chem. C* 125 (2021), S. 15433–15440
- [235]SILLEN, Alain ; ENGELBORGHES, Yves: The Correct Use of „Average“ Fluorescence Parameters. In: *Photochem. Photobiol.* 67 (1998), Nr. 5, S. 475–486
- [236]WU, Pengguang ; BRAND, Ludwig: Resonance Energy Transfer: Methods and Applications. In: *Anal. Biochem.* 218 (1994), S. 1–13
- [237]FÜCKEL, Burkhard ; HINZE, Gerald ; NOLDE, Fabian ; MÜLLEN, Klaus ; BASCHÉ, Thomas: Quantification of the Singlet-Singlet Annihilation Times of Individual Bichromophoric Molecules by Photon Coincidence Measurements. In: *J. Phys. Chem. A* 114 (2010), S. 7671–7676
- [238]LOUNIS, B. ; BECHTEL, H. A. ; GERION, D. ; ALIVISATOS, P. ; MOERNER, W. E.: Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence. In: *Chem. Phys. Lett.* 329 (2000), S. 399–404
- [239]JOHNSON, Norman L. ; KEMP, Adrienne W. ; KOTZ, Samuel: *Univariate Discrete Distributions*. Bd. 3. WILEY-INTERSCIENCE – A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 1992
- [240]KOBBERLING, Felix ; KOLB, Ute ; PHILIPP, Günther ; POTAPOVA, Inga ; BASCHÉ, Thomas ; MEWS, Alf: Fluorescence Anisotropy and Crystal Structure of Individual Semiconductor Nanocrystals. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 7463–7471
- [241]CHUNG, Inhee ; SHIMIZU, Ken T. ; BAWENDI, Mounji G.: Room temperature measurements of the 3D orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 100 (2003), Nr. 2, S. 405–408
- [242]AMGAR, Daniel ; YANG, Gaoling ; TENNE, Ron ; ORON, Dan: Higher-Order Photon Correlation as a Tool to Study Exciton Dynamics in Quasi-2D Nanoplatelets. In: *Nano Lett.* 19 (2019), S. 8741–8748
- [243]ACHTSTEIN, Alexander W. ; MARQUARDT, Oliver ; SCOTT, Riccardo ; IBRAHIM, Mohamed ; RIEDL, Thomas ; PRUDNIKAU, Anatol V. ; ANTANOVICH, Artsiom ; OWSCHIMIKOW, Nina ; LINDNER, Jörg K. N. ; ARTEMYEV, Mikhail ; WOGGON, Ulrike: Impact of Shell Growth on

- Recombination Dynamics and Exciton-Phonon Interaction in CdSe-CdS Core-Shell Nanoplatelets. In: *ACS Nano* 12 (2018), S. 9476–9483
- [244]MA, Xuedan ; DIROLL, Benjamin T. ; CHO, Wooje ; FEDIN, Igor ; SCHALLER, Richard D. ; TALAPIN, Dmitri V. ; WIEDERRECHT, Gary P.: Anisotropic Photoluminescence from Isotropic Optical Transition Dipoles in Semiconductor Nanoplatelets. In: *Nano Lett.* 18 (2018), S. 4647–4652
- [245]LI, Qiuyang ; LIAN, Tianquan: Exciton Spatial Coherence and Optical Gain in Colloidal Two-Dimensional Cadmium Chalcogenide Nanoplatelets. In: *Acc. Chem. Res.* 52 (2019), S. 2684–2693
- [246]SHE, Chunxing ; FEDIN, Igor ; DOLZHIKOV, Dmitry S. ; DEMORTIÈRE, Arnaud ; SCHALLER, Richard D. ; PELTON, Matthew ; TALAPIN, Dmitry V.: Low-Threshold Stimulated Emission Using Colloidal Quantum Wells. In: *Nano Lett.* 14 (2014), S. 2772–2777
- [247]HUNKLINGER, Siegfried: *Festkörperphysik*. Bd. 5. De Gruyter Studium, 2018
- [248]OUENDADJI, S. ; GHEMID, S. ; MERADJI, H. ; HASSAN, F.El Haj: Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds. In: *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011), S. 1460–1466
- [249]FERNÉE, Mark J. ; LITTLETON, Brad N. ; COOPER, Steven ; RUBINSZTEIN-DUNLOP, Halina: Acoustic Phonon Contributions to the Emission Spectrum of Single CdSe Nanocrystals. In: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), S. 1878–1884
- [250]HU, Zhuang ; LIU, Shaojie ; QIN, Haiyan ; ZHOU, Jianhai ; PENG, Xiaogang: Oxygen Stabilizes Photoluminescence of CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots via Deionization. In: *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020), S. 4254–4264
- [251]YUAN, Gangcheng ; GÓMEZ, Daniel E. ; KIRKWOOD, Nicholas ; BOLDT, Klaus ; MULVANEY, Paul: Two Mechanisms Determine Quantum Dot Blinking. In: *ACS Nano* 12 (2018), S. 3397–3405
- [252]GÓMEZ, Daniel E. ; EMBDEN, Joel van ; MULVANEY, Paul ; FERNÉE, Mark J. ; RUBINSZTEIN-DUNLOP, Halina: Exciton-Trion Transitions in Single CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals. In: *ACS Nano* 3 (2009), Nr. 8, S. 2281–2287
- [253]PECHSTEDT, Katrin ; WHITTLE, Tracy ; BAUMBERG, Jeremy ; MELVIN, Tracy: Photoluminescence of Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots: The Critical Effect of Water Molecules. In: *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), S. 12069–12077



- [254]EKIMOV, A. I. ; HACHE, F. ; SCHANNE-KLEIN, M. C. ; RICARD, D. ; FLYTZANIS, C. ; KUDRYAVTSEV, I. A. ; YAZEVA, T. V. ; RODINA, A. V. ; EFROS, Al. L.: Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 10 (1993), Nr. 1, S. 100–107
- [255]LIPPENS, R. E. ; LANNOO, M.: Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), Nr. 15, S. 10935–10942
- [256]TIPLER, Paul A. ; MOSCA, Gene ; KERSTEN (HRSG.), Peter ; WAGNER (HRSG.), Jenny: *Physik für Studierende der Naturwissenschaften und Technik*. Bd. 8. Springer Spektrum, 2019
- [257]DELIGOZ, E. ; COLAKOGLU, K. ; CIFTCI, Y.: Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe and CdTe. In: *Physica B* 373 (2006), S. 124–130
- [258]HAZARIKA, A. ; PERETZ, E. ; DIKOVSKY, V. ; SANTRA, P. K. ; SHNECK, R. Z. ; MANASSEN, Y.: STM verification of the reduction of the Young's modulus of CdS nanoparticles at smaller sizes. In: *Surf. Sci.* 630 (2014), S. 89–95
- [259]HUXTER, Vanessa M. ; LEE, Anna ; LO, Shun S. ; SCHOLE, Gregory D.: CdSe Nanoparticle Elasticity and Surface Energy. In: *Nano Lett.* 9 (2009), Nr. 1, S. 405–409
- [260]CHEN, Zhaolai ; TUREDI, Bekir ; ALSALLOUM, Abdullah Y. ; YANG, Chen ; ZHENG, Xiaopeng ; GEREIGE, Issam ; ALSAGGAF, Ahmed ; MOHAMMED, Omar F. ; BAKR, Osman M.: Single-Crystal MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Exceeding 21 % Power Conversion Efficiency. In: *ACS Energy Lett.* 4 (2019), S. 1258–1259
- [261]ALSALLOUM, Abdullah Y. ; TUREDI, Bekir ; ZHENG, Xiaopeng ; MITRA, Somak ; ZHUMEKENOV, Ayan A. ; LEE, Kwang J. ; MAITY, Partha ; GEREIGE, Issam ; ALSAGGAF, Ahmed ; ROQAN, Iman S. ; MOHAMMED, Omar F. ; BAKR, Osman M.: Low-Temperature Crystallization Enables 21.9 % Efficient Single-Crystal MAPbI<sub>3</sub> Inverted Perovskite Solar Cells. In: *ACS Energy Lett.* 5 (2020), S. 657–662
- [262]JEONG, Jaeki ; KIM, Minjin ; SEO, Jongdeuk ; LU, Haizhou ; AHLAWAT, Paramvir ; MISHRA, Aditya ; YANG, Yingguo ; HOPE, Michael A. ; EICKEMEYER, Felix T. ; KIM, Maengsuk ; YOON, Yung J. ; CHOI, In W. ; DARWICH, Barbara P. ; CHOI, Seung J. ; JO, Yimhyun ; LEE, Jun H. ;

- WALKER, Bright ; ZAKEERUDDIN, Shaik M. ; EMSLEY, Lyndon ;  
ROTHLISBERGER, Ursula ; HAGFELDT, Anders ; KIM, Don S. ; GRÄTZEL,  
Michael ; KIM, Jin Y.: Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>  
perovskite solar cells. In: *Nature* 592 (2021), S. 381–387
- [263] MENG, Xiangchuan ; XING, Zhi ; HU, Xiaotian ; HUANG, Zengqi ; HU, Ting ;  
TAN, Licheng ; LI, Fengyu ; CHEN, Yiwang: Stretchable Perovskite Solar Cells  
with Recoverable Performance. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020), S.  
16602–16608
- [264] RAKITA, Yevgeny ; COHEN, Sidney R. ; KEDEM, Nir K. ; HODES, Gary ;  
CAHEN, David: Mechanical properties of APbX<sub>3</sub> (A=Cs or CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>; X=I or  
Br) perovskite single crystals. In: *MRS Commun.* 5 (2015), S. 623–629
- [265] REICHERT, Sebastian ; AN, Qingzhi ; WOO, Young-Won ; WALSH, Aaron ;  
VAYNZOF, Yana ; DEIBEL, Carsten: Probing the ionic defect landscape in  
halide perovskite solar cells. In: *Nat. Commun.* 11 (2020), Nr. 1, S. 6098
- [266] RAKITA, Yevgeny ; LUBOMIRSKY, Igor ; CAHEN, David: When defects become  
,dynamic‘: halide perovskites: a new window on materials? In: *Mater. Horiz.*  
(2019)
- [267] JAFFE, Adam ; LIN, Yu ; BEAVERS, Christine M. ; VOSS, Johannes ; MAO,  
Wendy L. ; KARUNADASA, Hemamala I.: High-Pressure Single-Crystal  
Structures of 3D Lead-Halide Hybrid Perovskites and Pressure Effects on their  
Electronic and Optical Properties. In: *ACS Cent. Sci.* 2 (2016), S. 201–209
- [268] CAPITANI, Francesco ; MARINI, Carlo ; CARAMAZZA, Simone ; PORTORINO,  
Paolo ; GARBARINO, Gaston ; HANFLAND, Michael ; PISANU, Ambra ;  
QUADRELLI, Paolo ; MALAVASI, Lorenzo: High-pressure behavior of  
methylammonium lead iodide (MAPbI<sub>3</sub>) hybrid perovskite. In: *J. Appl. Phys.*  
119 (2016), S. 185901
- [269] JONES, Timothy W. ; OSHEROV, Anna ; ALSARI, Mejd ; SPONSELLER, Melany  
; DUCK, Benjamin C. ; JUNG, Young-Kwang ; SETTENS, Charles ; NIROUI,  
Farnaz ; BRENES, Roberto ; STAN, Camelia V. ; LI, Yao ; ABDI-JALEBI,  
Mojtaba ; TAMURA, Nobumichi ; MACDONALD, J. E. ; BURGHAMMER,  
Manfred ; FRIEND, Richard H. ; BULOVIĆ, Vladimir ; WALSH, Aron ; WILSON,  
Gregory J. ; LILLIU, Samuele ; STRANKS, Samuel D.: Lattice strain causes  
non-radiative losses in halide perovskites. In: *Energy Environ. Sci.* 12 (2019), S.  
596–606

- [270]JARIWALA, Sarthak ; SUN, Hongyu ; ADHYKSA, Gede W. P. ; LOF, Andries ; MUSCARELLA, Loreta A. ; EHRLER, Bruno ; GARNETT, Erik C. ; GINGER, David S.: Local Crystal Misorientation Influences Non-radiative Recombination in Halide Perovskites. In: *Joule* 3 (2019), S. 3048–3060
- [271]DEQUILLETES, Dane W. ; VORPAHL, Sarah M. ; STRANKS, Samuel D. ; NAGAOKA, Hirokazu ; EPERON, Giles E. ; ZIFFER, Mark E. ; SNAITH, Henry J. ; GINGER, David S.: Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. In: *Science* 348 (2015), S. 683–386
- [272]DRAGUTA, Sergiu ; THAKUR, Siddharatha ; MOROZOV, Yurii V. ; WANG, Yuanxing ; MANSER, Joseph S. ; KAMAT, Prashant V. ; KUNO, Masaru: Spatially Non-uniform Trap State Densities in Solution-Processed Hybrid Perovskite Thin Films. In: *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), S. 715–721
- [273]GALISTEO-LÓPEZ, Juan F. ; ANAYA, M. ; CALVO, M. E. ; MÍGUEZ, H.: Environmental Effects on the Photophysics of Organic-Inorganic Halide Perovskites. In: *J. Phy. Chem. Lett.* 6 (2015), S. 2200–2205
- [274]TIAN, Yuxi ; PETER, Maximilian ; UNGER, Eva ; ABDELLAH, Mohamed ; ZHENG, Kaibo ; PULLERITS, Tonu ; YARTSEV, Arkady ; SUNDSTRÖM, Villy ; SCHEBLYKIN, Ivan G.: Mechanistic insights into perovskite photoluminescence enhancement: light curing with oxygen can boost yield thousandfold. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015), S. 24978–24987
- [275]CHEN, Ruiyun ; XIA, Bo ; ZHOU, Wenjin ; ZHANG, Guofeng ; QIN, Chengbing ; HU, Jianyong ; SCHEBLYKIN, Ivan G. ; XIAO, Liantuan: Environment-Dependent Metastable Nonradiative Recombination Centers in Perovskites Revealed by Photoluminescence Blinking. In: *Adv. Photonics Res.* 3 (2022), S. 2100271
- [276]BRENES, Reberto ; EAMES, Christopher ; BULOVIĆ, Vladimier ; ISLAM, M. S. ; STRANKS, Samuel D.: The Impact of Atmosphere on the Local Luminescence Properties of Metal Halide Perovskite Grains. In: *Adv. Mater.* 30 (2018), S. 1706206
- [277]CERATTI, Davide R. ; RAKITA, Yevgeny ; CREMONESI, Llorenç ; TENNE, Ron ; KALCHENKO, Vyacheslav ; ELBAUM, Michael ; ORON, Dan ; POTENZA, Marco Alberto C. ; HODES, Gary ; CAHEN, David: Self-Healing Inside APbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite Crystals. In: *Adv. Mater.* 30 (2018), S. 1706273
- [278]SZAFRAŃSKI, Marek ; KATRUSIAK, Andrzej: Mechanism of Pressure-Induced

- Phase Transitions, Amorphization and Absorption-Edge Shift in Photovoltaic Methylammonium Lead Iodide. In: *J. Phys. Lett.* 7 (2016), S. 3458–3466
- [279]LIU, Xiaoliang ; HAN, Qiang ; LIU, Yufei ; XIE, Chengyi ; YANG, Chengang ; NIU, Dongmei ; LI, Youzhen ; WANG, Huanyou ; XIA, Lixin ; YUAN, Yongbo ; GAO, Yongli: Light-induced degradation and self-healing inside  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 116 (2020), S. 253303
- [280]BONADIO, Ariany ; SOUZA, Jose A.: Hybrid  $\text{MAPbI}_3$  Perovskite Growth Mechanism from Irregular Particles to Cuboid and Hopper-Type Morphologies. In: *J. Braz. Chem. Soc.* 33 (2022), Nr. 11, S. 1–8
- [281]GONZALEZ-CARRERO, Soranyel ; SCHMIDT, Luciana C. ; ROSA-PARDO, Ignacio ; MARTÍNEZ-SARTI, Laura ; SESSOLO, Michele ; GALIAN, Raquel E. ; PÉREZ-PRIETO, Julia: Colloids of Naked  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  Perovskite Nanoparticles: Synthesis, Stability, and Thin Solid Film Deposition. In: *ACS Omega* 3 (2018), S. 1298–1303





# A. Anhang

## A.1. Pseudo-Voigt-Funktionen

Eine Pseudo-Voigt-Funktion beschreibt die Intensität  $I$  in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  und ist eine Linearkombination aus einem Lorentz- ( $L(\lambda)$ ) und einem Gaussprofil ( $G(\lambda)$ ) mit dem Linearkombinationskoeffizienten  $\eta_{\text{PV}}$ .  $L(\lambda)$  und  $G(\lambda)$  weisen eine gemeinsame Maximumsposition  $\lambda_{\text{Em}}^{\text{max}}$  und Halbwertsbreite  $FWHM$  auf, bei einer maximalen Intensität von  $I_0$  und einem Intensitätsgrundniveau von  $y_0$ , siehe Gleichungen A.1.1-A.1.3.

$$I(\lambda) = y_0 + \eta_{\text{PV}}L(\lambda) + (1 - \eta_{\text{PV}})G(\lambda) \quad (\text{A.1.1})$$

$$L(\lambda) = I_0 \left[ \frac{1}{1 + \left( \frac{1 + (\lambda - \lambda_{\text{Em}}^{\text{max}})}{\frac{FWHM}{2}} \right)^2} \right] \quad (\text{A.1.2})$$

$$G(\lambda) = I_0 \exp \left[ -\ln(2) \left( \frac{1 + (\lambda - \lambda_{\text{Em}}^{\text{max}})}{\frac{FWHM}{2}} \right)^2 \right] \quad (\text{A.1.3})$$

## A.2. Messdaten

Auf alle Messdaten dieser Arbeit kann unter nachfolgenden Links zugegriffen werden. Dabei sind über den ersten Link die Daten zu Kapitel 4 zugänglich, über den zweiten Link die Daten zu Kapitel 5 und über den letzten Link diejenigen zu Kapitel 6. Die Ordnerstruktur ist dabei analog der Struktur der Kapitel angelegt.

- <https://irods-web.zdv.uni-mainz.de/irods-rest/rest/fileContents/zdv/project/AKBasche/Dissertationen/2022/MGalle/Kapitel4.zip?ticket=a7tMBfjfch3XyH5>
- <https://irods-web.zdv.uni-mainz.de/irods-rest/rest/fileContents/zdv/project/AKBasche/Dissertationen/2022/MGalle/Kapitel5.zip?ticket=a7tMBfjfch3XyH5>
- <https://irods-web.zdv.uni-mainz.de/irods-rest/rest/fileContents/zdv/project/AKBasche/Dissertationen/2022/MGalle/Kapitel6.zip?ticket=a7tMBfjfch3XyH5>



## A.3. Veröffentlichungen und Vorträge

Zu Teilen dieser Dissertation existieren Veröffentlichungen in Fachzeitschriften bzw. werden solche Veröffentlichungen vorbereitet. Zusätzlich wurden Ergebnisse im Zuge einer Konferenz in Form eines Vortrags präsentiert.

- GALLE, MARCO H. J. J. ; LI, JUN ; FRANTSUZOV, PAVEL A. ; BASCHÉ, THOMAS ; SCHEBLYKIN, IVAN G.: Self-Healing Ability of Perovskites Observed via Photoluminescence Response on Nanoscale Local Forces and Mechanical Damage. In: *Adv. Sci.* (2022), S. 2204393
- GALLE, MARCO H. J. J. ; MEYER, LARS-ARNE ; ERKER, CHRISTIAN ; BASCHÉ, THOMAS: Energy transfer in quantum dot oligomers: Bulk solution studies and correlative microscopy of individual dimers.  
Vortrag auf der Konferenz „XIV. International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies“ (HBSM22), 30. Aug. 2022 in Bayreuth, Deutschland



# Danksagung

Ich bedanke mich bei [REDACTED] für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit, für die interessanten Fragestellungen und dafür, dass ich die zugehörigen Experimente in seinem hervorragend ausgestatteten Arbeitskreis durchführen konnte. Außerdem bedanke ich mich für den lehrreichen wissenschaftlichen Austausch und für die Hilfestellungen beim Erstellen dieser Arbeit.

Für die finanzielle Förderung bedanke ich mich beim SFB Projekt TRR 306: Quantum Cooperativity of Light and Matter.

Dank auch an [REDACTED], der mir mit Rat und Tat bei verschiedenen großen und kleinen Problemen zur Seite gestanden hat.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei denjenigen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen, wie auch Kooperationspartnern, die mir die untersuchten Proben zur Verfügung gestellt haben: [REDACTED] für die Herstellung der CdSe/CdS/ZnS-QD- und der CdSe/CdS-NPL-Proben sowie [REDACTED] für die Herstellung bzw. der entsprechenden Wissensvermittlung zur Herstellung der MAPbI<sub>3</sub>-Proben. Außerdem bedanke ich mich bei [REDACTED] für die Synthese von WSCP-verbrückten Gold-Nanopartikel-Dimeren – auch wenn die zugehörigen Experimente letztendlich keinen Einzug in diese Arbeit gefunden haben.

Ich bedanke mich bei [REDACTED], der bei allen technischen Problemen immer schnell und mit kreativen Lösungen aushelfen konnte.

Mein Dank gilt auch allen (ehemaligen) Doktoranden des AK [REDACTED], die während meiner Zeit präsent waren: für die interessanten Diskussionen bei Kaffee-Pausen sowie gegenseitigen Wissensaustausch. Hierbei möchte ich vor allem [REDACTED] und [REDACTED] erwähnen.

Schließlich bedanke ich mich bei allen meinen Freunden und meiner Familie, die mich auf dem Weg begleitet haben.



# Erklärung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom Juli 2017 bis Dezember 2022. Hiermit erkläre ich, dass diese Dissertation selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in anderen Prüfungsverfahren vorgelegt.



.....  
Marco H. J. J. Galle  
Mainz, 22. Dezember 2022