

EMISSIONS- UND ANREGUNGSSPEKTROSKOPIE EINZELNER HALBLEITERNANOKRISTALLE BEI KRYOGENEN TEMPERATUREN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades "Doktor der Naturwissenschaften" im Promotionsfach Chemie

dem Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz vorgelegt von

ANNE-KATHRIN CHRISTINE BOOS

geboren in Hadamar

Mainz, 2014

D77

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Halbleiternanokristalle	11
2.1	Synthese, Passivierung und Kristallstruktur von Halbleiternanokristallen	11
2.2	Vom Makrokristall zum Nanokristall - Der Größenquantisierungseffekt	17
2.2.1	Entwicklung der <i>Quantum Size Levels</i> in Cadmiumselenid-Nanokristallen	18
2.2.2	Weitere Ansätze zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Halbleiternanokristallen	28
2.3	Die exzitonische Feinstruktur von Cadmiumselenid-Nanokristallen	29
2.3.1	Exzitonische Feinstruktur im EMA-Ansatz	29
2.3.2	Weiterführende Theorie und experimentelle Untersuchungen der exzitonischen Feinstruktur	39
2.4	Photolumineszenz von CdSe-Nanokristallen	43
2.4.1	Phononen	43
2.4.2	Intra- und Interbandrelaxation	48
2.4.3	Spektroskopie bei kryogenen Temperaturen	50
2.4.4	Experimentelle Untersuchungen zur exzitonischen Feinstruktur	52
2.4.5	Biexzitonen und Trionen	54
2.4.6	Photolumineszenzblinken	55
2.4.7	Spektrale Diffusion	58
3	Experimenteller Teil	61
3.1	Untersuchte Proben, Ensemblespektrometer und Probenpräparation	61
3.2	Anregungslichtquellen	65
3.3	Optische Filter für die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle	69
3.4	Attocube CFM1	72
3.4.1	Der Kryostat und das Probenrohr	75
3.4.2	Piezostack und zugehörige Elektronik	78
3.4.3	Optischer Kopf	84

3.5	Detektion des emittierten Photolumineszenzlichts	87
3.6	Räumliches Auflösungsvermögen	90
3.7	Objektive	91
3.8	Signal/Rausch-Verhältnis und Detektionseffizienz	93
3.9	Schalten der Polarisation des Anregungslichts in Anregungsspektren	95
3.10	Realisierung von temperaturabhängigen Messungen	96
4	Charakterisierung der Nanokristall-Proben	99
4.1	Qdot605	99
4.2	QD-605 (CdSe/3ZnS)	101
4.3	QD-561 (CdSe/2ZnS)	103
4.4	QD-575 (CdSe/2CdS/ZnS)	105
5	Emissionsspektroskopie von Raumtemperatur zu kryogenen Temperaturen	107
5.1	Veränderung der Photolumineszenzintensität mit der Temperatur	107
5.2	Verschiebung der Übergangsenergie mit der Temperatur	113
5.3	Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden	117
5.4	Spektrale Diffusion	123
5.5	Zusammenfassung der Emissionsexperimente	131
6	Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle	135
6.1	Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle	135
6.2	Polarisationsabhängige Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle	144
6.3	Zusammenfassung der Anregungsexperimente und Vergleich mit der Literatur .	150
7	Zusammenfassung	155
	Literaturverzeichnis	159

1 Einleitung

„WIR EXPERIMENTIEREN NIEMALS MIT NUR EINEM ELEKTRON ODER EINEM ATOM ODER EINEM (KLEINEN) MOLEKÜL“ - dieser Überzeugung war Erwin Schrödinger im Jahr 1952.^[1] In den letzten Jahrzehnten ist das für Schrödinger Undenkbare jedoch möglich geworden. Die Entwicklung der Rastertunnel (STM)^[2]- und Rasterkraftmikroskopie (AFM)^[3] ermöglichten zunächst die Abbildung von Topographien - bis hin zur atomaren Auflösung. Moerner und Kador gelang schließlich auch die optische Spektroskopie einzelner Moleküle mittels spektraler Selektion bei kryogenen Temperaturen.^[4] In dieser Pionierarbeit wurde das Absorptionssignal eines einzelnen Pentacen-Moleküls in einem *p*-Terphenylkristall untersucht. Wenig später wurde auch die Fluoreszenzanregungsspektroskopie einzelner Moleküle realisiert.^[5] Diese erlaubt die Messung „relativer“ Absorptionsspektren unter Detektion des Fluoreszenzemissionssignals, wobei durch die Abtrennung des Anregungslichts mit optischen Filtern ein verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis erzielt wird. Die Einzelmolekülspektroskopie ermöglichte zum Beispiel den Nachweis von Singulett-Triplett-Quantensprüngen,^[6] deren Existenz Schrödinger ebenfalls anzweifelte. Die Einzelmolekülspektroskopie bei Raumtemperatur wurde in der Mitte der 1990er-Jahre eingeführt^[7-9] und ist inzwischen eine Standardmethode. Im Zuge des Miniaturisierungstrends wurde aus der Mikroskopie die Nanoskopie entwickelt - hochauflösende Abbildungen auch unterhalb des Beugungslimits des sichtbaren Lichts sind inzwischen möglich.^[10]

Neben der Methodenentwicklung in der Mikroskopie und Spektroskopie war in den letzten Jahrzehnten ein ausgeprägter Trend zur Herstellung miniaturisierter Strukturen zu beobachten. Die Eigenschaften von Materialien in nanoskopischen Dimensionen unterscheiden sich oft enorm von denen desselben Materials in makroskopischer Form. Obwohl bereits seit den 1930er-Jahren mit II-VI-Halbleitern dotierte Gläser als Farb- und Kantenfilter verwendet und Verschiebungen der Absorptionskante in dem dafür notwendigen Glühprozess beobachtet wurden,^[11] wurde der Größenquantisierungseffekt in nanometergroßen Halbleiterpartikeln¹ erst zu Beginn der 1980er-Jahre entdeckt und interpretiert. So entdeckte Henglein im Jahr 1982, dass kolloidales Cadmiumsulfid bei größeren Energien absorbiert als der makrokristalline Halbleiter.^[12] Im darauffolgenden Jahr konnte von Rossetti et al. die Abhängigkeit dieses Effekts von der Partikelgröße gezeigt wer-

¹Dieser wird verursacht durch die räumliche Beschränkung von Ladungsträgern und äußert sich in der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Partikelgröße.

den.^[13] Von besonderem Interesse sind Halbleiternanokristalle aus Cadmiumselenid, da deren Bandlücke einzig durch Variation der Partikelgröße über den gesamten sichtbaren Spektralbereich variiert werden kann.^[14]

Inzwischen gehören Halbleiternanokristalle zu den wichtigsten Vertretern neuer Materialien der letzten beiden Jahrzehnte. Ihren Erfolg haben sie sicherlich auch der unkomplizierten Synthese mit chemischen Standardmethoden zu verdanken. Aber insbesondere die drastischen größenabhängigen Eigenschaften und die (im Vergleich zu organischen Farbstoffen) erhöhte Photostabilität eröffnen eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Die Herstellung von Nanokristall-Blockcopolymer-Hybriden ermöglicht die Kombination der hervorragenden optischen Eigenschaften der Nanokristalle mit aufgrund des Blockcopolymers verbesserten Möglichkeiten der Verarbeitung sowie erhöhter kolloidaler Stabilität.^[15]

Optische Verstärkung und stimulierte Emission in Halbleiternanokristallen ermöglichen die Verwendung als Lasermaterial.^[16] Die Benutzung von Halbleiternanokristallen in Lumineszenzdiolen (LEDs) eröffnet aufgrund der Abstimmbarkeit des Emissionsmaximums die Möglichkeit der Erzeugung beliebiger Farbeffekte.^[17] Die Produktion von Nanokristall-Farbd Displays^[18] ist inzwischen soweit fortgeschritten, dass die ersten Nanokristall-basierten Fernsehgeräte (*Sony Triluminos*) erhältlich sind.^[19,20] Auch die Photovoltaik ist ein Einsatzgebiet für Halbleiternanokristalle. Für die Anwendung in Solarzellen (*quantum dot solar cells*) ist das sogenannte *hot carrier cooling*, die Relaxation von Ladungsträgern aus hochangeregten Zuständen, ein entscheidender Prozess.^[21] Die schmalbandigen Emissionsspektren sowie die Photostabilität von Halbleiternanokristallen erlauben ihre Verwendung als photolumineszierende biologische Marker.^[22,23] Für alle Anwendungen ist eine möglichst detaillierte Kenntnis der elektronischen Struktur der Halbleiternanokristalle entscheidend.

Das Verständnis der elektronischen Struktur von Halbleiternanokristallen ist im Sinne der Grundlagenforschung von großem Interesse, da diese Materialien einen Übergang von atomaren bzw. molekularen Strukturen zum Makrokristall darstellen. Seit den ersten Beschreibungen des Größenquantisierungseffekts (z. B. in Ref.^[13]) wurden die Modelle der elektronischen Struktur von Halbleiternanokristallen stetig weiterentwickelt.^[24] Die energetische Lage der niedrig- und hochangeregten Zustände sowie die weitere Aufspaltung des niederenergetischsten Zustands, die exzitonische Feinstruktur genannt wird, wurden bereits vielfach berechnet und beschreiben spektrale Eigenschaften des Ensembles und Subensembles relativ gut.^[24]

Obwohl die Synthese nanometergroßer Strukturen innerhalb der letzten beiden Jahrzehnte eine immense Entwicklung durchlaufen hat und Halbleiternanokristalle inzwischen sogar kommerziell erhältlich sind, besteht das inhärente Problem der Polydispersität. Jeder Halbleiternanokristall ist individuell in Bezug auf seine exakte Stöchiometrie, Größe, Form, Habitus/Facettierung, Oberflächenbeschaffenheit und Absättigung mit Oberflächenliganden. Ein Ensemble von Nanokristallen

ist demnach nicht, wie im Falle organischer Moleküle, eine große Anzahl identischer Partikel. Die Spektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle ist daher eine optimale Methode zur Untersuchung derartiger Strukturen, da Informationen über einzelne Teilchen anstelle des Ensembles gewonnen werden können. Bereits die ersten Experimente an einzelnen Halbleiternanokristallen brachten erstaunliche Effekte zu Tage. So konnte entdeckt werden, dass die Photolumineszenz-Intensität einzelner Nanokristalle unter kontinuierlicher Anregung nicht konstant ist, sondern ein regelloser Wechsel zwischen An- und Aus-Zuständen stattfindet.^[25] Bei kryogenen Temperaturen fand man zudem, dass das Photolumineszenz-Emissionsmaximum einzelner Halbleiternanokristalle unter Lasereinstrahlung seine spektrale Position ändert.^[26,27] Dieser als spektrale Diffusion bezeichnete Prozess wird auch in der Spektroskopie einzelner organischer Moleküle beobachtet.^[28]

Die Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie bei tiefen Temperaturen ist eine hervorragende Methode zur Erforschung der elektronischen Struktur einzelner Halbleiternanokristalle, denn sie ermöglicht die Beobachtung von Übergängen in Zustände, die selbst keine Photolumineszenz zeigen. Damit kann sie als experimentelles Pendant zur theoretischen Berechnung von Energieniveaus angesehen werden. Während die Fluoreszenzanregungsspektroskopie einzelner organischer Moleküle sich nach der Entwicklung des Verfahrens zeitnah zu einer experimentellen Standardmethode entfaltete, verlief diese Entwicklung bei Halbleiternanokristallen nur schleppend. Die experimentelle Herausforderung bei der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle über den vollen Bereich der exzitonischen Feinstruktur resultiert aus der Notwendigkeit der Abtrennung des Anregungslichts vor dem Detektor. Im Falle der Farbstoffe erstreckt sich das Emissionsspektrum über einen weiten Spektralbereich und die Abtrennung von Anregungslicht selbst bei der spektralen Energie des rein elektronischen Übergangs lässt auch bei der Verwendung durchschnittlicher optischer Filter ausreichend rotverschobene Intensität als Detektionssignal übrig. Das Emissionsspektrum einzelner Halbleiternanokristalle umfasst hingegen nur einen Spektralbereich weniger Nanometer. Zudem ist der Hauptanteil der Intensität bei tiefen Temperaturen spektral auf dem rein elektronischen Übergang lokalisiert und selbst bei Verwendung optischer Filter der höchsten Qualität kann nur ein geringer Anteil rotverschobener Intensität als Detektionssignal verwendet werden. Weiterhin machen das Photolumineszenz-Blinken und die spektrale Diffusion die Anregungsspektroskopie zu einer Herausforderung.

Die ersten in der Literatur beschriebenen Anregungsspektren einzelner Halbleiternanokristalle umfassten nicht die Übergänge in die bandkantennächsten Zustände der exzitonischen Feinstruktur.^[29] Hierdurch konnte zwar das Problem des geringen Detektionssignals umgangen werden, es wurde jedoch nur ein Ausschnitt des interessierenden Spektralbereichs abgebildet.

Im Rahmen der dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit gelang die Aufnahme einiger weniger PL-Anregungsspektren eines CdSe/CdS-Dot-in-Rod-Systems, die den vollen Spektralbereich der

exzitonischen Feinstruktur umfassten.^[30] Eine Zuordnung von Übergängen im Rahmen der elektronischen Struktur von CdSe-Nanokristallen in diesem System ist allerdings aufgrund des nicht vernachlässigbaren Einflusses der CdS-Schale schwierig, weshalb diese Anregungsspektren nur als Bestätigung des Messprinzips angesehen werden können.

Wenig später wurden Anregungsspektren der beiden niederenergetischsten Zustände der exzitonischen Feinstruktur von CdSe-Nanokristallen veröffentlicht.^[31] Diese Experimente beschränkten sich jedoch wiederum nur auf einen Teil des interessierenden Spektralbereichs. Die Durchmesser der dort untersuchten Nanokristalle lagen zudem in einem Größenbereich, der bereits nicht mehr dem starken *Confinement* zugeordnet werden kann, d. h. dem Größenbereich, in dem die Größenquantisierung den entscheidenden Anteil des spektroskopischen Verhaltens ausmacht. Bislang wurden keine vollständigen Anregungsspektren einzelner Halbleiternanokristalle im starken *Confinement*-Bereich veröffentlicht.

Die Untersuchung der exzitonischen Feinstruktur einzelner Halbleiternanokristalle mit Hilfe der Anregungsspektroskopie war Ziel dieser Arbeit. Das hierfür verwendete konfokale Mikroskop wurde kommerziell erworben, musste allerdings weitreichenden Modifikationen unterworfen werden, bevor die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle bei kryogenen Temperaturen möglich war. Zudem erwies sich die Auswahl der zu untersuchenden Partikel sowie die Herstellung der Proben aus diesen als Herausforderung. Schließlich gelang jedoch die Anregungsspektroskopie von sphärischen CdSe/ZnS-Kern/Schale-Nanokristallen in verschiedenen Größenbereichen. Im Spektralbereich der exzitonischen Feinstruktur konnten Übergänge beobachtet werden, die in vernünftigem Einklang mit Erwartungen aus der Theorie waren. Abschließend wurden polarisationsabhängige Experimente durchgeführt, anhand derer die Zuordnung der Übergänge weiterhin untermauert werden konnte.

Die nachfolgende Darstellung der durchgeführten Experimente und erzielten Ergebnisse ist wie folgt aufgebaut: Kapitel 2 stellt die Grundlagen zum Verständnis der Spektroskopie von Halbleiternanokristallen vor. Zunächst wird kurz deren Synthese und Kristallstruktur umrissen, bevor eine Darstellung ihrer elektronischen Struktur gegeben wird. Daraufhin folgt die Beschreibung der exzitonischen Feinstruktur, deren Verständnis für die Anregungsspektroskopie unerlässlich ist. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Darstellung weiterer Prozesse, die in den Photozyklen von Halbleiternanokristallen relevant sind.

In Kapitel 3 wird die Probenpräparation und der experimentelle Aufbau zur Spektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle bei tiefen Temperaturen vorgestellt. Dabei wird mit einer kurzen Beschreibung der Syntheseroute und der verschiedenen Arten der Probenvorbereitung begonnen. Außerdem wird eine kurze Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben gegeben. Im darauffolgenden Abschnitt wird auf die verwendeten Anregungslichtquellen eingegangen und die Bedeutung von optischen Filtern für die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternano-

kristalle erläutert. Daraufhin folgt eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten des in dieser Arbeit verwendeten konfokalen Mikroskops. Das Kapitel endet mit der Beschreibung der Realisierung von temperaturabhängigen Messungen sowie der Variation der Anregungspolarisation.

In Kapitel 4 wird die Charakterisierung der relevanten Partikel anhand von Ensemblespektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie bei Raumtemperatur dargestellt. Daraus wird eine Abschätzung der Größe und der Form der Teilchen getroffen.

In Kapitel 5 wird die Emissionsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle behandelt. Zunächst wird die Entwicklung der Emissionsintensität verschiedener Proben von Halbleiternanokristallen mit der Veränderung der Temperatur beleuchtet. Es werden Erklärungsansätze dargestellt sowie Möglichkeiten gezeigt, Intensitätsverluste beim Kühlen zu minimieren. Weiterhin wird die Veränderung der Bandlücke mit der Temperatur für verschiedene Proben gezeigt und mit Literaturwerten des makrokristallinen Cadmiumselenids verglichen. Die beiden letzten Abschnitte dieses Kapitels beschränken sich ganz auf die Spektroskopie bei tiefen Temperaturen. Während zunächst auf Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden eingegangen wird, schließt das Kapitel mit einer Betrachtung und Diskussion der spektralen Diffusion, die einen entscheidenden Einfluss auf die Experimente genommen hat.

Kapitel 6 ist schließlich der Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle gewidmet. Zunächst werden Anregungsspektren einzelner Halbleiternanokristalle verschiedener Größen präsentiert und deren Übereinstimmungen und Abweichungen von der kalkulierten exzitonen Feinstruktur diskutiert. Dabei wird auch der Einfluss der spektralen Diffusion auf die Anregungsspektren einzelner Halbleiternanokristalle dargestellt. Weiterhin werden Experimente mit der Variation der Anregungspolarisation vorgestellt, die die Zuordnung der Übergänge zusätzlich stützen. Das Kapitel endet mit einer Zusammenfassung aller Anregungsspektren im Kontext mit der Literatur. Abschließend werden die Resultate zusammengefasst.

2 Halbleiternanokristalle

Die Größenabhängigkeit der optischen Eigenschaften nanoskopischer Halbleiterstrukturen wurde zu Beginn der 1980er Jahre von verschiedenen Gruppen in dotierten Gläsern und kolloidalen Lösungen entdeckt. An dieser Stelle sind die Arbeiten von Henglein^[12] und der Gruppe von Louis Brus^[13] an Cadmiumsulfid zu nennen, die letzterer selbst als Zufallsentdeckung beschrieb.^[32] Seitdem hat sich die Untersuchung der faszinierenden Eigenschaften dieser Materialien und die Entwicklung neuer Strukturen zu einem prosperierenden Forschungszweig entwickelt. Insbesondere Nanokristalle aus Cadmiumselenid sind hierbei von speziellem Interesse, da sich deren Bandlücke mittels einer Änderung ihrer Größe über den gesamten sichtbaren Spektralbereich verschieben lässt.

In diesem Kapitel wird zunächst die Synthese und Kristallstruktur von CdSe-Halbleiternanokristallen kurz beschrieben. Dann wird auf die Diskretisierung der Energieniveaus, die daraus erfolgenden optischen Übergänge und verschiedene Berechnungsmöglichkeiten derselben eingegangen. Die weitere Aufspaltung des niederenergetischsten Übergangs (exzitronische Feinstruktur) wird danach erläutert. Dabei wird zunächst die Größen- und Formabhängigkeit der exzitronischen Feinstruktur nach dem etablierten Modell von Efros^[33] vorgestellt. Die Argumentation folgt dabei Ref.^[24]. Daraufhin werden aktuellere Berechnungen sowie experimentelle Arbeiten vorgestellt und mit der Theorie verglichen. Der abschließende Teil dieses Kapitels geht auf die Photolumineszenz der Nanokristalle und deren Besonderheiten, insbesondere spektrale Diffusion, ein.

2.1 Synthese, Passivierung und Kristallstruktur von Halbleiternanokristallen

Halbleiternanokristalle oder Quantenpunkte (*quantum dots*) können prinzipiell in zwei Klassen eingeteilt werden: epitaktisch gewachsene und kolloidale Strukturen. Die Herstellung epitaktischer Quantenpunkte erfolgt zum Beispiel mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie durch gitterspannungsinduzierte Selbstorganisationsprozesse.^[34] Die auf diese Art erhaltenen Quantenpunkte haben Größen zwischen 10 nm und 1 μm , wachsen in der Gitterstruktur des Substrats und zeigen oft deutliche Asymmetrie in der Ebene senkrecht zur Wachstumsrichtung.^[35,36] Auf das

weitreichende Forschungsgebiet der epitaktischen Quantenpunkte soll in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Kolloidale Halbleiternanokristalle, zur Unterscheidung oft *nanocrystal quantum dots* genannt, werden nasschemisch hergestellt und erreichen Größen bis hin zum molekularen Größenbereich (1 - 10 nm).^[35,37]

Die kolloidale Synthese erfolgt in einer flüssigen Reaktionsmischung von Komponenten, die Keimbildung und Wachstum kontrollieren. Die atomaren Komponenten der Halbleiternanokristalle werden dabei als Precursor (zum Beispiel Dimethylcadmium oder Cadmiumoxid und Trioctylphosphinselenid) zugegeben.^[38] Durch thermische oder chemische Energiezufuhr zersetzen sich diese Precursor und bilden Monomere, die für die Keimbildung und das Wachstum verantwortlich sind. Erfolgen Keimbildung und Wachstum gleichzeitig bei moderaten Temperaturen, weisen die derart hergestellten Nanokristalle eine breite Größenverteilung auf. Werden Keimbildung und Wachstum hingegen zeitlich getrennt, könne Nanokristalle einer sehr schmalen Größenverteilung erhalten werden: Bei hohen Temperaturen wird hierfür eine schnelle Injektion (*hot injection*)^[39] der Precursor (und damit die Keimbildung) vorgenommen, das weitere Wachstum findet bei geringeren Temperaturen statt. Die Kontrolle der Größe erfolgt dann über die zeitliche Dauer des Wachstumsprozesses.^[40] Neben der Größe kann auch die Form der Nanokristalle durch die Wahl der Reaktionsbedingungen kontrolliert werden. CdSe-Nanokristalle wachsen bei der kolloidalen Synthese in organischen Lösungsmitteln im Allgemeinen in der Wurtzit-Struktur (siehe Abb. 2.5), wobei deren c-Achse die bevorzugte Wachstumsrichtung ist. Kinetisch kontrolliertes Wachstum (schnelles Wachstum) findet insbesondere entlang dieser Achse statt und führt zur Bildung von stäbchenförmigen (prolaten) Teilchen. Dies kann zum Beispiel durch eine erhöhte Monomerkonzentration erreicht werden.^[41]

Eine weitere entscheidende Rolle in der kolloidalen Synthese spielt die Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen, die dynamisch an die Oberfläche der entstehenden Nanokristalle adsorbieren. Diese Liganden müssen vielfältige Aufgaben erfüllen: Während der Synthese beeinflussen sie sowohl die Wachstumsgeschwindigkeit als auch die Größenverteilung und Form der Nanokristalle. Weiterhin leisten sie einen entscheidenden Beitrag zur kolloidalen Stabilität und interagieren elektronisch mit der Oberfläche, wodurch Defekte auf derselben passiviert werden.^[42] Zu diesen Zwecken müssen sie mobil genug sein, um die Anlagerung weiterer Monomere zu ermöglichen, gleichzeitig aber stabil genug, um Aggregation der Nanokristalle zu verhindern. Einige Beispiele geeigneter Liganden sind Alkylthiole, Phosphine, Phosphinoxide, Amine und Carboxylsäuren. Der Anteil der Oberflächenbedeckung der Nanokristalle mit Liganden hängt von der Art der Liganden ab: Während für einen Nanokristall eines Durchmessers von 3.4 nm nur eine Oberflächenbedeckung von bis zu 30% mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) möglich ist, kann die Oberfläche eines Nanokristalls der selben Größe mit einem aliphatischen Amin bis zu 100% bedeckt sein.^[42] Wird der Nanokristall in ein Lösungsmittel gebracht, in dem die Liganden gut

löslich sind, können diese desorbieren.^[42] Besonders ist dies bei den nach der Synthese ausgeführten Reinigungsschritten möglich, die ein Ausfällen der Teilchen mit Methanol beinhalten. Da TOPO und TOPSe in Methanol löslich sind, Nanokristalle jedoch nicht, können in jedem Reinigungsschritt Liganden von der Nanokristall-Oberfläche verloren werden.^[43] Ebenso wird die Desorption von Liganden beim *Spin coating* (üblich in der Probenpräparation zur Spektroskopie einzelner Partikel, siehe Kap. 3.1) diskutiert.^[44] Der Verlust von Liganden führt zu Fehlstellen, die letztlich die Photolumineszenz löschen können.

Die Natur der Liganden hat ebenfalls einen Einfluss auf die Photolumineszenz der Nanokristalle: Während beispielsweise langkettige primäre Amine die Oberfläche aufgrund der hohen möglichen Oberflächenbedeckung effektiv passivieren und dadurch die Photolumineszenzquantenausbeute der Nanokristalle erhöhen, können Alkylmercaptane die Photolumineszenz löschen. Dies wird der loch-stabilisierenden Kapazität der Mercaptan-Gruppe zugewiesen.^[42]

Eine zusätzliche effektivere Passivierung der Oberfläche kann durch das Aufwachsen einer Schale eines Halbleiters, der eine größere Bandlücke als das Material des Kerns besitzt, erreicht werden. Anhand der Bandlückenunterschiede können derartige Kern/Schale-Halbleiternanostrukturen in verschiedene Klassen eingeteilt werden, die in Abb. 2.1 gezeigt sind. Im Rahmen dieser Ar-

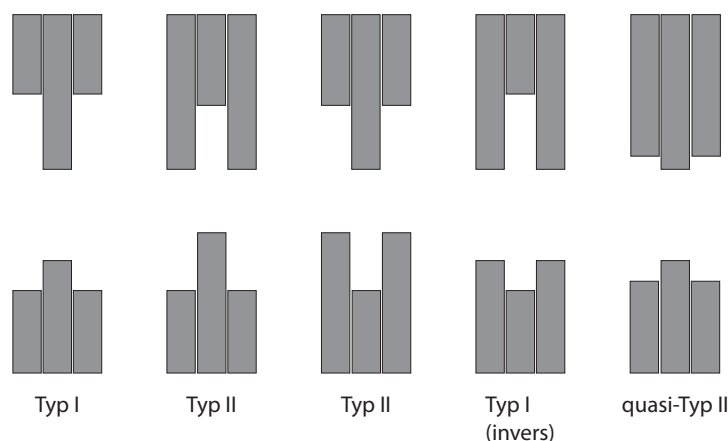


Abb. 2.1: Einteilung von Kern/Schale-Halbleiternanokristallen anhand der Bandlücken der makrokristallinen Halbleitermaterialien, nach Ref.^[45].

beit wurden nur Typ1-Nanokristalle untersucht, bei denen die photogenerateden Ladungsträger (s. Kap. 2.2.1) im Kern lokalisiert sind. In Typ2-Nanokristallen kommt es zur räumlichen Ladungstrennung zwischen photogenerateden Elektronen und Löchern. Für Systeme mit geringen Bandlücken-Unterschieden (wie CdSe/CdS) kann je nach der Größe des Kerns und der Dicke der Schale von einer quasi-Typ2-Struktur ausgegangen werden.^[46] Dies kann anhand des in Abb. 2.2 gezeigten Vergleichs der Bandlücken der makrokristallinen Materialien CdSe, CdS und ZnS mit den mittels zyklischer Voltammetrie bestimmten Bandkanten von CdSe-Nanokristallen verschie-

dener Größen rationalisiert werden. Insbesondere die Energien der Leitungsbandkanten von makrokristallinen CdS und CdSe-Nanokristallen zeigen keine Typ1-Anordnung mehr.

Ein weitverbreitetes und das erste prototypisch hergestellte Kern/Schale-System sind CdSe/ZnS-Nanokristalle.^[47] Aufgrund der Tabelle 2.1 und Abbildung 2.2 entnehmbaren deutlich größeren Bandlücke von Zinksulfid im Vergleich zu Cadmiumselenid sorgt die Schale hier für eine effektive elektronische Passivierung und es liegt für alle Kerngrößen eine Typ1-Struktur vor. Die in

Tab. 2.1: Gitterstrukturen, Bulk-Bandlücken und Gitterkonstanten verschiedener Halbleitermaterialien^[11,45]

Material	Struktur	E_{gap} / eV	Gitterkonstante / Å
CdSe	Wurtzit	1.84	4.3
CdS	Wurtzit	2.58	4.14
ZnS	Zinkblende	3.91	5.41

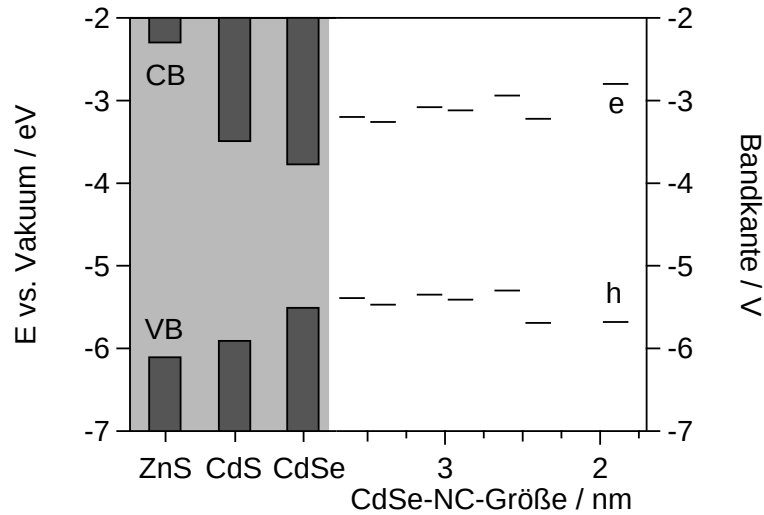


Abb. 2.2: Bandkanten von Valenzband (VB) und Leitungsband (CB) der *bulk*-Halbleitermaterialien Cadmiumselenid, Cadmiumsulfid und Zinksulfid^[45] im Vergleich mit mittels zyklischer Voltammetrie bestimmten Valenz- (h) und Leitungsbandkanten (e) für CdSe-Nanokristalle verschiedener Größen.^[48]

Tab. 2.1 dargelegten Gitterkonstanten von Cadmiumselenid und Zinksulfid unterscheiden sich hingegen deutlich (*lattice mismatch*), wodurch beim Aufwachsen von mehr Schalen aus Zinksulfid Gitterdefekte entstehen. Als Konsequenz erhöht sich beim Aufwachsen der ersten ZnS-Monolagen auf CdSe-Kerne zwar zunächst die Photolumineszenzquantenausbeute aufgrund der elektronischen Passivierung, nach wenigen Monolagen verringert sie sich wegen der zunehmenden

den Anzahl an Gitterdefekten allerdings wieder,^[49,50] wie auch in Abb. 2.3 gezeigt ist. Die Gitter-

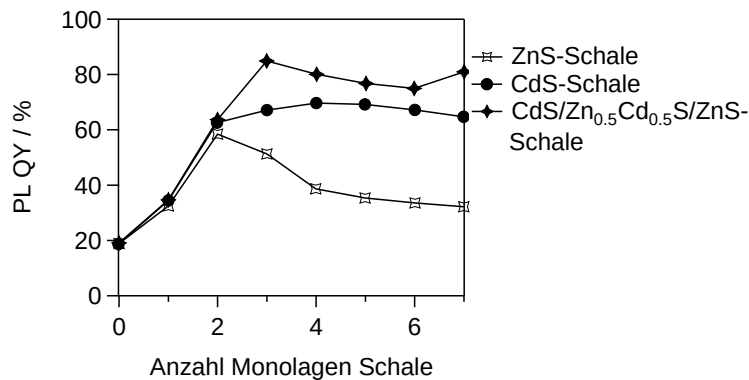


Abb. 2.3: Photolumineszenzquantenausbeuten (PL QY) von CdSe-Nanokristallen nach der Beschichtung mit einzelnen Monolagen von Materialien größerer Bandkante, adaptiert aus Ref.^[51].

konstanten von Cadmiumselenid und Cadmiumsulfid unterscheiden sich deutlich weniger voneinander. Aus diesem Grund ist in Abb. 2.3 keine Verringerung der PL-Quantenausbeute beim Aufwachsen mehrerer Monolagen CdS auf einen CdSe-Kern zu beobachten. Allerdings ist, wie bereits erwähnt, bedingt durch die ähnlicheren Bandlücken, eine weniger effektive elektronische Passivierung gegeben (s. Abb. 2.2). Die Beschichtung der CdSe-Kerne mit Schalen aus Cadmiumsulfid und abschließend Zinksulfid vereint den Vorteil der geringeren Abweichungen in der Gitterstruktur mit effektiver elektronischer Passivierung. Eine weitere Minimierung des *lattice mismatch* kann durch die Beschichtung mit einer Multischalen-Struktur^[51] mithilfe der *successive ion layer adhesion and reaction* (SILAR)-Methode^[52] erzielt werden. Hierdurch können viele Monolagen eines Materials größerer Bandlücke ohne Verringerung der Quantenausbeute aufgewachsen werden (siehe Abb. 2.3).

Eine detaillierte Beschreibung der Kristallstrukturen und Facettierungen von Halbleiternanokristallen aus Cadmiumselenid und Cadmiumsulfid findet sich an anderer Stelle.^[53] Hier soll nur kurz auf die für Cadmiumselenid wichtigen Kristallstrukturen Zinkblende und Wurtzit eingegangen werden.

Die Kristallstruktur eines Makrokristalls wird von den Verhältnissen der Radien von Kationen und Anionen sowie dem Bindungscharakter bestimmt. Rein ionische Verbindungen zeigen dichteste Packungen der Anionen, während die Kationen sich (je nach dem Verhältnis der Kationen- und Anionenradien) in den Tetraeder- oder Oktaederlücken befinden. Cadmiumselenid weist ein Radienverhältnis $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$ von etwa 0.5 auf, das eine Besetzung der Oktaederlücken durch die Kationen erwarten ließe, da bei $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}} > 0.41$ die Kationen nicht mehr in die Tetraeder-

lücken passen.^[54] Allerdings ist hier der kovalente Bindungsanteil (ca. 80%) strukturbestimmend und die Kationen befinden sich vorwiegend in tetraedrischer Koordination. Für makrokristallines Cadmiumselenid sind die hexagonale Wurtzit-, die kubische Zinkblende- und die kubische Natriumchloridstruktur bekannt. In CdSe-Nanokristallen kann die Kristallstruktur durch die gewählten Synthesebedingungen gesteuert werden. Die dichtestgepackte Natriumchloridstruktur, in der die Kationen in oktaedrischer Koordination vorliegen, liegt nur bei hohem Druck vor;^[55] auf diese wird hier nicht weiter eingegangen. Die Zinkblendestruktur kann zum Beispiel durch die Synthese im wässrigen Milieu bei moderaten Temperaturen erreicht werden.^[56] Diese ist in Abb. 2.4 gezeigt.

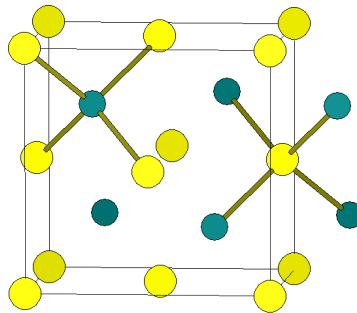


Abb. 2.4: Zinkblendestruktur mit Elementarzelle: gelb: Se^{2-} , blau: Cd^{2+} . Die tetraedrische Koordination von Kationen und Anionen ist angedeutet. Angfertigt mit *Diamond Demonstration Version 3.2i*

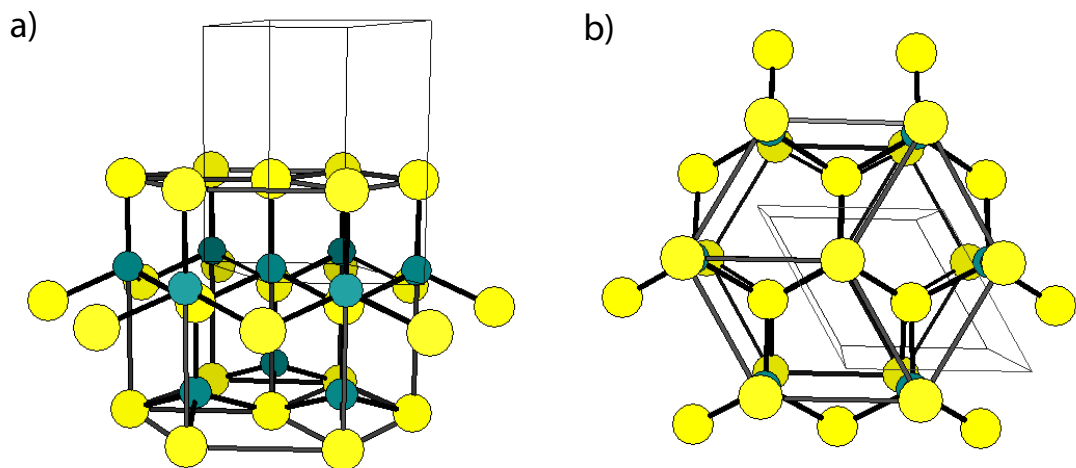


Abb. 2.5: Wurtzitstruktur mit der Elementarzelle: gelb: Se^{2-} , blau: Cd^{2+} a) Die Lage der konstituierenden Ionen ist erkennbar. b) Aufsicht in Richtung der c-Achse. Angfertigt mit *Diamond Demonstration Version 3.2i*

Die Zinkblendestruktur kann als dichteste Packung der Se^{2-} -Ionen beschrieben werden, in der die Hälfte der Tetraederlücken mit Cd^{2+} -Ionen besetzt ist. Die Synthese in organischen Lösungsmitteln führt hingegen meist zur hexagonalen Wurtzitstruktur, die in Abb. 2.5 mit ihrer Elementarzelle gezeigt ist. Bei der Wurtzitstruktur liegt eine hexagonale Packung der Se^{2-} -Ionen vor. Auch hier ist die Hälfte der Tetraederlücken mit Cd^{2+} -Ionen besetzt. Aufgrund des Radienverhältnisses der konstituierenden Ionen kommt es zu einer Verdrängung der Anionen aus der dichtesten Packung. Die im Falle von Cadmiumselenid vorliegende Struktur kann als offene Wurtzitstruktur bezeichnet werden. Die bevorzugte Wachstumsrichtung in CdSe-Nanokristallen in dieser Struktur findet entlang der c-Achse an der $[000\bar{1}]$ -Facette statt (Abb. 2.6).^[57]

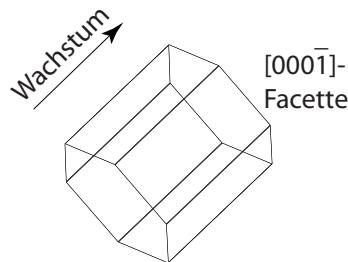


Abb. 2.6: Skizze zur Verdeutlichung des Nanokristall-Wachstums: Die hexagonale c-Achse des Wurtzitgitters ist die bevorzugte Wachstumsrichtung in CdSe-Nanokristallen.

2.2 Vom Makrokristall zum Nanokristall - Der Größenquantisierungseffekt

Durch die räumliche Beschränkung der Ladungsträger stellen Halbleiternanokristalle einen Übergang vom Molekül zum Festkörper dar, wie in Abb. 2.7 skizziert ist. Im Gegensatz zum makrokristallinen Halbleiter liegt keine kontinuierliche Verteilung von besetzten und unbesetzten Zuständen vor. Stattdessen liegen für Elektronen und Löcher diskrete Energieniveaus vor, die auch *Quantum Size Levels* (QSLs) genannt werden. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser diskreten Energien mit jenen von Atomen werden Halbleiternanokristalle auch als künstliche Atome bezeichnet. Eine Standardmethode zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Halbleiternanokristallen ist der Effektiv-Massen-Ansatz (*Effective Mass Approximation*, EMA).^[59] Bei diesem handelt es sich im Prinzip um ein empirisch erweitertes Teilchen-im-Kasten-Modell, das Wechselwirkungen der Ladungsträger und Asymmetrien der Teilchen mittels einer Störungsrechnung berücksichtigt. In den folgenden Abschnitten wird die Beschreibung der Energieniveaus und die daraus

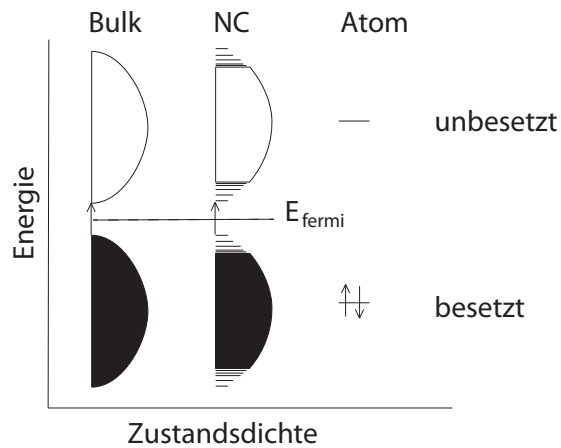


Abb. 2.7: Vergleich der Zustandsdichte eines Bulk-Halbleiters, eines Halbleiternanokristalls und des Atoms, nach Ref. ^[58].

resultierende Interpretation der Absorptionsspektren von CdSe-Nanokristallen im Rahmen des EMA-Modells erläutert, wobei von der kubischen Kristallstruktur und sphärischer Symmetrie ausgegangen wird.¹ Zum Verständnis der elektronischen Struktur von Halbleiternanokristallen existieren allerdings weitere, verschiedene Beschreibungsmethoden, die in den darauffolgenden Abschnitten kurz erläutert werden.

2.2.1 Entwicklung der *Quantum Size Levels* in Cadmiumselenid-Nanokristallen

Ein idealer makrokristalliner Halbleiter besteht aus zwei kontinuierlichen Energiebändern, die aus der Überlappung von Atomorbitalen resultieren und durch einen energetisch verbotenen Bereich, genannt Bandlücke, separiert sind. Im Grundzustand ist das niederenergetische Band (Valenzband, VB) voll besetzt und das höherenergetische Band (Leitungsband; *conduction band*, CB) unbesetzt. Durch elektronische Anregung, zum Beispiel durch Absorption eines Photons, dessen Energie mindestens der Bandlücke entspricht, kann ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angeregt werden, wodurch im Valenzband ein positiv geladenes Loch zurückbleibt. Beide Ladungsträger unterliegen der Coulomb-Wechselwirkung. Ein derartiges Paar aus einem Elektron und einem Loch wird Exziton genannt und ist vergleichbar mit einem angeregten Zustand eines Moleküls.^[37]

¹Die Wurtzitstruktur und Formanisotropie werden später in einer weiteren Störungsrechnung berücksichtigt, s. Kapitel 2.3.

Parabolisches Bändermodell Im einfachsten Erklärungsansatz der Bandstruktur des makrokristallinen Halbleiters kann die Energiedispersion von Leitungs- und Valenzband als parabolisch behandelt werden.^[60] Da es in dieser Näherung für jeden Ladungsträger einen Bereich verbotener Energien (Bandlücke), ein gefülltes Valenzband und ein leeres Leitungsband gibt, wird bei der Behandlung eines einzelnen, nicht wechselwirkenden Elektrons oder Lochs auch von der *single particle approximation* gesprochen.

Die elektronischen Zustände in einem idealen Halbleiter sind formal durch die Eigenwerte des folgenden Hamilton-Operators

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_I \frac{p_I^2}{2m_I} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - r_i|} + H_S, \quad (2.1)$$

gegeben, in dem die jeweiligen Terme die kinetische Energie der Elektronen, die kinetische Energie der Kerne, die Wechselwirkungen von Kernen untereinander, Elektronen untereinander sowie Kernen und Elektronen sowie die Spin-Bahn-Kopplung (H_S) beschreiben, wobei e die Elementarladung, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums, R_I und r_i Kern- und Elektronenpositionen, m_I und m_i Kern- und Elektronenmassen und Z_I Kernladungszahlen sind. Dieses Eigenwertproblem kann nicht exakt gelöst werden. Eine erste Näherung ist die Separierung von Elektronen- und Kernbewegung entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung, die dazu führt, dass elektronische und Schwingungs-Bewegungen separiert behandelt werden können. Weiterhin wird angenommen, dass sich jedes Elektron unter dem Einfluss eines elektrostatischen Potentials aufgrund der Anwesenheit weiterer Ladungsträger bewegt und dass die Gesamtwellenfunktion ein antisymmetrisches Produkt von Einzelteilchen-Wellenfunktionen ist. Die Bewegung eines Elektrons kann dabei beschrieben werden mit:^[61]

$$\hat{H}_e \Psi_{n,k}(r) = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V(r) \right) \Psi_{n,k}(r) = E_n \Psi_{n,k}(r), \quad (2.2)$$

Dabei ist $V(r)$ ein gitterperiodisches Potential $V(r) = V(r + R)$, das sich mit jedem Vielfachen des Gittervektors R wiederholt.

Aufgrund der Periodizität des Kristalls kann Blochs Theorem angewendet und die Wellenfunktionen $\Psi_{n,k}(r)$ wie folgt beschrieben werden

$$\Psi_{n,k}(r) = u_k(r) e^{ikr}, \quad (2.3)$$

wobei $u_k(r) = u_k(r + R)$ eine mit dem Wellenvektor k indizierte Funktion der Periodizität des Kristalls ist, die die Variationen der Wellenfunktion innerhalb einer Elementarzelle beschreibt. Der Exponentialfaktor stellt eine ebene Welle dar und gibt die Translationssymmetrie des Kristalls wieder.

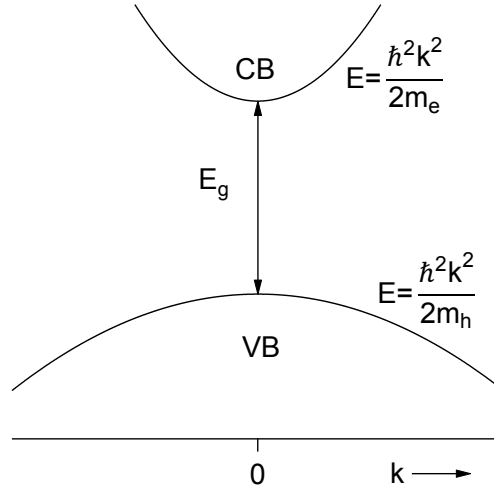


Abb. 2.8: Energiezustände für einen einzelnen Ladungsträger (Elektron oder Loch) als Funktion des Wellenvektors k in einem Halbleiter mit parabolischem Leitungs (CB)- und Valenzband (VB), nach Ref. [60].

Bei geringer Energie, nahe den Bandkanten, gilt für die delokalisierten Elektronen eine quadratische Beziehung zwischen dem Wellenvektor k und der Energie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, wie in Abb. 2.8 skizziert wird. Die effektive Masse $m^* = \hbar^2 \cdot \left(\frac{\delta^2 E(k)}{\delta^2 k} \right)^{-1}$ ist eine scheinbare Masse, die dem Ladungsträger zugewiesen wird und den Einfluss des Kristallfelds sowie Wechselwirkungen mit weiteren Ladungsträgern berücksichtigt. Sie wird durch die Krümmung der Energiedispersion beschrieben und hängt von materialspezifischen Parametern (Kristallstruktur, chemische Zusammensetzung, Bindungsenergien) ab. [11] Die effektiven Massen von Elektron und Loch unterscheiden sich im Allgemeinen stark. In der Nähe der Bandkante kann die effektive Masse als konstant genähert werden. In Tab. 2.2 sind beispielhafte effektive Massen von Elektron und Loch im Falle von Cadmiumselenid aufgeführt. Die in der Literatur angegebenen effektiven Massen sind zum Teil uneinheitlich, so dass hier nur exemplarische Beispiele gegeben sind.

Tab. 2.2: Effektive Massen von Elektron (e) und Löchern (HH, LH: *Heavy Hole*, *Light Hole*: Subbänder des Valenzbandes, s. Abb. 2.9) in kubischer (c) und hexagonaler (h) Konformation von Cadmiumselenid. Für die Werte der effektiven Massen finden sich in der Literatur deutliche Variationen. Zudem sind Richtungsabhängigkeiten vorhanden. Die hier genannten Werte sind daher beispielhaft zu betrachten.^[62]

Material	Ladungsträger/Richtung	Effektive Masse
h-CdSe	m_e^Γ/m_0	0.125
c-CdSe	m_e^Γ/m_0	0.119
c-CdSe	m_{HH}^*/m_0	0.57
c-CdSe	m_{LH}^*/m_0	0.11

Berücksichtigung des räumlichen Confinements Zur Lösung eines Teilchen-im-sphärischen-Kasten-Problems wird eine neue, einhüllende Wellenfunktion $\psi(r)$ für Elektronen und Löcher anstelle der ebenen Welle e^{ikr} angesetzt:^[61]

$$\Psi(r) = \psi(r)u(r) \quad (2.4)$$

Der Hamilton-Operator der einhüllenden Wellenfunktion $\psi(r)$ für eine parabolische Bandstruktur ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung ist gegeben durch:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 + V_e(r_e) + V_h(r_h). \quad (2.5)$$

Zur Berücksichtigung des Confinements wird ein unendliches Potential am Rand des Nanokristalls angesetzt:

$$V_{conf}(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r > a \end{cases} \quad (2.6)$$

a ist dabei der Radius des Nanokristalls.

Die einhüllende Wellenfunktion ist für nicht interagierende Elektron-Loch-Paare in unabhängige Anteile von Elektronen und Löchern separierbar:

$$\psi(r_e, r_h) = \phi_e(r_e)\phi_h(r_h). \quad (2.7)$$

Die normierten Wellenfunktionen ϕ_i der Elektronen und Löcher sind wie folgt gegeben:^[61]

$$\phi_{nlm}^i = Y_{lm} \sqrt{\frac{2}{a^3}} \frac{J_l(\chi_{nl} \frac{r}{a})}{J_{l+1}(\chi_{nl})}. \quad (2.8)$$

Y_{lm} sind Kugelflächenfunktionen, J_l sind Besselfunktionen und χ_{nl} deren n -te Nullstellen. Die Quantenzahlen $-l \leq m \leq l$, $l = 0, 1, 2, \dots$ und $n = 1, 2, 3, \dots$ sind denen des Wasserstoffatoms ähnlich, weshalb für die Orientierungsquantelung $l = 0, 1, 2$ die Bezeichnung S, P, D analog gewählt wird.

Die Quantisierung der Energieeigenwerte erwächst aus der Bedingung des Verschwindens der Wellenfunktion am Rand des Nanokristalls:

$$J_l \left(\chi_{nl} \frac{r}{a} \right) \Big|_{a=r} = 0. \quad (2.9)$$

Die Energieeigenwerte betragen^[61]

$$E_{n,l}^{e,h} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*} \frac{\chi_{n,l}^2}{a^2}. \quad (2.10)$$

Mit $\chi_{1s} = \pi$ ergibt sich für die Quantisierungsenergie des ersten angeregten Zustands:^[61]

$$E_{10}^i = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2}. \quad (2.11)$$

Die effektive Masse m^* ist in diesem Fall die reduzierte effektive Masse eines Elektron-Loch-Paars $m^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$.

In optischen Spektren können Übergänge zwischen den Quantum Size Levels (QSLs) der Elektronen und Löcher beobachtet werden. Als Auswahlregel für optische Übergänge gilt, dass diese zwischen Niveaus gleicher Quantenzahlen stattfinden müssen:^[24,60]

$$\hbar\omega_\nu = E_g + E_\nu^h(a) + E_\nu^e(a). \quad (2.12)$$

Dabei sind E_g die Bandlücke des Makrokristalls und $E_\nu^h(a)$ und $E_\nu^e(a)$ die Energieeigenwerte von Elektron und Loch.

Die photogenerierten Ladungsträger Elektron und Loch unterliegen der Coulomb-Wechselwirkung. Diese wurde im vorherigen Abschnitt nicht berücksichtigt und wird jetzt als Störterm in den Hamilton-Operator des Elektron-Loch-Paars eingefügt:^[61]

$$\hat{H}_{ehp} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V_e(r_e) + V_h(r_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r |r_e - r_h|}. \quad (2.13)$$

ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums und ϵ_r die Dielektrizitätszahl des Halbleiters.

Mittels einer Störungsrechnung erster Ordnung wird ein Coulomb-Term als Korrektur der QSLs

(Gl. 2.12) erhalten und die Abhängigkeit der Absorptionsspektren von der Größe verändert sich zu:^[24,59]

$$\hbar\omega_\nu = E_g + E_\nu^h(a) + E_\nu^e(a) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a}. \quad (2.14)$$

Größenregimes in Halbleiternanokristallen Die Confinementenergie skaliert nach Gl. 2.10 mit $\sim a^{-2}$, die Coulombenergie nach Gl. 2.14 hingegen mit $\sim a^{-1}$. Hierdurch überwiegt je nach Größe des Nanokristalls entweder der Einfluss der ersteren oder der letzteren, wodurch verschiedene Größenregimes unterschieden werden können. Dazu wird nun als Referenzgröße der Bohrsche Radius eines Exzitons eingeführt.

Eine Klassifizierung von Exzitonen ist anhand ihres Lokalisierungsgrades möglich. Da in ionischen Kristallen die Elektronen fest an die Gitterstellen gebunden sind, ist ein entstehendes Exziton lokalisiert (Frenkel-Exziton). In Kristallen kovalenterer Bindung (wie CdSe) können Exzitonen delokalisiert sein und sich über viele Gitterstellen bewegen (Wannier-Exziton). Derartig delokalisierte Exzitonen können analog zum Wasserstoffatom als negative Ladung, die sich um einen positiven Kern bewegt, betrachtet werden. Ihre Ausdehnung kann demnach wie der Bohrsche Radius des 1s-Orbitals des Wasserstoffatoms $\alpha_H^B = 0.053 \text{ nm}$ ^[63] beschrieben werden. Für den Bohrschen Radius eines Exzitons ergibt sich:

$$\alpha_{exc}^B = \alpha_H^B \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0^{vac}} \frac{m_e^0}{m_{exc}^*} \quad (2.15)$$

Für Cadmiumselenid ist $\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0^{vac}} = 6.23$.^[64] Der Bohrsche Radius eines Exzitons liegt damit bei 5.6 nm.^[65] Diese Größe dient als Referenz zur Klassifizierung von Halbleiternanokristallen anhand ihrer Ausdehnung, wobei zwischen drei Regimes unterschieden wird:^[24]

- **Schwaches Confinement** ($\alpha \gg \alpha_{exc}^B$): Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch dominiert im Vergleich zur Größenquantisierung.
- **Intermediäres Confinement** ($\alpha \approx \alpha_{exc}^B$): In diesem Übergangsbereich ist das Loch im Zentrum des Nanokristalls lokalisiert und bewegt sich in einem mittleren Potential des viel schnelleren Elektrons. Die räumliche Ausdehnung der Lochbewegung ist kleiner als der Radius des Nanokristalls. Die Größenabhängigkeit des niederenergetischsten Exzitons kann mit einem im Zentrum des Nanokristalls lokalisierten Donor beschrieben werden.
- **Starkes Confinement** ($\alpha \ll \alpha_{exc}^B$): Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch hat nur geringen Einfluss auf die Energieniveaus und kann als Störung behandelt werden. Die optischen Spektren repräsentierten Übergänge zwischen Quantum Size Levels

(QSLs) von Elektron und Loch. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halbleiternanokristalle können diesem Regime zugeordnet werden.

Reale Bandstruktur von Cadmiumselenid Mit Gleichung 2.14 kann die Größenabhängigkeit des Bandkantenexzitons in Cadmiumselenid-Nanokristallen beschrieben werden. Für die höherenergetischen Übergänge ist die Übereinstimmung allerdings nicht mehr gegeben. Dies ist mit der Näherung der parabolischen Energiedispersionen begründbar. In der Realität gibt es keine Halbleiter mit rein parabolischen Valenz- und Leitungsbändern. Die reale Bandstruktur von Cadmiumselenid ist in Abb. 2.9 gezeigt. Das Leitungsband besteht aus 5s-Orbitalen des Cadmiums und ist bezüglich des Spins zweifach entartet. Nur in der Nähe der Bandkante kann es als parabolisch genähert werden. Durch σ -Wechselwirkungen ist es verbreitert und zeigt eine deutliche Krümmung an der Bandkante, wodurch das Elektron stärker delokalisiert ist als das Loch. Hierdurch erwächst eine endliche Wahrscheinlichkeit, das Elektron an der Nanokristall-Oberfläche zu finden, die durch ein endliches Potential berücksichtigt werden kann.^[66]

Das Valenzband besteht aus 4p-Orbitalen des Selens und ist in Abb. 2.9 als Detail gezeigt. Durch die Spin-Bahn-Kopplung wird die sechsfache Entartung des Valenzbandes bezüglich der Lochzustände teilweise aufgehoben. Das resultierende Split Off-Band (SO, Γ_7) ist zweifach entartet und liegt $\Delta_{SO,c-CdSe} = 410 \text{ meV}^{[62]}$ unterhalb der Valenzbandkante. An der Spitze ist das Valenzband weiterhin vierfach entartet (Γ_8) und besteht aus zwei Subbändern, die sich in der Krümmung ihrer Dispersion und damit der effektiven Masse ihrer Löcher unterscheiden. Die Subbänder werden in der Zinkblende-Struktur *Light Hole* (LH) und *Heavy Hole* (HH)-Zweig genannt. In der Wurtzit-Struktur werden die entsprechenden Subbänder A, B und C genannt. C entspricht dabei dem Split Off-Band, dessen $\Delta_{SO,h-CdSe} = 420 \text{ meV}^{[62]}$ sich nur marginal von dem der kubischen Struktur unterscheidet. Die Subbänder A und B sind im Gegensatz zu den HH- und LH-Zweigen der Zinkblende-Struktur an der Valenzbandkante nicht mehr entartet. Diese Kristallfeldaufspaltung Δ_{cr} wird bei der Beschreibung der exzitonischen Feinstruktur (Kap. 2.3) als Störung der kubischen Struktur behandelt werden. Zur weiteren Beschreibung der Quantum Size Levels wird zunächst weiter von der kubischen Zinkblende-Struktur ausgegangen.

Zur Berücksichtigung der realen Struktur des Valenzbandes wird der Operator der kinetischen

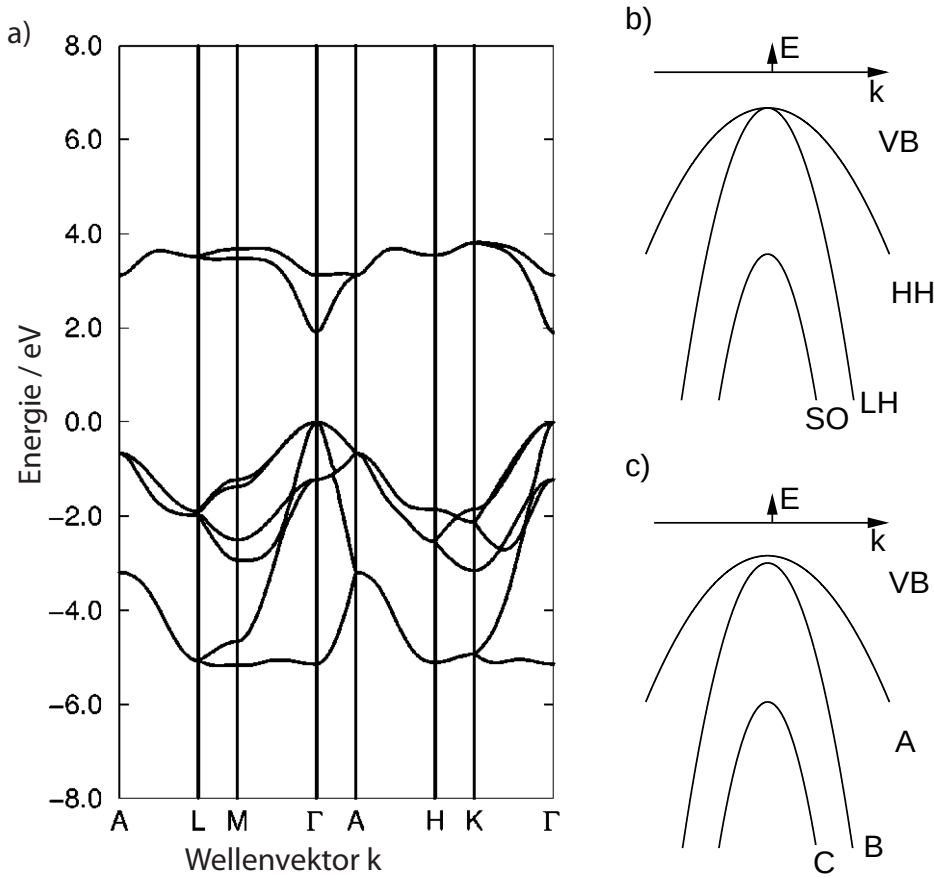


Abb. 2.9: a) Bandstruktur von makrokristallinem Cadmiumselenid in der Wurtzit-Struktur, adaptiert aus Ref. [67]; b,c) Vergleich von bandkantennahen Ausschnitten aus der Valenz-Bandstruktur für die Zinkblendestruktur (b) und die Wurtzit-Struktur (c) in Cadmiumselenid.

Energie der Lochzustände durch den Luttinger-Hamilton-Operator^[68] in der sphärischen Näherung von Baldareschi und Lipari^[69,70] ersetzt:

$$H_h = \frac{\gamma_1}{2m_0} \left[\hat{p}^2 - \frac{\mu}{9} (p^{(2)} J^{(2)}) \right], \quad (2.16)$$

wobei p der Impulsoperator, J der Drehimpulsoperator, $p^{(2)}$ und $J^{(2)}$ Tensoren zweiten Ranges sind. $\mu = (6\gamma_3 + 4\gamma_2)/5\gamma_1$ ist ein Baldareschi-Lipari-Parameter und γ_i sind Luttinger-Parameter. Die Wellenfunktionen der Lochzustände werden als Kombinationen verschiedener Valenzband-Zustände ausgedrückt und haben eine gemischte s-d-Symmetrie. Die Lochzustände werden durch eine Quantenzahl des Gesamtbahndrehimpulses $F = L + J$ charakterisiert, die in optischen Übergängen erhalten bleiben muss. J ist die Bahndrehimpulsquantenzahl des Bloch-Anteils $u(r)$

der Wellenfunktion $\Psi(r)$ aus Gl. 2.4 und L die Bahndrehimpulsquantenzahl der einhüllenden Wellenfunktion $\psi(r)$.^[61] Dieser enthält neben der Quantenzahl L auch noch den Wert $L + 2$, da der Luttinger-Hamiltonoperator Zustände mit $\Delta L = 0, \pm 2$ mischt.^[71] Die Notation der Quantum Size Levels wird wie folgt vorgenommen

$$nL_F \quad (2.17)$$

n ist dabei der Zähler für den Grund- und die angeregten Zustände und L wird weiterhin entsprechend der atomaren Notation mit S, P, D, etc. bezeichnet, wobei in Lochzuständen die Bezeichnung S eine gemischte S,D-Symmetrie und P gemischte P,F-Symmetrie beinhalten.^[61]

Die Abfolge der ersten Elektron-Loch-Übergänge, die für CdSe-Nanokristalle im starken Confi-

Tab. 2.3: Reihenfolge der ersten Exzitonen in CdSe-Nanokristallen, wie in Abb. 2.10 gezeigt

Nr.	Übergang
a	$1S_{3/2}-1S_e$
b	$2S_{3/2}-1S_e$
c	$1S_{1/2}-1S_e$
d	$1P_{3/2}-1P_e$
e	$2S_{1/2}-1S_e$
g	$3S_{1/2}-1S_e$

nement-Regime berechnet wurden, ist in Tab. 2.3 wiedergegeben. Der niederenergetischste Übergang ist ein $1S_{3/2}-1S_e$ -Übergang, der auch Bandkanten-Exziton genannt wird, und dessen Energie wie im einfachen parabolischen Modell einer a^{-2} -Abhängigkeit folgt. Das Bandkanten-Exziton ist achtfach entartet. Die energetische Separierung zwischen diesem und den höherenergetischen Übergängen wurde in einem semi-empirischen EMA-Ansatz berechnet und mittels Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie von Subensembles von CdSe-Nanokristallen experimentell bestimmt (Abb. 2.10).^[24,65] Dabei wurden 24 CdSe-Nanokristall-Proben in einem Größenbereich von $a = 1.2$ nm bis $a = 5.3$ nm bei 10 K untersucht. Für die Kalkulationen wurde ein EMA-Ansatz verwendet, in dem die oben genannte Mischung der Lochzustände im Valenzband berücksichtigt wurde. Die Abweichungen von der Parabolizität des Leitungsbandes wurden mit den Modellen von Kane^[72] sowie von Pidgeon und Brown^[73] berücksichtigt. Für das Elektron wurde ein endliches Potential angenommen und dessen Eigenwerte durch numerische Lösung der folgenden Randbedingung bestimmt:^[65]

$$\left[1 + 2f + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E + E_g/2} + \frac{1}{E + E_g/2 + \Delta_{SO}} \right) \right] \times \frac{\delta}{\delta r} \ln[j_l(k_s r)]|_{r=a} = \frac{\delta}{\delta r} \ln[K'_l(k_m r)]|_{r=a}, \quad (2.18)$$

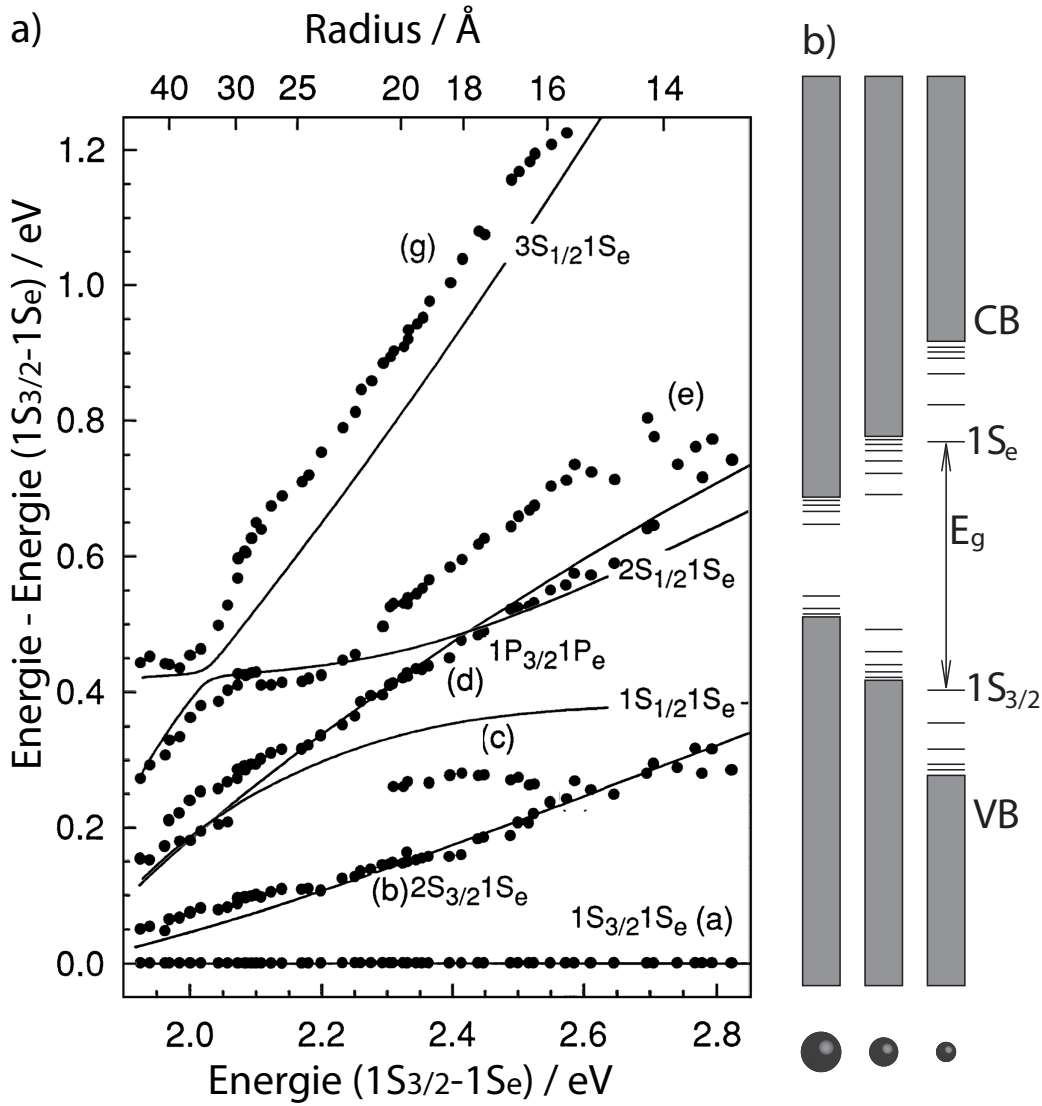


Abb. 2.10: Größenabhängigkeit der Exziton-Energien von CdSe-Nanokristallen: a) Die theoretischen Berechnungen mit einem semi-empirischen EMA-Ansatz sind als Linien, experimentelle Daten aus der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie von insgesamt 24 Proben von CdSe-Nanokristallen mit Radien von $a = 1.2$ nm bis $a = 5.3$ nm bei 10 K als Punkte dargestellt, adaptiert aus Ref. ^[24]. b) Schematische Darstellung der Energieniveaus in Halbleiternanokristallen in Abhängigkeit der Größe.

wobei $j_l(z)$ und $K_l'(z)$ Bessel-Funktionen und E_p und f Parameter des Kane-Modells sind, die die Krümmung des Leitungsbandes beschreiben und den Einfluss weiterer Bänder auf das Leitungsband berücksichtigen. Für die Spin-Bahn-Kopplung, die Bandlücke, die effektive Masse des

Elektrons sowie den Kane-Parameter wurden die folgenden Werte angenommen: $\Delta_{SO} = 0.42$ eV, $E_g(10\text{ K}) = 1.839$ eV, $m_e = 0.11 m_0$ und $E_p = 17.5$ eV. Die Luttinger-Parameter sowie das endliche Potential des Elektrons wurden hingegen an die experimentellen Daten angepasst. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab sich für $\gamma_1 = 2.04$, $\gamma = 0.58$ und $V_e = 8.9$ eV. Die effektiven Massen des Valenzbandes sind damit $m_{hh} = 1.14$, $m_{lh} = 0.31$ und $m_{so} = 0.49$. Dies entspricht einem Lochmassenverhältnis von *Light hole* zu *Heavy hole* $\beta = 0.28$. Das endliche Potential des Elektrons $V_e = 8.9$ eV wird in Ref.^[65] als nicht physikalisch sinnvoll angesehen, da es als angepasster Parameter auch alle anderen Abweichungen von dem Modell beinhaltet. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment in Abb. 2.10 ist prinzipiell als gut anzusehen.

2.2.2 Weitere Ansätze zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Halbleiternanokristallen

Pseudopotential-Ansatz Das Prinzip des Pseudopotential-Ansatzes ist das Ersetzen komplizierter Potentiale, wie sie sich bei Berücksichtigung aller Elektronen in einem mehratomigen System ergeben, durch ein effektives Potential, das durch einen Pseudopotentialoperator realisiert wird.^[74] Die atomaren Pseudopotentiale werden aus abgeschirmten Pseudopotentialen des Makrokristalls zum Beispiel mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie erhalten und an experimentelle Bulk-Eigenschaften (z. B. Übergangsenergien oder effektive Massen) angepasst (semiempirischer Pseudopotentialansatz). Das Pseudopotential wird in die Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung eingesetzt und der Nanokristall wird dann aus seinen einzelnen Atomen konstruiert.^[75] Die Kristallstruktur und Form des Nanokristalls, Details der Bandstruktur und Spin-Bahn-Kopplung werden bereits im Ein-Teilchen-Ansatz für die einzelnen atomaren Positionen berücksichtigt und nicht, wie im EMA-Ansatz, erst als Störterm eingeführt. Zudem kann die Oberfläche des Nanokristalls explizit in die Kalkulationen einbezogen werden.^[75]

Tight binding-Ansatz Der *Tight binding*-Ansatz ist eine atomistische Methode, in der Atome sich an den Gitterplätzen der entsprechenden Kristallstruktur befinden. Die Atome werden durch ihr äußerstes s-Orbital sowie drei p-Orbitale beschrieben und die Wellenfunktion des Nanokristalls durch Linearkombination dieser Orbitale für jeden Gitterplatz gebildet.^[75] Der *Tight binding*-Ansatz ähnelt dabei stark der LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*)-Methode der Molekülorbitaltheorie. Experimentelle Bandlücken und effektive Massen können in empirischen *Tight binding*-Ansätzen durch das Anpassen von Parametern (Matrixelementen) berücksichtigt werden.^[75] Aus dem *Tight binding*-Ansatz ergibt sich im Gegensatz zum EMA-Ansatz der niederenergetischste Zustand der exzitonen Feinstruktur nicht als reiner Triplett-Zustand, was die endlichen Lebensdauern dieses Zustands erklären kann (siehe Kap. 2.3). Schwachstellen

der Methode sind allerdings die Struktur des Leitungsbandes und die Erklärung der strahlenden Zerfallszeiten von CdSe-Nanokristallen.^[75]

Charge patching-Methode Die *Charge patching*-Methode geht von der Annahme aus, dass die Ladungsdichte an jedem Ort nur von der lokalen atomaren Umgebung abhängt.^[75] Mittels der lokalen Dichtenäherung (einer Implementierung der Dichtefunktionaltheorie) werden Ladungsmotive (*charge motifs*) erhoben. Die Ladungsdichte des Nanokristalls wird durch die Zusammensetzung der *charge motifs* für dieselben atomaren Umgebungen erhalten.^[75] Mit der *Charge patching*-Methode werden ähnliche Ergebnisse wie mit der Pseudopotential-Methode erhalten, wobei die Pseudopotential-Methode experimentelle Ergebnisse etwas besser reproduziert.^[75]

2.3 Die exzitonische Feinstruktur von Cadmiumselenid-Nanokristallen

Die achtfache Entartung des niederenergetischsten $1S_{3/2} - 1S_e$ -Exzitons in CdSe-Nanokristallen wird durch die kombinierten Effekte von Kristallfeldaufspaltung, Elliptizität und Austauschwechselwirkung aufgehoben. Daraus resultieren fünf diskrete Zustände, die als exzitonische Feinstruktur bezeichnet werden. Ausgehend vom sphärischen Nanokristall kubischer Struktur werden diese Effekte mit Hilfe der Störungstheorie berücksichtigt. Im folgenden Abschnitt wird zunächst die exzitonische Feinstruktur in der Effektiv-Massen-Näherung beschrieben und deren Größen- und Formabhängigkeit gezeigt. Daraufhin werden diese mit den Ergebnissen alternativer Theorien verglichen sowie aktuelle Experimente aus der Literatur vorgestellt.

2.3.1 Exzitonische Feinstruktur im EMA-Ansatz

Als Ausgangspunkt wird der Nanokristall als Sphäre des Radius a betrachtet, die aus einem Halbleiter einer kubischen Gitterstruktur aufgebaut ist und von einem unendlichen Potentialwall umgeben ist.

In der parabolischen Näherung des Effektiv-Massen-Ansatzes für sphärische Nanokristalle mit einer kubischen Gitterstruktur ist das niederenergetischste Quantum Size Level $1S_e$ des Elektrons bezüglich seiner Spinprojektion zweifach entartet und ist durch folgende Energie E_{1S} sowie Wellenfunktion $\Psi_\alpha(r)$ charakterisiert:

$$E_{1S} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2}, \quad (2.19)$$

$$\Psi_\alpha(r) = \xi(r) |u_\alpha^c\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{\sin(\frac{\pi r}{a})}{r} Y_{00}(\Omega) |S\alpha\rangle. \quad (2.20)$$

Das niederenergetischste QSL des Lochs ist ein $1S_{3/2}$ -Zustand, der bezüglich seines Bahndrehimpulses 4-fach entartet ist ($M = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$) und durch die folgende Energie $E_{3/2}(\beta)$ und Wellenfunktion $\Psi_M(r)$ charakterisiert ist:

$$E_{3/2}(\beta) = \frac{\hbar^2 \varphi^2(\beta)}{2m_{hh}a^2}, \quad (2.21)$$

$$\Psi_M(r) = 2 \sum_{l=0,2} R_l(r) (-1)^{M-\frac{3}{2}} \sum_{m+\mu=M} \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & l & \frac{3}{2} \\ \mu & m & -M \end{pmatrix} Y_{lm}(\Omega) u_{3/2,\mu}^\nu. \quad (2.22)$$

Dabei sind

- $\beta = \frac{m_{lh}}{m_{hh}}$: Lochmassenverhältnis (*light-to-heavy hole*)
- $\begin{pmatrix} \frac{3}{2} & l & \frac{3}{2} \\ \mu & m & -M \end{pmatrix}$: Wigner 3j-Symbole
- $u_\mu, \mu = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$: Blochfunktionen
- $\varphi(\beta)$: Lochgrundzustandsfunktion, die die Relation $j_0(\varphi)j_2(\sqrt{\beta}\varphi) + j_2(\varphi)j_0(\sqrt{\beta}\varphi) = 0$ erfüllt
- $R_2(r) = \frac{A}{a^{3/2}} \left[j_2\left(\frac{\varphi r}{a}\right) + \frac{j_0(\varphi)}{j_0(\varphi\sqrt{\beta})} j_2\left(\frac{\varphi\sqrt{\beta}r}{a}\right) \right]$ und $R_0(r) = \frac{A}{a^{3/2}} \left[j_0\left(\frac{\varphi r}{a}\right) + \frac{j_0(\varphi)}{j_0(\varphi\sqrt{\beta})} j_0\left(\frac{\varphi\sqrt{\beta}r}{a}\right) \right]$: Radialfunktionen, wobei A eine Normierungskonstante ist.

Kristallfeldaufspaltung

Die hexagonale Kristallstruktur verursacht eine intrinsische Asymmetrie im Nanokristall. Diese wird durch ein zusätzliches, anisotropes Potential V_{cr} im Hamiltonoperator berücksichtigt:^[76]

$$\hat{H} = \left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma \right) \frac{\hat{p}^2}{2m_0} - \frac{\gamma}{m_0} (\hat{p}J)^2 + V_{cr}. \quad (2.23)$$

In makrokristallinem hexagonalem Cadmiumselenid kommt es zu einer Kristallfeldaufspaltung von $\Delta_{cr} = 25$ meV des 4-fach entarteten Valenzbandes in zwei jeweils entartete Subbänder A und

B. Durch die Anisotropie unterscheiden sich auch die effektiven Massen entlang und senkrecht der hexagonalen c-Achse:^[76]

$$\begin{aligned} m_{\parallel,A} &= \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma} & m_{\perp,A} &= \frac{m_0}{\gamma_1 + \gamma}, \\ m_{\parallel,B} &= \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma} & m_{\perp,B} &= \frac{m_0}{\gamma_1 - \gamma}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Wenn die aus der Lochquantisierung resultierende Energie größer ist als Δ_{cr} , kann V_{cr} als Störung der sphärischen Struktur im Rahmen einer Störungsrechnung erster Ordnung betrachtet werden. Die erhaltene Separierung der Zustände mit den Bahndrehimpulsprojektionen $|M|=\frac{3}{2}$ und $|M|=\frac{1}{2}$ beträgt:^[76]

$$\Delta_{int} = \delta_{3/2} - \delta_{1/2} = -\Delta_{cr} \int dr r^2 [R_0^2(r) - \frac{3}{5} R_2^2(r)] = \Delta_{cr} \nu(\beta), \quad (2.25)$$

wobei die dimensionslose Funktion der Lochzustandsaufspaltung $\nu(\beta)$ nicht von der Nanokristall-Größe, sondern nur vom Lochmassenverhältnis $\beta = m_{\parallel,B}/m_{\parallel,A}$ abhängt ($\beta = 0.28$ für CdSe^[65]).

Elliptizität

Die hexagonale Kristallstruktur und die bevorzugte Wachstumsrichtung entlang der Wurtzit-c-Achse verursachen eine Abweichung der CdSe-Nanokristalle von der sphärischen Form, deren Ausprägung von der Größe sowie den Bedingungen der Synthese abhängt. Die Elliptizität μ ist hierbei definiert als $\mu = \frac{c}{b} - 1$, wobei c die c-Achse des Wurtzit ist (s. Abb. 2.11). Nanokristalle, die entlang der c-Achse verlängert sind ($\mu > 0$), werden prolat genannt. Entlang der c-Achse gestauchte Nanokristalle ($\mu < 0$) heißen oblat. Anhand von SAXS- und TEM-Untersuchungen konnte von Efros die folgende empirische Abhängigkeit der Elliptizität vom Radius a gefunden werden:^[14]

$$\begin{aligned} \mu(a) &= 0.101 - 0.034a + 3.507 \cdot 10^{-3}a^2 - 1.177 \cdot 10^{-4}a^3 + 1.863 \cdot 10^{-6}a^4 \\ &\quad - 1.418 \cdot 10^{-8}a^5 + 4.196 \cdot 10^{-11}a^6. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Der Radius a ist diesem Fall ein effektiver Radius, der sich aus den beiden Halbachsen einer Ellipse berechnet: $a = (b^2c)^{1/3}$. Auch diese Abweichung von der sphärischen Symmetrie kann als anisotrope Störung V_{sh} betrachtet werden, so dass das Loch sich letztlich in sphärischem Confinement unter einem anisotropen Potential befindet. Mittels Störungsrechnung (für $\mu \ll 1$)

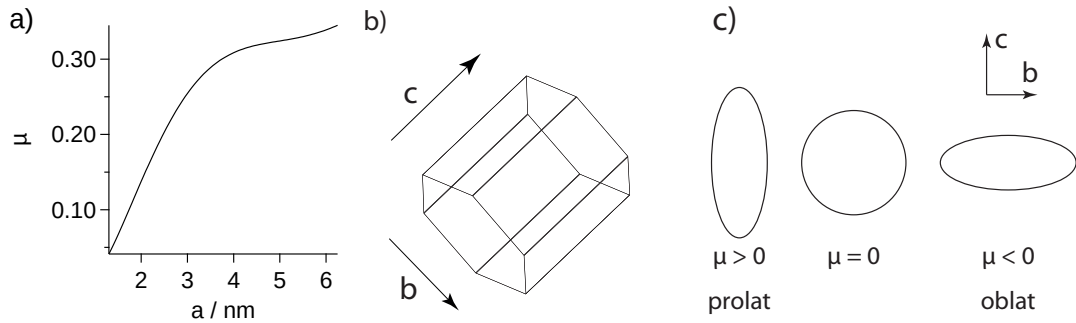


Abb. 2.11: a): Empirische Abhängigkeit der Elliptizität vom Radius der Halbleiternanokristalle nach Gl. 2.26; b): Definition der Halbachsen c und b ; c): Skizze verschiedener Elliptizitäten

werden die Verschiebungen der Zustände mit den Bahndrehimpulsprojektionen $|M| = \frac{3}{2}$ und $|M| = \frac{1}{2}$ erhalten:^[77]

$$\delta E_{3/2} = -\delta E_{1/2} = -\mu u(\beta) E_{3/2}(\beta). \quad (2.27)$$

Für die Energieaufspaltung zwischen den beiden Zuständen ergibt sich:

$$\Delta_{sh} = 2\mu u(\beta) E_{3/2}(\beta), \quad (2.28)$$

wobei

$$E_{3/2}(\beta) = \frac{\hbar^2 \varphi^2(\beta)}{2m_{hh} a^2}, \quad (2.29)$$

mit:

- $\varphi(\beta)$: Lochgrundzustandsfunktion in Abhängigkeit des Lochmassenverhältnisses
- $u(\beta)$: dimensionslose Funktion der Lochzustandsaufspaltung bedingt durch die Formanisotropie

Im Gegensatz zur Kristallfeldaufspaltung ist die Aufspaltung aufgrund der Elliptizität nicht nur vom Lochmassenverhältnis, sondern auch von der Größe des Nanokristalls abhängig.

Zusammenfassend ergibt sich die Aufspaltung der Lochzustände Δ aufgrund der anisotropen Störungen durch das hexagonale Kristallfeld Δ_{int} und die Formanisotropie Δ_{sh} :

$$\Delta = \Delta_{int} + \Delta_{sh}. \quad (2.30)$$

Austauschwechselwirkung

Die Austauschwechselwirkung ist ein rein quantenmechanischer Effekt ohne klassisches Analogon. Sie beruht auf der Ununterscheidbarkeit von Teilchen, deren Vertauschung im Falle von Fermionen einen Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion verursacht.

Die Austauschwechselwirkung führt zu einer Aufhebung der 8-fachen Entartung des niederenergetischsten Exzitons sowie zur Mischung verschiedener Elektron- und Lochspinzustände. Der zugehörige Hamiltonoperator hat die folgende Form:^[24]

$$\hat{H}_{exch} = -\frac{2}{3}\varepsilon_{exch}a_0^3\delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)\sigma\mathbf{J} \quad (2.31)$$

σ sind die Pauli-Spin- $\frac{1}{2}$ -Matrizen des Elektrons, $\mathbf{J}$ die Spin- $\frac{3}{2}$ -Matrizen des Lochs, a_0 die Gitterkonstante und ε_{exch} eine Konstante, die die Stärke der Austauschwechselwirkung beschreibt ($\varepsilon_{exch}=450$ meV für makrokristallines CdSe).

In einem Makrokristall hexagonaler Kristallstruktur wird das 4-fach entartete A-Band-Exziton aufgrund der Austauschwechselwirkung in einen Triplett- und einen Singulett-Zustand aufgespalten, die durch

$$\hbar\omega_{ST,hex} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{a_0}{a_{ex}} \right)^3 \varepsilon_{exch} = 0.13 \text{ meV (für CdSe)} \quad (2.32)$$

separiert sind.^[24]

Die Austauschwechselwirkung wird, wie die Kristallfeldaufspaltung und die Elliptizität, mit Hilfe der Störungsrechnung behandelt. Der Einfluss von $\hat{H}_{exch}$ hängt dabei entscheidend von der mittleren Distanz zwischen Elektron und Loch ab. Der Austauschterm η ist invers proportional zur dritten Potenz des Radius und erreicht für kleine Nanokristalle Werte von 10 - 20 meV:

$$\eta = \left(\frac{a_{ex}}{a} \right)^3 \hbar\omega_{ST}\chi(\beta). \quad (2.33)$$

Dabei sind

- $\chi(\beta) = \frac{1}{6}a^2 \int_0^a dr \sin^2\left(\frac{\pi r}{a}\right)[R_0^2(r) + 0.2R_2^2(r)]$: dimensionslose Funktion der exzitonischen Aufspaltung infolge der Austauschwechselwirkung und

- $a_{ex}=5.6$ nm für CdSe: Exziton-Bohr-Radius

Die Verläufe der Funktionen $\nu(\beta)$, $u(\beta)$, $\varphi(\beta)$ und $\chi(\beta)$ sind in Abb. 2.12 gezeigt.^[14,24]

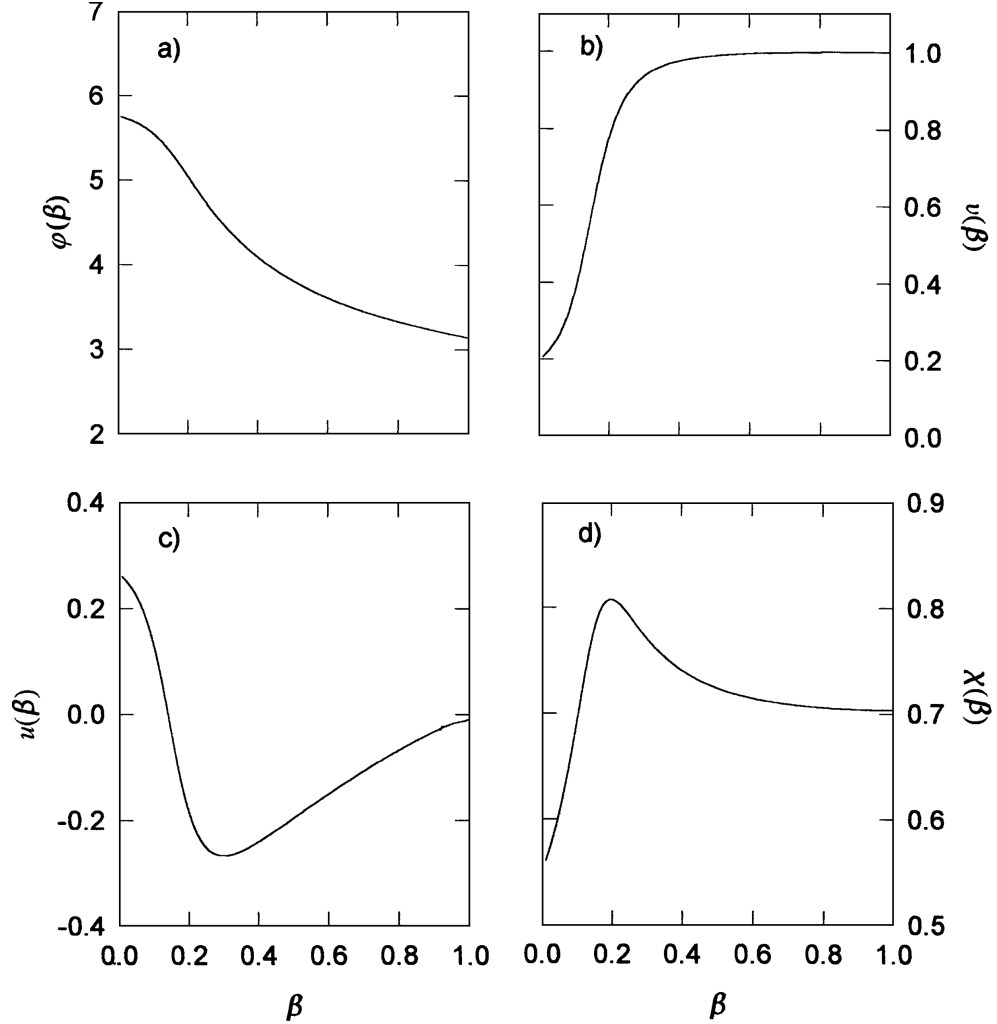


Abb. 2.12: Verläufe der zur Berechnung der exzitonischen Feinstruktur benötigten dimensionslosen Funktionen $\varphi(\beta)$, $\nu(\beta)$, $u(\beta)$ und $\chi(\beta)$: a) $\varphi(\beta)$: Lochgrundzustandsfunktion in Abhängigkeit des Lochmassenverhältnisses β (*light-to-heavy hole*); b) $\nu(\beta)$: dimensionslose Funktion der Lochzustandsaufspaltung bedingt durch die hexagonale Kristallstruktur; c) $u(\beta)$: dimensionslose Funktion der Lochzustandsaufspaltung bedingt durch die Formanisotropie; d) $\chi(\beta)$: dimensionslose Funktion der exzitonischen Aufspaltung infolge der Austauschwechselwirkung; aus Ref.^[24].

Eine Zusammenfassung der Entwicklung der elektronischen Struktur von Halbleiternanokristallen im EMA-Modell ist in Abb. 2.13 gegeben. Der Ausgangspunkt ist das parabolische Modell,

das nur zwei Bänder berücksichtigt und in Abb. 2.8 gezeigt ist. Als nächster Schritt werden die Entartung des Valenzbandes und Spin-Bahn-Kopplungs-Effekte berücksichtigt. Der niederenergetischste angeregte Zustand ist ein achtfach entarteter $1S_{3/2}-1S_e$ -Zustand. Diese Entartung wird durch das Kristallfeld der hexagonalen Struktur und der Formanisotropie (Elliptizität) aufgehoben. Durch die Austauschwechselwirkung kommt es schließlich zur Mischung von Elektron- und Lochzuständen. Die resultierende Aufspaltung des $1S_{3/2}-1S_e$ -Zustands in CdSe-Nanokristallen wird exzitonische Feinstruktur genannt. Ihre Größen- und Formabhängigkeit wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

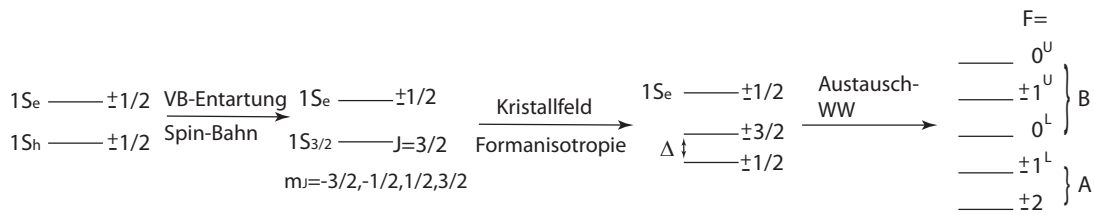


Abb. 2.13: Beschreibung der elektronischen Struktur von Halbleiternanokristallen. Ausgehend vom parabolischen Modell werden zunächst die Valenzband-Entartung sowie Spin-Bahn-Kopplungs-Effekte berücksichtigt. Das hexagonale Kristallfeld und die Formanisotropie werden als Störung betrachtet und verursachen die Aufhebung der Aufspaltung des Valenzbandes. Schließlich kommt es durch die Austauschwechselwirkung zu einer Mischung von Elektron- und Lochzuständen. Es resultieren fünf Zustände, die nach ihrer Gesamtdrehimpulsprojektion F klassifiziert werden.; nach Ref. [75].

Die exzitonische Feinstruktur Zusammengefasst verursachen die Kristallfeldaufspaltung, die Formanisotropie und die Austauschwechselwirkung die Aufspaltung des achtfach entarteten $1S_{3/2}-1S_e$ -Zustands in CdSe-Nanokristallen in fünf separierte Zustände (exzitonische Feinstruktur), die entsprechend der Projektion ihres Gesamtdrehimpulses $F = M + s_z$ klassifiziert werden: ein Zustand mit $F = \pm 2$, zwei Zustände mit $F = \pm 1$ und zwei Zustände mit $F = 0$. Die Energien $\varepsilon_{|F|}$ können durch Lösung der Gleichung $\det(\hat{E} - \varepsilon_{|F|}) = 0$ erhalten werden, wobei die Matrix

$\hat{E}$ aus den Matrixelementen der Störungen durch Asymmetrie und Austauschwechselwirkung zwischen den Exziton-Wellenfunktionen $\Psi_{\alpha,M}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \psi_{\alpha}(\mathbf{r}_e)\psi_M(\mathbf{r}_h)$ besteht:^[14]

	$\uparrow, \frac{3}{2}$	$\uparrow, \frac{1}{2}$	$\uparrow, -\frac{1}{2}$	$\uparrow, -\frac{3}{2}$	$\downarrow, \frac{3}{2}$	$\downarrow, \frac{1}{2}$	$\downarrow, -\frac{1}{2}$	$\downarrow, -\frac{3}{2}$
$\uparrow, \frac{3}{2}$	$-\frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2}$	0	0	0	0	0	0	0
$\uparrow, \frac{1}{2}$	0	$-\frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2}$	0	0	$-i\sqrt{3}\eta$	0	0	0
$\uparrow, -\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2}$	0	0	$-i2\eta$	0	0
$\uparrow, -\frac{3}{2}$	0	0	0	$\frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2}$	0	0	$-i\sqrt{3}\eta$	0
$\downarrow, \frac{3}{2}$	0	$i\sqrt{3}\eta$	0	0	$\frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2}$	0	0	0
$\downarrow, \frac{1}{2}$	0	0	$i2\eta$	0	0	$\frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2}$	0	0
$\downarrow, -\frac{1}{2}$	0	0	0	$i\sqrt{3}\eta$	0	0	$-\frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2}$	0
$\downarrow, -\frac{3}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2}$

(2.34)

Es wird ein Zustand mit der Gesamtdrehimpulsprojektion $|F| = 2$ erhalten, der durch die folgenden Energie ε_2 und Wellenfunktionen $\Psi_{\pm 2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ charakterisiert ist:^[14]

$$\varepsilon_2 = -\frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2}, \quad (2.35)$$

$F = 2 :$

$$\Psi_2(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \Psi_{\uparrow, \frac{3}{2}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h), \quad (2.36)$$

$F = -2 :$

$$\Psi_{-2}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \Psi_{\downarrow, -\frac{3}{2}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h).$$

Dieser Zustand ist aufgrund seiner Gesamtdrehimpulsprojektion $|F| = 2$ optisch inaktiv (*dark exciton*), da ein emittiertes oder absorbiertes Photon keinen Drehimpuls von 2 haben kann.

Die beiden Zustände mit der Gesamtdrehimpulsprojektion $|F| = 1$ sind hingegen optisch aktiv. Sie werden zur Unterscheidung mit den Indizes L (*lower*) und U (*upper*) gekennzeichnet. Ihre Energien $\varepsilon_{1L,U}$ und Wellenfunktionen $\Psi_{\pm 1}^{L,U}$ sind:^[14]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1L} &= \frac{\eta}{2} - \sqrt{\frac{(2\eta - \Delta)^2}{4} + 3\eta^2}, \\ \varepsilon_{1U} &= \frac{\eta}{2} + \sqrt{\frac{(2\eta - \Delta)^2}{4} + 3\eta^2}, \end{aligned} \quad (2.37)$$

$F = +1 :$

$$\Psi_1^{L,U} = \pm i C^+ \Psi_{\uparrow, \frac{1}{2}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + C^- \Psi_{\downarrow, \frac{3}{2}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h), \quad (2.38)$$

$F = -1 :$

$$\Psi_{-1}^{L,U} = \pm i C^- \Psi_{\uparrow, -\frac{3}{2}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + C^+ \Psi_{\downarrow, -\frac{1}{2}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h).$$

Dabei sind

- $C^\pm = \sqrt{\frac{\sqrt{f^2+d} \pm f}{2\sqrt{f^2+d}}},$
- wobei $f = \frac{-2\eta + \Delta}{2}$ und $d = 3\eta^2$.

Die beiden Zustände mit der Gesamtdrehimpulsprojektion $|F| = 0$ werden ebenfalls mit den Indizes L und U gekennzeichnet. Ihre Energien $\varepsilon_{0L,U}$ und Wellenfunktionen $\Psi_0^{L,U}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ sind:^[14]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{0L} &= \frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2} - 2\eta, \\ \varepsilon_{0U} &= \frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2} + 2\eta, \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\Psi_0^{L,U}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\pm i \Psi_{\uparrow, -\frac{1}{2}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + \Psi_{\downarrow, \frac{1}{2}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)]. \quad (2.40)$$

Die Wahrscheinlichkeit einer optischen Anregung oder Rekombination eines exzitonischen Zustands mit der Gesamtdrehimpulsprojektion F ist proportional zum Quadrat des Matrixelements des Impulsoperators zwischen diesem Zustand und dem Vakuumzustand:^[24]

$$P_F = |\langle 0 | e \hat{p} | \tilde{\Psi}_F \rangle|^2, \quad (2.41)$$

wobei $|0\rangle = \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)$, e der Polarisationsvektor des emittierten oder absorbierten Photons, $\hat{p}$ der Impulsoperator, der nur auf die VB-Bloch-Funktionen wirkt, und $\tilde{\Psi}_F$ die Exziton-Wellenfunktion in Elektron-Elektron-Repräsentation ist. Für die Zustände der exzitonischen Feinstruktur mit $F = 0$ gilt:^[24]

$$P_0^{U,L} = \frac{(1 \pm 1)^2}{3} K P^2 \cos^2(\Theta), \quad (2.42)$$

wobei $P = m_0 V$, Θ der Winkel zwischen dem Polarisationsvektor des emittierten oder absorbierten Photons und der hexagonalen c-Achse des Kristalls und K das Quadrat des Überlappungs-

integrals ist. Für den Zustand 0^L ergibt sich eine Oszillatorstärke von $P_0^L = 0$. Für die Zustände mit der Gesamtdrehimpulsprojektion $|F| = 1$ gilt:^[24]

$$P_1^{U,L} = \frac{1}{3} \left(\frac{2\sqrt{f^2 + d} \mp f \pm \sqrt{3d}}{2\sqrt{f^2 + d}} \right) K P^2 \sin^2(\Theta). \quad (2.43)$$

Die Anregungswahrscheinlichkeit des Zustands mit $F = -1$ ist gleich der mit $F = 1$. Die Anregungswahrscheinlichkeiten von $F = 0$ und $|F| = 1$ unterscheiden sich in ihrer Abhängigkeit vom Winkel zwischen dem Polarisationsvektor des Lichts und der hexagonalen c -Achse des Nanokristalls. Wenn die hexagonale c -Achse senkrecht zum Polarisationsvektor des Lichts steht, kann nur der aktive Zustand mit $F = 0$ angeregt werden. Ist die hexagonale c -Achse parallel zum Polarisationsvektor des Lichts, absorbieren die Zustände mit $|F| = 1$.^[24]

Die aus Gleichungen 2.35, 2.37 und 2.39 resultierende Größen- und Formabhängigkeit der Energieniveaus der exzitonischen Feinstruktur ist in Abb. 2.14 gezeigt.² Die exzitonische Feinstruktur für CdSe-Nanokristalle mit einer größenabhängigen Elliptizität (Abb. 2.14 a) ähnelt stark dem sphärischen Fall ($\mu = 0$) (Abb. 2.14 c). Der niederenergetischste Zustand ist in diesen Fällen für alle Größen der optisch inaktive Zustand mit der Gesamtdrehimpulsprojektion $|F| = 2$ (*dark exciton*). Hierdurch kann der in CdSe-Nanokristallen beobachtete Stokes-Shift bei tiefen Temperaturen erklärt werden: Während ein Absorptionsvorgang in den darüberliegenden optisch aktiven Zustand 1^L (*bright exciton*) stattfindet, verläuft die Emission aus dem niederenergetischsten Zustand 2.

Die relative Lage der Zustände der exzitonischen Feinstruktur ändert sich allerdings dramatisch mit der Form der Nanokristalle. In Abb. 2.14 b) ist der Verlauf der Energien für eine Variation der Elliptizität bei einem konstantem effektiven Radius $a = 2$ nm gezeigt, wobei zu beachten ist, dass für größere Elliptizitäten die Vorbedingung für die Störungsrechnung $\mu \ll 1$ nicht mehr erfüllt ist. Es ist erkennbar, dass bei einer Elliptizität von etwa 0.3 eine Überkreuzung der Energieniveaus stattfindet. Der niederenergetischste Zustand ist dann 0^L , dessen Oszillatorstärke null beträgt. Der zweitniedrigste, optisch aktive Zustand 1^L befindet sich in sehr geringem energetischem Abstand zu diesem. Für eine Elliptizität von 0.4 (Abb. 2.14 d) ist der Zustand 2 für Nanokristalle mit einem Radius $a > 2.5$ nm der niederenergetischste Zustand.

Die beiden im sphärischen Fall niederenergetischsten Zustände 2 und 1^L können dem A-Band des Wurtzit zugeordnet werden, während die drei höherenergetischen Zustände 0^L , 1^U und 0^U B-Band-Charakter aufweisen.^[78]

²Für die Berechnung wurden die folgenden Literaturwerte verwendet: Δ_{cr} : 25 meV, a_{ex} : 5.6 nm,^[66] m_{hh} : $1.14m_0$,^[65] $\hbar\omega_{ST,hex}$: 0.13 meV,^[24] β : 0.28,^[65] $\varphi(\beta)$: 4.5, $\nu(\beta)$: 0.9, $u(\beta)$: -0.26 und $\chi(\beta)$: 0.78.^[14]

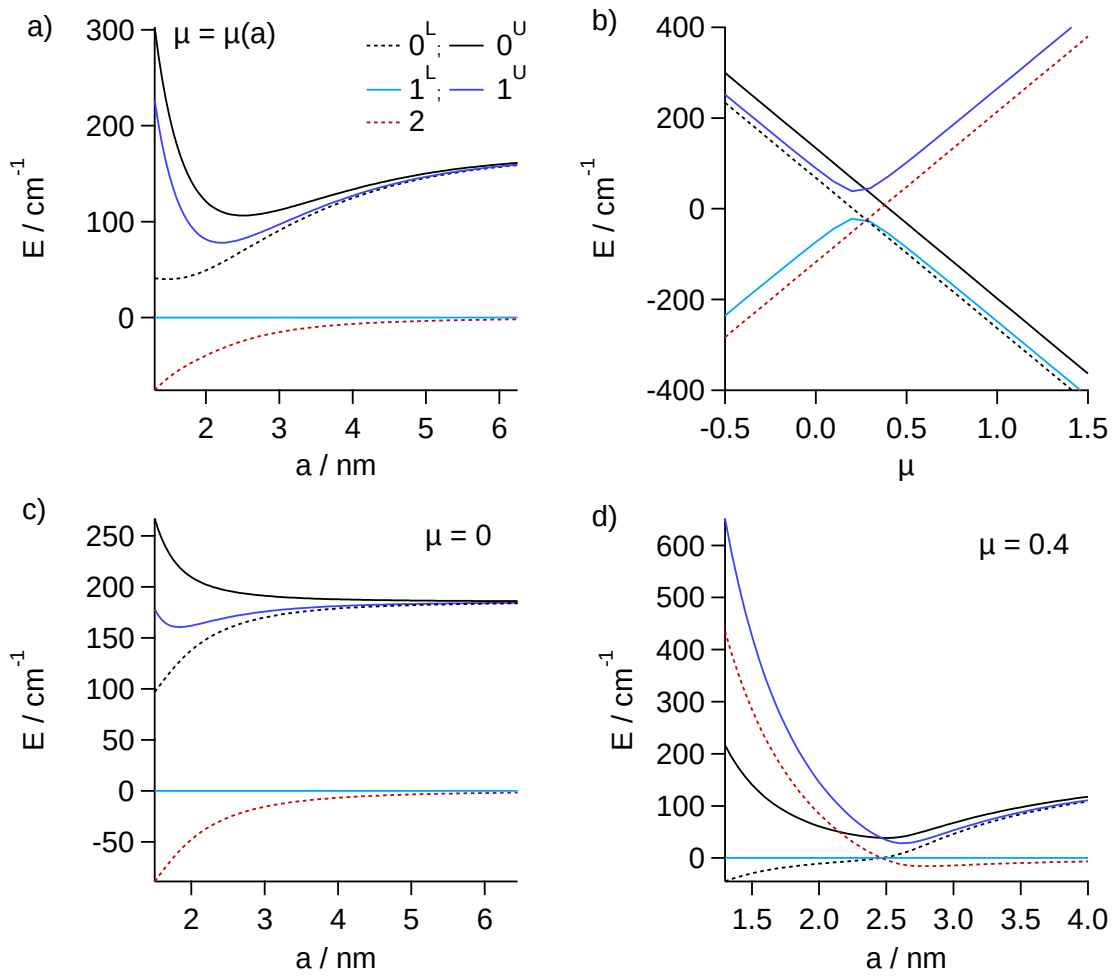


Abb. 2.14: Größen- und formabhängige exzitonische Feinstruktur nach dem EMA-Modell: a) Größenabhängigkeit der exzitonischen Feinstruktur mit einer größenabhängigen Elliptizität nach Gl. 2.26. b) Formabhängigkeit der exzitonischen Feinstruktur bei Festsetzung eines konstanten effektiven Radius $a = 2$ nm. Diese Abhängigkeit gilt genau genommen nur für kleine μ (Bedingung für Störungsrechnung). c,d) Größenabhängigkeit der exzitonischen Feinstruktur bei festgelegter Elliptizität $\mu = 0$ (c) und $\mu = 0.4$ (d).

2.3.2 Weiterführende Theorie und experimentelle Untersuchungen der exzitonischen Feinstruktur

Das im vorhergehenden Kapitel vorgestellte Modell von Efros kann die exzitonische Feinstruktur von Halbleiternanokristallen zwar in guter Näherung beschreiben, beinhaltet aber dennoch einige Näherungen. So wird zum einen der langreichweitige Anteil der Austauschwechselwirkung vernachlässigt, zum anderen wird die Kristallfeldaufspaltung als größenunabhängig angenommen.

Bereits die Subensemble-Ergebnisse von Norris^[33] zeigten Abweichungen zur theoretischen Erwartung. Eine genauere Berechnung der exzitonischen Feinstruktur mittels eines Pseudopotentialansatzes^[79] lieferte besser mit den Subensemble-Daten übereinstimmende Ergebnisse. In Tabelle 2.4 sind diese für drei Nanokristall-Radien wiedergegeben. Der Symmetriestörungsparameter

Tab. 2.4: Symmetriestörungsparameter Δ (Kristallfeldaufspaltung und Elliptizität) und Austauschparameter Δ_X nach Ergebnissen der Pseudopotentialtheorie für CdSe-Nanokristalle verschiedener Größen.^[79]

Radius / nm	Δ / meV	Δ_X / meV
1.032	43.3	5.53
1.463	28.3	2.91
1.924	28.7	1.51

Δ wird insbesondere für kleine Teilchen ($a \approx 1$ nm) als deutlich größenabhängig gefunden, wobei hier nicht zwischen Kristallfeldaufspaltung und Elliptizität unterschieden wird. Bemerkenswert ist auch die Abhängigkeit des Austauschparameters. In den EMA-Kalkulationen^[33] wird angenommen, dass dieser mit a^{-3} skaliert. Eine Anpassung der Größenabhängigkeit der Ergebnisse der Pseudopotential-Kalkulationen an eine Funktion der Form $\Delta_X(a) = \text{const} \cdot a^{-\gamma}$ ergibt ein $\gamma = 1.97$ für CdSe-Nanokristalle. Als Ursache für diese Diskrepanz wird das Vorhandensein einer langreichweitigen Komponente in der Austauschwechselwirkung diskutiert.

Unter Verwendung eines semiempirischen *Tight binding*-Ansatzes konnte auch die Oberfläche der Nanokristalle berücksichtigt werden.^[80] Die hierdurch erzielten Ergebnisse werden in Abbildung 2.15 mit den Ergebnissen aus Ref.^[33] und Ref.^[79] verglichen. Zudem sind Ergebnisse von Subensembles von CdSe-Nanokristallen gezeigt.^[33] Diese reproduzieren den Verlauf der Energieniveaus für den nahezu sphärischen Fall des Effektiv-Massen-Ansatzes qualitativ zwar gut, deuten aber darauf hin, dass die einzelnen Zustände der exzitonischen Feinstruktur energetisch stärker separiert sind als in der EMA-Theorie berechnet. Die einzelnen Zustände des B-Bandes sind in diesem Fall nicht aufgelöst. Die weiteren Kalkulationsmethoden ergeben (im berücksichtigten Größenbereich) eine gute Übereinstimmung für die A-Band-Zustände. Für die B-Band-Zustände wird auch dort eine größere energetische Separation gefunden als im EMA-Modell.

Auch bezüglich der Formabhängigkeit der exzitonischen Feinstruktur wurden detaillierte Kalkulationen durchgeführt, die in Abb. 2.16 gezeigt sind. Im EMA-Modell wird die Elliptizität als Störung der sphärischen Symmetrie betrachtet. Daraus ergibt sich als Randbedingung, dass die Elliptizität nicht zu große Werte annehmen darf ($\mu \ll 1$). Für nicht-sphärische Teilchen ist das EMA-Modell demnach eher als qualitative Abschätzung zu betrachten. Systematische Simulationen der exzitonischen Feinstruktur von CdSe-Nanokristallen, Stäbchen, Drähten und Platten mit einer semiempirischen Pseudopotential- und Konfigurations-Wechselwirkungsmethode^[78] ergeben einen

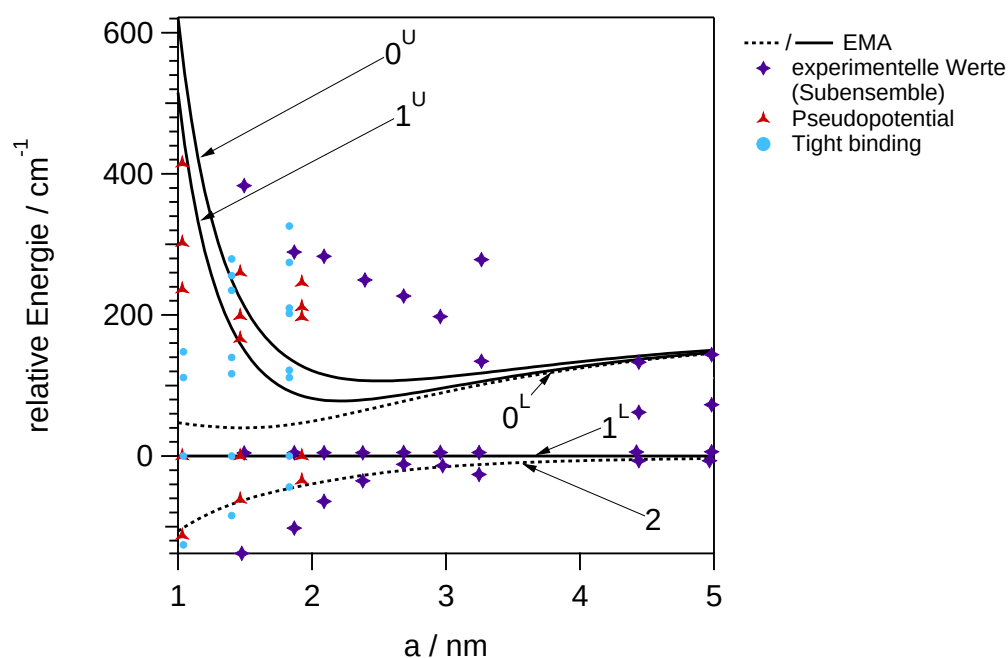


Abb. 2.15: Vergleich der mit verschiedenen Methoden berechneten exzitonischen Feinstruktur von CdSe-Nanokristallen mit experimentellen Ergebnissen: Die exzitonische Feinstruktur nach der EMA-Theorie entspricht der bereits in Abb. 2.14 a) dargestellten Berechnung für Nanokristalle mit empirischer größenabhängiger Elliptizität $\mu(a)$.^[14,33] Die experimentellen Werte resultieren aus der Subensemble-Anregungsspektroskopie von Nanokristallen verschiedener Größen.^[33] Weiterhin sind mittels der Pseudopotential^[79]- sowie der *Tight binding*^[80]-Methode erzielte Ergebnisse dargestellt.

mit EMA-Ergebnissen qualitativ vergleichbaren Verlauf der Energieniveaus der exzitonischen Feinstruktur, der in Einzelheiten allerdings doch Abweichungen zeigt. Auffällig ist zum Beispiel das Überkreuzen der Energieniveaus der Zustände 1^L und 1^U , das im EMA-Modell nicht stattfindet (Abb. 2.14). Interessant sind zudem die geringen energetischen Abstände der B-Band-Zustände.

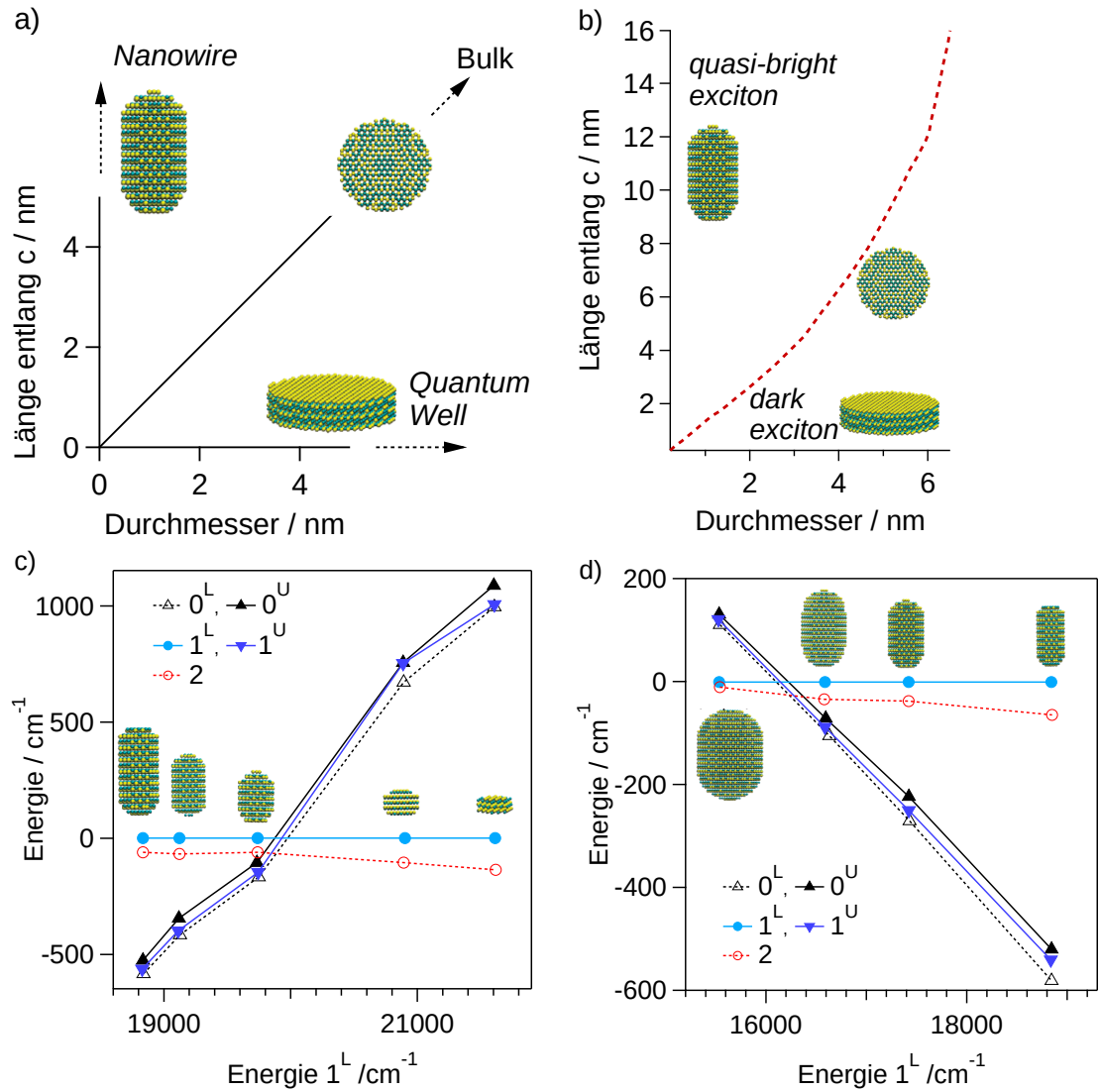


Abb. 2.16: Formabhängigkeit der exzitonen Feinstruktur von CdSe-Nanokristallen: a) Schematische Darstellung der Länge/Durchmesser-Konfiguration mit den Grenzfällen Nanowire (Nanodraht), Bulk (Makrokristall) und Quantum Well; b) Länge/Durchmesser-Verhältnis, bei dem es zur Überkreuzung der Niveaus der exzitonen Feinstruktur kommt; c) Energien der Zustände der exzitonen Feinstruktur von CdSe-Nanokristallen gleichen Durchmessers ($a = 2.4$ nm, Achse b) und variierender Länge; d) Energien der Zustände der exzitonen Feinstruktur von CdSe-Nanokristallen ähnlicher Länge und variierenden Durchmessers. Die Bezeichnungen *lower* und *upper* für die Zustände 1^L und 1^U werden in c) und d) beibehalten, obwohl in prolatischen Nanokristallen der Zustand 1^L bei höheren Energien liegt als der Zustand 1^U . Die jeweiligen Berechnungen zugrundegelegten Nanokristalle sind als Schemata eingezeichnet. Adaptiert aus Ref. [78].

Polarisation Die Polarisation der Emission von Halbleiternanokristallen ist bestimmt von der exzitonen Feinstruktur und deshalb stark formabhängig.^[57] Während für Nanostäbchen linear polarisierte Emission entdeckt wurde,^[81] was mit einem eindimensionalen Übergangsdipol im Einklang steht, besitzen sphärische Nanokristalle einen entarteten zweidimensionalen Übergangsdipol, der isotrop in der x-y-Ebene orientiert ist und in einer mit der c-Achse orientierten *dark axis* resultiert.^[82,83] Ein eindimensionaler Übergangsdipol entlang der c-Achse wird für Übergänge aus thermisch populierte Zuständen mit der Gesamtdrehimpulsprojektion $|F| = 0$ erwartet.^[57]

Die Polarisation von Übergängen aus der exzitonen Feinstruktur ist auch mit Hilfe der Pseudopotential-Methode analysiert worden.^[84] So ist die Emission des *bright exciton* unabhängig von der Größe des Nanokristalls immer senkrecht zur hexagonalen c-Achse polarisiert. Der Polarisationszustand der Emission des *dark exciton* ist hingegen größenabhängig. Während für kleine Nanokristalle ($a = 1$ nm) die Emission senkrecht zur c-Achse polarisiert ist, zeigen größere ($a = 1.9$ nm) Nanokristalle parallel zur c-Achse polarisierte Emission.^[84]

Polarisationsabhängige Emissionsspektren einzelner Halbleiternanokristalle im mittleren *Confinement*-Regime ($a = 4$ nm) konnten eine von Ref.^[84] vorhergesagte Abnahme des linearen Polarisationsgrades für das *dark exciton* stützen: Dort wurde für das *bright exciton* ein deutlich größerer linearer Polarisationsgrad als für das *dark exciton* gefunden.^[85]

2.4 Photolumineszenz von CdSe-Nanokristallen

2.4.1 Phononen

Phononen haben für den Schall die gleiche Funktion wie Photonen für das Licht: es handelt sich um die Energiequanten, die ihn transportieren. Diese Energiequanten werden zur Anregung kollektiver Schwingungsmoden der Gitteratome in einem Festkörper benötigt. Anhand der Auslenkungsrichtungen der an dem Schwingungsvorgang beteiligten Atome können diese Quasipartikel klassifiziert werden: Transversale Phononen zeichnen sich in Analogie zu Transversalwellen durch eine Schwingung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung aus, während longitudinale Phononen in der Ausbreitungsrichtung schwingen. Optische Phononen zeigen eine Bewegung der Kationen und Anionen in entgegengesetzte Richtung, während diese sich in akustischen Phononen in die gleiche Richtung bewegen. Die Bezeichnung optisch hat in diesem Fall keine Bedeutung bezüglich der optischen Aktivität, sondern bezieht sich auf deren Schwingungsfrequenzen im sichtbaren oder infraroten Spektralbereich. Die aus den Kombinationen der Bewegungsrichtungen resultierenden Arten von Phononen sind: longitudinal-optisch (LO), transversal-optisch (TO), longitudinal-akustisch (LA) und transversal-akustisch (TA). Diese sind in Abb. 2.17 zusammenge-

fasst. Weiterhin ist der qualitative Verlauf der Dispersionsrelationen von LO- und LA-Phononen

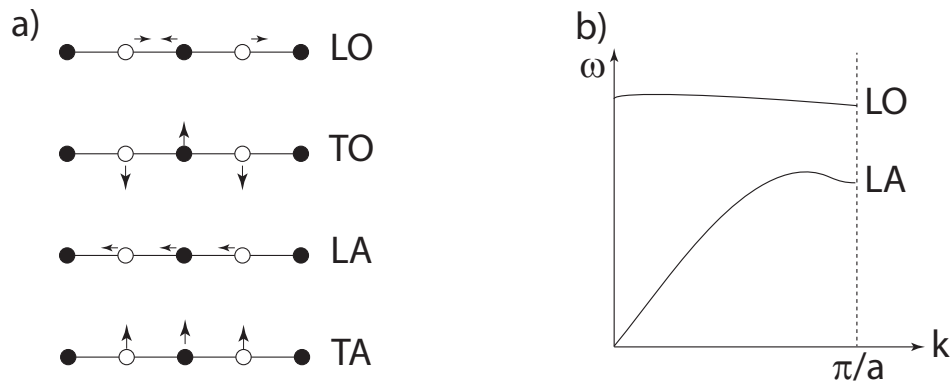


Abb. 2.17: a) Klassifizierung von Phononen anhand der Bewegungsrichtungen von Ionen in einem Kristall: longitudinal-optisch (LO), transversal-optisch (TO), longitudinal-akustisch (LA) und transversal-akustisch (TA); b) Qualitativer Verlauf der Dispersion von longitudinal-optischen und longitudinal-akustischen Phononen, nach Ref.^[11]

in einem anisotropen dreidimensionalen Kristall gezeigt. Der Verlauf des LO-Zweigs ist dabei beinahe dispersionslos.

Unter Annahme einer nahezu sphärischen Struktur des Halbleiternanokristalls entsprechen die Phononen den Schwingungsmoden einer Kugel (Abb. 2.18).^[86] Diese Schwingungsmoden sind

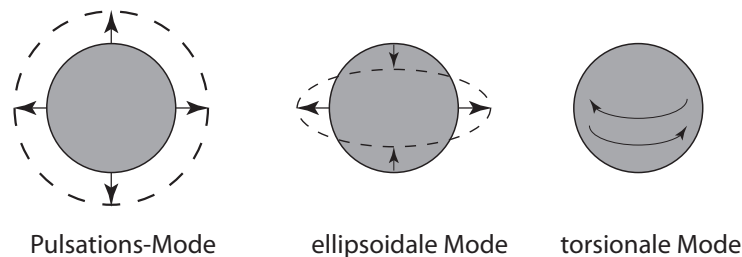


Abb. 2.18: Schwingungsmoden einer Kugel: Pulsationsmode (*breathing mode* $l = 0, n = 1$); ellipsoidale Mode ($l \geq 0, n = 0$), torsionale Mode ($l = 1, n = 0$), nach Ref.^[61].

quantisiert und können mit Quantenzahlen für ihren Radialteil (n) und Drehimpuls (l) beschrieben werden.

Optische Phononen entstehen durch polare Fröhlich-Kopplung (Abb. 2.19). Die räumliche Trennung von Elektron und Loch nach einer Anregung führt zur Ausbildung eines elektrischen Feldes, das in einer Verzerrung des Ionengitters resultiert, da Kationen und Anionen in entgegengesetzter Richtung wandern (Abb. 2.19 B). Mit der Rückkehr in den Grundzustand verschwindet das elektrische Feld und die Ionen kehren in ihren Ausgangszustand zurück (Abb. 2.19 C). Die Fre-

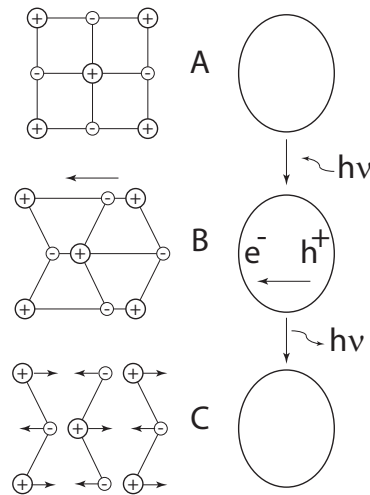


Abb. 2.19: Fröhlich-Kopplung zur Entstehung optischer Phononen, nach Ref. [87].

quenzen optischer Phononen sind eine materialspezifische Größe. Für Cadmiumselenid beträgt $\tilde{\nu}_{LO} = 210 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{TO} = 170 \text{ cm}^{-1}$. [61] In den Emissionsspektren einzelner CdSe-Nanokristalle ist die LO-Phonon-Mode typischerweise als zur Nullphononenlinie rotverschobene Linie zu sehen. [26] Für epitaktische Quantenpunkte wurde beobachtet, dass Exzitonen nicht an eine einzelne LO-Phonon-Mode, sondern eine Verteilung dieser koppeln. [88] In Pump-Probe-Experimenten konnten für kolloidale CdSe-Nanokristalle hingegen sehr lokalisierte LO-Moden gefunden werden. [89] Die Frequenz der LO-Phononen in CdSe-Nanokristallen ist im Einklang mit der flachen Dispersionsrelation nahezu größenunabhängig. [86,89] Aus Simulationen wurden Werte für $\tilde{\nu}_{LO}$ zwischen $190 - 200 \text{ cm}^{-1}$ erhalten, [90] experimentell bestimmte $\tilde{\nu}_{LO}$ liegen zwischen 201 cm^{-1} [91] und 208 cm^{-1} . [86,89,92] Einzig für sehr kleine Nanokristalle wurde eine Abnahme von $\tilde{\nu}_{LO}$ bis auf 180 cm^{-1} (für $a < 1.6 \text{ nm}$) beobachtet, die allerdings auch auf eine Linearkombination von LO- und TO-Moden zurückzuführen sein könnte. [93] Die Energien der longitudinal-optischen Phononen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schalenmaterialien im Vergleich zum Kernmaterial CdSe sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Akustische Phononen entstehen durch piezoelektrische Kopplung (von akustischer Vibration induzierte elektrische Polarisierung) oder Deformierung des gitterperiodischen Potentials (Verschiebung der Bandenergien aufgrund einer Veränderung der atomaren Positionen), wobei letzteres den größeren Einfluss hat. [94] Die Frequenz der akustischen Phononen ist im Gegensatz zu der optischer Phononen stark größenabhängig und steht in einem antiproportionalen Verhältnis zum Nanokristall-Radius a . Akustische Phononen, die die räumliche Beschränkung in Halbleiternanokristallen erfahren, werden meist im Rahmen der Lamb-Theorie eines homogenen, elastischen Körpers sphärischer Struktur diskutiert. [95] Durch die Lösung der Differentialgleichung der Vibra-

Tab. 2.5: Energien der longitudinal-optischen Phononen verschiedener Halbleitermaterialien, die in Halbleiternanokristallen beobachtet werden können.^[91]

Material	$\hbar\omega_{LO} / \text{meV}$	$\tilde{\nu}_{LO} / \text{cm}^{-1}$
CdSe	26	210
CdS	38	305
ZnS	43	350

tion eines Sphäre werden die Eigenfrequenzen ω_{nl}^S für sphärische Moden und ω_{nl}^T für torsionale Moden erhalten.^[96] Die dominante Mode ist dabei die Pulsationsmode, die mit $l = 0$ rein longitudinal ist.^[94] Die Frequenzen der niederenergetischsten Moden sind gegeben durch:^[97]

$$\omega_{ln} = \frac{\chi_{ln}\nu_T}{a}, \quad (2.44)$$

wobei χ_{ln} eine dimensionslose Variable, a der Nanokristall-Radius und ν_T die transversale Schallgeschwindigkeit im Nanokristall ($\nu_T = 1.59 \cdot 10^3$ m/s in makrokristallinem CdSe) sind. Die Variablen χ_{ln} beinhalten das Verhältnis von longitudinaler zu transversaler Schallgeschwindigkeit des Materials ($\frac{\nu_L}{\nu_T} \approx 2.3$ für makrokristallines CdSe) und sind stark vom den Nanokristall umgebenden Material abhängig, wie in Tab. 2.6 aufgeführt wird:

Tab. 2.6: χ_{ln} für akustische Phononen-Moden in freistehenden CdSe-Nanokristallen unter spannungsfreien Bedingungen (*stress-free boundary*) sowie in verschiedenen (unendlichen) Umgebungen eingebetteten CdSe-Nanokristallen.^[97]

χ_{ln}	<i>stress-free boundary</i>	ZnS	PMMA	SiO ₂	H ₂ O
χ_{00}^S	2.46	2.36	1.80	2.40	1.78
χ_{01}^S	5.96	3.17	5.21	2.79	5.20
χ_{10}^S	3.71	2.00	0.55	2.03	0.55
χ_{10}^T	5.79	3.31	1.30	3.09	1.41

Woggon et al. fanden diskrete akustische Phononen in den Photolumineszenzspektren von in Glas eingebetteten CdSe-Nanokristallen. Diese wurden im Rahmen der *stress-free boundary*-Bedingung interpretiert und die Moden ω_{01}^S und ω_{10}^T zugeordnet.^[96]

Chilla et al. ordneten dem Emissionsspektrum eines einzelnen CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalls (mit einem gesamten Radius von $a = 2.4$ nm) mit einer Ligandenschale aus Polyethylenoxid drei Pulsationsmoden zu: $\hbar\omega_{00}^S = 2.9$ meV, $\hbar\omega_{10}^S = 6.3$ meV und $\hbar\omega_{20}^S = 9.6$ meV.^[91]

Elektron-Phonon-Kopplung Die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung wird durch den Huang-Rhys-Faktor S beschrieben. Dieser ist definiert als

$$S_i = \Delta_i^2 / 2, \quad (2.45)$$

wobei Δ_i die Verschiebung der Minima der Potentiale von Grund- und angeregtem Zustand der Phonon-Mode i ist. Bei der Relaxation entlang dieser Mode wird die Reorganisationsenergie $\lambda_i = \omega_i S_i$ gewonnen, wobei ω_i die Frequenz des Phonons ist.^[98] Bei kryogenen Temperaturen kann der Huang-Rhys-Faktor direkt aus dem Verhältnis der Intensität des Ein-Phononen-Übergangs zur Nullphononenlinie in einem Emissions- oder Absorptionsspektrum bestimmt werden. Weiterhin kann der Huang-Rhys-Faktor auch mittels Ramanstreuung und Pump-Probe-Experimenten im Femtosekunden-Bereich sowie anderen zeitaufgelösten Untersuchungen bestimmt werden.^[98] Der Huang-Rhys-Faktor beträgt etwa $S \approx 10$ für makrokristallines Cadmiumselenid.^[99] Obwohl es zahlreiche Studien zur Elektron-Phonon-Kopplung in CdSe-Nanokristallen gibt, ist die Abhängigkeit der Elektron-Phonon-Kopplung von der Nanokristall-Größe und -Form sowie der jeweiligen Phonon-Mode weiterhin unsicher.^[98]

Zudem gibt es Diskussionen bezüglich der Eignung der *steady state*-Spektroskopie einzelner Partikel als Methode zur Untersuchung der Elektron-Phonon-Kopplung. Die Argumentation folgt dabei einem Übersichtsartikel von Wise über Bleisalz-Nanokristalle.^[100] In diesem wird angeführt, dass die experimentell mittels Raman-Spektroskopie ermittelten Kopplungsstärken für PbS-Nanokristalle in einer Polymermatrix vier Größenordnungen über den theoretisch erwarteten Werten liegen. Dies wird auf eine Anreicherung von Ladungen durch schnelles *trapping* von Ladungsträgern (≈ 10 ps) in diesem System zurückgeführt, deren elektrisches Feld zu einer Polarisierung des Exzitons und verstärkter Kopplung der Phonon-Moden führt. Geeignete Experimente zur Bestimmung der Elektron-Phonon-Kopplung sollten demnach auf der Sub-Pikosekunden-Zeitskala stattfinden, bevor es zu einer Ladungsanreicherung kommen kann.^[100]

Ein weiteres Argument gegen die Eignung der *steady state*-Spektroskopie ist möglicherweise auf ein fehlerhaftes Zitat zurückzuführen. Empedocles et al. berichten in der ersten Studie zur Emissionsspektroskopie einzelner CdSe-Nanokristalle von einer großen Bandbreite von Huang-Rhys-Faktoren verschiedener einzelner Nanokristalle einer Probe ($S_{LO} = 0.06 - 1.3$). Zudem wird eine Veränderung der Elektron-Phonon-Kopplung mit der Wellenlänge bei spektraler Diffusion beobachtet, die auf einen Stark-Effekt zurückgeführt wird.^[26] Sagar et al. zitieren dies als Veränderung der Elektron-Phonon-Kopplung eines *einzelnen* Nanokristalls um einen Faktor 20 im Verlauf des Experiments.^[89] Die Aussage zur Variation der Elektron-Phonon-Kopplung eines einzelnen Nanokristalls während der Messung wird auch an anderer Stelle übernommen.^[98]

Festzuhalten bleibt die große Variation der Elektron-Phonon-Kopplung von Nanokristall zu Na-

nokristall, sowohl für die longitudinal-optische Mode (S_{LO} : 0.06 - 1.3)^[26] als auch für akustische Phononen (S_{ac} = 0.016 - 0.09).^[101] Betrachtet man die Variation dieser Größe zwischen einzelnen Nanokristallen, so ist es nicht verwunderlich, dass aus verschiedenen Experimenten unterschiedliche Ergebnisse resultieren.

In Subensemble-Experimenten konnten auch Unterschiede der LO-Phonon-Kopplung in Absorption und Emission festgestellt werden. In der Absorption ($S_{abs,LO}$ = 0.08 - 0.2) ist diese signifikant kleiner als in der Emission ($S_{em,LO}$ = 0.36 - 0.5).^[33]

Weiterhin wird die Elektron-Phonon-Kopplung vom angeregten Zustand des Nanokristalls beeinflusst. Der $1P_e$ - $1P_{3/2}$ -Zustand koppelt deutlich schlechter an LO-Phononen als der $1S_e$ - $1S_{3/2}$ -Zustand.^[89]

Der Huang-Rhys-Faktor für die Kopplung an LO-Phononen kann mit^[89]

$$S_\lambda = \frac{f_0^2}{a^3} \sum_{q_{ln}} \frac{1}{q_{ln}^2} \frac{|\nu_{\lambda\lambda}(q_{ln})|^2}{(\hbar\omega_{LO})^2} \quad (2.46)$$

berechnet werden, wobei f_0 eine Fröhlich-Kopplungskonstante und $\nu_{\lambda\lambda}(k)$ die Phonon-Wellenfunktion ist. Der Huang-Rhys-Faktor skaliert demnach mit a^{-3} und bewegt sich im Größenbereich von 0.03 bis 0.08.^[89] Während in Ref.^[102] eine Vergrößerung der LO-Phonon-Kopplung mit kleinerem Radius festgestellt werden konnte, wurde in Ref.^[103] die Unabhängigkeit derselben vom Radius beobachtet.

Für die Stärke der Deformierung des gitterperiodischen Potentials (vorrangige Ursache akustischer Phononen) wird eine a^{-2} -Abhängigkeit erwartet.^[104]

2.4.2 Intra- und Interbandrelaxation

Auf die Anregung eines Halbleiternanokristalls in einen hochangeregten Zustand folgt die schnelle Ladungsträger-Relaxation innerhalb von Valenz- und Leitungsband. Für diese Intraband-Relaxation wurde aufgrund der im Vergleich zu Phonon-Energien großen energetischen Separierung der Energieniveaus zunächst ein *phonon bottleneck* vorausgesagt, das in einer Blockierung der Intraband-Relaxation resultieren sollte.^[105] Diese Blockierung konnte allerdings nicht festgestellt werden, im Gegenteil findet die Intraband-Relaxation aus hochangeregten Zuständen auf der Sub-Pikosekunden-Zeitskala statt.^[106] Eine aktuelle Modellvorstellung der Intraband-Relaxation in Nanokristallen beinhaltet einen Auger-Prozess, bei dem das Elektron seine Energie durch eine Coulomb-Wechselwirkung auf das Loch überträgt. Dieses kann aufgrund der höheren Zustandsdichte im Valenzband unter Anregung von Phononen schnell relaxieren.^[107]

Die Anregungsspektroskopie erlaubt die Untersuchung von Intraband-Relaxationsprozessen ein-

zelter Halbleiternanokristalle anhand der resultierenden Linienbreiten. Die in Ref. ^[29] präsentierten Anregungsspektren³ einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle zeigen relativ schmale, bandkanten-nahe Übergänge (FWHM 3 - 4 meV bzw. 25 - 30 cm⁻¹), die Zuständen der exzitonischen Feinstruktur zugewiesen werden, die demnach eine Lebensdauer im Bereich einiger 100 fs aufweisen. Die weiter von der Bandkante entfernten Übergänge sind durch schnelle Intraband-Relaxation (≈ 20 fs) in einem Quasikontinuum aus Loch-quantisierten Zuständen stark verbreitert. Für den Übergang in den Zustand 1^L wird eine längere Lebensdauer erwartet, da dieser nur über einen spin-verbotenen Übergang in den Zustand 2 relaxieren kann. Dies wurde in Ref. ^[31] für CdSe/ZnS-Nanokristalle schwächeren *Confinements* bestätigt.

Die Rekombination des Elektrons im Leitungsband und des Lochs im Valenzband unter Emission eines Photons entspricht einer Interband-Relaxation. Diese Rekombination erfolgt bei tiefen Temperaturen aus dem Zustand mit der Gesamtdrehimpulsprojektion $|F| = 2$ und ist ein verbotener Übergang, der signifikant langsamer erfolgt als die Intraband-Übergänge. Bei 10 K beträgt die Photolumineszenz-Lebensdauer von CdSe-Nanokristallen etwa 1 μ s. ^[108] Die Anregungsspektroskopie einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle schwächeren *Confinements* konnte für die Lebensdauer der beiden niederenergetischsten Zustände der exzitonischen Feinstruktur 2 und 1^L eine Untergrenze von 100 ps ermitteln. ^[31]

Da mit steigender Temperatur auch der erlaubte Zustand 1^L thermisch besetzt ist, erwächst die Photolumineszenz aus den beiden thermisch gemischten, niederenergetischsten Zuständen der exzitonischen Feinstruktur und die lange Komponente der Photolumineszenz-Abklingzeit⁴ verkürzt sich. ^[109] Die Entwicklung der Photolumineszenz-Abklingzeit von CdSe/ZnS-Nanokristallen mit der Temperatur wurde von Labeau et al. mit einem Drei-Niveau-Modell angepasst, das einen Grundzustand, einen verbotenen Zustand einer langen Rekombinationsrate $\Gamma_F = 2 \mu\text{s}^{-1}$ und einen 3.5 meV über diesem liegenden erlaubten Zustand mit einer kurzen Rekombinationsrate $\Gamma_A = 0.13 \text{ ns}^{-1}$ beinhaltet (für r_{NC} : 1.9 nm). ^[109] Die mittleren PL-Abklingzeiten τ_L sind 865 ns bei 2.3 K, 209 ns bei 5.7 K, 85 ns bei 16 K, 51 ns bei 77 K und 19 ns bei 140 K. ^[109]

Die Photolumineszenz bei Raumtemperatur ($kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$) besitzt mehrere Komponenten verschiedener Lebenszeiten $5 \text{ ns} < \tau_{PL} < 200 \text{ ns}$. ^[110] Während der zeitlichen Dauer eines TCSPC-Experiments einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle kann es zu Schwankungen der PL-Abklingzeit kommen. Diese führen zu einer multiexponentiellen Zerfallskurve. ^[111]

³Auf diese wird in Kap. 2.4.4 näher eingegangen.

⁴Labeau et al. finden auch eine kurze Komponente der PL-Abklingzeit, die bei etwa 140 K verschwindet und auf Intrabandübergänge zurückgeführt wird.

2.4.3 Spektroskopie bei kryogenen Temperaturen

Die Verringerung der Temperatur von Raumtemperatur zu kryogenen Temperaturen führt zur Änderungen der spektralen Eigenschaften. Aufgrund der geringeren Beteiligung von Phononen an elektronischen Übergängen kommt es zu einer starken Verschmälerung von Absorptions- und Emissionsspektren. Ein rein elektronischer Übergang ohne Phononenbeteiligung wird Nullphononenlinie (*Zero Phonon Line*, ZPL) genannt.

Allgemein gilt bei tiefen Temperaturen, wenn *Dephasing*-Effekte vernachlässigt werden können, für die homogene Linienbreite Γ_0 eines Übergangs^[112]

$$\Gamma_0 = \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (2.47)$$

τ entspricht dabei der Lebensdauer des angeregten Zustands. Entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation kann ein Übergang aufgrund der endlichen Lebenszeit des angeregten Zustands keine unendlich schmale Linie aufweisen.

Bei kryogenen Temperaturen hat die Nullphononenlinie, zumindest im Falle vernachlässigbarer spektraler Diffusion, die Form einer Lorentzkurve:^[113]

$$g(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (2.48)$$

deren Halbwertsbreite Γ (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) der homogenen Linienbreite Γ_0 entspricht. Mit steigender Temperatur wächst die homogene Linienbreite $\Gamma(T)$ eines Übergangs eines Halbleiternanokristalls^[11]

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \frac{\Gamma_{el-LO-phon}}{\exp(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{k_B T}) - 1} + \alpha T. \quad (2.49)$$

Dabei ist $\Gamma_0 = \frac{1}{2\pi\tau}$ wiederum die minimale Linienbreite für $T \rightarrow 0K$ bedingt durch die Lebensdauer des angeregten Zustands τ , der zweite Term berücksichtigt die Kopplung an LO-Phononen mit deren thermischer Besetzungswahrscheinlichkeit und α ist ein Koeffizient, der die Kopplung mit akustischen Phononen beschreibt.

Bei kryogenen Temperaturen ist es möglich, den rein elektronischen Übergang (Nullphononenlinie, ZPL) sowie akustische und longitudinal-optische Phononenseitenbanden aufzulösen. Ein schematisches Emissionsspektrum eines einzelnen Halbleiternanokristalls bei tiefen Temperaturen ist in Abb. 2.20 gezeigt. Die Nullphononenlinie ist dabei der intensivste Übergang. An der niederenergetischen Flanke derselben ist eine akustische Phononenseitenbande erkennbar. Die longitudinal-optische Mode ist deutlich separiert und wird ebenfalls als schmale Linie beobach-

tet.

Aber nicht nur die Form der Spektren, sondern auch die Bandlücke verändert sich mit der Tempe-

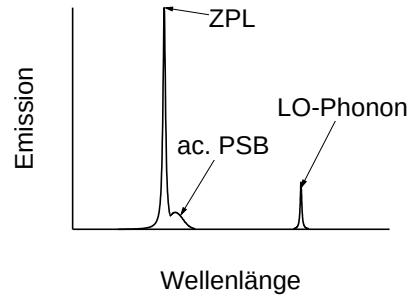


Abb. 2.20: Schematisches Emissionsspektrum eines einzelnen Halbleiternanokristalls bei kryogenen Temperaturen mit einer Nullphononenlinie (ZPL), akustischen Phononenseitenbande (ac. PSB) und dem longitudinal-optischen (LO) Phonon.

ratur. Eine Verringerung der Temperatur führt zu einer reversiblen Blauverschiebung, die durch das Zusammenspiel der Veränderung von Bindungslängen und der Elektron-Phonon-Kopplung mit der Temperatur rationalisiert werden kann, wodurch die Bindungsenergie und damit auch die Bandlücke modifiziert wird. Die Veränderung der Bandlücke kann auch im Makrokristall beobachtet werden. Diese Temperaturabhängigkeit der Bandlücke makrokristalliner Halbleiter wird im Allgemeinen mit der empirischen Varshni-Relation beschrieben^[114]:

$$E_g(T) = E_g(0K) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (2.50)$$

wobei $E_g(0K)$ die Bandlücke bei 0 K, α ein Temperaturkoeffizient und die Temperatur β nahe an der Debye-Temperatur des entsprechenden Materials ist. In der Literatur finden sich uneinheitliche Werte sowohl für $E_g(0K)$ als auch für α und β . Ein exemplarischer Wertesatz ist in Tab. 2.7 gegeben.

Tab. 2.7: Exemplarischer Wertesatz der Bandlücke bei 0 K $E_g(0K)$, des Temperaturkoeffizienten α und der Temperatur β für CdSe zur Berechnung der Bandlücke mit der empirischen Varshni-Relation.^[62]

Parameter	Größe
$E_g(0K)$	1.8265 eV
α	$17 \cdot 10^{-4}$ eV/K
β	1150 K

Eine weitere Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von Halbleitern von O'Donnell und Chen berücksichtigt den Einfluss der Elektron-Phonon-Kopplung auf die Bindungsenergie und damit die Bandlücke. In die Berechnung der Verschiebung letzterer mit der Temperatur fließen keine empirischen Größen, die durch Anpassung an temperaturabhängige Experimente erhalten werden müssen, sondern der Huang-Rhys-Faktor S und die Phononenenergie E_{phon} ein^[115]:

$$E_g(T) = E_g(0K) - \frac{2SE_{phon}}{e^{\frac{E_{phon}}{kT}} - 1}. \quad (2.51)$$

Von Gleichung 2.51 ist eigentlich eine verbesserte Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke zu erwarten, da es sich im Gegensatz zur Varshni-Relation nicht um eine empirische Gleichung handelt. Temperaturabhängige Untersuchungen an InP/ZnS-Nanokristallen zeigen allerdings, dass die Varshni-Relation deren Bandkanten-Verschiebung bei tiefen Temperaturen besser reproduziert als Gl. 2.51.^[116] Dies deutet darauf hin, dass, zumindest für Nanokristalle, noch eine bessere (physikalisch sinnvolle) Beschreibung dieses Effekts gefunden werden muss.

2.4.4 Experimentelle Untersuchungen zur exzitonischen Feinstruktur

Die Aufzeichnung der ersten Anregungsspektren einzelner CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle gelang im Jahr 2004 (Kernradius $a \sim 2$ nm).^[29] Abb. 2.21 zeigt ein repräsentatives Beispiel mit der Zuordnung der beobachteten Übergänge. Die Aufnahme von Anregungsspektren erfolgte nicht

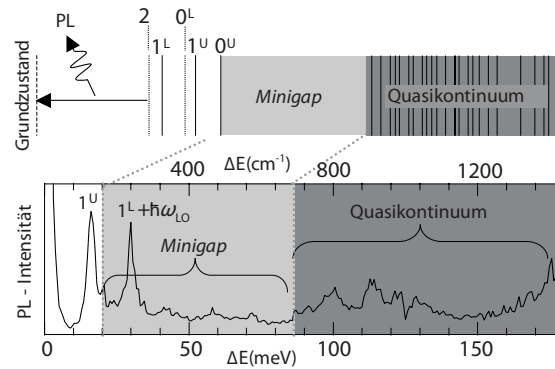


Abb. 2.21: Anregungsspektrum eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (Kernradius $a \sim 2$ nm) mit Zuordnung der Übergänge sowie einer Einteilung in drei Bereiche: bandkanten-naher Übergänge, *Minigap* und Quasikontinuum, adaptiert aus Ref.^[29].

kontinuierlich, sondern in Schritten von 0.7 meV, was eine Korrektur der spektralen Diffusion durch Umschalten zwischen Emissions- und Anregungsspektren erlaubte. In diesem Experiment konnte allerdings nicht der volle Bereich der exzitonischen Feinstruktur untersucht werden, da

die Emissionsintensität der Nullphononenlinie als Detektionssignal benutzt wurde. Somit musste deren spektrale Energie mit optischen Filtern geblockt werden, wodurch die Zustände 2 und 1^L nicht im Anregungsspektrum abgefragt werden konnten. Die Anregungsspektren einzelner Nanokristalle deckten einen Spektralbereich von 10 meV - 180 meV von der Bandkante ab. In direkter Bandkantennähe wurden relativ schmale Übergänge beobachtet (3 - 4 meV), die Übergängen in 1^U sowie $1^L + \hbar\omega_{LO}$ zugeschrieben wurden. Zwischen 30 und 90 meV von der Bandkante wurde ein Spektralbereich schwacher Absorption beobachtet, der als *Minigap* bezeichnet wurde. Bei höheren spektralen Energien (ab 100 meV) traten breite Strukturen auf, die ultraschneller Intra-bandrelaxation und einem Quasikontinuum von Zuständen zugeschrieben wurden.

In der dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit gelang die Aufnahme von Anregungsspektren von CdSe/CdS-Halbleiternanostrukturen mit einem sphärischen Kern und einer anisotropen Schale.^[30] Die Anregungsspektren zeigten allerdings starke Variationen von Partikel zu Partikel und aufgrund des schwer klassifizierbaren Einflusses der anisotropen CdS-Schale konnten den Übergängen keine Zustände eindeutig zugeordnet werden.

Wenig später konnten auch resonante Anregungsspektren der Zustände 2 und 1^L aufgezeichnet werden.^[31] Ein repräsentatives Beispiel hierfür ist in Abb. 2.22 gezeigt. Die in Ref.^[31] untersuch-

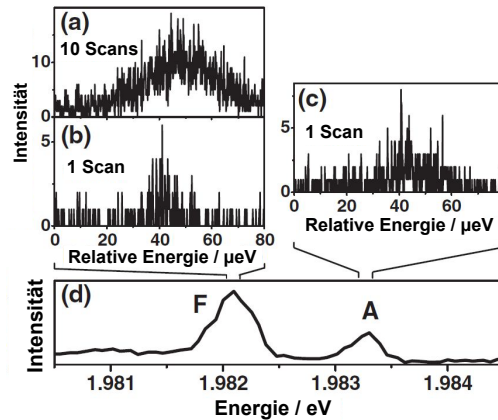


Abb. 2.22: Anregungsspektren der Übergänge in die Zustände 2 ((a), (b): bezeichnet als F, *forbidden*) und 1^L ((c): bezeichnet als A, *allowed*) eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls und Emissionsspektrum (d), adaptiert aus Ref.^[31].

ten CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle lagen mit einem Kerndurchmesser von etwa 8 nm bereits im intermediären *Confinement*-Bereich. In diesem Bereich ist bedingt durch die abnehmende Stärke der Austauschwechselwirkung der energetische Abstand zwischen den Zuständen 2 und 1^L im Vergleich zu Nanokristallen im starken *Confinement*-Bereich deutlich verringert. Eine reduzierte Spin-Flip-Rate sowie phonon-vermitteltes thermisches Mischen der Zustände 2 und 1^L führten dazu, dass in den Emissionsspektren neben ersterem auch letzterer Zustand als Nullphononenli-

nie auftrat. Die Anregungsspektren beider Zustände zeigten Linienbreiten von 10 μeV , wodurch für die Lebensdauer eine Untergrenze von 100 ps gesetzt werden konnte.

Auch in Emissionsspektren bei kryogenen Temperaturen kann die Größenabhängigkeit der exzitonischen Feinstruktur unter Umständen sichtbar werden. Die Emission erfolgt bei kryogenen Temperaturen zwar vorwiegend aus dem niederenergetischsten Zustand der exzitonischen Feinstruktur mit einer Gesamtdrehimpulsquantenzahlprojektion von 2, insbesondere in größeren Nanokristallen (in Richtung des schwächeren Confinements) oder Nanostäbchen können auch weitere Zustände als blauverschobene Nullphononenlinien zur Emission beitragen. Derartige Linien konnten zum ersten Mal in CdSe-Nanokristallen mit einer Multischalen-Struktur aus CdS und ZnS beobachtet werden.^[91,101] Beide Beobachtungen stimmten allerdings nur mäßig mit der für sphärische Teilchen erwarteten $2-1^L$ -Separation überein: In Ref.^[91] wurde nur eine Partikelgröße untersucht ($a = 1.7 \text{ nm}$), für die eine Separation von 2 - 3 meV gefunden wurde. Für sphärische Teilchen dieser Größe sollte der Wert doppelt so groß sein (vgl. Abb. 2.14). In Ref.^[101] wurden zwei Partikelgrößen (Invitrogen ITK605, ITK655) untersucht. Die Energieseparation beider Linien in einer Partikelgröße (2.5 meV, $a = 3 \text{ nm}$) stimmt zwar sehr gut mit den Erwartungen für sphärische CdSe-Teilchen überein (2 meV), die für die andere Teilchengröße detektierte Energiedifferenz (3 meV, $a = 5 \text{ nm}$) erscheint hingegen deutlich zu groß ($\Delta_{\text{theor}} < 1 \text{ meV}$). Aus Untersuchungen derselben Gruppe an anderen Nanokristallen (CdSe/ZnS, Qdot 655 ITKTM) konnte hingegen ein den Erwartungen entsprechender Verlauf der Größenabhängigkeit gefunden werden.^[117]

2.4.5 Biexzitonen und Trionen

Biexzitonen Die Generierung mehrerer Exzitonen in einem Halbleiternanokristall kann durch Absorption eines Photons mit mehr als der doppelten Bandlückenenergie oder durch Absorption eines weiteren Photons in Anwesenheit eines Exzitons geschehen. Ein Biexziton ist demnach ein Quasipartikel, das aus zwei Exzitonen gebildet wird. Die Wechselwirkung zweier Exzitonen Δ_{XX} ist die Energie des Biexzitons abzüglich der doppelten Energie des Exzitons: $\Delta_{XX} = E_{XX} - 2E_X$. Die Exziton-Exziton-Wechselwirkung ist immer negativ (bindendes Biexziton) für Nanokristall-Kerne ohne Schale, wird aber in Kern-Schale-Systemen positiv (antibindendes Biexziton), wenn die Dicke der Schale einen gewissen Wert übersteigt.^[118]

Trionen Bei Trionen handelt es sich um geladene Exzitonen bzw. Exzitonen in Anwesenheit eines weiteren Ladungsträgers. Je nach Ladung des weiteren Ladungsträgers können positive und negative Trionen unterschieden werden. Trionen wurden bei Raumtemperatur mit einem *grey state*, einem Zustand verringerter Emissionsintensität, in Verbindung gebracht.^[119] Bei Raumtemperatur ist jedoch die direkte spektrale Unterscheidung zum neutralen Exziton aufgrund der großen Linienbreite schwierig. Bei kryogenen Temperaturen können Trionen auch spektral von der Nullphononenlinie unterschieden werden. Die Übergänge in einen geladenen Zustand und zurück zum ungeladenen Zustand treten dort als reversible spektrale Sprünge auf, die in regellosen Zeitabständen erfolgen. Die ersten Beschreibungen von Trionen in den Emissionsspektren einzelner Halbleiternanokristalle zeichneten sich durch deutliche Diskrepanzen in deren Bindungsenergie, die sich als Differenz zur Nullphononenlinie des ungeladenen Nanokristalls äußert, aus.^[85,117] Schließlich gelang es, den Ladungszustand von Trionen und ihre Bindungsenergie zu korrelieren.^[120] Positive Trionen weisen demnach eine Bindungsenergie von etwa 20 meV (160 cm⁻¹) auf und entstehen durch Elektronenauswurf. Diese wurden in 90% der Fälle beobachtet. Negative Trionen weisen mit 2 meV (16 cm⁻¹) eine deutlich geringere Bindungsenergie auf. Sie entstehen durch Locheneinfang an der Kern/Schale-Grenzfläche.

2.4.6 Photolumineszenzblinken

Das Photolumineszenzblinken ist sicherlich eine der meistuntersuchten photophysikalischen Eigenschaften von Halbleiternanokristallen.^[75,121–123] Da dieser interessante Effekt nicht im Fokus dieser Arbeit stand, wird an dieser Stelle nur eine kurze Übersicht über das Blinken gegeben. Im Jahre 1996 beobachteten Nirmal et al., dass die Emission einzelner CdSe/ZnS-Halbleiternanokristalle unter konstanter Anregung nicht konstant mit der Zeit ist, sondern in regellosen Abständen für zufällige Zeiträume aussetzt (*Random Telegraph*).^[25] Durch diesen unvorhersehbaren Wechsel von An- und Aus-Zuständen werden die Anwendungen von Halbleiternanokristallen limitiert.⁵ Die Verteilung von An- und Aus-Zeiten konnte bald darauf durch ein Potenzgesetz $\rho(t) \sim t^{-\mu}$ mit $1.1 < \mu < 2.2$ ($\bar{\mu} \approx 1.5$) beschrieben werden.^[125]⁶ Während die An-Zeiten-Verteilung leicht temperaturabhängig ist, erscheint die Aus-Zeiten-Verteilung im Wesentlichen unabhängig von Temperatur und Anregungsintensität. Konsequenzen der Potenzgesetz-Abhängigkeit sind eine endliche Wahrscheinlichkeit der Beobachtung einer An- oder Aus-Periode beliebiger Dauer während der gesamten Zeitdauer des Experiments sowie nicht definierbare Mittelwerte für An- oder Aus-Zeiten, da $\int_0^\infty tP(t)dt = \infty$. Die Potenzgesetz-Exponenten können durch direkte Evaluation von An- und Aus-Zeitdauern oder die spektrale Leistungsdichte von Intensitätsfluktua-

⁵Es eröffnen sich allerdings auch neue Anwendungsmöglichkeiten, zum Beispiel im *Super-Resolution Imaging*.^[124]

⁶Im Jahr 2004 konnte nachgewiesen werden, dass auch organische Moleküle Potenzgesetz-Blinken zeigen.^[126]

tionen bestimmt werden.

Zunächst galt als etabliert, dass das Photolumineszenzblinken von Halbleiternanokristallen durch einen Wechsel zwischen einem neutralen (hell) und einem geladenen (dunkel) Emitter bestimmt ist (*Charging-blinking model*). Die Ansätze zur Beschreibung des Photolumineszenzblinkens umfassen zwei prinzipiell unterschiedliche Modelle. Modellvorstellungen mit *trap*-Zuständen beinhalten das Tunneln eines Ladungsträgers in statische oder dynamische Fallenzustände in der Nähe der Nanokristalle. So könnte sich ein ausgeworfener Ladungsträger in der ungeordneten Umgebung (z. B. Polymerfilm) selbst einschließen (*Self-trapping*) und von einer Relaxation des Polymers stabilisiert werden.^[123] Sogenannte *Random walk*-Modelle basieren im Ansatz auf der Elektronentransfer-Theorie von Marcus.^[127] Als ein Beispiel ist ein Auger-unterstütztes Modell von Frantsuzov und Marcus zu nennen, das ein Band aus Fallenzuständen (*trap band*) in der Bandlücke und die Diffusion der Energiedifferenz $1S_e-1P_e$ entlang einer Reaktionskoordinate als Ursache des Photolumineszenzblinkens annimmt. Der Elektronenübergang $1S_e-1P_e$ ins Leitungsband ist demnach in oder außer Resonanz mit dem Loch-Übergang vom Valenzband in das *trap band*. Sind diese außer Resonanz, luminesziert der Nanopartikel nach Absorption. Sind sie in Resonanz, kommt es zu einem periodischen Durchlaufen $1S_e \rightarrow 1P_e$ & Valenzband $\rightarrow$ *trap band* gefolgt von der Relaxation $1P_e \rightarrow 1S_e$ und einem phonon-unterstützten Übergang vom *trap band* ins Valenzband.^[128]

Der Einfluss der Umgebung auf das Photolumineszenzblinken von Nanokristallen ist Bestandteil vieler Arbeiten. In reiner O_2 -Atmosphäre wurde eine signifikante Verkürzung der An-Zeiten einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle im Vergleich zu Argon-Atmosphäre gefunden. Dies wurde durch zusätzliche Fallen aufgrund des Bindens von Sauerstoff an die Oberfläche der Nanokristalle erklärt.^[129] Hingegen konnte für ein vergleichbares System beim Übergang von Vakuum zu Luft-Atmosphäre eine signifikante Erhöhung der detektierbaren Partikel und deren Intensität festgestellt werden. Dies wurde durch die Anwesenheit von Wasser in der Luft-Atmosphäre erklärt, das die LUMOs des Sauerstoffs ausdehnen, damit die Elektronentransferrate erhöhen und eine Re-neutralisierung erleichtern soll.^[130] Weiterhin kann Wasser Fallenzustände auf der Nanokristalloberfläche passivieren; längere Illumination in feuchter Atmosphäre führt jedoch zur Degradation durch Peroxidbildung.^[131] Auch der Einfluss der dielektrischen Umgebung auf das Blinken von Halbleiternanokristallen wurde untersucht. Issac et al. fanden eine Abnahme des Aus-Zeiten-Exponents der Nanopartikel bei ansteigender dielektrischer Konstante des umgebenden Mediums. Im Einklang mit dem *Self-trapping*-Modell folgt μ_{off} dabei linear der dielektrischen Stabilisierungsenergie $f(\epsilon) = 1 - \frac{1}{\epsilon}$.^[132] Pelton et al. fanden allerdings keinen Einfluss einer Änderung des dielektrischen Mediums auf die Aus-Zeiten-Statistiken, die anhand des fluktuierenden Photolumineszenzsignals eines Ensembles von Halbleiternanokristallen bestimmt wurden.^[133] Dies steht im Einklang mit den Erwartungen der *Random Walk*-Modelle.

Es zeigte sich weiterhin, dass das Photolumineszenzblinken nicht nur zwischen den diskreten Zuständen „An“ und „Aus“ geschieht, sondern dass auch Zustände reduzierter Intensität (*grey states*) beobachtet werden können.^[134–136] Schlegel et al. zeigten, dass dabei die PL-Intensität mit der PL-Lebensdauer korreliert.^[111] Das Auftreten derartiger *grey states* in CdSe/CdS-Nanokristallen wurde 2009 geladenen Exzitonen (Trionen) zugeschrieben.^[119]

Arbeiten aus den Jahren 2009 und 2010 stellten das bislang als etabliert geltende *Charging-blinking model* in Frage: Die relativ hohen PL-Quantenausbeuten des Biexzitons von CdSe/CdZnS-Kern/Schale-Nanokristallen im Vergleich zur Aus-Zustands-Quantenausbeute sowie das Blinken der Multiexziton-Emission mit einem An/Aus-Verhältnis von 10:1 widersprechen Erwartungen für einen geladenen Nanokristall.^[137] Zudem deuten das Fehlen der Größenabhängigkeit und die Anwesenheit einer Intensitätsabhängigkeit der Aus-Zustands-Dynamik von CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen darauf hin, dass der Aus-Zustand nicht von einem Auger-Prozess bestimmt ist.^[138] Weiterhin konnte bei Raumtemperatur Trion-Emission von CdSe/CdS-Nanokristallen mit einer Quantenausbeute von 10 - 15% nachgewiesen werden, die nicht dem Aus-Zustand des Blinkens entspricht.^[139]

Im Jahr 2012 gelang mittels Spektroelektrochemie bei derselben Probe der Nachweis zweier unter-

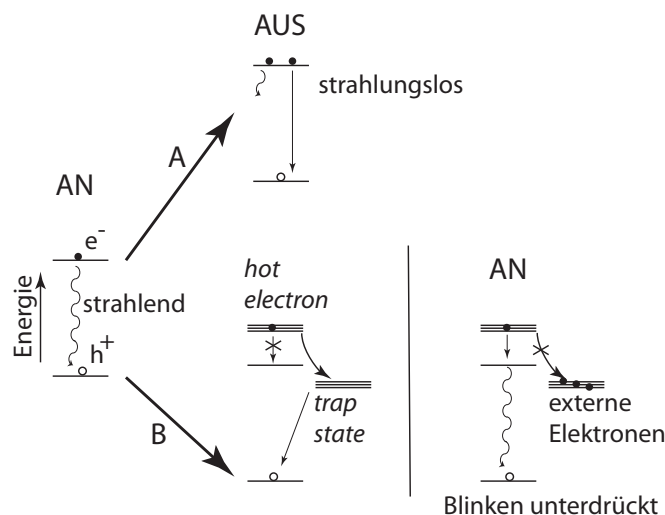


Abb. 2.23: Zwei Mechanismen zur Erklärung des PL-Blinkens, nach Ref.^[140].

schiedlicher Mechanismen des Blinkens.^[141] Bei dieser Methode wurden durch ein negatives externes elektrochemisches Potential Elektronen in einzelne CdSe/CdS-Nanokristallen injiziert. Der erste Typ des Photolumineszenzblinkens (A-Typ in Abb. 2.23) ist konsistent mit dem *Charging-blinking model*. Die Anwesenheit eines zusätzlichen Elektrons löscht die Emission, wobei die strahlende Lebensdauer reduziert wird. Im zweiten Typ des Photolumineszenzblinkens (B-Typ)

ist der Aus-Zustand nicht mit einer verkürzten Lebensdauer assoziiert. Als Mechanismus wurde über die Aktivierung und Deaktivierung von Rekombinationszentren, die *hot electrons* (hochangeregte Elektronen) einfangen können, spekuliert.^[140,141]

Inzwischen ist es gelungen, Halbleiternanokristalle herzustellen, die nicht blinken. Krauss et al. präsentierten 2009 ternäre CdZnSe/ZnSe Kern/Schale-Nanokristalle, die kontinuierliche Photolumineszenz ohne Blinken zeigten.^[142] Cadmiumselenid-Nanokristalle mit einer sehr dicken Schale aus CdS (*giant nanocrystal quantum dots*) photolumineszieren mit nahezu komplett unterdrücktem Blinken.^[143]

2.4.7 Spektrale Diffusion

Wie in Kapitel 2.2.1 demonstriert wurde, ist die spektrale Lage des Emissionsspektrums von Halbleiternanokristallen abhängig von der Größe der Partikel. Das Emissionsspektrum eines Ensembles von Halbleiternanokristallen wird aufgrund der inhärenten Größendispersion immer als verbreiterte Bande beobachtet (inhomogene Verbreiterung). Aber auch die Emissionsspektren einzelner Halbleiternanokristalle bei tiefen Temperaturen weisen oft nicht die ursprünglich erwartete homogene bzw. durch die experimentelle Auflösung limitierte Linienbreite auf. Die Ursache hierfür ist die spektrale Diffusion: Die Peakemissionswellenlänge eines einzelnen Nanokristalls ist in ihrer Frequenz nicht konstant, sondern verändert sich mit der Zeit. Dies geschieht auf Zeitskalen von unter 10 ms bis zu vielen Sekunden, was zur Verbreiterung der Emissionsspektren sowie zu Sprüngen in konsekutiv aufgenommenen Reihen von Spektren führt. Das Ausmaß der spektralen Diffusion einzelner Halbleiternanokristalle ist abhängig von der Anregungsenergie und -intensität;^[26,144] die größten beobachteten spektralen Sprünge für Halbleiternanokristalle liegen bei 60 meV (bei einer Anregungsintensität von 2.5 kW/cm²).^[26] Vergleichbare spektrale Verschiebungen können durch das Anlegen eines elektrischen Feldes verursacht werden.^[145] Eine anschauliche Erklärung dieses Stark-Effekts ist die Orientierung von Elektron und Loch zu einer jeweils anderen Seite des Nanokristalls.^[146] Dies führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke (die Ausdehnung des Exzitons wird größer) und zu verringerter Überlappung von Elektron und Loch-Wellenfunktionen. Die Ähnlichkeit der spektralen Verschiebungen im elektrischen Feld zu spontaner spektraler Diffusion führte zu der Hypothese, dass letztere aus einem stark polarisierbaren angeregten Zustand in der Anwesenheit von lokalen elektrischen Feldern resultiert. Die Unabhängigkeit des Ausmaßes der spektralen Diffusion von der Polarität der Matrix^[147] lässt vermuten, dass es sich um einen intrinsischen Prozess handelt, der an der Oberfläche oder der Grenzfläche der Halbleitermaterialien, nicht aber in der Umgebung stattfindet. Weiterhin konnten Korrelationen der spektralen Diffusion mit dem Photolumineszenzblinken beobachtet werden.^[148]

Die Beschreibung des letzteren Effekts mit Hilfe von *Random Walk*-Modellen berücksichtigt diese Korrelation.

Die spektrale Diffusion wird im Allgemeinen durch Übergänge in einem *Two-Level-System* (TLS)-Modell beschrieben, wobei ein Doppelmuldenpotential aus einer Potentialhyperfläche betrachtet wird. Die fundamentale Ursache der spektralen Diffusion bleibt allerdings weiterhin ungeklärt. Mikroskopische Modellvorstellungen beinhalten die photoaktivierte Umordnung von Oberflächenliganden, die zu diskreten Sprüngen zwischen Oberflächenkonfigurationen führt. Fernée et al. konnten durch eine Antikorrelation in Serien aufeinanderfolgender spektraler Sprünge nachweisen, dass nach einem spektralen Sprung eine erhöhte Wahrscheinlichkeit der Rückkehr zu der vorherigen spektralen Position besteht. Dies bedeutet, dass jede neue spektrale Position ein endliches Gedächtnis vorheriger spektraler Positionen besitzt. Zudem konnten auch spontane spektrale Sprünge (in Zeiträumen ohne Laserbestrahlung) nachgewiesen werden.^[149]

3 Experimenteller Teil

3.1 Untersuchte Proben, Ensemblespektrometer und Probenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Halbleiternanokristalle untersucht. Gemeinsam ist allen Proben ein Kern aus Cadmiumselenid, der mit einer Schale eines weiteren Halbleitermaterials (oder mehreren) einer größeren Bandlücke bedeckt und von einer Ligandenhülle umschlossen ist. Der schematische Aufbau eines solchen Partikels ist in Abb. 3.1 skizziert und eine Übersicht aller untersuchten Teilchen in Tabelle 3.1 gegeben. Die meisten untersuchten Nanokristalle wurden im Arbeitskreis Basché hergestellt, jedoch wurden auch kommerziell erworbene Teilchen untersucht.

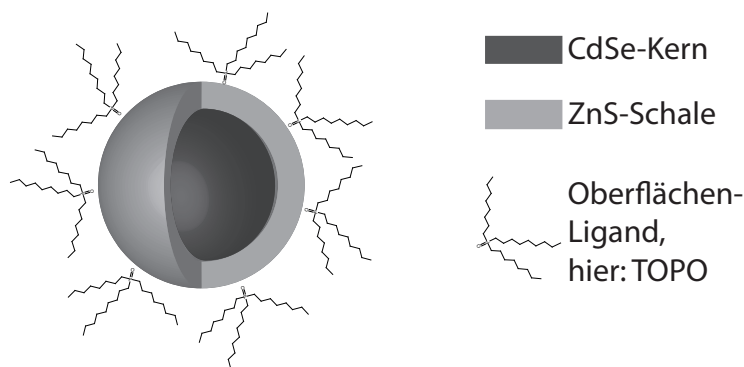


Abb. 3.1: Skizze eines sphärischen Kern-Schale-Nanokristalls mit Ligandenhülle.

Synthese Die Synthese der im AK Basché von A. Bottin hergestellten Nanokristalle erfolgte nach Standardmethoden. Zunächst werden Cadmiumselenid-Kerne mittels der *hot injection*-Methode synthetisiert.^[39] Dazu wird Cadmiumoxid (CdO) mit Tetradecylphosphonsäure (TDPA) und Trioctylphosphinoxid (TOPO) bei 100 °C entgast und unter Argon auf 300 °C erhitzt, bis sich das CdO löst. Die Einspritzung der Selen-Precursor-Lösung (Se in Trioctylphosphin, Se-TOP) erfolgt nach Erhalt einer klaren CdO-Lösung bei einer der gewünschten Partikelgröße entsprechend

Tab. 3.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halbleiternanokristalle. Alle von A. Bottin synthetisierten Nanokristalle weisen eine Zusammensetzung der Ligandenhülle wie im Text beschrieben vor, wenn nicht anders gekennzeichnet. Auf eine Einzeldarstellung der PL-Intensitätsverluste beim Kühlen wird verzichtet. Diese wird exemplarisch anhand der mit * gekennzeichneten Nanokristalle in Kap. 5.1 behandelt. Die aufgezeichneten Anregungsspektren der an oberster Stelle stehenden Nanokristalle werden in Kap. 6 behandelt.

Probe	Zusammensetzung	$\lambda_{max,RT}$ / nm	Verwendung/Bemerkung
QD-561 (A. Bottin)	CdSe/2ZnS	561	Anregungsspektren. Verzicht auf Aufreinigungsschritte
QD-605 (A. Bottin)	CdSe/3ZnS	605	Anregungsspektren
Qdot605*	CdSe/ZnS	605	Anregungsspektren
Qdot625 _{aq} *	CdSe/ZnS	627	Anregungsspektrum. Nanokristalle in Polymerhülle. Geringe Verringerung der PL-Intensität beim Kühlen, aber bereits bei 295 K nur geringe PL-Intensität vorhanden.
Evident620	CdSe/ZnS	611	reversibler Verlust von PL-Intensität beim Kühlen
Evident600	CdSe/ZnS	607	reversibler Verlust von PL-Intensität beim Kühlen
QD-620 (Y. Breus)	CdSe/2ZnS & CdSe/6ZnS	620	reversibler Verlust von PL-Intensität beim Kühlen
QD-575 (A. Bottin) *	CdSe/2CdS/ZnS	575	Experimente zur Variation der Probenpräparation
QD-597 (A. Bottin)*	CdSe/2CdS/ZnS	597	reversibler Verlust von PL-Intensität beim Kühlen, Durchführung temperaturabhängiger Messungen
QD-597-TOPO (A. Bottin)	CdSe/2CdS/ZnS	600	Ligandenaustausch zu TOPO, geringerer PL-Intensitätsverlust beim Kühlen
QD-598 (A. Bottin)	CdSe/5CdS/ZnS	598	reversibler Verlust von PL-Intensität beim Kühlen
QD-598-TOPO (A. Bottin)	CdSe/5CdS/ZnS	601	wieder Ligandenaustausch zu TOPO, aber dennoch PL-Intensitätsverlust beim Kühlen
QD-586 (A. Bottin)	CdSe/2CdS	586	reversibler Verlust von PL-Intensität beim Kühlen
QD-multi-587 (A. Bottin)	CdSe/2CdS/3.5Zn _{0.5} Cd _{0.5} S/ZnS	587	reversibler Verlust von PL-Intensität beim Kühlen
QD-multiODA (A. Bottin)	CdSe/2CdS/3.5Zn _{0.5} Cd _{0.5} S/ZnS	582	Aggregate
Stäbchen (L. Carbone)	CdSe/CdS	582	PL-Intensitätsverlust beim Kühlen
QDmulti-616 (H. Du)	CdSe/CdS/Zn _{0.5} Cd _{0.5} S/ZnS	616	verunreinigt mit unbekanntem Farbstoff

gewählten Temperatur. Ebenso werden Wachstumszeit und -temperatur der gewünschten Partikelgröße angepasst (siehe Tab.3.2). Höhere Temperaturen und längere Wachstumszeiten führen hierbei zu größeren Kernen. Zur Aufreinigung wird die Reaktionsmischung zügig mit Druckluft

Tab. 3.2: Injektions (T_{inj})- und Wachstums (T_{grow})-Temperaturen sowie Wachstumszeiten (t_{grow}) verschiedener CdSe-Kerne und die erhaltenen Durchmesser (d_{NC}).^[150]

Probe	T_{inj} / K	T_{grow} / K	t_{grow} / min	d_{NC} / nm
QD-561	377	340	1	3
QD-605	380	360	5	4.1
QDBottin-575	315	275	2	2.8

gekühlt, mit Toluol gemischt, mit einer Ethanol/Methanol-3:1-Mischung ausgefällt und in Toluol resuspendiert. Der Durchmesser der CdSe-Kerne kann mit der folgenden empirischen Relation aus dem Maximum λ der $1S_{3/2} - 1S_e$ -Bande im Absorptionsspektrum bestimmt werden^[45]:

$$d = 1.6122 \cdot 10^{-9} \lambda^4 - 2.6575 \cdot 10^{-6} \lambda^3 + 1.6242 \cdot 10^{-3} \lambda^2 - 0.4277 \lambda + 41,57. \quad (3.1)$$

Das Wachstum der Schale erfolgt mittels der *successive ion layer adhesion and reaction (SILAR)*-Methode.^[51,52] Zunächst wird das Toluol bei Raumtemperatur durch Evakuierung entfernt und die Kerne mit einer Mischung aus 1-Octadecen (ODE) und Oleylamin auf 240 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden die Precursor für die Schalenmaterialien¹ zugegeben. Dazu werden jeweils im Abstand von 10 Minuten Äquivalente für eine Monolage eingespritzt. Die benötigte Menge an Precursor ergibt sich aus der Dicke einer Monolage (ZnS: 0.31 nm pro Monolage),^[45] wobei jedoch nur die Hälfte der theoretischen Menge eingesetzt wird. Hierbei handelt es sich um einen Erfahrungswert, da auf diese Art die besten Partikel erhalten werden.^[150] Dies könnte zum Beispiel durch ein partielles Auflösen der Kerne beim Schalenwachstum verursacht werden. Als Liganden liegen in einem derartigen System neben Oleylamin vermutlich auch noch TDPA und Trioctylphosphin vor. Die genaue Zusammensetzung der Ligandenhülle ist allerdings unbekannt. Die Aufreinigung erfolgt analog zu den Kernen. Für die Probe QD-561 wurde zur Vermeidung von Ligandenverlusten auf Aufreinigungsschritte verzichtet und die Probenherstellung für die Spektroskopie einzelner Partikel erfolgte direkt aus der Lösung in ODE.

Ensemblespektroskopie Die Ensemblespektren der kommerziell erworbenen Nanopartikel Evident620, Evident600, Qdot605 und Qdot625_{aq} wurden in Toluol bzw. destilliertem Wasser aufgenommen. Die Konzentration der Nanokristalle wurde hierfür jeweils auf ca. $c_{NC} \approx 10^{-7}$ mol/l

¹Cd-Precursor: CdO, ODE und Ölsäure werden erhitzt, bis sich CdO gelöst hat.

Zn-Precursor: ZnO, ODE und Ölsäure werden erhitzt, bis sich ZnO gelöst hat.

S-Precursor: S wird im Ultraschallbad in ODE gelöst.

eingestellt. Für die Absorptionsspektren wurde ein Zweistrahlphotometer (Omega 20, *Bruins Instruments*) verwendet, in dem die Absorption der Probenlösung relativ zum reinen Lösungsmittel bestimmt wird. Die Emissionsspektren wurden mit einem FluoroMax2-Spektrometer (*Horiba Jobin Yvon*) aufgezeichnet und mit einer entsprechenden Effizienzkurve des Spektrometers korrigiert.

Die Ensemblespektren der restlichen Teilchen wurden im Allgemeinen vom jeweiligen Synthetiker unmittelbar nach der Synthese der Nanokristalle aufgezeichnet. Die Proben zur Spektroskopie einzelner Partikel wurden daraufhin möglichst zeitnah (Stunden bis wenige Tage) hergestellt.

Probenpräparation Zur Probenpräparation wurden die Nanokristall-Lösungen zunächst stark mit Toluol verdünnt (von ca. $c_{\text{NC}} \approx 10^{-5}$ mol/l auf $c_{\text{NC}} \approx 10^{-11}$ mol/l) und dann auf dünnen, zuvor gereinigten Deckgläsern (Hecht, Borosilikatglas, $d = 20$ mm, Dicke 0.13 - 0.16 mm) immobilisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Methoden der Probenpräparation verwendet: Einbettung in dünnen Polymerfilmen (PMMA, Abb. 3.2) oder Immobilisieren auf einer funktionalisierten Glasoberfläche.

Zur Herstellung der Nanokristall-dotierten Polymerfilme wurden die Deckgläser zunächst mit verdünnter Hellmanex-Lösung sowie mit entionisiertem Wasser gereinigt² und dann über Nacht bei 540 °C ausgeheizt. Nach Vorverdünnung der Nanokristall-Lösung wurde im letzten Verdünnungsschritt die Probe ($c_{\text{NC}} \approx 10^{-9}$ mol/l) im Volumen-Verhältnis 1:100 mit einer Polymethylmethacrylat-Lösung (in Toluol, $c_{\text{PMMA}} = 20$ g/l) versetzt. Von dieser Probe/Matrix-Lösung wurden 30 µl mittels *Spin coating* auf die mit 3000 Umdrehungen pro Minute rotierenden Deckgläser aufgebracht. Dies führt zu einem mit Nanokristallen dotierten Polymerfilm der Dicke von ca. 100 nm.^[151]

Die Immobilisierung der Nanokristalle auf der Glasoberfläche erfolgte mit Hilfe von Deckglä-

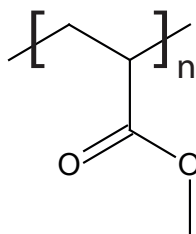


Abb. 3.2: Strukturformel von Polymethylmethacrylat (PMMA).

sern, die mit (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS, Abb. 3.3) funktionalisiert wurden. Die

²Prozedur: zuerst 40 Minuten Ultraschallbad in 1%iger Hellmanex-Lösung, dann dreimal 20 Minuten Ultraschallbad in entionisiertem Wasser, zwischen den Ultraschallbad-Sequenzen mit entionisiertem Wasser abspülen.

Funktionalisierung beruht auf Arbeiten der Banin-Gruppe^[152] und wurde im AK Basché von T. Fischer und S. Stöttinger für kombinierte Optik/AFM-Messungen etabliert. Die Mercaptogruppen des MPTMS binden anstelle eines Liganden an die Oberfläche des jeweiligen Nanokristalls. Trotz der PL-löschenden Eigenschaften von Mercapto-Liganden^[42] führt dieses Anbinden einer Mercaptogruppe nicht zu einer Löschung der Photolumineszenz der Teilchen. Zum direkten Immo-

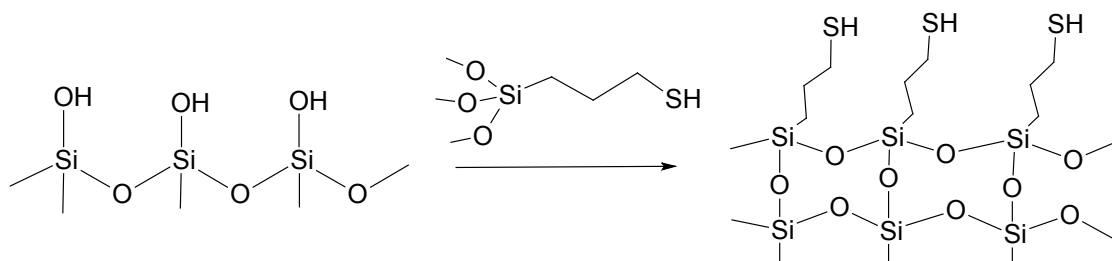


Abb. 3.3: Reaktionsschema zur Funktionalisierung einer Glasoberfläche mit (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS).

bilisieren wurden die Deckgläser zunächst mit verdünnter Hellmanex-Lösung sowie mit entionisiertem Wasser gereinigt, dann allerdings nicht ausgeheizt, sondern im trockenen Stickstoffstrom trockengeblasen. Die Deckgläser wurden in ein Becherglas gegeben und eine der Glasanzahl entsprechende Anzahl Tropfen MPTMS auf den Boden des Becherglases gegeben. Dieses wurde locker verschlossen und über Nacht in ein Sandbad (80 °C) gestellt. Die Nanokristalle wurden durch *Spin coating* von 30 µl einer verdünnten Lösung ($c_{NC} \approx 10^{-11}$ mol/l) in Toluol auf die mit 2000 Umdrehungen pro Minute rotierenden, funktionalisierten Gläser aufgebracht.

3.2 Anregungslichtquellen

Der faserbasierte Aufbau des verwendeten konfokalen Mikroskops erlaubt die Nutzung mehrerer Anregungslichtquellen (auch simultan, s. Abb. 3.12) und den flexiblen Austausch derselben.

Zur Aufnahme von Emissionsspektren genügt eine Dauerstrich-Lichtquelle (*continuous wave*, cw) einer festen Wellenlänge. Früher wurde zu diesem Zweck typischerweise die 488 nm-Linie eines Argon-Ionenlasers verwendet. Eine ökonomischere Alternative stellen zum Beispiel optisch gepumpte Halbleiterlaser (*optically pumped semiconductor laser*, OPSL) dar. In diesen wird, im Gegensatz zu konventionellen, „kanten-emittierenden“ Laserdioden, Licht senkrecht zur Halbleiterschichtstruktur aus der Fläche emittiert (*Vertical External Cavity Surface Emitting Lasers*, VECSELs).^[153,154] Im Wesentlichen besteht ein OPSL aus ebendieser Halbleiterschichtstruktur, die durch eine Halbleiter-Laserdiode (808 nm) optisch gepumpt wird und deren Laserwellenlänge

durch das epitaktische Wachstum des GaAs-basierten Halbleitermaterials (*quantum well*) kontrolliert ist, einer resonatorinternen Einheit zur Frequenzverdopplung sowie einem wellenlängenselektiven Element zur Einengung des spektralen Laserprofils (Abb. 3.4). OPSLs sind für diverse Laserwellenlängen mit Ausgangsleistungen im Milliwatt- bis Watt-Bereich erhältlich. Für die Emissionsspektroskopie wurde ein OPSL der Wellenlänge 487.6 nm mit einer Ausgangsleistung von 20 mW verwendet (Sapphire 488-20 CDRH, *Coherent*).

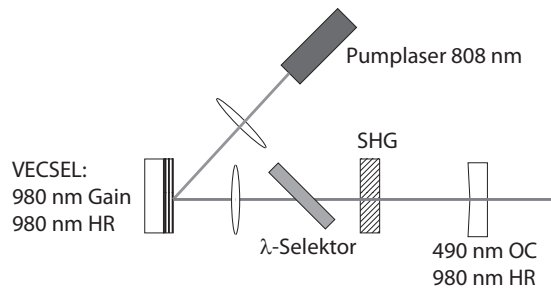


Abb. 3.4: Aufbau eines optisch gepumpten Halbleiterlasers (OPSL), nach^[155]

Die Anregungsspektroskopie erfordert schmalbandige Lichtquellen, die über einen weiten Frequenzbereich durchgestimmt werden können. Trotz großer Fortschritte in der Halbleiterlasertechnologie sind für diesen Zweck Farbstofflaser noch immer unersetzbar. Ein Farbstofflaser ist ein 4-Niveaulaser mit einer über einen gewissen Durchstimmbereich quasikontinuierlich variierbarer Laserwellenlänge. Der Durchstimmbereich ist dabei u. a. durch das Emissionsspektrum des Farbstoffs und die wellenlängenabhängige Reflektivität des verwendeten Spiegelsatzes bestimmt. Die verwendeten Farbstoffe mit zugehörigen Spiegelsätzen und erzielten Durchstimmbereichen sind in Tab. 3.3 zusammengefasst. Der Farbstoff ist in einem viskosen Lösungsmittel gelöst und

Tab. 3.3: Verwendete Laserfarbstoffe, zugehörige Spiegelsätze, Wellenlänge λ_{pump} und Leistung P_{pump} des Pumplasers sowie erzielte Durchstimmbereiche.

Farbstoff	Spiegelsatz	Lösungsmittel	λ_{pump} / nm	P_{pump} /W	Scanbereich / nm
R6G	R6G	MeOH, Ethylenglykol	514.5	6	570 - 620
C334	C6	MeOH, Ethylenglykol	488	3	515 - 555

wird mit 40 psi durch eine Düse gepumpt, wodurch ein laminarer Farbstoffstrahl (*jet*) entsteht, in den der Pumpstrahl fokussiert wird. Es entsteht eine Besetzungsinversion im aktiven Medium. Die Farbstoff-Lösung wird im Farbstofflaser ständig umgepumpt, so dass starkes Photobleichen und starke Besetzung von langlebigen Triplettzuständen vermieden werden.

Die Wellenlänge wird mittels eines 3-Platten-Lyot-Filters (*birefringent filter*, BRF) selektiert, das

wenige der Resonatormoden aus dem Verstärkungsprofil auswählt. Die Variation der Laserwellenlänge erfolgt durch das Verdrehen des BRF um eine zur Eintrittsfläche senkrechte Achse mittels einer motorgetriebenen Schraube, die durch einen *Motion Controller (ESP 300, Newport)* angesteuert wird. Dieser ist über einen seriellen Anschluss mit dem Messrechner verbunden und erhält über die LabView-Software Broadband³ Kommandos zur Ansteuerung von Positionen. Die Übersetzung der Motorposition zur resultierenden Wellenlänge wird durch eine Kalibrierkurve realisiert, die nach Inbetriebnahme eines neuen Farbstoffs mit Hilfe eines Wavemeters (WS5/512, *High Finesse*) aufgenommen werden muss. Als Beispiel zeigt Abb. 3.5 eine Kalibrierkurve von Rhodamin 6G, aufgezeichnet mit dem 899-01 Ring Laser.

In dieser Arbeit wurden zwei verstimmbare cw-Anregungslichtquellen eingesetzt: Ein Farbstoff-

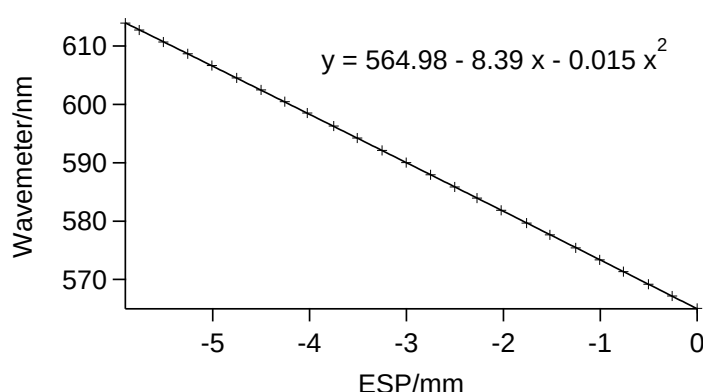


Abb. 3.5: Kalibrierkurve des Farbstofflasers am Beispiel von Rhodamin 6G.

laser mit linearer Resonatorgeometrie (599 Linear Dye Laser, *Coherent*, Linienbreite 40 GHz, Abb. 3.6) sowie ein Farbstofflaser mit Ringresonator (899-01 Ring Laser, *Coherent*, Linienbreite 2 GHz, Abb. 3.7).^[156] Beide Farbstofflaser wurden im Breitbandmodus betrieben. Die typische Linienbreite des Ring-Farbstofflasers von 2 GHz kann mit Hilfe eines Spektrumanalysators bestätigt werden. Die Linienbreite des linearen Farbstofflasers kann mit dem vorhandenen Spektrumanalysator nicht bestimmt werden. Aus hochaufgelösten Emissionsspektren der abgeschwächten Laserlinie kann zumindest ausgeschlossen werden, dass diese eine signifikant größere Linienbreite als 40 GHz aufweist. Als Pumplichtquelle für die Farbstofflaser diene zunächst ein Ar-Ionenlaser (Sabre Innova R DBW15, *Coherent*), der im Verlauf dieser Arbeit durch einen OPSL (Genesis CX-488-5000 STM, *Coherent*) ersetzt wurde.

Im linearen Farbstofflaser läuft das Licht im Resonator hin und her. Hierdurch bilden sich stehende Wellen aus, an deren Knotenpunkten die Besetzungsinversion aufrechterhalten wird. Dieser

³Dieses Programm wurde im Rahmen dieser Arbeit derart modifiziert, dass zwei Farbstofflaser von zwei unterschiedlichen experimentellen Aufbauten aus unabhängig voneinander betrieben werden können.

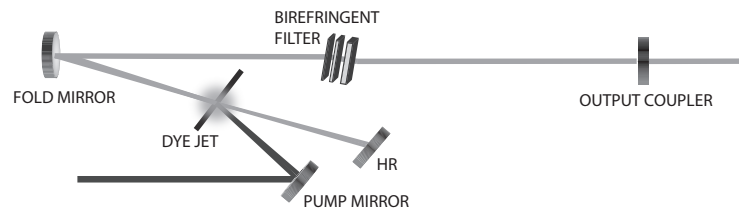


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau des verwendeten linearen Farbstofflasers Coherent 599.

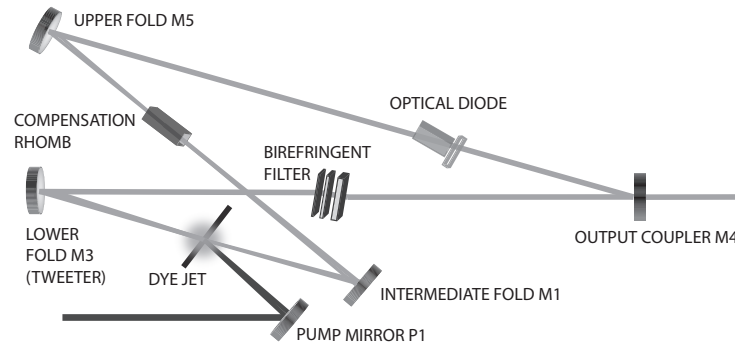


Abb. 3.7: Schematischer Aufbau des verwendeten Ring-Farbstofflasers Coherent 899.

Effekt, bekannt als räumliches Lochbrennen,^[113] führt zum Anschwingen weiterer Moden im Laser und damit einer Verbreiterung des Laserprofils. Im Ringresonator kann die Ausbildung stehender Wellen durch Selektion einer Durchlaufrichtung mittels einer optischen Diode verhindert werden. Diese besteht aus einem optischen Rotator, der die Polarisation des einfallenden linear polarisierten Lichts um einen gewissen Betrag dreht, sowie einem Faraday-Rotator, der die Polarisation des Lichts in einem Magnetfeld in Abhängigkeit der Durchlaufrichtung rotiert. Für die gewünschte Durchlaufrichtung sind die Polarisationsänderungen kompensatorisch, für die Gegenrichtung additiv. Dies resultiert für letztere in Verlusten an allen Brewster-Flächen, wodurch die Laserschwelle unterschritten und diese Laufrichtung unterdrückt wird.

Das Laserlicht verlässt den Farbstofflaser schließlich durch einen Auskoppelspiegel und kann durch optische Fasern zum Experiment geführt werden. Die Ausgangsleistung eines Farbstofflasers ist nicht über den erreichbaren Wellenlängenbereich konstant, sondern zeigt ein Verstärkungsprofil. Da zur Aufnahme von Anregungsspektren jedoch eine konstante Anregungsintensität erwünscht ist, muss dieses Verstärkungsprofil ausgeglichen werden. Diesem Zweck dient ein elektrooptischer Intensitätsstabilisator (LS-pro, *Brockton Electro-Optics*).

Der Intensitätsstabilisator detektiert die Laserintensität über eine Photodiode und vergleicht sie mit einem Soll-Wert, der vom Benutzer eingestellt wird. Abweichungen von diesem Soll-Wert

werden durch Veränderung der an einer Pockelszelle⁴ angelegten Hochspannung ausgeglichen. Dies ermöglicht das „Glätten“ der Verstärkungskurve des Farbstofflasers. Beim Verstimmen der Wellenlänge kann so die Intensitätsschwankung vor der Fasereinkopplung auf etwa 3 % reduziert werden.

3.3 Optische Filter für die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle

Die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle stellt hohe Anforderungen an die verwendeten optischen Filter. Als Detektionssignal dient die Photolumineszenzintensität im Frequenzbereich des longitudinal-optischen Phonons. Dieses ist im Falle von CdSe nur 210 cm^{-1} von der Nullphononenlinie separiert und besitzt zudem nur einen Anteil von 10% der Gesamtintensität des Spektrums. Da der Scanbereich eines Anregungsspektrums die Nullphononenlinie einschließen soll, muss ein geeigneter Langpassfilter (auch Hochpassfilter oder *cut-off filter*) eine derart steile Filterkante (*edge steepness*⁵) besitzen, dass von der Probe reflektiertes Anregungslicht dieser Wellenlänge geblockt, gleichzeitig aber die Intensität des LO-Phonons transmittiert wird. Erst seit einigen Jahren gibt es kommerziell erhältliche, hochqualitative Filter, die eine *edge steepness* von unter 100 cm^{-1} und damit eine ausreichend steile Filterkante zur Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle bieten. Der Hersteller Semrock unterscheidet hier zwischen der RU-Qualität (typische *edge steepness* $80 - 90 \text{ cm}^{-1}$) und der RE-Qualität (typische *edge steepness* $30 - 40 \text{ cm}^{-1}$).^[157] Optische Filter in dieser Qualität sind jedoch nicht für beliebige Wellenlängen erhältlich.

Aufgrund der Variation der Energie der Nullphononenlinie von Teilchen zu Teilchen muss die Filterkante variabel sein. Eine Verschiebung der Filterkante kann durch Verkippen des Filters gegen das einfallende Licht erreicht werden. Moderne Kantenfilter sind Interferenzfilter, die aus dünnen Schichten dielektrischer Materialien bestehen. Ein Interferenzfilter kann demnach wie ein Fabry-Perot-Etalon betrachtet werden. Für den Wegunterschied in Abhängigkeit des Einfallswinkels α zweier benachbarter Teilwellen (im reflektierten und transmittierten Anteil) ergibt sich nach Abb. 3.8^[113]

$$\Delta s = 2na - b \sin \alpha = \frac{2nd}{\cos \beta} - 2d \tan \beta \sin \alpha = 2d(n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}. \quad (3.2)$$

⁴mit einer Flüssigkristalleinheit und nachgeschaltetem Polarisator

⁵Differenz zwischen der Wellenlänge, bei der OD > 6 endet und der Wellenlänge, bei der 50% Transmission erreicht werden.

Mit $\Delta s = m\lambda_m$ ergibt sich eine $(1 - \sin^2 \alpha / n^2)^{1/2}$ -Abhängigkeit der Wellenlängen eines Trans-

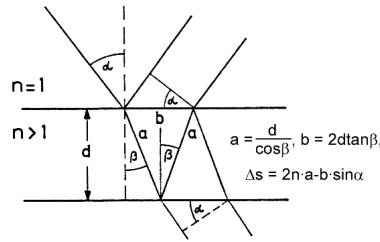


Abb. 3.8: Wegunterschied bei der Reflexion an einer planparallelen Platte, aus^[113].

missionsmaximums für eine unter dem Winkel α eintreffende Welle. Die Kante eines optischen Filters kann demnach durch Verkippen zu kleineren Wellenlängen verschoben werden. Mit Hilfe dieses Effekts konnten Interferenzfilter bereits als wellenlängenselektive Elemente in Lasern eingesetzt werden.^[158] Die hier eingesetzten optischen Kantenfilter weisen die folgende Abhängigkeit der Filterkante λ vom Einfallswinkel (α) auf:^[157]

$$\lambda(\alpha) = \lambda_0 \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{n_{eff}^2}}. \quad (3.3)$$

λ_0 ist die Wellenlänge, für die die Kante des Filters bei „normaler“ Verwendung spezifiziert ist. Die Filterkante kann nur zu Wellenlängen $\leq \lambda_0$ verschoben werden. Der effektive Brechungsindex n_{eff} in Gl. 3.3 führt zu einer Polarisationsabhängigkeit dieses Effekts.

Die Veränderung der Filterkante erfolgte durch manuelles Verkippen des Filters zur optischen Achse. Die Kontrolle der Einstellung fand rein visuell statt (Beginn sichtbarer Transmission). Die Filterkante des Langpassfilters wurde derart verschoben, dass die spektrale Energie der Nullphononenlinie im Anregungsspektrum zugänglich war, gleichzeitig aber die Intensität der longitudinal-optischen Phononenseitenbande als Detektionssignal genutzt werden konnte. Diese Einstellung musste für jeden Nanokristall individuell vollzogen werden und ist beispielhaft in Abb. 3.9 gezeigt. Eine minimale sichtbare Transmission in einem Abstand von 3 nm rotverschoben zur Nullphononenlinie hat sich als eine vernünftige Wahl der Filterkante erwiesen.

Für die Aufnahme von Anregungsspektren ist neben einem Langpassfilter zwingend auch ein Kurzpassfilter erforderlich. Dieser entfernt unerwünschte rotverschobene Frequenzanteile, die durch Fluoreszenz oder Raman-Streuung in der Glasfaser entstehen. Damit diese sogenannte Faserfluoreszenz effektiv geblockt werden kann, darf der Kurzpassfilter keine Intensität transmittieren, die eine größere Wellenlänge als die Kante des Langpassfilters aufweist. Gleichzeitig muss der gesamte für das Anregungsspektrum gewünschte Spektralbereich transmittiert werden. Demnach ergeben sich für den Kurzpassfilter ähnliche Anforderungen wie für den Langpassfilter.

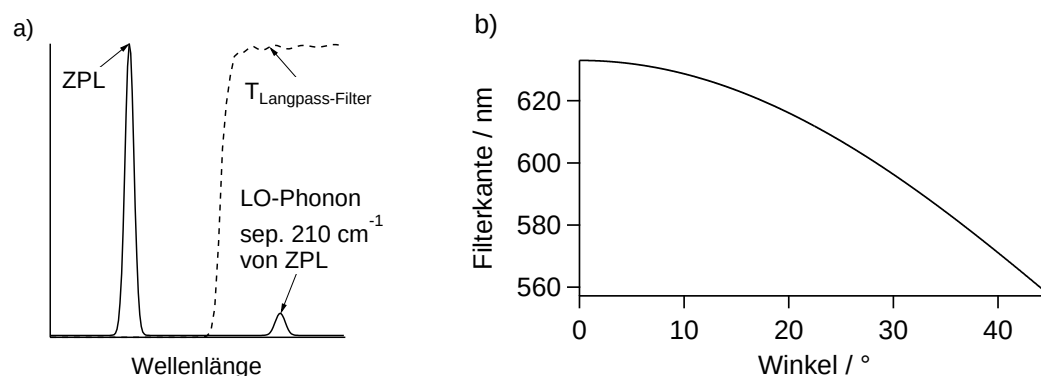


Abb. 3.9: Optische Filter für die Anregungsspektroskopie einzelner Nanokristalle. a) Platzierung der Filterkante. Die Filterkante des Langpassfilters muss zwischen der Nullphononenlinie (ZPL) und dem longitudinal-optischen Phonon liegen. b) Abhängigkeit der Filterkante eines LP-633-RE vom Einfallswinkel des Lichts.

Insbesondere muss auch hier die Filterkante für jeden Nanokristall individuell eingestellt werden. Eine Einstellung des Kurzpassfilters auf eine „zu rote“ Wellenlänge führt dazu, dass wie in Abb.

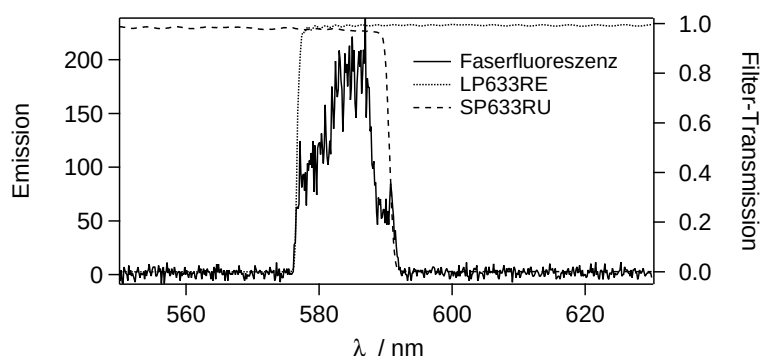


Abb. 3.10: Emissionsspektrum mit Faserfluoreszenz, λ_{exc} : 488 nm. Diese beginnt mit der Filterkante des Langpassfilters und endet mit der des Kurzpassfilters.

3.10 Faserfluoreszenz transmittiert wird.

Die verwendeten optischen Filter sind in Tab. 3.4 zusammengestellt. Für die Emissionsspektroskopie wurde als Anregungswellenlänge 488 nm gewählt, da alle untersuchten Halbleiternanokristalle bei dieser Wellenlänge Absorption zeigten. In diesem Fall waren als Filter ein Laserlinienfilter (488 nm) und ein Langpassfilter (514 nm) geeignet. Für die Kombination von Anregungs- und Emissionsspektroskopie wurden die verwendeten optischen Filter in ihren kippbaren Halterungen auf die kleinste erreichbare Filterkante eingestellt. Hierbei war weniger die Transmission des Filters, als eher die räumliche Blockierung des Strahlengangs durch die Filterhalterung der

limitierende Faktor. Diese Einstellung erlaubte unabhängig von der Anregungswellenlänge die Detektion aller Photonen, deren Wellenlänge oberhalb dieser Filterkante lag.

Für die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle erwies sich die *edge steepness*

Tab. 3.4: Übersicht über die verwendeten optischen Filter. Alle Filter stammen vom Hersteller Semrock. Die Filterkante bei regulärer Verwendung (ohne Verkippung) ist jeweils **fett** dargestellt.

Spektralbereich	Langpassfilter	Kurzpass-/ Laserlinienfilter	niedrigste realisierte $\lambda_{Kante} / \text{nm}$
Emission	LP01 514 RU	LL01 488 25	
R6G	LP02 633 RE	SP01 633 RU 25	575
C334	LP02 568 RU	SP01 561 RU 25	520

des Langpassfilters in RU-Qualität als ausreichend.

3.4 Attocube CFM1

Das Mikroskop Attocube CFM1 ist ein kommerzielles Konfokalmikroskop zum Betrieb bei kryogenen Temperaturen und wurde von *attocube systems* erworben. In seiner ursprünglichen Ausführung war es aufgrund mangelnder Detektionseffizienz und mechanischer Instabilität nicht zur Untersuchung einzelner Emittierer geeignet und wurde deshalb zahlreichen Modifikationen unterworfen. Im Rahmen dieser Optimierung wurden sämtliche optischen Bauteile des Originalaufbaus ersetzt, worauf in Kap. 3.4.3 kurz eingegangen wird. Des Weiteren wurden von U. Wannek weitreichende Modifikationen in der Steuerelektronik der Piezoscanner vorgenommen, auf deren Einzeldarstellung in dieser Arbeit verzichtet wird. Alle in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen an einzelnen Nanokristallen wurden mit diesem Mikroskop durchgeführt.

Der prinzipielle Aufbau des verwendeten Konfokalmikroskops ist in den Abbildungen 3.11 und 3.12 gezeigt und wird im folgenden kurz erläutert. In den darauffolgenden Abschnitten wird detailliert auf die einzelnen Bauteile eingegangen. Eine verkürzte Beschreibung des Konfokalmikroskops findet sich auch in Ref.^[159].

Abb. 3.11 zeigt eine schematische Darstellung der prinzipiellen Komponenten eines probenscannden konfokalen Mikroskops. Das Anregungslicht wird durch eine Lochblende (in diesem Fall eine Glasfaser) räumlich konditioniert und gelangt zu einem Strahlteiler. Dies kann ein dichroitischer Strahlteiler oder ein Neutralteiler sein, der einen Teil des Anregungslichts in Richtung des Mikroskopobjektivs reflektiert. Dieses fokussiert das Anregungslicht auf die Probe und sammelt das dort emittierte Emissionslicht wieder ein. Das Emissionslicht passiert den Strahlteiler und wird auf die Zwischenbildebene fokussiert, wo eine Lochblende unerwünschtes, nicht aus dem

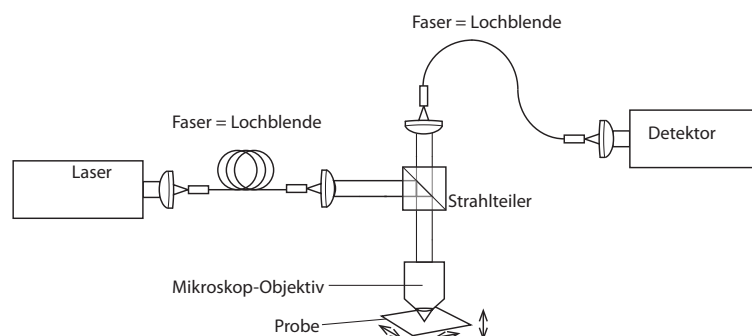


Abb. 3.11: Schemazeichnung der für die konfokale Mikroskopie wichtigen Komponenten des verwendeten Aufbaus.

Anregungsfokus stammendes Licht abtrennt. Als Lochblende dient hier wieder eine Glasfaser. Nach Passieren der Lochblende erreicht das Emissionslicht schließlich einen Punktdetektor. Ein zweidimensionales Fluoreszenzbild der Probe entsteht durch Rastern derselben. Eine detaillierte Darstellung der Grundlagen der konfokalen Einzelmolekülspektroskopie kann in Ref.^[160] nachgelesen werden.

Abbildung 3.12 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus mit allen optischen Komponenten. Die Probe befindet sich auf einer Kombination von grob- und fein-verstellbaren Piezoaktuatoren unter einem ortsfesten Mikroskopobjektiv in einem mit flüssigen Helium gekühlten Kryostaten. Das Anregungslicht konstanter (Ar-Laser/OPSL) oder variabler Wellenlänge (Farbstofflaser) wird mittels einer polarisationserhaltenden Singlemode-Glasfaser zu einem auf den Kryostaten aufgesteckten optischen Kopf geleitet. Hier werden zunächst unerwünschte Wellenlängen- sowie Polarisationskomponenten mit Filtern entfernt, bevor 20% des Lichts durch einen neutralen Strahlteilerwürfel durch ein optisches Fenster in den Kryostaten reflektiert werden. Dort wird das Anregungslicht durch das Objektiv auf die Probe fokussiert und das Emissionslicht vom selben Objektiv eingesammelt. Das Emissionslicht durchläuft denselben Weg wie das Anregungslicht bis zum Strahlteiler, der 80% der Intensität transmittiert. Verbleibendes Anregungslicht wird mit einem optischen Langpassfilter abgetrennt, bevor das Emissionslicht mittels einer Multimodefaser zu einem optischen Tisch geleitet wird, auf dem sich ein Detektionssystem aus einer Lawinenphotodiode (APD) und einem mit einer EMCCD-Kamera ausgestatteten Spektrographen befindet.

Das CFM1-System bietet für die Spektroskopie bei kryogenen Temperaturen einige Vorteile. Piezoaktuatoren, die auch bei kryogenen Temperaturen bewegt werden können, sind erst seit wenigen Jahren erhältlich. Sie erlauben die Implementierung der probenscannenden anstelle der laserscannenden konfokalen Mikroskopie, bei der mit einem telezentrischen System der Laserstrahl über die Probe bewegt wird. Durch die Möglichkeit, die Probe zu bewegen, wird das Objektiv

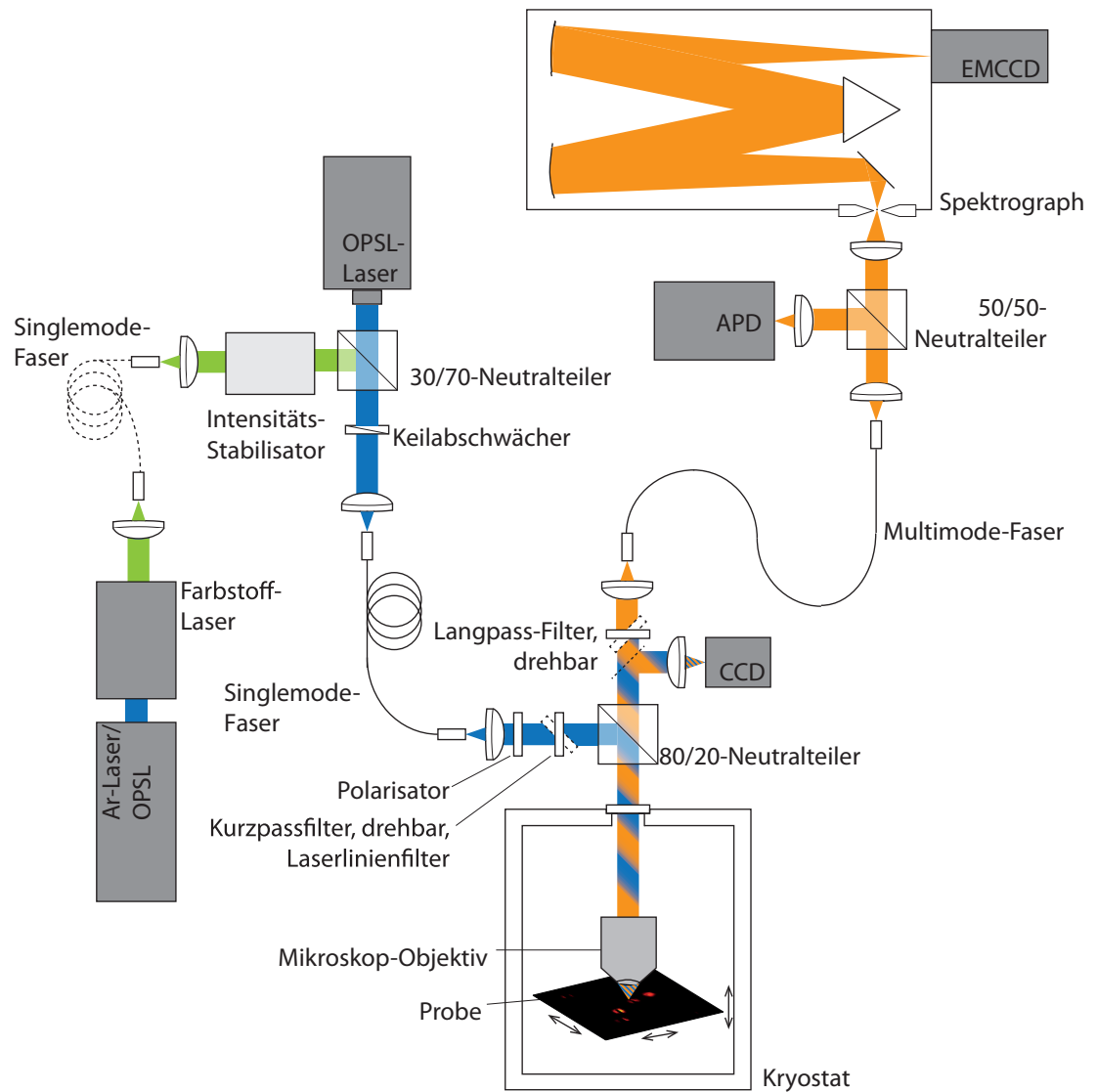


Abb. 3.12: Schematischer Aufbau des verwendeten Konfokalmikroskops mit allen optischen Komponenten, siehe auch Ref. ^[159].

gerade durchleuchtet und auf diese Weise Abbildungsfehler minimiert. Die geringen maximalen Auslenkungen der feinverstellbaren Piezoaktuatoren werden im CFM1 durch die Kombination mit Grobpositionierern, die mit dem *Slip-stick*-Verfahren bewegt werden, ausgeglichen. Diese Kombination zweier Positionierungsprinzipien erlaubt sowohl das Zurücklegen weiter Wegstrecken als auch das präzise Ansteuern einer Position. Die bei der Verwendung von Piezoaktuatoren üblichen Hindernisse wie Nichtlinearitäten und Drift werden durch Positionssensoren und eine zugehörige Regelung der Position kompensiert.

3.4.1 Der Kryostat und das Probenrohr

Der Kryostat ist ein Supervari-Temp-Kryostat des Herstellers *Janis Research*, der Experimente bei variablen Temperaturen von 1.4 K bis Raumtemperatur erlaubt. Zur effektiven Schwingungs-isolation ist er mit vier Federn in ein Gehäuse eingehängt. Der Kryostat besteht aus mehreren Isolationsvakuum-Kammern und drei Volumina für kryogene Flüssigkeiten (Abb. 3.13): Ein Stick-

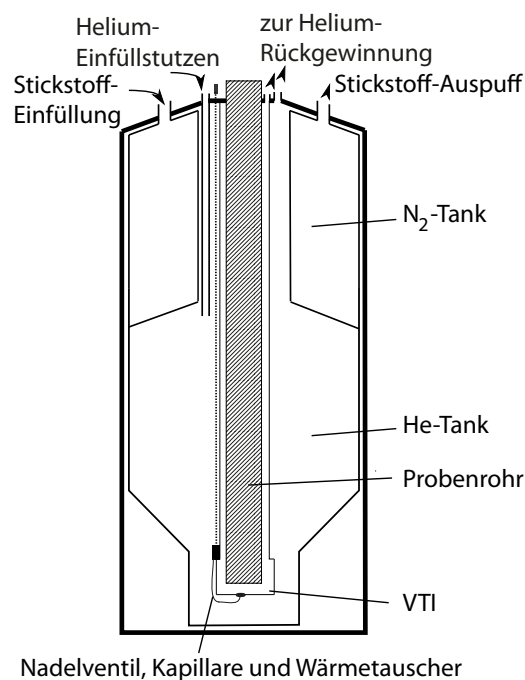


Abb. 3.13: Schema des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kryostaten. Auf die Darstellung der Isolationsvakua, die die einzelnen Kammern gegeneinander isolieren, wurde zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet.

stoffreservoir des Fassungsvermögens von 50 l dient der Vorkühlung des Systems und verringert den Verbrauch an flüssigem Helium.⁶ Ein ebenfalls 50 l fassendes Helium-Reservoir erlaubt Messungen ohne tägliches, verlustbehaftetes Nachfüllen von flüssigem Helium. Die Befüllung des Reservoir erfolgt mit einem Helium-Heber durch Erhöhung des Drucks in einer Vorratskanne. Der Helium-Füllstand im Reservoir kann zu jeder Zeit durch einen Füllstandsanzeiger (Liquid Cryogen Level Meter, Model LM-500, *Cryomagnetics, Inc.*) überprüft werden. Das dritte Volumen ist ein sogenanntes *Variable Temperature Insert* (VTI), das im Helium-Reservoir befestigt ist und das Variieren der Temperatur von 1.4 K bis Raumtemperatur ermöglicht. Es besteht aus ei-

⁶Die wirtschaftliche Nutzung des Heliums sowie dessen Rückgewinnung ist aufgrund des begrenzten Vorkommens von He und der daraus resultierenden hohen und stetig steigenden Preise^[161] von großer Wichtigkeit.

nem vakuumisolierten Rohr, das mittels eines Nadelventils mit Helium aus dem Reservoir befüllt werden kann. Dabei sind drei Betriebszustände möglich:

- **Normaldruck:** $4\text{ K} < T < 5\text{ K}$ Durch weites Öffnen des Nadelventils ist das VTI mit Helium geflutet. Verdampfendes Helium verlässt das System durch eine Rückleitung. Das System verhält sich wie ein Helium-Bad-Kryostat ohne VTI. Dies ist der wirtschaftlichste Betriebszustand. Die Abdampftrate des flüssigen Heliums liegt bei etwa 4 l/Tag.
- **Unterdruck:** $T < 4\text{ K}$ Mit Hilfe der Pumpe wird der Druck im VTI erniedrigt. Durch den verringerten Druck über der Oberfläche des flüssigen Heliums wird die Temperatur gesenkt. Es konnten Temperaturen $< 1.4\text{ K}$ erreicht werden.
- **Variable Temperatur:** Mittels eines Heizelements in einem Wärmetauscher kann durch das Nadelventil einströmendes Helium evaporiert und geregelt erwärmt werden. Durch die Vakuumisolierung des VTI kann die Temperatur an der Probe auf Raumtemperatur erhöht und wieder zu kryogenen Temperaturen gesenkt werden, auch wenn der Helium-Tank mit flüssigem Helium gefüllt ist.⁷

Die Temperatur wird mit Hilfe zweier Sensoren an unterschiedlichen Positionen bestimmt. Ein Sensor, der sich im Wärmetauscher des Kryostaten befindet, gibt die Temperatur im VTI wieder. In unmittelbarer Nähe befindet sich ein Heizelement ($50\ \Omega$), so dass durch das Nadelventil strömendes Helium direkt evaporiert werden kann. Ein weiterer Sensor befindet sich als Teil des Piezostacks (siehe Kap. 3.4.2) unterhalb der Probe im Probenrohr. Hier befindet sich auch ein weiteres Heizelement ($25\ \Omega$). Die Anzeige und Kontrolle der Temperatur erfolgt mit einem Temperatur-Controller (Temperature Controller 32B, *Cryocon*), der die flexible Programmierung von Regelkreisen erlaubt.

Die in Abb. 3.14 gezeigte Gasstrecke wurde zur Erfüllung diverser Aufgaben konzipiert. Aus dem Helium-Reservoir und VTI verdampfendes Helium wird eingesammelt und zu einer Verflüssigungsanlage im Institut für Physik geleitet und aufgefangen. Ebenso wird aus dem VTI abgepumptes Helium dort wiedergewonnen. Die Gasstrecke erlaubt mit Hilfe einer Rückschlagklappe das Einstellen eines leichten Überdrucks des Reservoirs gegenüber dem VTI, um bei geringem Füllstand im ersteren das letztere dennoch effektiv kühlen zu können. Dies ermöglicht eine wirtschaftliche Nutzung geringer Restmengen Helium ($< 5\text{ l}$). Außerdem ermöglicht die Gasstrecke auch das Spülen des Systems mit gasförmigem Helium, was insbesondere nach einer Belüftung des Systems sinnvoll ist, um Kondensation von Luft im Kryostaten zu vermeiden. Weiterhin wird

⁷Dies ist allerdings auch bei sorgfältig evakuiertem Isolationsvakuum nicht ohne eine Verdoppelung des Helium-Verbrauchs möglich.

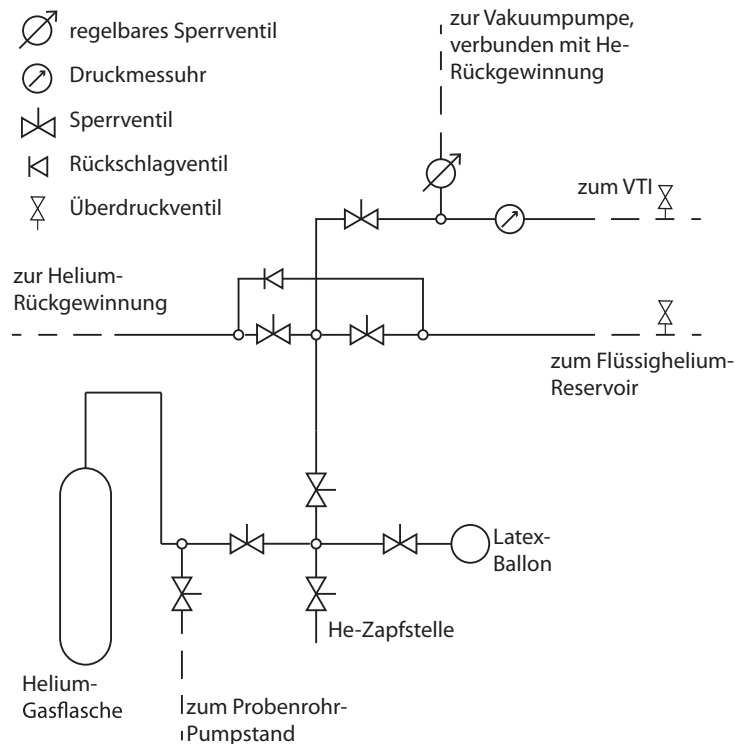


Abb. 3.14: Schema zur Erläuterung der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Gasstrecke, adaptiert aus Ref. ^[159].

über die Gasstrecke auch das zuvor evakuierte Probenrohr mit gasförmigem Helium befüllt, ohne dass Luft eindringen kann.

Aufgrund der verwendeten Piezoaktuatoren und Sensoren befindet sich die Probe nicht direkt im flüssigen Helium, sondern in einem Probenrohr. Damit eine ausreichend schnelle Temperatureinstellung im Probenrohr gelingen kann, wird dieses mit wenigen mbar Helium als Austauschgas befüllt. Das Probenrohr ist ein zylindrisches Metallrohr (Titan) mit einer Länge von ca. 1.2 m und einem Durchmesser von etwa 10 cm, das an seinem oberen Ende einen Flansch zur Evakuierung besitzt. In das Probenrohr wird der Mikroskopstab gesetzt. An dessen unterem Ende befindet sich ein starres Gehäuse mit der Probe, dem Objektiv und den Piezoaktuatoren (diese werden in Kapitel 3.4.2 näher beschrieben). Am oberem Ende des Mikroskopstabs ist ein leicht schräg (ca. 10°) eingebautes antireflexbeschichtetes Fenster (N-BK7 Broadband Precision Window, Thorlabs), durch das das Anregungs- und Emissionslicht transmittiert werden kann. Weiterhin verfügt er über eine zum Probenrohr passende Dichtung, Kabledurchführungen und Befestigungslöcher für den Optikkopf. Nach Einsetzen des Mikroskopstabs in das Probenrohr wird dieses gasdicht verschlossen.

Es wird daraufhin mit einer Turbopumpe evakuiert (10^{-4} mbar für Nanokristalle, siehe Kap. 5.1; Empfehlung *attocube systems* $\approx 10^{-6}$ mbar). Die Geschwindigkeit des Druckabfalls beim Evakuieren des Systems variiert stark in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit und Dauer der vorherigen Exposition des Systems zu feuchter Atmosphäre.⁸ Nach Erreichen des gewünschten Enddrucks wird eine geringe Menge Helium (10 - 15 mbar) als Austauschgas eingefüllt.

3.4.2 Piezostack und zugehörige Elektronik

Der verwendete Aufbau ist ein probenscannendes Konfokalmikroskop, in dem das Objektiv und weitere Optiken ortsfest sind und die Probe im Fokus des Objektivs lateral verschoben wird. Das Objektiv befindet sich hierbei in einem starren Gehäuse, an dessen Boden ein sogenanntes Piezostack befestigt ist. Auf dessen oberster Einheit befindet sich die Probe.

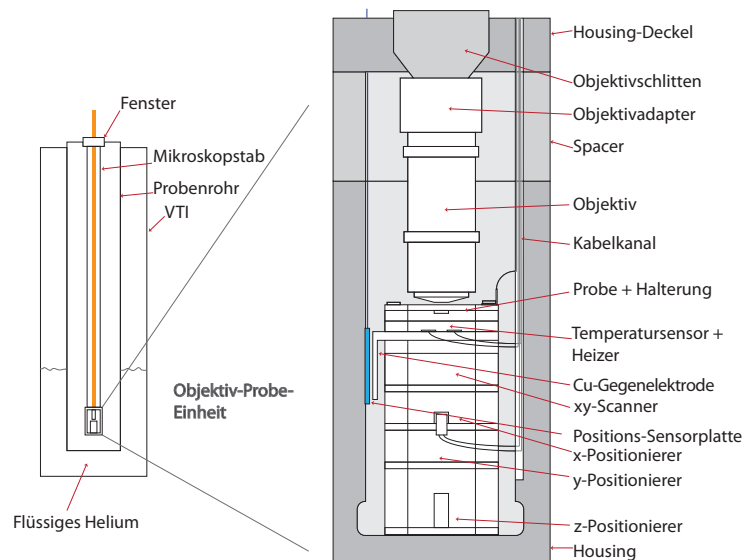


Abb. 3.15: Schemazeichnung von Piezostack und Gehäuse, siehe auch Ref.^[159].

⁸Nach der Evakuierung kann ein Lecktest mittels einer Druckanstiegsprüfung durchgeführt werden. Dazu wird das System ausreichend lang evakuiert und nach dem Schließen der Vakuumpumpe der Druckverlauf dokumentiert. Die Leckrate wird bestimmt als $Q_L = \Delta(pV)/\Delta t$, wobei ein Volumen von 3.5 l abgeschätzt wurde. Zu erwartende Leckraten für eine dichte Apparatur bewegen sich im Bereich $Q_L \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mbar·l/s. Bei dieser Betrachtung handelt es sich um eine Abschätzung, da sich beim Schließen der Vakuumpumpe bestehende Druckgefälle auflösen und die Messung der Leckrate stören. Dennoch kann diese Abschätzung sehr hilfreich sein, wie die Dichtigkeitsprüfung des undichten Originalfensters ergab. Für das undichte Fenster ergab sich $Q_L = 1.1 \cdot 10^{-1}$ mbar·l/s, was auf eine Undichtigkeit in der Größenordnung von 50 μm hinweist.^[162]

Grobpositionierer Die untersten Bauteile des Piezostacks sind drei Grobpositionierer, die es aufgrund ihres Bewegungsprinzips erlauben, auch bei tiefen Temperaturen große Wegstrecken zurückzulegen. Die Grobpositionierer werden mit Hilfe des *slip-stick*-Verfahrens betrieben.^[163] Dabei werden zwei Bauteile (Gleitstück, *sliding block* und Lenkstange, *guiding rod*), zwischen denen sich eine Piezokeramik befindet, durch Anlegen einer Sägezahnspannung relativ gegeneinander bewegt. Zunächst wird die *guiding rod* durch eine schnelle Spannungsflanke bewegt, die Trägheit des *sliding block* übersteigt die Haftreibung und sorgt dafür, dass dieser unbewegt bleibt. Bei der nachfolgenden, umgekehrten langsameren Spannungsflanke verursacht die Haftreibung eine Verschiebung des *sliding block*. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in den weiten Wegstrecken, die zurückgelegt werden können. Der Nachteil ist die variierende Schrittgröße.

Ein Maß für die Ausdehnungsfähigkeit von Piezokeramiken ist ihre Kapazität. Die im System eingebauten Piezo-Keramiken bestehen aus einem Multilayer-Material, dessen genaue Zusammensetzung nur der Hersteller kennt. Vermutlich handelt es sich dabei um Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1$, PZT).^[164] Diese Keramiken behalten eine verringerte Kapazität auch bei kryogenen Temperaturen (Messwerte bei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 3.5 angegeben) und lassen sich deshalb, wenn auch mit erhöhten Spannungen, bewegen.

Tab. 3.5: Messwerte für die Kapazitäten C der Piezokeramiken bei verschiedenen Temperaturen.

Achse	C (295 K) / μF	C (40 K) / μF	C (4 K) / μF
x	1.12	0.30	0.17
y	1.32	0.35	0.20
z	1.23	0.33	0.20
Sx	6.29	1.64	0.93
Sy	6.18	1.67	0.93

Typische Spannungen zum Betrieb der Piezoaktuatoren bei Raumtemperatur und L-He-Temperatur sind in Tabelle 3.6 angegeben. Für den Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und L-He-

Tab. 3.6: Typische Spannungen zur Bewegung von Positionierer- und Scannerachsen bei Raumtemperatur und L-He-Temperatur.

Achse	$U_{295\text{K}}/\text{V}$	$U_{4\text{K}}/\text{V}$
ANP-z	35	60
ANP-x	35	60
ANP-xy	4	10

Temperatur liegen keine Hersteller-Empfehlungen für geeignete Betriebsspannungen vor. Hier hat sich eine lineare Interpolation zwischen den Raumtemperatur- und L-He-Spannungen als zweck-

mäßig erwiesen.

Mittlere Schrittweiten der Positionierer mit o. g. Spannungen sind in Tab. 3.7 angegeben. Typische Standardabweichungen liegen dabei im Bereich von 5 - 10% der Schrittweite. Weiterhin ist das Auftreten von *Crosstalk* zwischen den Achsen zu beachten. Dieser wird im Größenbereich von 5 - 20% der Schrittweite beobachtet.

Tab. 3.7: Typische Schrittweiten der Positionierer.

Positionierer	295 K fwd / nm	295 K bwd / nm	4 K fwd / nm	4 K bwd /nm
x	540	510	60 (35 V) 270 (65 V)	60 (35 V) 260 (65 V)
y	640	850	100 (35 V) 300 (65 V)	100 (35 V) 300 (65 V)
z	400	1000 (35 V)	100 (65 V)	125 (65 V)

Es ist für jede Raumrichtung ein Grobpositionierer vorhanden. Der z-Positionierer (ANP-z) bewegt das restliche Stack nach oben oder unten und damit die Probe in oder aus dem Fokus des ortsfesten Objektivs. Für diese Achse steht ein resistiver Positionssensor zur Verfügung. Die x- und y-Positionierer (ANP-x) ermöglichen, dass trotz der geringen möglichen Auslenkungen der Scannerachsen eine große Fläche der Probe (1 mm x 1 mm) untersucht werden kann, ohne dass ein Probenwechsel nötig ist. Die Grobpositionierer werden vor der Aufnahme eines Photolumineszenzintensitätsbildes auf die gewünschte Position (z: Fokus, x-y: Position auf Probe) gefahren und nicht mehr bewegt. Da die Positionierer mit dem *slip-stick*-Verfahren in Schritten bewegt werden, liegt nach dem Erreichen der gewünschten Position keine Spannung mehr an, wodurch Rauschen und Drift minimiert werden.

ANC 350 Die Erzeugung der Spannungsrampen zur Bewegung der Grobpositionierer erfolgt mittels der Elektronik ANC 350, an der Schritte direkt oder mit Hilfe des Software-Interfaces *Daisy* generiert werden können. Die Elektronik erlaubt es, die Positionierer durch einzelne Schritte oder in einem kleinen Auslenkungsbereich auch kontinuierlich zu bewegen. Weiterhin dient die Elektronik der Verstärkung der von dem Scan-Controller ASC 500 an die Scanner-Achsen ausgegebenen Spannungen.

xy-Scanner, Temperatursensor und Probenhalterung Auf den Grobpositionierern befindet sich der Scanner (ANP-xy). Der Scanner kann durch Anlegen einer Spannung in zwei Raumrichtungen kontinuierlich verstellt werden, wodurch das Rastern einer Probe zur Aufnahme von Photolumineszenz-Intensitätsbildern möglich wird. Die maximale Auslenkung beträgt

hierbei 40 μm (Raumtemperatur) bzw. 30 μm (4 K) in beide Richtungen. Die notwendige Spannung zur Auslenkung der Scanner wird von dem Scancontroller ASC 500 erzeugt und von der ANC 350 um den Faktor 14 verstärkt. Auch für den Scanner sind bei kryogenen Temperaturen größere Spannungen zur Bewegung notwendig als bei Raumtemperatur (siehe Tab. 3.6).

Auf dem Scanner befindet sich eine Kupfer-Platte, die Komponente eines kapazitiven Positionssensors ist, auf den in den nächsten Abschnitten näher eingegangen wird. Das nächste Bauteil des Piezostacks ist ein Temperatursensor mit Heizelement. Direkt auf diesem befindet sich die Probenhalterung.

Positionssensor Der kapazitive Positionssensor (capaNCDT, $\mu\text{-Epsilon}$) ermöglicht eine berührungslose und verschleißfreie Positionsmessung basierend auf der Wirkungsweise des idealen Plattenkondensators. Auf dem Scanner befindet sich eine Kupfer-Einheit mit zwei Platten, die parallel zu zwei Sensorplatten ausgerichtet sind und gemeinsam den Plattenkondensator bilden. Der Sensorkondensator wird von einem Wechselstrom konstanter Amplitude durchflossen. Die Amplitude der Wechselspannung am Sensor ist dann dem Abstand der Kondensatorplatten proportional. Das capaNCDT-System wertet den Blindwiderstand X_C des Plattenkondensators aus, der invers proportional zur Kapazität C ist:^[165]

$$X_C = \frac{1}{\text{const} \cdot C}. \quad (3.4)$$

Die Kapazität eines Plattenkondensators der Plattenfläche A und des Plattenabstands d beträgt:

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \frac{A}{d}. \quad (3.5)$$

Mit den während der Messung konstanten Parametern ϵ_r , ϵ_0 und A ergibt sich die lineare Abhängigkeit des Blindwiderstands vom Abstand der Kondensatorelektroden:

$$X_C = \text{const} \cdot d. \quad (3.6)$$

Eine Schutzringelektrode im Sensor ermöglicht ein geschütztes, völlig homogenes Messfeld, so dass Abstandsänderungen weniger Nanometer bei einem Abstand der Elektroden von etwa einem Millimeter detektiert werden können. Die Sensorplatten sind durch rauscharme Triaxialkabel⁹ zunächst mit einem Vorverstärker außerhalb des Kryostaten für jede Achse verbunden, die als Bindeglied zwischen Sensor und Controller erforderlich sind. Die Vorverstärker sind durch

⁹Die Schirmung der Triaxialkabel in Verbindung mit der Schutzringelektrode ermöglicht präzise Messungen aufgrund einer praktisch perfekten elektrischen Schirmdichtigkeit.

LEMO-Kabel mit Controllern verbunden. Ein Controller besteht aus einer Oszillator- und einer Demodulator-Einheit. Die Oszillator-Einheit speist den Sensor mit frequenz- und amplitudenstabilem Wechselstrom, während die Demodulator-Einheit das abstandsabhängige Messsignal demoduliert, linearisiert und verstärkt.^[165]

Das Positionssignal wird von den Controllern als Spannung an den Scancontroller ASC 500 übergeben, die aus dieser eine absolute Position berechnet und durch Regelung der Scannerachsen auf eine Soll-Position einen *Closed loop*-Betrieb ermöglicht.

ASC 500 Der Scancontroller ASC 500 ist ein multifunktionelles elektronisches System, das neben der zweidimensionalen Scan-Funktionalität für die konfokale Mikroskopie auch für die Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie eingesetzt werden kann. Neben einem Scangenerator verfügt der Scancontroller über mehrere Analog/Digital-Wandler (zum Wandeln des Signals der Positionssensoren benötigt), Digital/Analog-Wandler sowie einen Zähler-Eingang, mit dem eine APD-Zählrate ausgelesen werden kann. Die Bedienung erfolgt mittels der Software *Daisy*. Vor der Aufzeichnung von Emissions- oder Anregungsspektren einzelner Emitter müssen deren Positionen durch die Aufnahme eines Photolumineszenzintensitätsbildes bestimmt werden. Hierbei wird ein kleiner Bereich der Probe (maximal $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ bei 4 K) zweidimensional abgerastert, wobei die emittierte Intensität mittels der Lawinenphotodiode detektiert wird. Dieser Vorgang kann im *Open loop*- oder *Closed loop*-Betrieb stattfinden. Ein Vergleich von Linienscans beider Betriebsmodi in Vorwärts- und Rückwärts-Richtung ist in Abb. 3.16 gezeigt. Im *Open loop*-Betrieb werden die Scanner mittels Spannungsrampen bewegt. Die Ist-Achsenlänge des Photolumineszenzintensitätsbildes entspricht nicht notwendigerweise der eingestellten Soll-Achsenlänge, da die Aufnahme ohne eine Rückkopplung mit den Sensorwerten geschieht. Soll die Position eines Emitters auf diesem Bild nach dem Scan erneut angesteuert werden, wird dieselbe Spannung in x- und y-Richtung angelegt. Bedingt durch Nichtlinearitäten und Driften der Piezos führt das erneute Anlegen derselben Spannung allerdings nicht an dieselbe Stelle der Probe. Die Position des Emitters muss durch „Ausprobieren“ (Verstellen in x- und y-Richtung) bestimmt werden. Weiterhin kommt es im *Open loop*-Betrieb zu einem nicht vernachlässigbaren Übersprechen von x- und y-Richtung, wie insbesondere in der y-Achse in Abb. 3.16 erkannt werden kann. Im *Closed loop*-Betrieb wird dieses Problem umgangen. Bereits die Aufnahme des Photolumineszenzintensitätsbildes wird unter Regelung der Position durchgeführt (Regelparameter s. Tab. 3.8). Dies führt zu einem zu genau bekannten Kantenlängen des Photolumineszenzintensitätsbildes, zum anderen verschwinden die Unsicherheiten bezüglich der Position einzelner Emitter. Der *Closed loop*-Betrieb birgt allerdings mit dem Schleppfehler (*contouring error*) eine neue Fehlerquelle. Dieser resultiert aus der endlichen Geschwindigkeit der Piezokeramiken und führt zu einer linearen Ver-

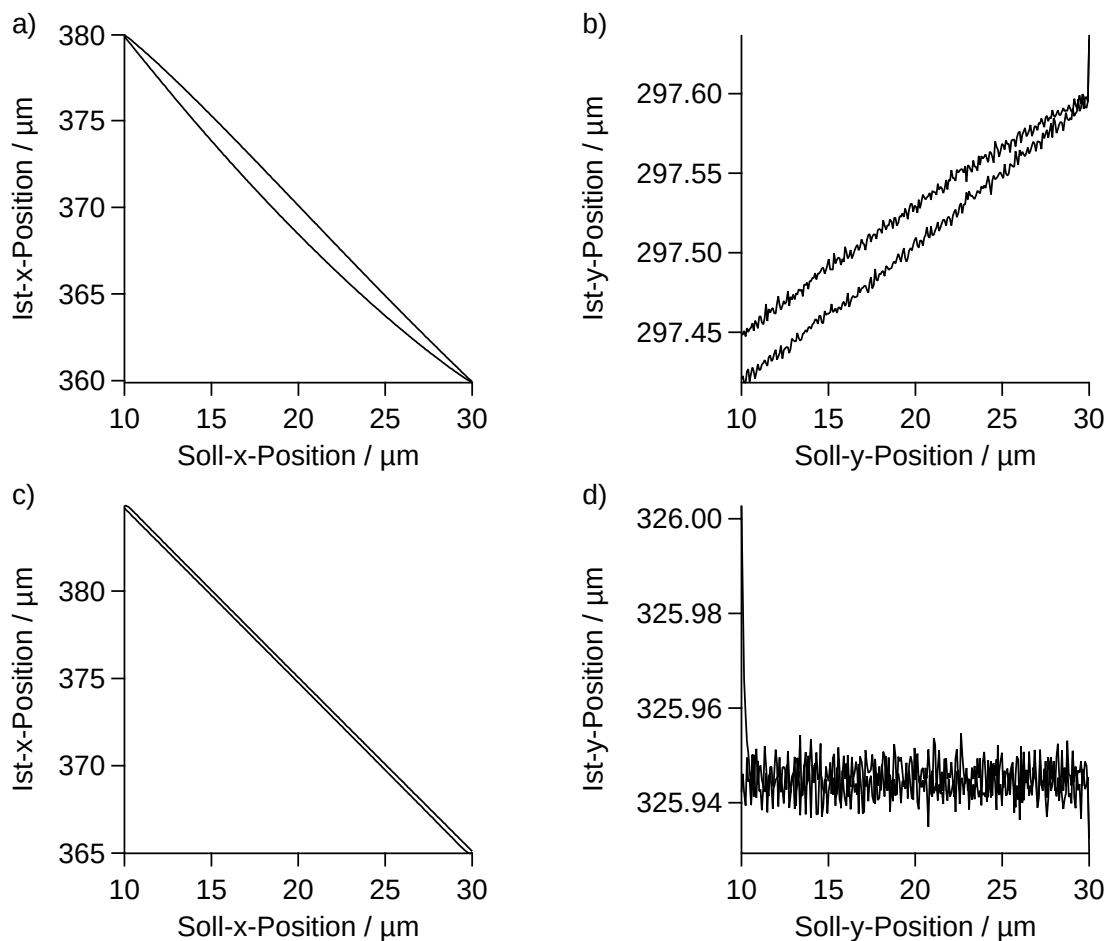


Abb. 3.16: Vergleich von *Open loop* und *Closed loop*: Gezeigt ist jeweils ein Linienscan in Vorwärts- und Rückwärts-Richtung. Im *Open loop*-Betrieb (a,b) sind deutliche Nicht-linearitäten sichtbar. Zudem kann in der y-Richtung (b) Crosstalk erkannt werden. Im *Closed loop*-Betrieb (c,d) unterscheiden sich die Vorwärts- und Rückwärts-Linienscans nur noch durch den Schleppfehler in x-Richtung (c), die y-Richtung (d) ist eine gerade Linie.

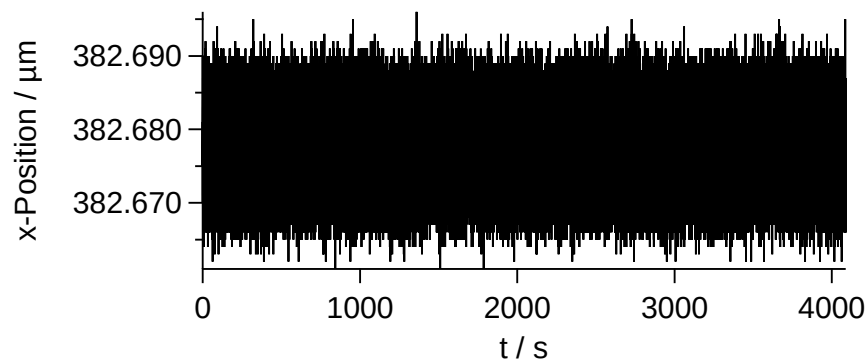
schiebung zwischen der im Photolumineszenzintensitätsbild scheinbaren Position eines Emitters und der realen Position eines Emitters. Durch die Aufnahme eines zweiten Photolumineszenzintensitätsbildes in entgegengesetzter Bewegungsrichtung kann dieser Fehler korrigiert werden: Die reale Position des Emitters befindet sich in der Mitte zwischen den scheinbaren Positionen von Vorwärts- und Rückwärtsbild. Das Ausmaß des Schleppfehlers korreliert mit der Scangeschwindigkeit (Integrationszeit, ms/Pixel). Als Kompromiss aus einem vertretbaren Schleppfehler und einer akzeptablen Aufnahmedauer eines Photolumineszenzintensitätsbildes hat sich eine Integrationszeit von 10 ms/Pixel ergeben. Mit dieser Integrationszeit kommt es in einem typischen

Tab. 3.8: Einstellung von Regelparametern am Scan-Controller ASC500.

Größe	Wert
P	10 $\mu\text{m}/\text{V}$
I	500 $\mu\text{m}/\text{Vs}$
Sensor Gain	-120 $\mu\text{m}/\text{V}$
Closed Loop Feedback Clock	2.56 ms

Photolumineszenzintensitätsbild ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, Scangeschwindigkeit $7.8 \mu\text{m}/\text{s}$) in x-Richtung zu einem Versatz von 300 nm zwischen Vorwärts- und Rückwärtsbild aufgrund des Schleppfehlers.

Die Kombination des *Closed loop*-Betrieb und der Schwingungsisolierung des Kryostaten hat sich, wie in Abb. 3.17 gezeigt, als überaus stabil erwiesen. Die in Abb. 3.17 gezeigte Aufzeichnung des

**Abb. 3.17:** Ausgabe des Sensors in x-Richtung während der Regelung auf eine Position bei 4.5 K.

Sensor-Signals der x-Richtung während der Regelung auf eine Position bei 4.5 K zeigt in mehr als 4000 s nur geringfügige Abweichungen von der Position, auf die geregelt wird. Die Standardabweichung vom Mittelwert beträgt weniger als 10 nm, die größte *Peak-Peak*-Abweichung liegt bei 35 nm. Für die y-Richtung verhält sich das System analog. Diese Abweichungen stellen für die optische Mikroskopie mit lateralen Auflösungen mehrerer 100 nm kein Hindernis dar.

3.4.3 Optischer Kopf

Der optische Kopf des Originalaufbaus wurde im Rahmen dieser Arbeit grundlegend überarbeitet. Abb. 3.18 zeigt den Optikkopf in seiner ursprünglichen sowie seiner aktuellen Fassung sowie die Freiheitsgrade der Bewegung der einzelnen Komponenten. In der ursprünglichen Fassung kam es zu erheblichen Effizienzverlusten aufgrund des Einbaus von zwei Strahlteilern. Zudem basierte die gesamte Justage des Systems auf einem Tilt-System, das zu starken Instabilitäten führte. Der

optische Kopf in seiner aktuellen Form ist ein starres Gehäuse, das auf dem 30 mm-Käfigsystem der Firma *Thorlabs* basiert und sämtliche optische Bauteile beinhaltet. Die einzigen übriggebliebenen Bauteile der Originallieferung sind zwei starre Würfel (C4W, *Thorlabs*). Das Anregungs-

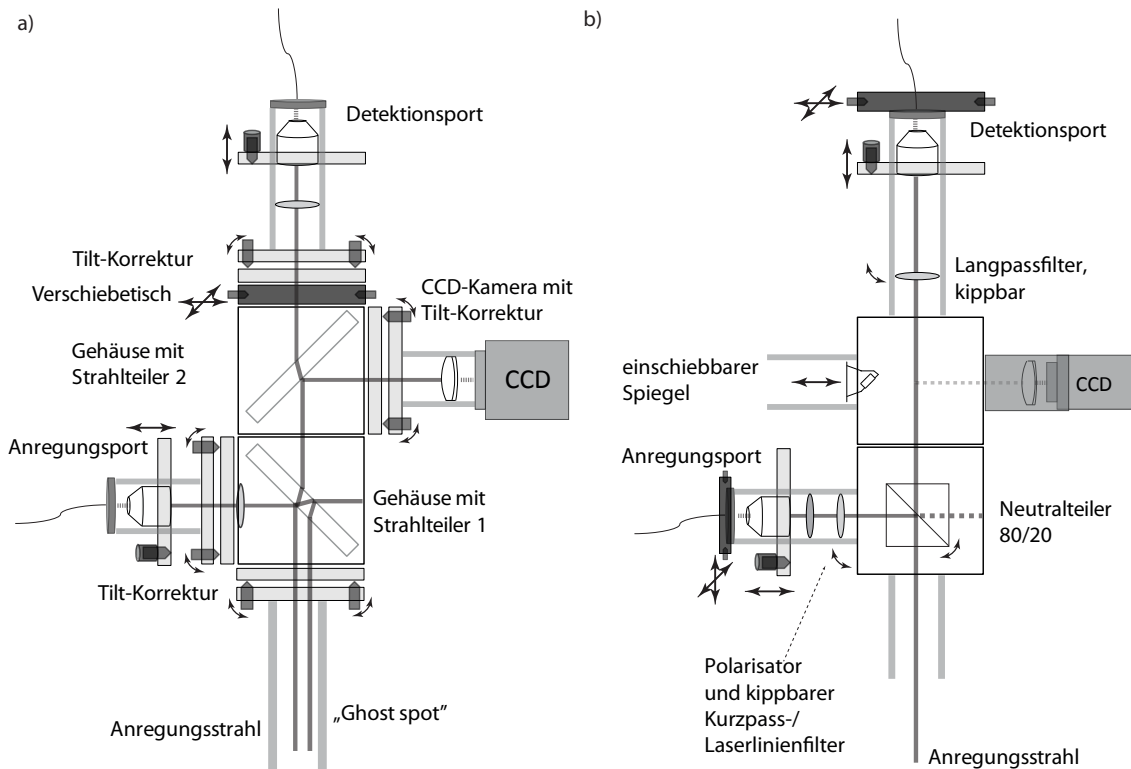


Abb. 3.18: Schemata des Optikkopfes mit Andeutung der Freiheitsgrade der Bewegung; a) in ursprünglicher Fassung; b) in aktueller Fassung.

licht wird mit einer polarisationserhaltenden Singlemode-Faser (PM 460 HP, *Nufern*) zum optischen Kopf geleitet. Das Faserende befindet sich im Fokus eines achromatischen Objektivs, so dass auch Anregungslicht variierender Wellenlänge ohne Veränderung der Strahlparallelität ausgekoppelt werden kann. Das Faserende kann im Fokus in x- und y-Richtung bewegt werden, um den Anregungsstrahl mittig auf das Käfigsystem einzustellen. Das Anregungslicht passiert als nächstes einen Polarisationsfilter (LPVISE100-A, *Thorlabs*), da es trotz der Verwendung einer polarisationserhaltenden Faser zu Polarisationschwankungen kommen kann. Schließlich ist noch ein Laserlinien- oder Kurzpassfilter nötig, um in der Glasfaser entstehende unerwünschte Frequenzanteile (Faserfluoreszenz) abzutrennen. Daraufhin folgt der Strahlteiler, in diesem Fall ein Neutralteilerwürfel (*Linos* Typ 746908, 20R/80T), der 20% des Anregungslichts reflektiert und 80%

transmittiert.¹⁰ Der Strahlteiler ist in einem starren Würfel auf einer beweglichen Platte (B4C/M, Thorlabs) befestigt und kann in zwei Raumrichtungen verkippt werden. Das reflektierte Anregungslicht gelangt durch ein Fenster in das Probenrohr und erreicht das Objektiv, das es auf die Probe fokussiert (s. Abb. 3.12). Emittiertes Photolumineszenzlicht wird vom selben Objektiv eingesammelt, parallelisiert und erreicht den optischen Kopf nach Passieren des Probenrohrfensters. Von diesem werden 80% durch den Strahlteiler transmittiert. Von der Probe reflektiertes Anregungslicht wird mit einem optischen Langpassfilter abgetrennt, bevor das Emissionslicht mit einer achromatischen Linse auf das Ende einer Multimodefaser (AFS50/125Y Custom Patch Cord 2.5 m, Thorlabs) fokussiert wird. Der Kern der Multimodefaser kann mit einer Lochblende verglichen werden. Die Fläche einer effektiven konfokalen Lochblende sollte idealerweise maximal 1.4 - 2 mal so groß sein wie das Bild der Probe auf dieser Fläche, wobei eine bessere räumliche Auflösung hierbei im Allgemeinen mit dem Verlust von Detektionseffizienz erkaufte wird.^[151] Der Kerndurchmesser der verwendeten Multimodefaser beträgt 50 μm , woraus eine Fläche von etwa $2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2$ resultiert. Bei Verwendung einer Linse der Brennweite $f = 100 \text{ mm}$ ergibt sich bei gegebener Strahlbreite ($d = 5 \text{ mm}$) eine Fokusfläche von etwa $1.5 \cdot 10^{-10} \text{m}^2$. Demnach ist der Kern der Multimodefaser kein effektives Pinhole. Die hierfür erforderliche Brennweite der fokussierenden Linse (ca. $f = 250 \text{ mm}$) kann aus Stabilitätsgründen nicht realisiert werden.

Zwischen dem Würfel, in dem der Strahlteiler befestigt ist, und dem Langpassfilter befindet sich ein weiterer Würfel, in den ein Spiegel eingeschoben werden kann, der von der Probe reflektiertes Anregungslicht auf eine CCD-Kamera reflektiert. Diese dient der Kontrolle der Fokussierung.

Eine mögliche Variation des optischen Kopfes ist das direkte Aufsetzen der APD auf denselben. Hierdurch können (für das nicht spektral aufgelöste APD-Signal) die Verluste durch die Faserkopplung (ca. 20%, Tab. 3.9) vermieden werden. Diese Variation wurde für einen Teil der Experimente verwendet, erwies sich allerdings über einen längeren Zeitraum als nicht ausreichend stabil. Zudem wird das höhere Signal mit einem größerem Untergrundsignal erkaufte, das aus der größeren aktiven Fläche der APD im Vergleich zum Kern der Multimodefaser resultiert.

Tab. 3.9: Effizienz der Multimodefaser.

Wellenlänge / nm	Effizienz
488	76
650	94

¹⁰Die 80% transmittierte Intensität wird mit einer eloxierten Aluminiumplatte aufgefangen. Diese Intensität könnte z. B. als Regelsignal für einen internen Intensitätsstabilisator genutzt werden.

3.5 Detektion des emittierten Photolumineszenzlichts

Zur Detektion wird das emittierte Photolumineszenzlicht auf einem optischen Tisch ausgekoppelt. Ein neutraler Strahlteiler reflektiert die Hälfte der Intensität in Richtung eines Spektrographen, die andere Hälfte der Intensität in Richtung einer Lawinenphotodiode (APD).

Lawinenphotodiode Eine Lawinenphotodiode ist ein Halbleiteranalogon eines Photomultipliers und kann zum sehr empfindlichen Nachweis kleiner Lichtintensitäten bis hin zur Einzelphotonendetektion eingesetzt werden.

Trifft ein Photon auf eine Lawinenphotodiode, wird in deren Halbleiterchip abhängig von der Energie des Photons mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Elektron freigesetzt (photoelektrischer Effekt). Das Elektron wird durch ein elektrisches Feld derart beschleunigt, dass durch Stoßionisation weitere Elektron-Loch-Paare erzeugt werden. Oberhalb einer Durchbruchspannung ist hier die Beschleunigung der Ladungsträger so hoch, dass eine Lawine am Leben erhalten wird. Durch ein einziges Photon wird so ein stetiger Strom generiert, welcher detektiert werden kann. Die Stromstärke ist von der spektralen Empfindlichkeit der APD, der internen Verstärkung sowie der einfallenden Lichtleistung abhängig.^[166] Die in der APD erzeugten Stromimpulse werden als TTL-Pulse ausgegeben, die zunächst von einem Vorverstärker verlängert und je nach Anwendung von unterschiedlichen Elektronikern registriert werden. Die jeweilige Auswerte-Elektronik zählt alle Signale in einem wählbaren Zeitraum und gibt die aufsummierte Zählrate pro Zeitintervall (*timebin*) an die zugehörige Software weiter.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine APD SPCM-AQR-14 (*Perkin Elmer*) eingesetzt. Diese verfügt über eine relativ große aktive Fläche (Durchmesser 170 μm), wodurch diese beim direkten Aufsetzen auf den optischen Kopf nicht als Detektionsspinhole angesehen werden kann (siehe Abschnitt 3.4.3). Auf dem optischen Tisch wird das emittierte Licht mit einer achromatischen Linse ($f = 50 \text{ mm}$) auf die aktive Fläche der APD fokussiert. Diese APD verfügt über eine relativ hohe Quanteneffizienz, allerdings auch über eine vergleichsweise schlechte Zeitauflösung von 690 ps.^[151] Da in dieser Arbeit jedoch keine zeitaufgelösten Messungen durchgeführt wurden, entstanden hierdurch keine Nachteile.

In dieser Arbeit erfüllte die APD drei verschiedene Funktionen:

PL-Intensitätsbilder: Die Aufnahme von PL-Intensitätsbildern erfolgt durch laterales Rastern der Probe unter Detektion der emittierten Gesamtintensität mittels der APD und dient dem Auffinden einzelner Emitter auf der Probe. Die Aufzeichnung von PL-Intensitätsbildern wird durch den Scancontroller ASC 500 und dessen Software-Interface Daisy gesteuert und wurde bereits im entsprechenden Abschnitt 3.4.2 diskutiert.

PL-Intensitätszeitspuren: Im Allgemeinen wurden zeitgleich zu PL-Emissionsspektren auch PL-

Intensitätszeitspuren erfasst. Diese sind eine Aufzeichnung der Photonenzählrate in Abhängigkeit der Zeit und erlauben die Beobachtung von Fluktuationen der PL-Intensität (Photolumineszenzblinken oder andere Schwankungen) mit einer besseren zeitlichen Auflösung als PL-Emissionsspektren. Ein typischer Wert der Zeitauflösung für Experimente bei tiefen Temperaturen ist ein Timebin von 100 ms. Die Aufzeichnung der PL-Intensitätszeitspuren erfolgte mit einem Echtzeitsystem (NI-PXI-1033, *National Instruments*), das für die Unabhängigkeit der Datenerfassung von der Auslastung des Messrechners sorgt, und dem selbstgeschriebenen Programm CounterPXI, das in der grafischen Programmieroberfläche LabView erstellt wurde.

Anregungsspektren: Für die Aufnahme von Anregungsspektren wird ein Echtzeit-System (Adwin-Gold, *Jäger*) verwendet. Die hierfür verwendete Software Broadband sendet serielle Kommandos an den Motion Controller, der die Wellenlänge des Farbstofflasers variiert, und zählt die Photonen in einem festgelegten Zeitintervall in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Spektrograph und EMCCD-Kamera Eine Lawinenphotodiode ermöglicht zwar die Detektion der für die Emission einzelner Emitter üblichen geringen Intensitäten, liefert jedoch keine Informationen bezüglich deren spektraler Zusammensetzung (Emissionsspektrum). Hierfür wird ein dispergierendes Element benötigt, das das emittierte Licht wellenlängenabhängig zerlegt und auf einen ortsauflösten Detektor abbildet. Dies wird durch einen Spektrographen (SR-750-B1-R, *Andor Technologies*) der fokalen Länge von 750 mm in Czerny-Turner-Konfiguration sowie eine EMCCD (*electron multiplying charge coupled device*)-Kamera (Newton EMCCD A-DU970N-BV, 1600 x 200 Pixel, Kantenlänge pro Pixel 16 μm , *Andor Technology*) realisiert.

Das emittierte Licht wird mit einer achromatischen Linse ($f = 80 \text{ mm}$) auf den Eingangsspalt des Spektrographen fokussiert und von einem Hohlspiegel parallelisiert. Das parallele Lichtbündel trifft das dispergierende Element des Spektrographen, ein Beugungsgitter. Das Gitter reflektiert das Licht wellenlängenabhängig auf einen weiteren Hohlspiegel, der es auf die EMCCD-Kamera fokussiert.

Das Beugungsgitter ist in einem Gitterturm befestigt. Dieser erlaubt die Auswahl aus drei Beugungsgittern unterschiedlichen Auflösungsvermögens, die in Tab. 3.10 aufgeführt sind. Zwei der im Gitterturm eingebauten Gitter sind Blazegitter, die ein sägezahnartiges Profil aufweisen, bei einem handelt es sich um ein holographisches Gitter. Das Gitter mit 150 Furchen/mm bietet die

Tab. 3.10: Spektrale Auflösung des Spektrographen mit verschiedenen Gittern.

Gitter	Auflösung / cm^{-1}
150	13
900	2.5
2000	0.9

niedrigste Auflösung ($\sim 13 \text{ cm}^{-1}$), dafür wird jedoch der größte Spektralbereich auf der EMCCD-Kamera abgebildet (220 nm). Aus diesem Grund wurde dieses Gitter für die Aufnahme der meisten Emissionsspektren genutzt. Für Emittoren mit geringer spektraler Diffusion besteht die Möglichkeit, hochaufgelöste Emissionsspektren aufzuzeichnen. Zu diesem Zweck stehen die beiden weiteren Gitter zur Auswahl. Das Gitter mit 900 Furchen/mm bietet bereits eine deutlich erhöhte Auflösung von 2.5 cm^{-1} und bildet einen Spektralbereich von etwa 35 nm auf dem EMCCD-Chip ab. Das Gitter mit einer Furchendichte von 2000 l/mm ist ein holographisches Gitter. Dieses erlaubt eine deutlich erhöhte spektrale Auflösung von 0.9 cm^{-1} , bildet aber nur einen kleinen Wellenlängenbereich von 13 nm ab. Die Verwendung dieses Gitters ist nur bei vglw. hohen Emissionsintensitäten sinnvoll, da durch die hohe spektrale Auflösung pro Pixel weniger Photonen eintreffen.

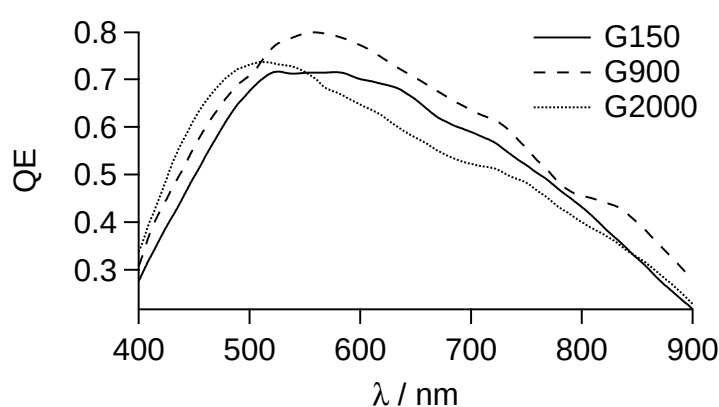


Abb. 3.19: Quanteneffizienz (QE) der Kombination der Gitter des Spektrographen und der Newton EMCCD-Kamera.^[167,168] Alle in dieser Arbeit gezeigten Emissionsspektren wurden mit der jeweiligen Effizienzkurve korrigiert.

Die EMCCD-Kamera bietet zwar die Möglichkeit, mittels der Elektronenvervielfachungs-Option das Signal weiter zu verstärken, wurde aber dennoch im konventionellen Modus betrieben. Aufgrund der Kombination aus einer thermoelektrischen Kühlung ($-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$), der Einstellbarkeit von Vorverstärkern sowie einer langsamen Ausleserate liefert sie auch im konventionellen Modus ein wesentlich besseres SNR als früher verwendete, stickstoffgekühlte CCD-Kameras. Die wellenlängenabhängigen Quanteneffizienzen der Kombination der einzelnen Gitter und der EMCCD-Kamera ist in Abb. 3.19 gezeigt.

Die Bedienung des Spektrographen sowie der EMCCD-Kamera erfolgt mit der Software Andor Solis (*Andor Technologies*). Diese steuert den Gitterturm und den mechanischen Shutter, verarbeitet die aus der EMCCD-Kamera ausgelesenen Intensitäten und berechnet aus der Pixel-Position in x-Richtung eine Wellenlänge mit Hilfe eines gespeicherten Datensatzes von Spek-

trographen- und Gitterparametern. Zudem erlaubt sie weitere Einstellungen für die EMCCD-Kamera: die Einstellung von Integrationszeiten und Serienaufnahmen, die Aktivierung des Elektronenvervielfachungs-Modus, das Zuschalten von Vorverstärkern, horizontale und vertikale Ladungsverschiebe-Raten ¹¹ sowie die Auswahl einer *Region of Interest* (ROI) und das *Binning* in horizontale oder vertikale Richtung. Das vertikale Binning erlaubt die Zusammenfassung mehrerer Pixel, die die gleiche Wellenlänge repräsentieren, bereits *on-chip*. Eine Kombination einer geringen (horizontalen) Pixel-Auslesegeschwindigkeit (0.05 MHz) und der Nutzung vertikalen Binnings mit der Wahl einer ROI, die nur den vom Emissionslicht ausgeleuchteten Bereich des EMCCD-Chips einschließt (< 40 Pixel), ermöglicht eine effektive Reduktion des Rauschens und damit eine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

3.6 Räumliches Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen eines konfokalen Mikroskops ist durch die numerische Apertur (NA) des Mikroskopobjektivs limitiert. Diese ist definiert als

$$NA = n \sin \alpha, \quad (3.7)$$

wobei α den halben objektseitigen Öffnungswinkel (auch Akzeptanzwinkel) des maximal vom Objektiv einsammelbaren Lichtkegels und n dem Brechungsindex des umgebenden Mediums entspricht.

Zwei punktförmige Objekte können getrennt voneinander abgebildet werden, wenn ihr Abstand mindestens so groß ist wie das laterale Auflösungsvermögen ^[169]

$$d_{lateral} = 0.61 \frac{\lambda}{NA}. \quad (3.8)$$

Das axiale Auflösungsvermögen ^[170]

$$d_{axial} = 0.9 \frac{n\lambda}{NA^2} \quad (3.9)$$

¹¹vertikal: Verschiebung einer „Pixel-Reihe“ ins Schieberegister, horizontal: Verschiebung der Ladung einzelner Pixel aus dem Schieberegister ins Verstärkungsregister

ist aufgrund der verwendeten dünnen, transparenten Proben vernachlässigbar.

Die laterale Intensitätsverteilung entspricht bei der Fokussierung einer ebenen Welle einer Airy-Funktion. Diese kann in guter Näherung durch eine Gaussfunktion beschrieben werden:^[160]

$$I(r) = I_0 \exp\left(-4\ln 2 \frac{x^2}{\text{FWHM}^2}\right), \quad (3.10)$$

wobei FWHM die Halbwertsbreite (*Full Width at Half Maximum*) des Peaks ist.

Ist die laterale Fokusbreite bekannt, kann aus der Anregungsleistung vor dem Mikroskopobjektiv die Anregungsintensität nach folgender Gleichung abgeschätzt werden^[113,160]:

$$I_0 = \frac{4\ln 2}{\pi} \cdot \frac{P_0 \eta_{\text{trans}}(\lambda_{\text{ex}})}{\text{FWHM}^2}. \quad (3.11)$$

3.7 Objektive

Das Objektiv ist eine entscheidende Komponente in der Spektroskopie einzelner Emittter. Es bestimmt die räumliche Auflösung des Experiments und ist ein entscheidender Faktor in der Detektionseffizienz des Gesamtaufbaus. Die optische Spektroskopie bei kryogenen Temperaturen stellt besondere Anforderungen an die verwendeten Objektive. Neben der Korrektur von Abbildungsfehlern (insbesondere chromatische Fehler) müssen die einzelnen Komponenten des Objektivs einen Temperaturunterschied von nahezu 300 K überstehen. Kommerzielle Objektive zum Einsatz bei kryogenen Temperaturen sind leider nur in Einzelfällen erhältlich. Objektive, die für die Verwendung bei Raumtemperatur entwickelt wurden, können durch das Kühlen weit unter Raumtemperatur zerstört werden. Insbesondere sind dabei verklebte Flächen kritisch. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Objektive auf ihre Tauglichkeit für den Einsatz bei kryogenen Temperaturen getestet. Als Referenzfarbstoff wurde hierbei Perylendiimid (PDI) verwendet, dessen spektrale Eigenschaften im Detail bekannt sind.^[171] Einzelheiten zu diesen weitreichenden Versuchen können in Referenz^[159] nachgelesen werden.¹²

Aktuell sind zwei Mikroskopobjektive vorhanden, die sich im Einsatz bei tiefen Temperaturen bewährt haben. Das Olympus PLC40x ist ein achromatisches Luft-Objektiv, das für den Einsatz bei Raumtemperatur hergestellt wurde. Es besitzt eine vergleichsweise kleine numerische Apertur von 0.65 und ist für eine Deckglasdicke von 0.17 mm korrigiert (die verwendeten Deckgläser sind auf eine Dicke von 0.13 - 0.16 mm spezifiziert). Bislang wurden zwei baugleiche Objektive dieses Typs jeweils etwa 10 Kühlzyklen unterworfen, ohne dass funktionsbeeinträchtigende Schäden auftraten. Die Kühlzyklen mit diesen Objektiven erfolgten mit einer langsamen Kühlra-

¹²Die hier genannte Diplomarbeit wurde im Rahmen dieser Arbeit betreut.

Tab. 3.11: Objektive zum Einsatz bei kryogenen Temperaturen

Objektiv	Olympus PLC40x	Attocube LT-objective
NA	0.65	0.82
Arbeitsabstand / mm	0.56	~0.4
Deckglaskorrektur / mm	0.17	0.17
Tubuslänge	∞	∞
Typ	Achromat	Achromat
FWHM/nm*	570	600

te von $\left| \frac{dT}{dt} \right| < 2 \text{ K/min.}^{13}$ Die in Abb. 3.20 gezeigten PL-Intensitätsbilder einer gemischten Probe

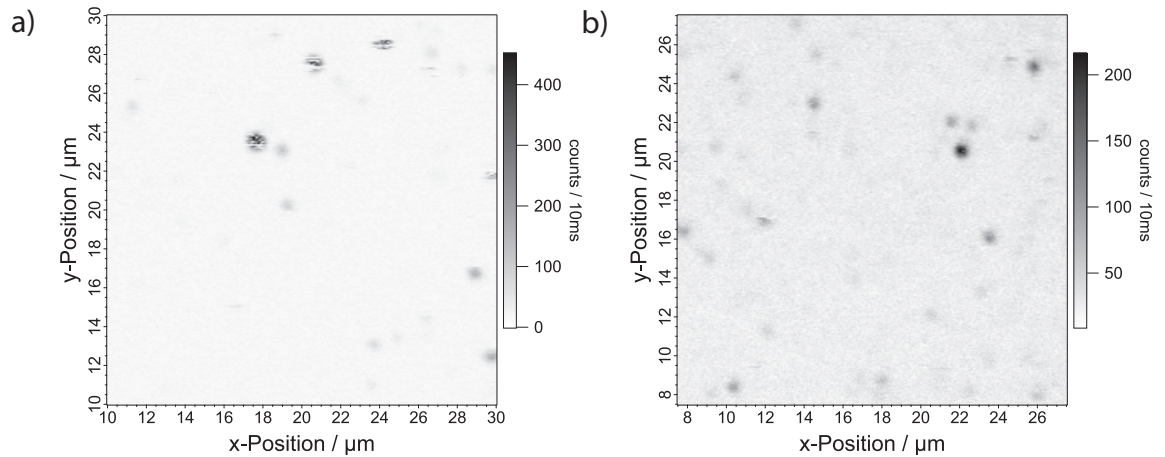


Abb. 3.20: Photolumineszenzintensitätsbilder einer gemischten Probe von PDI und CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen in PMMA a) 295 K; b) 4.5 K; aufgenommen mit Olympus PLC40x, 3 kW/cm^2 , $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, 10 ms/Pixel, siehe auch Ref.^[159].

von PDI und CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen in PMMA bei Raumtemperatur und kryogenen Temperaturen zeigen jeweils eine laterale Auflösung von etwa 550 nm (295 K) und 570 nm (4.5 K). Bei Raumtemperatur können Emissionssspots der Nanokristalle von denen des PDI aufgrund ihres Photolumineszenzblinkens (erkennbar als Streifen im Emissionsprofil) unterschieden werden. Bei kryogenen Temperaturen kann in diesem Falle nur noch die Emission von PDI beobachtet werden, was durch die Aufnahme von Emissionsspektren verifiziert wurde (mit dem temperaturabhängigen Photolumineszenz-Verhalten einzelner Halbleiternanokristalle befasst sich Kap. 5.1). Die Signalamplitude von PDI bei kryogenen Temperaturen ist im Vergleich zu 295 K reduziert.

¹³Dieser Wert ist ein Erfahrungswert eines anderen im Arbeitskreis vorhandenen Konfokalmikroskops und wird bei diesem mit einem Objektiv des Typs Melles Griot 01F/OAS017 eingehalten. Dieses ebenfalls für die Verwendung bei Raumtemperatur ausgelegte Objektiv wird seit mehr als 5 Jahren ohne Schäden im flüssigen Helium verwendet.

Ebenso ist bei kryogenen Temperaturen ein deutlich verstärkter Untergrund vorhanden. Diese Effekte wurden bei allen getesteten Objektiven in unterschiedlicher Ausprägung beobachtet. Hier beträgt das Verhältnis von Signalamplitude zu Untergrundrauschen pro kW/cm^2 bei Raumtemperatur 9.7 und bei tiefen Temperaturen 7.2 für einzelne PDI-Moleküle.^[159]

Das Attocube LT-objective (*attocube systems*) ist ein speziell für kryogene Temperaturen gefertigtes, achromatisches Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0.82 und einer Korrektur für eine Deckglasdicke von 0.17 mm. Dieses Objektiv erlaubt auch schnelle Kühlraten von $|\frac{dT}{dt}| \geq 10 \text{ K/min}$ und ist aus diesem Grund besonders geeignet für Messreihen, in denen ein möglichst hoher Probendurchsatz erreicht werden soll. Trotz der im Vergleich zum Olympus PLC40x deutlich erhöhten numerischen Apertur werden bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen nur laterale Halbwertsbreiten in der Größenordnung von $\sim 600 \text{ nm}$ gefunden. Diese können auch durch Variieren der z-Position (Fokussierung) nur unerheblich verändert werden. Eine nicht optimale Fokussierbarkeit kann ein Hinweis auf eine mäßige Korrektur der sphärischen Aberration sein - dieser Abbildungsfehler führt dazu, dass der Fokus größer ist, als dies durch die NA erwartet werden könnte. Die Signalamplitude von PDI reduziert sich bei kryogenen Temperaturen im Vergleich zu 295 K bei diesem Objektiv nicht entscheidend. Jedoch ist sie bereits bei Raumtemperatur geringer als bei dem Olympus PLC40x: Das Verhältnis von Signalamplitude zu Untergrundrauschen pro kW/cm^2 beträgt bei Raumtemperatur und kryogene Temperaturen etwa 5.^[159]

3.8 Signal/Rausch-Verhältnis und Detektionseffizienz

Die Spektroskopie einzelner Emitter zeichnet sich insbesondere durch wenige an den Prozessen beteiligte Photonen aus. Aus diesem Grund ist ein möglichst gutes Signal/Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, SNR) für den Erfolg der Experimente entscheidend. Für Photolumineszenz-Experimente kann das erzielbare SNR wie folgt angenähert werden^[112]

$$SNR = \frac{N}{\sqrt{N + CP\Delta t + N_d\Delta t}}. \quad (3.12)$$

Dabei sind C der Streulichtuntergrund, P die eingestrahlte Laserleistung, Δt die Integrationszeit, N_d die Dunkelzählrate des Detektors und N die Anzahl der Photonen, die sich wie folgt berechnet:

$$N = \eta_{det} \phi_{fl} \frac{P}{h\nu} \frac{\sigma}{A} \Delta t. \quad (3.13)$$

η_{det} ist dabei die Detektionseffizienz des konfokalen Mikroskops und $h\nu$ die Photonenenergie. Der Quotient aus dem Absorptionsquerschnitt σ und der Fläche des Laserspots A berücksichtigt die absorbierte Energie.

Die Detektionseffizienz eines konfokalen Mikroskops ergibt sich aus den Effizienzen aller Bauteile im optischen Pfad.

$$\eta_{det}(\lambda) = \eta_{geo}\eta_{trans}(\lambda) \prod_{i=1}^N \eta_i^{Optiken}(\lambda) \eta_{Detektoren}(\lambda). \quad (3.14)$$

Ein limitierender Faktor ist hierbei die räumliche Einsammleffizienz η_{geo} des verwendeten Mikroskopobjektivs. Dies ist insbesondere bei Mikroskopen zum Einsatz bei kryogenen Temperaturen der Fall, da hier kein Immersionsöl verwendet werden kann. Somit beträgt die mit Mikroskopobjektiven zugängliche NA maximal 1.¹⁴ Die geometrische Einsammleffizienz η_{geo} ergibt sich aus dem Verhältnis des durch die NA des Objektivs bestimmten maximalen Akzeptanz-Raumwinkel $\Omega_{geo} = 2\pi(1 - \cos \alpha)$ zum vollen Raumwinkel $\Omega_0 = 4\pi$:

$$\eta_{geo} = \frac{1 - \cos(\alpha_{NA})}{2}, \quad (3.15)$$

wobei $\alpha = \sin^{-1} \left(\frac{NA}{n} \right)$ ist. Für eine numerische Apertur von 0.65 ergibt sich eine geometrische Einsammleffizienz von 12%.

Die Transmissions- und Detektionseffizienzen der weiteren Bauteile im optischen Pfad sind in Tab. 3.12 angegeben. Es ergibt sich damit als Abschätzung für 488 nm eine gesamte Detektionseffizienz von etwa 1%. Zur Überprüfung dieser Detektionseffizienz werden die Quanteneffizienz

Tab. 3.12: Effizienzen der einzelnen Bauteile des optischen Pfades.

Bauteil	Effizienz	Quelle
Transmission Objektiv	0.9	Information v. Olympus
Transmission Faser	0.76	Messung bei 488 nm
Transmission Strahlteiler	0.8	Datenblatt, Linos Photonics, 2006
Transmission Fenster	0.98	Thorlabs A-coating
Transmission Linse(APD)	0.98	Thorlabs A-coating
Transmission LP	0.87	eigene Messung bei 650 nm
Effizienz APD	0.5	Datenblatt, PerkinElmer, 2004
η_{geo}	0.12	Gl 3.15
QE PDI	0.93	Ref. ^[151]
σ_{PDI}	$1.5 * 10^{-20} m^2$	488 nm ^[151]

¹⁴Eine größere NA ist mit einer Solid Immersion Lens (SIL) realisierbar. In Ref.^[159] finden sich Details zu Versuchen einer Implementierung einer SIL im hier beschriebenen Aufbau.

und der Wirkungsquerschnitt σ_{PDI} von PDI herangezogen.^[151] Für die Anregung bei 488 nm mit 20 μ W wird die Anzahl der detektierten Photonen wie folgt erwartet

$$N = \eta_{det} \phi_{fl} \frac{P}{h\nu} \frac{\sigma}{A} \Delta t \approx 28000 \text{ s}^{-1}. \quad (3.16)$$

Bei Raumtemperatur konnten für einzelne PDI-Moleküle bei diesen Bedingungen Zählraten von 20000 - 25000 Photonen/s ermittelt werden.

3.9 Schalten der Polarisation des Anregungslichts in Anregungsspektren

Das Schalten der Polarisation des Anregungslichts während der Aufnahme von Anregungsspektren wurde ohne mechanisch bewegte Komponenten mit einem Flüssigkristall-System realisiert. Dieses besteht aus einer nematischen Flüssigkristall-Verzögerungsplatte (LCR-VIS 05, *Newport*) sowie einem zugehörigen Controller (Liquid Crystal Controller, Model 932-CX, *Newport*). Die Doppelbrechung des Flüssigkristallmaterials kann durch ein elektrisches Feld geändert werden, wodurch es zu einer mit dem elektrischen Feld variierenden Änderung der Phase zwischen Polarisationskomponenten des einfallenden, linear polarisierten Lichts kommt. Aus dem LCR austretendes Licht weist eine elliptische Polarisation auf, die durch ein $\lambda/4$ -Plättchen in richtiger Orientierung (Abb. 3.21) wieder zur linearen Polarisation verzögert werden kann.

In Abb. 3.21 ist die Position des LCR-Systems im optischen Kopf gezeigt. Aufgrund der stark polarisationsabhängigen Reflektivität des Strahlteilers muss die Drehung der Polarisation nach diesem erfolgen. Die für die Verwendung des LCR erforderliche lineare Polarisation des eintretenden Lichts ist durch die Kombination von Polarisator und Strahlteiler bereits gewährleistet.

Die Ansteuerung des LCR erfolgt durch den zugehörigen Controller, an dem eine Offset-Spannung eingestellt werden kann. Durch einen externen Eingang kann dann die gewünschte Spannungsvariation (in diesem Fall Rechteckspannung) angelegt werden.

Für die Aufnahme von Anregungsspektren mit wechselnder Anregungspolarisation wurde die Software Broadband von C. Erker erweitert, so dass von dem Echtzeitsystem Adwin Gold Spannungen an den Flüssigkristall-Controller ausgegeben werden konnten. Zudem wurde ein zweiter Fifo¹⁵-Kanal zur Datenaufnahme angelegt. Während der Aufzeichnung eines Anregungsspektrums wurde nach jedem Timebin der Kanal gewechselt. Zeitgleich wurde die an den Controller ausgegebene Spannung umgeschaltet.

Aufgrund der beschränkten Geschwindigkeit des LCR-Systems (*rise time* 5 ms, *fall time* 40 ms)^[172]

¹⁵first in, first out

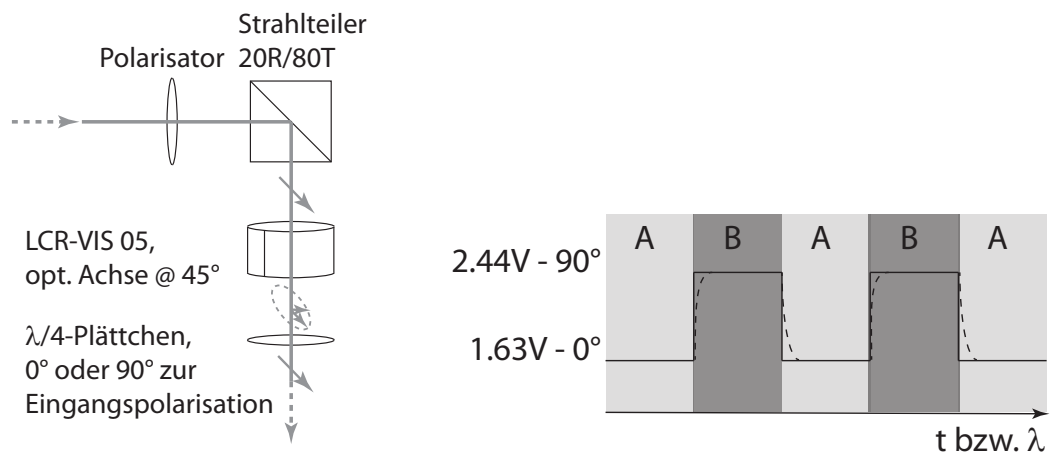


Abb. 3.21: Aufbau zur Aufnahme von Anregungsspektren mit Schalten der Polarisation des Anregungslichts und Rechteckspannung sowie Auslese-Kanäle zur Realisierung der Messung. Die gestrichelten Linien am Rechtecksignal sollen das reale Verhalten des LCR (*rise time, fall time*) andeuten.

wurden die Anregungsspektren mit verlängerten Integrationszeiten von 200 ms¹⁶ aufgenommen. Zudem musste gewährleistet werden, dass Kanal A und B sich in der Polarisation, nicht aber der Wellenlänge unterscheiden. Das Verstimmen des Farbstofflasers ist jedoch ein kontinuierlicher Prozess. Aus diesem Grund musste die Durchstimmgeschwindigkeit des Farbstofflasers möglichst klein gewählt werden, damit zwischen zwei Schaltvorgängen nahezu keine Wellenlängenänderungen stattfanden. Diese beiden Faktoren führten zu einem erhöhten Zeitaufwand für jedes Anregungsspektrum.

3.10 Realisierung von temperaturabhängigen Messungen

Das *Variable Temperature Insert* des Kryostaten erlaubt die Durchführung von temperaturabhängigen Messungen von Raumtemperatur bis < 4 K. Es wurde ein derartiger Kühlzyklus mit einer Probe von Halbleiternanokristallen durchgeführt. Dabei wurde die Probe von Raumtemperatur zunächst auf 275 K und daraufhin schrittweise auf tiefere Temperaturen gekühlt. Die Temperatureinstellung erfolgte durch Verdampfen und Erwärmen des durch das Nadelventil strömenden Heliums mittels des Heizelements am Boden des VTI. Hierfür wurde am Temperatur-Controller die gewünschte Solltemperatur eingestellt und mittels eines Proportional/Integral/Differential-Reglers (P: 10, I: 5, D: 0) geregelt. Zudem mussten die Ausgabespannungen der ASC 500 für die Scanner-Achsen mit der Temperatur geändert werden. Diese betragen bei L-He-Temperaturen

¹⁶im Gegensatz zu 100 ms in den Anregungsspektren ohne Polarisationsänderung

10 V und bei Raumtemperatur 4 V. Für die temperaturabhängigen Experimente wurde ein linearer Zusammenhang der benötigten Spannungen mit der Temperatur angenommen. Die notwendige Änderung der Ausgabespannungen für verschiedene Temperaturen führte auch dazu, dass der *Closed loop*-Betrieb bei der Temperatureinstellung deaktiviert werden musste.

Auf das temperaturabhängige Photolumineszenz-Verhalten einzelner Nanokristalle wird in Ka-

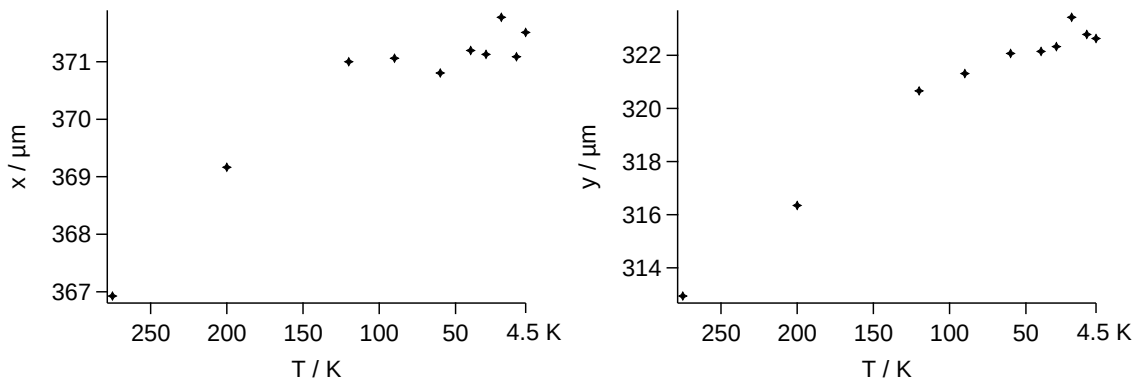


Abb. 3.22: Thermische Verschiebung der Probe während des Kühlvorgangs anhand der aufgetragenen absoluten Position eines Halbleiternanokristalls.

pitel 5.1 eingegangen. Beim Verringern der Temperatur konnte die Verschiebung der Probe anhand der absoluten Position eines einzelnen Halbleiternanokristalls dokumentiert werden. Die resultierende Verschiebung ist in Abb. 3.22 gezeigt. Es ist klar erkennbar, dass sich die Position eines einzelnen Emitters mit der Temperatur ändert. Eine mögliche Erklärung ist eine laterale Verschiebung der Probe innerhalb des Probenhalters. Die Verschiebung beträgt im gezeigten Fall etwa $5 \mu m$ in x-Richtung und $10 \mu m$ in y-Richtung. Bei einer typischen PL-Intensitätsbild-Größe von $40 \times 40 \mu m^2$ resultiert eine derartige Verschiebung darin, dass nur noch knapp 40% des Bildausschnitts übereinstimmen. Weitere Vergleiche der Positionen derselben Emitter bei Raumtemperatur und kryogenen Temperaturen zeigten, dass Verschiebungen ähnlicher Größe regelmäßig auftreten. Zwar variiert die Weite der Verschiebung, nicht aber deren Richtung. Im Falle einer schwach emittierenden, niedrig konzentrierten Probe oder langlebigen Dunkelzuständen¹⁷ führt dies zu Schwierigkeiten bei der erneuten Identifizierung bereits vermessener Teilchen nach dem Auftauen bzw. nach dem Herunterkühlen.

¹⁷Dies war bei vielen Proben von Halbleiternanokristallen der Fall und wird in Kap. 5.1 behandelt.

4 Charakterisierung der Nanokristall-Proben

Die im Folgenden gezeigten Ensemblespektren und Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen der Proben Qdot605, QD-605, QD-561 und QD-575 erlauben eine Abschätzung von Größe, Form und Polydispersität der Partikel. Die Absorptionsspektroskopie im Ensemble erlaubt neben der Abschätzung der Kerngröße von CdSe-Nanokristallen nach Gl. 3.1^[45] und deren Polydispersität auch Aussagen über die höheren exzitonischen Zustände. Der Einfluss einer Schale aus ZnS ist aufgrund der deutlich größeren Bandlücke (Tab. 2.1) als vernachlässigbar anzusehen. Die aus dem Aufwachsen der Schale resultierenden Verschiebungen der Bandkantenenergie sind gering und finden sowohl zu höheren als auch zu geringeren Energien statt.¹

Es können mit der Absorptionsspektroskopie jedoch keine Informationen bezüglich der Form der Partikel gewonnen werden. Zu diesem Zweck wird die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt, mit der die Form und die Größe der Partikel bestimmt werden. Die mittels TEM bestimmten Durchmesser der CdSe-Kerne sind i. A. etwa 0.3 - 0.4 nm größer als die nach der empirischen Gleichung 3.1 berechneten.^[150] Nach dem Aufwachsen der ZnS-Schale ist allerdings auch anhand der TEM-Aufnahmen keine exakte Aussage mehr über den CdSe-Kern möglich.

Die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle gelang für drei unterschiedliche Nanokristall-Proben mit einem Kern aus Cadmiumselenid und einer Schale aus Zinksulfid, die im Folgenden vorgestellt werden. Weiterhin werden Ensemblespektren einer Probe von Nanokristallen mit einem Kern aus Cadmiumselenid und einer Schalenstruktur aus Cadmiumsulfid und Zinksulfid gezeigt. Diese Partikel wurden nur mittels Emissionsspektroskopie untersucht.

4.1 Qdot605

Die Qdot605-Nanokristalle (Qdot 605 ITK Organic Quantum Dots, *LifeTechnologies*) sind kommerziell erhältliche, sphärische Partikel, die aus einem CdSe-Kern, einer ZnS-Schale und einer hydrophoben Hülle aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehen und gelöst in Dekan vorliegen.

¹Eine Schale aus CdS kann hingegen insbesondere aufgrund des geringen Energieabstands der Leitungsbänder beider Materialien nicht vernachlässigt werden. Diese führt immer zu einer Rotverschiebung der Ensemblespektren.

Über die Größe des Kerns, die Anzahl der Monolagen ZnS und die Zusammensetzung der Ligen-
denhülle wurden vom Hersteller keine Informationen angegeben. Das Absorptions- und Emis-
sionsspektrum der Qdot605-Nanokristalle in Toluol bei Raumtemperatur ist in Abb. 4.1 gezeigt. Die

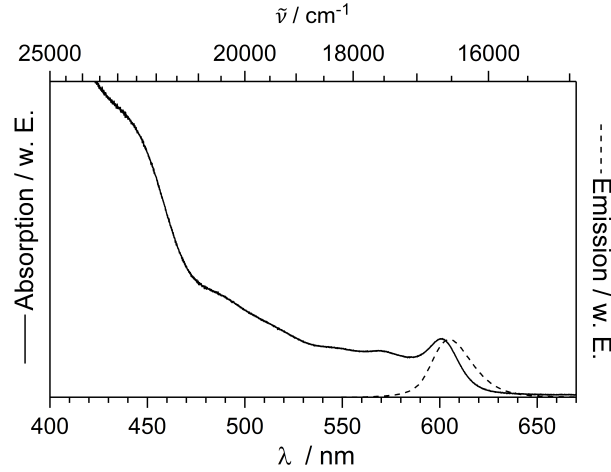


Abb. 4.1: Absorptions- und Emissionsspektrum der Qdot605-CdSe/ZnS-Nanokristalle in Toluol bei Raumtemperatur.

Emissionsbande ist außergewöhnlich schmal (FWHM: 25 nm bzw. 680 cm^{-1}) mit einem Maxi-
mum bei 605 nm. Es ist keine Emission aus Fallenzuständen erkennbar.² Die PL-Quantenausbeute
beträgt 68%. Das Maximum der Absorptionsbande des $1S_{3/2}-1S_e$ - Zustands liegt bei 602 nm.
Dies entspricht nach Gl. 3.1 einem Kerndurchmesser von 4.7 nm. Die Anpassung mehrerer Gauß-
Funktionen an das Absorptionsspektrum führt zu einer Energiedifferenz zwischen dem ersten und
zweiten exzitonenischen Zustand $\Delta E(2S_{3/2}-1S_e - 1S_{3/2}-1S_e)$ von 690 cm^{-1} . Die aus dieser Anpas-
sung gewonnene Abschätzung der Energiedifferenzen höherenergetischer exzitonenischer Zustän-
de ist in Tabelle 4.1 gezeigt. Der steile Anstieg der Absorptionsbande bei etwa 460 nm ist für

Tab. 4.1: Vergleich der mittels Anpassung von Gauß-Funktionen an das Absorptionsspektrum der
Qdot605-Nanokristalle ermittelten Exziton-Energien mit Literaturwerten.^[65] Alle Werte
in cm^{-1} .

$\tilde{\nu}_{max}$	$\Delta\tilde{\nu}_{max}-\tilde{\nu}_{max,0}$	Übergang	$\Delta_{Lit,\tilde{\nu}_{max}-\tilde{\nu}_{max,0}}$ ^[65]
16610	0	$1S_{3/2}-1S_e$	0
17300	690	$2S_{3/2}-1S_e$	550
18830	2220	$1P_{3/2}-1P_e$	1800
20375	3765	$1S_{1/2}-1S_e$	3400
22925	6315		

²Diese würde zu einer breiten, zur Bandkantenemission rotverschobenen Bande führen.

ZnS-beschichtete CdSe-Nanokristalle ungewöhnlich und eigentlich häufig bei CdS-beschichteten CdSe-Nanokristallen vorzufinden. Laut Herstellerangabe liegt allerdings ein System mit einem CdSe-Kern und einer ZnS-Schale vor. Auch das Fehlen einer LO-PSB in den Emissionsspektren einzelner Qdot605-Nanokristalle bei kryogenen Temperaturen (s. Kap. 5.3) ist ein Hinweis darauf, dass ein CdSe/ZnS-System vorliegt.

Einige TEM-Aufnahmen der Qdot605-Nanokristalle sind in Abb. 4.2 gezeigt. In diesen Aufnah-

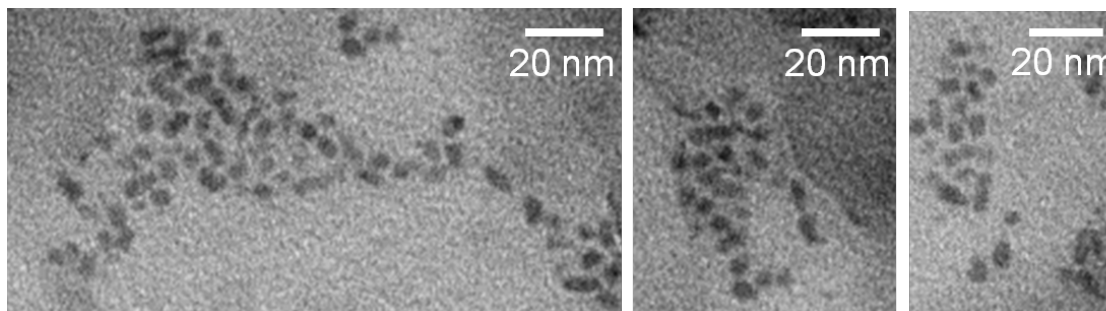


Abb. 4.2: TEM-Aufnahmen der Qdot605-Nanokristalle: Aufgezeichnet von A. Bottin an einem Philips EM-420 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und 75000-facher Vergrößerung. Die abgebildeten Maßstabsbalken betragen 20 nm.

men sind deutliche Abweichungen von der sphärischen Form erkennbar. Zudem wird eine große Polydispersität deutlich. Im Hinblick auf die schmale Emissionsbande ist dies sehr überraschend. Da allerdings nur TEM-Aufnahmen des Kern/Schale-Systems vorliegen, kann keine unmittelbare Aussage über die Kerne gemacht werden. Zudem sind keine Einzelheiten über grössenselektive Aufreinigungsprozesse nach der Kernsynthese bekannt. Es ist also durchaus möglich, dass die Kerne sehr sphärisch und monodispers sind.

4.2 QD-605 (CdSe/3ZnS)

Die QD-605-Nanokristalle wurden von Anne Bottin synthetisiert. Es handelt sich um sphärische Partikel aus einem CdSe-Kern und einer Schale aus drei Monolagen ZnS. Die Absorptions- und Emissionsspektren der QD-605-Nanokristalle in Toluol bei Raumtemperatur sowie die Ensemblespektren der zugehörigen CdSe-Kerne sind in Abb. 4.3 gezeigt. Auch im Emissionsspektrum von QD-605 ist keine Emission aus Fallenzuständen zu beobachten, es besteht aus einer einzigen Bande. Diese ist, verglichen mit der der Qdot605-Nanokristalle, deutlich verbreitert (34 nm bzw. 930 cm^{-1}). Ihr Maximum liegt ebenfalls bei 605 nm. Das Maximum der Absorptionsbande des $1S_{3/2}-1S_e$ - Zustands liegt bei 589 nm, woraus mit Gl. 3.1 ein Kerndurchmesser von 4.1 nm abgeschätzt werden kann. Eine Abschätzung der Separationen der höherenergetischen exzitonischen Zustände anhand von fünf an das Absorptionsspektrum angepassten Gauß-Funktionen ist in Ta-

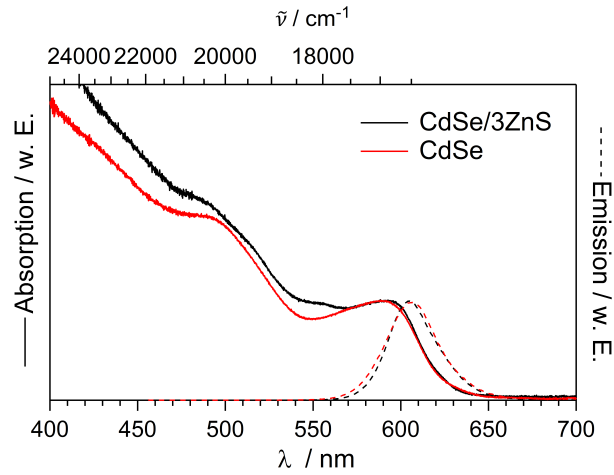


Abb. 4.3: Absorptions- und Emissionsspektrum der QD-605-CdSe/ZnS-Nanokristalle sowie der zugehörigen CdSe-Kerne in Toluol bei Raumtemperatur

belle 4.2 gezeigt. Der Zustand $2S_{3/2}-1S_e$ ist demnach etwa 570 cm^{-1} vom niederenergetischsten

Tab. 4.2: Vergleich der mittels Anpassung von Gauß-Funktionen an das Absorptionsspektrum der QD-605-Nanokristalle ermittelten Exziton-Energien mit Literaturwerten.^[65] Alle Werte in cm^{-1} .

$\tilde{\nu}_{max}$	$\Delta\tilde{\nu}_{max}-\tilde{\nu}_{max,0}$	Übergang	$\Delta_{Lit,\tilde{\nu}_{max}-\tilde{\nu}_{max,0}}^{[65]}$
16800	0	$1S_{3/2}-1S_e$	0
17370	570	$2S_{3/2}-1S_e$	700
17880	1080	$1P_{3/2}-1P_e$	2000
20740	3940	$1S_{1/2}-1S_e$	3400
23485	6685		

Exziton $1S_{3/2}-1S_e$ separiert und wurde im Allgemeinen in den Anregungsspektren einzelner Nanokristalle nicht erreicht.

Abb. 4.4 zeigt TEM-Aufnahmen der QD-605-Nanokristalle. Im Vergleich mit den kommerziellen Qdot605-Nanokristallen (Abb. 4.2) erscheinen diese deutlich monodisperser. Die Form ist weicht jedoch ebenfalls von der ideal sphärischen Form ab. Auch hier liegen nur Aufnahmen des Kern/Schale-Systems vor.

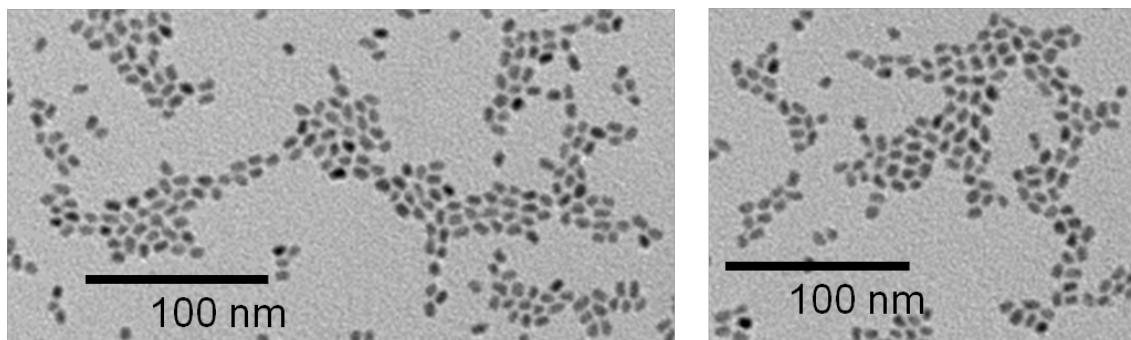


Abb. 4.4: TEM-Aufnahmen der QD-605-Nanokristalle: Aufgezeichnet von A. Bottin an einem Philips EM-420 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und 33000-facher Vergrößerung. Die abgebildeten Maßstabsbalken betragen 100 nm.

4.3 QD-561 (CdSe/2ZnS)

Die QD-561-Nanokristalle wurden ebenfalls von Anne Bottin synthetisiert. Es handelt sich erneut um sphärische Partikel aus einem CdSe-Kern und einer ZnS-Schale (zwei Monolagen), die allerdings eine kleinere Kerngröße als die QD-605-Nanokristalle besitzen. Zur Vermeidung von Ligandenverlusten wurde auf die Aufreinigung dieser Partikel verzichtet. Die Absorptions- und Emissionsspektren der QD-561-Nanokristalle sowie der zugehörigen CdSe-Kerne in Toluol bei Raumtemperatur sind in Abb. 4.5 gezeigt. Beide Emissionsspektren bestehen aus einer einzigen

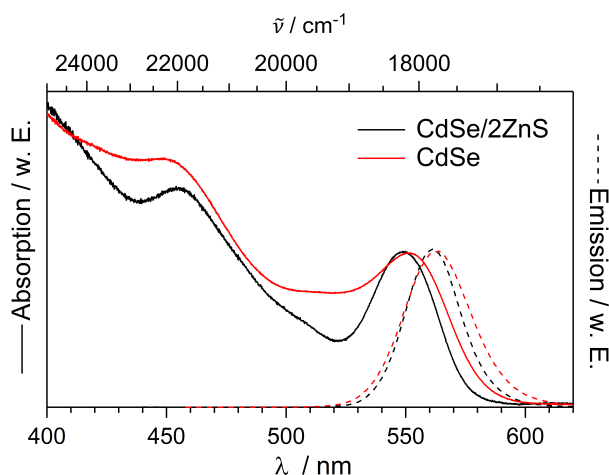


Abb. 4.5: Absorptions- und Emissionsspektrum der QD-561-CdSe/ZnS-Nanokristalle sowie der zugehörigen CdSe-Kerne in Toluol bei Raumtemperatur.

Bande ohne Emission aus Fallenzuständen. Das Aufwachsen der ZnS-Schale hat in diesem Fall zwei Konsequenzen. Zum einen wird eine geringfügige Blauverschiebung der Spektren beobach-

tet. Zum anderen kommt es zu einer deutlichen Verschmälerung derselben. Das Emissionsmaximum des Kern/Schale-Systems liegt bei 561 nm. Das Maximum der Absorptionsbande des $1S_{3/2}-1S_e$ - Zustands liegt bei 548 nm. Hieraus kann ein Kerndurchmesser von 3.0 nm abgeschätzt werden. Die Anpassung mehrerer Gauß-Funktionen an das Absorptionsspektrum des Kern/Schale-Systems führt zu einer Energiedifferenz zwischen dem ersten und zweiten exzitonischen Zustand $\Delta E(2S_{3/2}-1S_e - 1S_{3/2}-1S_e)$ von 1560 cm^{-1} . Die daraus erhaltenen energetischen Separationen der weiteren exzitonischen Zustände und ein Vergleich mit der Literatur sind in Tabelle 4.3 gezeigt. Für diese Teilchen liegen sowohl TEM-Aufnahmen der Kerne als auch des Kern/Schale-Systems

Tab. 4.3: Vergleich der mittels Anpassung von Gauß-Funktionen an das Absorptionsspektrum der QD-561-Nanokristalle ermittelten Exziton-Energien mit Literaturwerten.^[65] Alle Werte in cm^{-1} .

$\tilde{\nu}_{max}$	$\Delta\tilde{\nu}_{max}-\tilde{\nu}_{max,0}$	Übergang	$\Delta_{Lit,\tilde{\nu}_{max}-\tilde{\nu}_{max,0}}$ ^[65]
18200	0	$1S_{3/2}-1S_e$	0
19760	1560	$2S_{3/2}-1S_e$	1300
20580	2380	$1S_{1/2}-1S_e$	2600
21660	3460	$1P_{3/2}-1P_e$	3100
26285	8085		

vor, die in den Abbildungen 4.6 und 4.7 gezeigt sind. Während die Kerne eine sehr leicht ellipti-

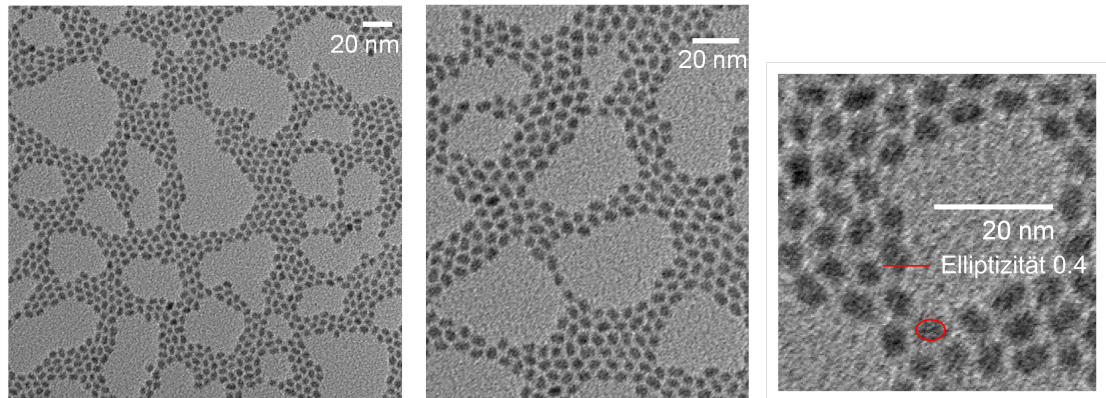


Abb. 4.6: TEM-Aufnahmen der CdSe-Kerne der QD-561-Nanokristalle: Aufgezeichnet von A. Bottin an einem Philips EM-420 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und 75000-facher Vergrößerung. Die abgebildeten Maßstabsbalken betragen 20 nm.

sche Form besitzen (μ : 0.4), erscheint das Kern/Schale-System runder (μ : etwa 0.2). Es ist bekannt, dass CdSe-Kerne nach dem Tempern eine sphärischere Form annehmen können.^[173] Im Hinblick auf die deutlich verschmälerten Ensemblespektren des Kern/Schale-Systems ist es deshalb denkbar, dass es während des Schalenwachstums zu einer Größen- und Formfokussierung gekommen

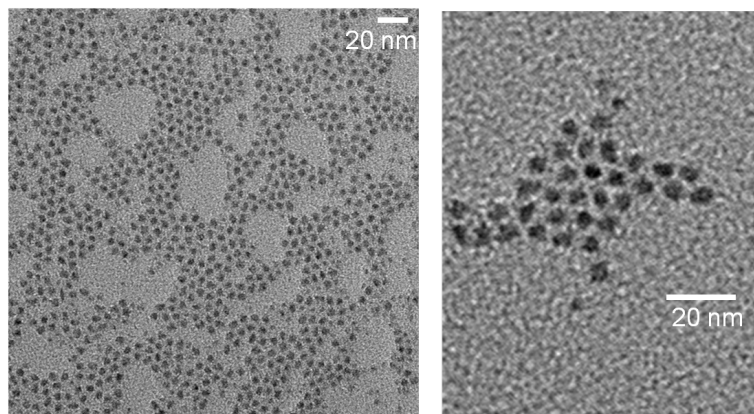


Abb. 4.7: TEM-Aufnahmen der QD-561-Nanokristalle. Aufgezeichnet von A. Bottin an einem Philips EM-420 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und 75000-facher Vergrößerung. Die abgebildeten Maßstabsbalken betragen 20 nm.

ist. Weiterhin könnten zum Beispiel sphärischere Partikel bevorzugt beschichtet worden sein. Die sphärischere Form nach der Beschichtung kann sich jedoch auch durch ein ungleichmäßiges Aufwachsen der ZnS-Schale ergeben. Inwieweit die Form des Kerns beim Schalenwachstum erhalten bleibt, kann den hier gezeigten TEM-Aufnahmen nicht entnommen werden.

4.4 QD-575 (CdSe/2CdS/ZnS)

Die QD-575-Nanokristalle wurden von Anne Bottin synthetisiert. Es handelt sich um sphärische Partikel aus einem CdSe-Kern und einer Schale aus zwei Monolagen CdS und einer Monolage ZnS. Diese Partikel wurden nur mittels der Emissionsspektroskopie bei Raumtemperatur und L-He-Temperatur untersucht. Die Absorptions- und Emissionsspektren der QD-575-Nanokristalle in Toluol bei Raumtemperatur sind in Abb. 4.8 gezeigt. Das Emissionsspektrum besteht aus einer einzigen Bande mit einem Maximum bei 575 nm ohne Emission aus Fallenzuständen. Auch diese Emissionsbande ist sehr schmal (FWHM: 25 nm bzw. 750 cm^{-1}). Von dieser Probe liegen keine TEM-Aufnahmen vor.

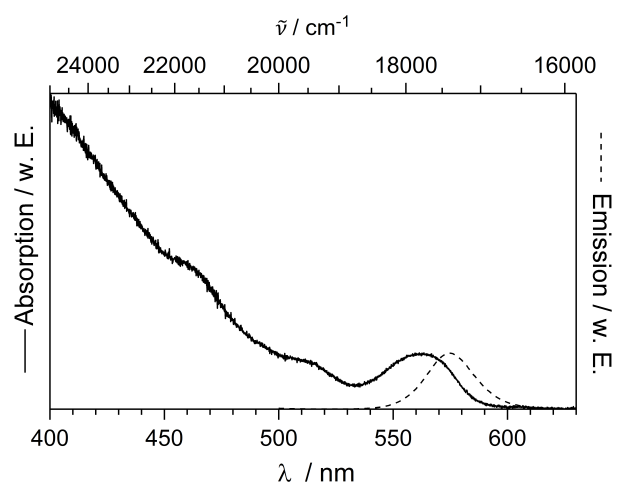


Abb. 4.8: Absorptions- und Emissionsspektrum der QD-575-CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle in Toluol bei Raumtemperatur.

5 Emissionsspektroskopie von Raumtemperatur zu kryogenen Temperaturen

Neben der Kenntnis der elektronischen Übergangsenergien können mit Hilfe der Emissionsspektroskopie bei kryogenen Temperaturen Informationen bezüglich weiterer emittierender Zustände¹ sowie der Elektron-Phonon-Kopplung gewonnen werden. Weiterhin erlaubt die Emissionsspektroskopie Aussagen über Emissionsintensität, Photostabilität sowie spektrale Diffusion.

Dieses Kapitel ist wie folgt aufgebaut: Zunächst wird die Veränderung der Photolumineszenzintensität einzelner Halbleiternanokristalle und die Verschiebung ihrer Bandlücke mit der Temperatur beschrieben. Daraufhin wird auf die Bestandteile der Emissionsspektren bei kryogenen Temperaturen, Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden, eingegangen. Schließlich werden noch die spektrale Diffusion und ihre Auswirkung auf die Emissionsspektren thematisiert.

5.1 Veränderung der Photolumineszenzintensität mit der Temperatur

Die Herstellung und Auswahl geeigneter Proben für die Spektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle bei kryogenen Temperaturen erwies sich als eine Herausforderung. Bereits in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit wurde vollständige Abnahme der Photolumineszenz-Intensität bei 1.2 K von Halbleiternanokristallen festgestellt, deren Ursache in einem Verlust der Ligandenhülle während der Evakuierung des Systems vermutet wurde. Dieser Effekt war irreversibel und wurde nur bei Halbleiternanokristallen beobachtet, die bereits über mehrere Monate bis Jahre aufbewahrt worden waren. Auch eine Verkürzung des Evakuierungsprozesses konnte den irreversiblen PL-Intensitätsverlust nicht verhindern.

In dieser Arbeit konnten allerdings auch bei zeitnah nach der Synthese hergestellten sowie kommerziell erworbenen Halbleiternanokristallen Verluste der PL-Intensität bei kryogenen Temperaturen festgestellt werden. Überraschenderweise erwies sich dieser Effekt jedoch als reversibel.

¹Neben der Emission aus weiteren Zuständen der exzitonischen Feinstruktur schließt dies auch Trion- und Multiexziton-Emission mit ein.

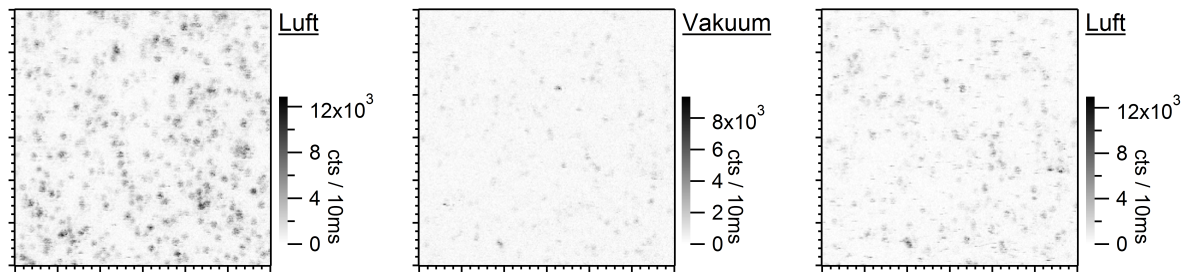


Abb. 5.1: Photolumineszenzintensitätsbilder (3 kW/cm^2 , $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, 256×256 Pixel, 10 ms/Pixel) einer Probe von CdSe/CdS/ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{ZnS}$ -Nanokristallen unter Luft, unter Vakuum nach einer Evakuierung über Nacht sowie nach erneuter Belüftung.

Ohne eine Belüftung des Systems konnte nach einem oder mehreren Kühlzyklen die vollständige Regeneration der PL-Intensität beobachtet werden. Bei allen Proben aus „neuen“ Nanokristallen konnte diese Reversibilität festgestellt werden. Die Temperaturabhängigkeit dieses Effekts wurde exemplarisch an CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen (QD-597) untersucht und ist in Abb. 5.2 gezeigt. In diesem Fall gelang es anhand der PL-Intensitätsbilder, die Entwicklung der Emissionsintensität

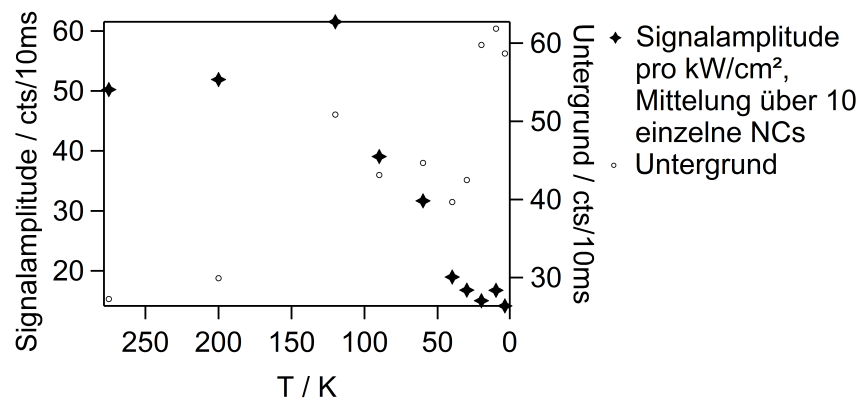


Abb. 5.2: Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität anhand einzelner CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle (QD-597 in Zeonex®): Abgebildet ist ein Mittelwert der Signalamplituden von 10 einzelnen Nanokristallen sowie die Untergrundzählrate (λ_{exc} : 488 nm , I_{exc} : 3 kW/cm^2 , Objektiv Olympus PLC60x).

einzelner Halbleiternanokristalle von Raumtemperatur bis zu kryogenen Temperaturen zu verfolgen. Die Abbildung 5.2 zeigt die Entwicklung der Signalamplitude (anhand eines Mittelwerts von 10 einzelnen Nanokristallen) sowie die Untergrundzählrate bei verschiedenen Temperaturen. Mit sinkender Temperatur sind zwei Effekte zu beobachten. Zum einen steigt die Untergrundzählrate an. Zum anderen sinkt die PL-Intensität der Nanokristalle, erkennbar an einer Verringerung der

Signalamplitude. Ein ähnlicher Effekt wird im verwendeten Aufbau auch bei organischen Farbstoffen beobachtet, ist allerdings dort wesentlich geringer ausgeprägt (s. Kap. 3.7). Die Verringerung der PL-Intensität der gezeigten Nanokristalle beginnt im Wesentlichen bei Temperaturen unterhalb von 120 K. Ein Erklärungsansatz für dieses Verhalten können Fallenzustände sein, in denen Ladungsträger nach der Anregung gefangen sind. Unterhalb einer gewissen Temperatur ist die thermische Energie nicht ausreichend, um die Energiebarriere zu überwinden. Dies würde jedoch eher einen längeren Aus-Zustand als die beobachtete verringerte Intensität erwarten lassen. Da allerdings *grey states* mit Trion-Emission in Verbindung gebracht wurden,^[119] ist auch ein getrappter Ladungsträger als Auslöser einer verringerten PL-Intensität denkbar.

In der Literatur wird ein derartiges Verhalten für Kern/Schale-Halbleiternanokristalle in Abhängigkeit der Probenpräparation nicht beschrieben. Im Gegenteil werden in Ensemble-Emissionsspektren häufig Löschprozesse bei Temperaturen über Raumtemperatur beobachtet^[174] sowie vergrößerte Intensitäten beim Kühlen.^[175,176] Allerdings ist für reine CdSe-Kerne der Effekt des *luminescence temperature anti-quenching* bekannt.^[177] Dort wird für Temperaturen oberhalb von 20 K zunächst ein Löschen der Emission beobachtet, ab etwa 250 K setzt jedoch das *anti-quenching* ein. Als Ursache des *luminescence temperature anti-quenching* wird ein Phasenübergang in der Ligandenhülle der CdSe-Nanokristalle angesehen, der eine Absättigung von Fallenzuständen auf der Oberfläche des Nanokristalls durch geringfügige Verlagerung von Oberflächenatomen erlaubt.^[177] Komplexe, nicht-monotone Veränderungen der PL-Intensität mit der Temperatur wurden weiterhin für CdSe/CdS-Dot-in-Rod-Strukturen beobachtet.^[178] Für einzelne CdSe/CdS-Nanokristalle wurde eine Veränderung des Photolumineszenz-Blinkens mit der Temperatur beobachtet. Hier wurde eine deutliche Verringerung der An-/Aus-Zyklen vor Einnahme eines Dunkelzustands, der länger als 60 s andauert, beobachtet.^[179] Labeau et al. beobachteten eine Verringerung der PL-Intensität bei tiefen Temperaturen, die auf eine mit verringerter Temperatur verringerte thermische Besetzung des *bright exciton*-Zustands zurückgeführt wurde.^[109] Dieser Effekt müsste allerdings für alle Nanokristalle gleicher Größe ähnlich stark ausgeprägt und nicht von der Probenpräparation abhängig sein.

Im Rahmen der Suche nach einer Probe, die auch bei L-He-Temperatur eine hohe PL-Intensität aufweist, wurde eine Vielzahl von Halbleiternanokristallen bei Raumtemperatur und kryogenen Temperaturen erprobt, um eine eventuelle Systematik dieser Intensitätsabnahme festzustellen. Variiert wurden hierbei die Ligandenhüllen (Oleylamin, TOPO, Octadecylamin, Polymerhülle) sowie die Schalenzusammensetzungen (CdS; CdS/ZnS; ZnS; CdS/CdZnS/ZnS). In den meisten Fällen konnte eine deutliche Verringerung der PL-Intensität mit sinkender Temperatur festgestellt werden. Zudem wurde neben PMMA auch das Zyκλο-Olefin-Polymer Zeonex® als Matrix getestet, da eine andere dielektrische Umgebung das PL-Blinken und damit auch das Auftreten langlebiger Aus-Zustände beeinflussen kann.^[132] Im Vergleich mit PMMA konnten allerdings kei-

ne Unterschiede festgestellt werden.

Die in Abb. 5.2 gezeigte reversible Veränderung der PL-Intensität zwischen Raumtemperatur und kryogenen Temperaturen konnte bei einem wesentlichen Teil der in einem Polymerfilm eingelagerten Nanokristalle beobachtet werden, wenn die Evakuierung des Systems entsprechend der Betriebsanleitung über Nacht stattfand.² Eine geringfügige Verbesserung konnte bei einer Probe von CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen festgestellt werden, nachdem ihre Standard-Ligandenhülle (Oleylamin, TDPA, TOP) gegen TOPO ausgetauscht wurde (QD-597 & QD-597-TOPO, s. Tab. 3.1 in Kap. 3.1). Dies war allerdings nicht reproduzierbar (QD-598 & QD-598-TOPO). Einzig eine Probe aus kommerziell erhältlichen CdSe/ZnS-Nanokristallen, die anstelle einer Ligandenhülle von einer amphiphilen Polymerhülle umgeben waren (Qdot625_{aq}, eingebettet in Polyvinylalkohol), zeigten nur eine geringfügige Verringerung der PL-Intensität ähnlich der des Referenzfarbstoffs PDI beim Kühlen. Dies deutet darauf hin, dass die Ursache des Effekts in der Grenzfläche von Nanokristall und Umgebung lokalisiert ist. Für die Polymerhülle der Qdot625_{aq} wird im Gegensatz zu „normalen“ organischen Liganden kein Ligandenverlust erwartet. Zudem kann von einer besseren Abschirmung des Nanokristalls gegen die Umgebung ausgegangen werden. Auch in der Literatur gelten mit einer Polymerschale umhüllte Nanokristalle als sehr gut geeignet für die Spektroskopie. So beschreiben z. B. Chilla et al.^[91] starke und beständige Fluoreszenz bei kryogenen Temperaturen für ein CdSe-Multischalen-System, in dem die Liganden mit Polyethylenoxid getauscht wurden und die Partikel in einer PEO-Matrix eingebettet wurden. Auch in der Gruppe von Lounis werden seit einiger Zeit CdSe/ZnS-Nanokristalle mit einer amphiphilen Polymerhülle zur Spektroskopie bei kryogenen Temperaturen verwendet.^[31,85,180,181] Da die Qdot625_{aq}-Nanokristalle jedoch bereits bei Raumtemperatur eine deutlich intensitätsschwächere Photolumineszenz zeigten als alle weiteren, stellten auch sie keine zufriedenstellende Lösung für die Spektroskopie bei kryogenen Temperaturen dar. Die Verwendung von Nanokristallen mit einer Polymerhülle erscheint allerdings ein sinnvoller Ansatz zur Reduktion von Intensitätsverlusten.

Da die Ursache der PL-Intensitätsverringern in der Grenzfläche Nanokristall/Umgebung vermutet wurde, wurde neben der Einbettung der Nanokristalle in Polymerfilme auch die direkte Immobilisierung auf einer funktionalisierten Glasoberfläche getestet. Dafür wurden Qdot605-Nanokristalle wie in Kap. 3.1 beschrieben auf ein MPTMS-beschichtetes Deckglas aufgebracht. Da die immobilisierten Nanokristalle sich ohne einen schützenden Polymerfilm auf der Glasoberfläche befanden, wurde die Evakuierungsdauer des Systems vor dem Kühlvorgang auf 2 Stunden verkürzt.³ Diese Probe zeigte vergleichsweise hohe PL-Intensitäten bei kryogenen Temperaturen, obwohl eine zuvor hergestellte Probe derselben Nanokristalle in einem PMMA-Film bei kryoge-

²Dies führt zu einem Enddruck von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

³Dies führt zu einem Enddruck von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

nen Temperaturen nahezu keine Emission gezeigt hatte (s. Tab. 5.1).

Das Löschen der Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen durch einen Polymerfilm ist keine physikalisch sinnvolle Erklärung für die PL-Intensitätsverluste beim Kühlen. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Probenpräparation auf die PL-Intensität bei kryogenen Temperaturen an zwei verschiedenen Proben verglichen. Zum einen wurde eine weitere Probe der Qdot605-Nanokristalle in PMMA angefertigt, die allerdings wie die MPTMS-Probe einer verkürzten Evakuierung von 2 Stunden ausgesetzt wurde. Zum anderen wurden von frisch hergestellten CdSe/-CdS/ZnS-Nanokristallen (QD-575) Partikel auf MPTMS und in PMMA untersucht. Letztere wurde zunächst einem verkürzten Evakuierungsprozess ausgesetzt (2 h) und einem Kühlzyklus unterworfen. Danach wurde noch eine Evakuierung über Nacht durchgeführt und erneut gekühlt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Zum Vergleich ist die Signalamplituden-Verringerung der polymerummantelten Qdot625_{aq}-Nanokristalle angeführt. Für alle dort gezeigten Proben und

Tab. 5.1: Einfluss der Probenpräparation (PMMA mit kurzer Evakuierungsdauer (2 h), langer Evakuierungsdauer (12 h) oder MPTMS mit kurzer Evakuierungsdauer) auf das PL-Verhalten einzelner Nanokristalle (Qdot605, QD-605, zum Vergleich: Qdot625_{aq} in Polyvinylalkohol) bei kryogenen Temperaturen. Verglichen werden die Quotienten der Verhältnisse der Signalamplituden zur Standardabweichung des Untergrundrauschens bei 4.5 K und 295 K (SNR (LT/RT)), die Verhältnisse der Signalamplituden bei 4.5 K und 295 K, die Quotienten der Belegungsdichten gleich großer Probenoberflächen bei 4.5 K und 295 K (Spotdichte LT/RT) sowie der prozentuale Anteil der Emissionsspot auf PL-Intensitätsbildern, der nach dem Anfahren keine Emission mehr zeigt. Die absoluten Signalamplituden in counts/10ms pro kW/cm² sind hinter dem Verhältnis in Klammern angegeben.

Bedingungen	SNR (LT/RT)	Signalamp. (LT/RT)	Spotdichte LT/RT	% aus
Qdot605 CdSe/ZnS				
PMMA lang evakuiert	0.05	0.11 (120/1050)	0.04	90
PMMA kurz evakuiert	0.15	0.30 (180/580)	0.79	12
MPTMS kurz evakuiert	0.36	0.96 (310/330)	0.79	15
QD-575 CdSe/2CdS/ZnS				
PMMA lang evakuiert	0.10	0.34 (140/410)	0.51	44
PMMA kurz evakuiert	0.27	0.60 (250/410)	0.52	14
MPTMS kurz evakuiert	0.33	0.48 (120/260)	0.70	33
Qdot625_{aq}				
PVA lang evakuiert	0.77	0.91 (100/110)		

Bedingungen ist eine Verringerung der Signalamplitude beim Kühlen ersichtlich, die allerdings unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die geringste Verringerung der Signalamplitude ist bei den Qdot625_{aq}-Nanokristallen festzustellen, deren absolute PL-Intensität allerdings deutlich unter der der weiteren Proben lag.

Für die PMMA-Proben beider Nanokristalle sind bei einer Verlängerung der Pumpzeit Verschlechterungen der PL-Emission bei tiefen Temperaturen festzustellen. Zum einen verringert sich die Signalamplitude bei tiefen Temperaturen gegenüber Raumtemperatur sowie die durchschnittliche Spotdichte pro gleich großer Fläche. Weiterhin zeigt ein größerer Anteil der Spots auf den PL-Intensitätsbildern bei der Spektrenaufnahme keine Emission mehr. Die QD-575-Nanokristalle zeigen in der kurz evakuierten PMMA-Probe sowie der MPTMS-Probe ähnliche Signal-Verringerungen im Vergleich von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen. Allerdings werden in der MPTMS-Probe vermehrt Aus-Zustände nach der Aufnahme nur weniger Emissionsspektren beobachtet. Die Qdot605-Nanokristalle zeigen zwar im PMMA-Film einen stärkeren Signalverlust beim Kühlen als die auf MPTMS immobilisierten, die absolute Intensität ist im PMMA-Film bei gleicher Anregungsintensität aber höher. Weiterhin zeigen die Qdot605-Nanokristalle auf MPTMS eine geringere Toleranz gegenüber erhöhten Anregungsleistungen als in PMMA. Dies äußert sich in verstärktem Auftreten von Aus-Zuständen oder Multiplett-Spektren (bedingt durch spektrale Diffusion) in der MPTMS-Probe, wenn die Anregungsintensität von 80 W/cm^2 auf 800 W/cm^2 erhöht wird. In der PMMA-Probe bleibt unter diesen Umständen der Anteil von Emissionsspektren, die nur eine ZPL mit PSB zeigen, nahezu konstant bei etwa 60%.

In den kurz evakuierten Proben der Qdot605- und QD-575-Nanokristalle gelang die Identifikation einzelner, zuvor bei tiefen Temperaturen untersuchter Partikel bei Raumtemperatur. Das SNR-Verhältnis von kryogenen Temperaturen zu Raumtemperatur schwankt von Partikel zu Partikel deutlich. Für einzelne Qdot605-Nanokristalle werden Werte von 0.05 bis 0.39 beobachtet.

Bei den letzten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halbleiternanokristallen (QD-561) wurde auf Aufreinigungsschritte verzichtet und die Partikel bis zur Probenherstellung in ODE belassen. Hierdurch wird ein geringfügigerer Ligandenverlust erwartet als bei der Aufbewahrung in Toluol. Tatsächlich wurde ein Signalamplituden-Verhältnis von 0.38 beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass auch das zur Lagerung verwendete Lösungsmittel einen Einfluss auf die Qualität der Probe haben kann.

Zusammenfassend wird vermutet, dass insbesondere die Dauer der Evakuierung des Systems zu Problemen bei der Spektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle bei tiefen Temperaturen führt. Weiterhin können bei längerer Lagerung die Liganden in Lösung gehen. Vorzugsweise geschieht dies bei Verwendung eines Lösungsmittels, in dem die Liganden gut löslich sind, wie zum Beispiel Toluol. Ein weiterer Verlust von Oberflächenliganden beim *Spin coating* wird in der Literatur erwähnt.^[44] Diese Faktoren können zu einem teilweisen Ligandenverlust führen, der Fallenzustände auf der Oberfläche der Nanokristalle generiert. Die drei oben erwähnten verschiedenen PL-Emissionsverhalten lassen sich damit wie folgt erklären:

a) Hell bei Raumtemperatur und kryogenen Temperaturen – geringfügiger bis kein Ligandenverlust

b) Irreversibles Photolumineszenzquenchen beim Kühlen – weitgehender Ligandenverlust. Dies wurde insbesondere bei gealterten Nanokristallen beobachtet.

c) Reversibles Photolumineszenzquenchen beim Kühlen – Bildung von Fallenzuständen aufgrund von teilweisem Ligandenverlust

Die Probenherstellung auf MPTMS-funktionalisiertem Glas lieferte demnach vermutlich vor allem bessere Ergebnisse als vorherige PMMA-Präparationen, weil die Evakuierungsdauer verringert wurde.

5.2 Verschiebung der Übergangsenergie mit der Temperatur

Die Verringerung der Temperatur führt zu einer Verschmälerung von Absorptions- und Emissionsspektren einzelner Emittier aufgrund der geringeren Beteiligung von Phononen an den Übergängen. Die Intensität von rein elektronischen Übergängen in den Spektren wird hierdurch vergrößert, bis sie schließlich als Nullphononenlinien von den Phononenseitenbanden spektral separiert sind.⁴ Die rein elektronischen Übergänge treten in der Emission bei höheren Energien auf als die Phononenseitenbanden, wodurch die Maxima der Emissionsspektren bei Raumtemperatur im Vergleich zu Nullphononenlinien zu geringeren Energien verschoben sind. Dies ist sowohl im Ensemble⁵ als auch bei der temperaturabhängigen Spektroskopie einzelner Moleküle zu beobachten.^[182] In einem Halbleiter verändert sich zusätzlich zur spektralen Umverteilung der Intensität mit der Temperatur auch dessen Bandlücke, wodurch es in Halbleiternanokristallen, verglichen mit organischen Farbstoffen, zu einer deutlich stärkeren Verschiebung der Emissionsspektren mit sinkender Temperatur kommt. In CdSe-Halbleiternanokristallen ist die Situation weiterhin komplexer, da es neben der Beteiligung von Phononen mit steigender Temperatur auch zur Emission aus thermisch besetzten Zuständen der exzitonischen Feinstruktur kommt. Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von Halbleiternanokristallen ist wichtig zum gezielten Design einer Probe mit optimierten Eigenschaften für die Spektroskopie bei kryogenen Temperaturen.

In Kap. 2.4.3 wurde die Veränderung der Bandlücke von makrokristallinen Halbleitern mit den Relationen von Varshni^[114] sowie O'Donnell und Chen^[115] beschrieben. Anhand der in Gl. 2.50 beschriebenen empirischen Temperaturabhängigkeit $\Delta E_g(T) \sim -\frac{\alpha T^2}{T+\beta}$ wird mit den Parametern $\alpha = 17 \cdot 10^{-4}$ eV/K und $\beta = 1150$ K zwischen 4.5 K und 295 K eine Verkleinerung der Bandlücke um etwa 580 cm^{-1} erwartet. Die in Gl. 2.51 beschriebene Relation zwischen Bandlücke und Phononenbesetzung $\Delta E_g(T) \sim -2SE_{phon}/(e^{\frac{E_{phon}}{kT}} - 1)$ ergibt unter Vernachlässigung akustischer

⁴Die Energiedifferenzen und Intensitätsverteilungen von Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle bei kryogenen Temperaturen werden im folgenden Abschnitt 5.3 erläutert.

⁵Emissionsspektrum in Lösung bei Raumtemperatur im Vergleich mit dem Histogramm der Maxima der Nullphononenlinien, das ein „künstliches“ Ensemble darstellt

Phononen für Huang-Rhys-Faktoren $S_{LO} \sim 0.4$ nur eine Verschiebung von etwa 100 cm^{-1} . Bei zusätzlicher (additiver) Berücksichtigung akustischer Phononen (Abschätzung $S_{ac} \sim 0.75$, $E_{ac} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$) ergibt sich eine Verschiebung von 300 cm^{-1} . Ein Vergleich der Maxima der Emissionsspektren und deren Schnittpunkte mit den Absorptionsspektren der Proben Qdot605, QD-605, QD-575 und QD-561 bei Raumtemperatur mit den Maxima der an die Histogramme der spektralen Positionen der Nullphononenlinien bei kryogenen Temperaturen angepassten Gauß-Kurven ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst und in Abbildung 5.3 gezeigt. Die mittels der empirischen

Tab. 5.2: Vergleich der Maxima der Ensemble-Emissionsspektren bei Raumtemperatur ($\tilde{\nu}_{max(295K)}$) der Halbleiternanokristalle Qdot605, QD-605, QD-575 und QD-561 in Toluol mit den Maxima der an die Verteilungen der elektronischen Übergangsenergien (4.5 K) angepassten Gauß-Funktionen ($\tilde{\nu}_{max(4.5K)}$) und deren Differenzen $\Delta_{4.5K-295K}$. In Klammern sind die Halbwertsbreiten (FWHM) der Emissionsspektren bzw. der Gauß-Funktionen angegeben. Ebenfalls angegeben ist der Schnittpunkt der normierten Ensemble-Absorptions- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur (SP Abs/Em) sowie dessen Differenz zu $\tilde{\nu}_{max(4.5K)}$. Alle Werte in cm^{-1} .

Probe	$\tilde{\nu}_{max(295K)}$ (FWHM)	$\tilde{\nu}_{max(4.5K)}$ (FWHM)	$\Delta_{4.5K-295K}$	SP Abs/Em	$\Delta_{4.5K-SP}$
Qdot605	16530 (680)	17105 (445)	575	16640	465
QD-605	16530 (930)	16880 (1015)	350	16580	300
QD-575	17390 (750)	18020 (635)	630	17540	480
QD-561	17825 (890)	18475 (685)	650	17990	485

Varshni-Relation (Gl. 2.50) bestimmte Bandlücken-Verschiebung von 580 cm^{-1} kommt den experimentell bestimmten Werten von $\Delta_{4.5K-295K}$ in Tab. 5.2 relativ nahe, während die mit der Gleichung nach O'Donnell und Chen (Gl. 2.51) bestimmte Verschiebung von 100 cm^{-1} geringer ausfällt als die experimentellen Werte. Die größte Unsicherheit sind in diesem Fall die Huang-Rhys-Faktoren, da hier Mittelwerte aus den hochaufgelösten Emissionsspektren verschiedener Proben verwendet werden. Die Differenz zwischen den Schnittpunkten der normierten Ensemble-spektren bei Raumtemperatur und den Maxima der an die Histogramme der spektralen Positionen der Nullphononenlinien bei kryogenen Temperaturen angepassten Gauß-Kurven $\Delta_{4.5K-SP}$ gibt die reine Verschiebung der Bandlücke ohne den Effekt der spektralen Intensitätsumverteilung an. Die experimentell bestimmten $\Delta_{4.5K-SP}$ sind deutlich niedriger als die mit der Varshni-Relation bestimmten Bandlücken-Verschiebungen, allerdings immer noch höher als die Abschätzung nach O'Donnell und Chen erwarten ließe.

Bei den Bandlücken-Verschiebungen sind deutliche Variationen von Probe zu Probe erkennbar. Zunächst fällt der deutlich niedrigere Wert für die QD-605-Probe im Vergleich mit den restlichen drei Proben auf. Das zu dieser zugehörige Histogramm erscheint allerdings nicht normalverteilt

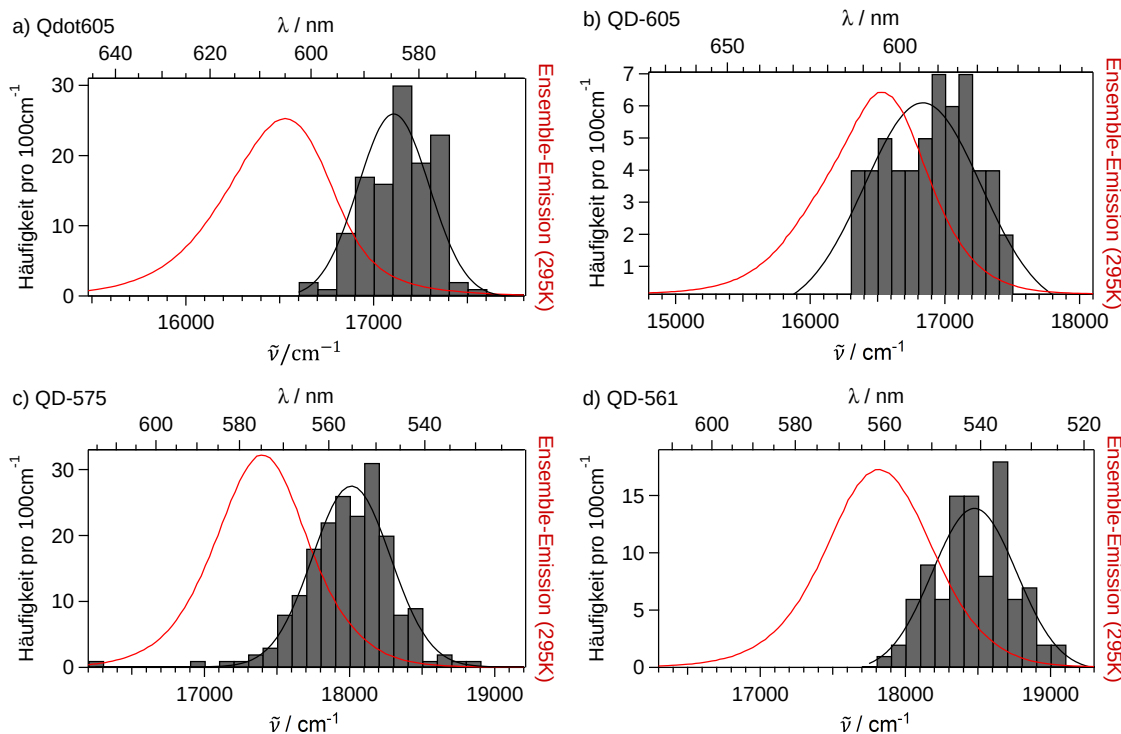


Abb. 5.3: Vergleich der Ensemble-Emissionsspektren (295 K) der Halbleiternanokristalle Qdot605 (a), QD-605 (b), QD-575 (c) und QD-561 (d) in Toluol mit den Verteilungen der rein elektronischen ZPLs (4.5 K) und an letztere angepasste Gauß-Funktionen.

und sowohl die an dieses Histogramm angepasste Gauß-Kurve als auch das Ensemblespektrum zeigen vergleichsweise große Halbwertsbreiten. Zudem wurden nur wenige Nullphononenlinien aufgezeichnet.

Für zwei Proben (QD-575 und Qdot605) gelang, wie bereits erwähnt, die Aufnahme von Emissionsspektren derselben Nanokristalle bei 4.5 K und 295 K. Ein Beispiel ist in Abb. 5.4 gezeigt. Von Partikel zu Partikel zeigt sich hierbei eine große Streuung der Verschiebungen der Übergangsenergien. Es werden Verschiebungen zwischen 200 und 800 cm⁻¹ beobachtet. Die Verschiebungen korrelieren in diesem Fall nicht mit den bei tiefen Temperaturen bestimmten Huang-Rhys-Faktoren, deren Zuverlässigkeit allerdings gering ist, weil sie aus niedrig aufgelösten Emissionsspektren bestimmt wurden.

Das Emissionsspektrum bei tiefen Temperaturen in Abb. 5.4 ist insofern interessant, da neben dem longitudinal-optischen Phonon des Cadmiumselenid (LO_{CdSe}) auch dessen Zwei-Phononen-Mode (2LO_{CdSe}) und weiterhin das LO-Phonon des Cadmiumsulfid LO_{CdS} sichtbar sind. Derartige Beobachtungen können nur in Emissionsspektren hoher Intensität gemacht werden. Auf das

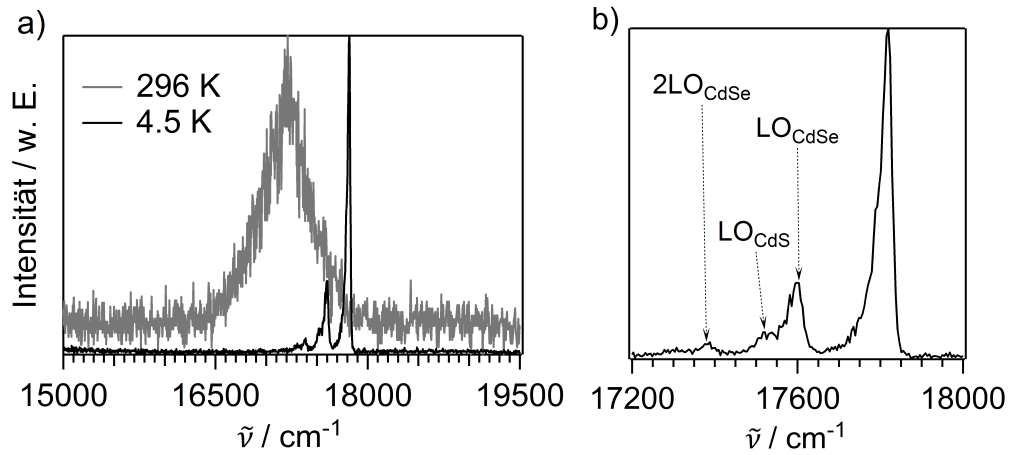


Abb. 5.4: a) Emissionsspektren desselben einzelnen CdSe/CdS/ZnS-Halbleiternanokristalls (QD-575 in PMMA) bei Raumtemperatur und kryogenen Temperaturen (t_{int} : 5 s, λ_{exc} : 488 nm, I_{exc} : 800 W/cm², Objektiv Attocube LT-objective); b) vergrößerte Darstellung des Emissionsspektrums bei 4.5 K mit Zuordnung von LO-Phononenseitenbanden.

Auftreten von Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden wird im folgenden Abschnitt 5.3 eingegangen.

5.3 Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden

Das Emissionsspektrum eines einzelnen CdSe-Nanokristalls bei tiefen Temperaturen besteht, wie bereits in Kap. 2.4.3 erwähnt, aus einer Nullphononenlinie (ZPL), die einem rein elektronischen Übergang aus dem niederenergetischsten Zustand der exzitonischen Feinstruktur entspricht, und Phononenseitenbanden (PSBs). Obwohl in der Literatur auch das Auftreten longitudinal-optischer Phononen der Schalenmaterialien in den Emissionsspektren von Kern/Schale-Systemen beschrieben wurde^[91] und in intensitätsstarken Emissionsspektren mit einem CdS-Anteil in der Schale detektiert werden konnten (Abb. 5.4), wurden in CdSe/ZnS-Nanokristallen nur die LO-Phononen des CdSe festgestellt. Alle in den folgenden Abschnitten gezeigten Daten stammen von CdSe/ZnS-Nanokristallen (Qdot605, QD-605 und QD-561). Abb. 5.5 zeigt repräsentative Emissionsspektren eines einzelnen Halbleiternanokristalls.

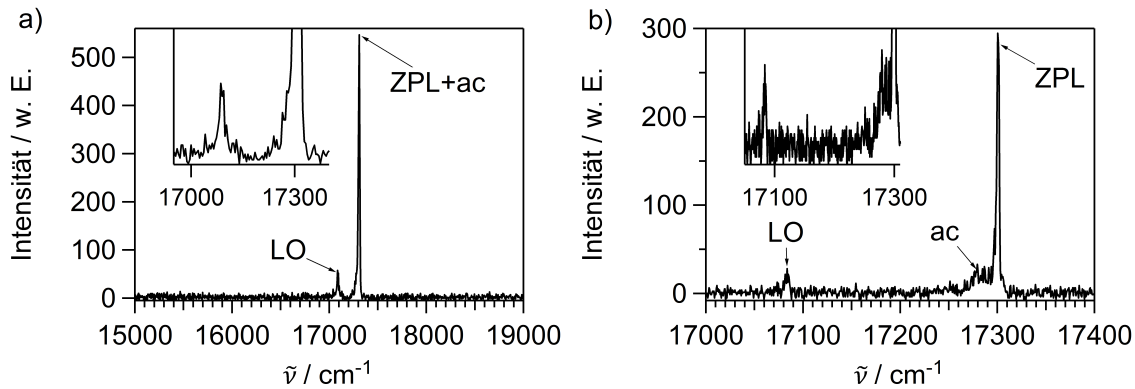


Abb. 5.5: Emissionsspektren eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas) bei 4.5 K (t_{int} : 5 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm², Objektiv Olympus PLC40x); a) niedrige spektrale Auflösung (~ 13 cm⁻¹, Gitter 150 l/mm): Die Nullphononenlinie (ZPL) ist mit der akustischen Phononenseitenbande (ac) überlagert. Das longitudinal-optische Phonon (LO) befindet sich in einem Abstand von 210 cm⁻¹ zur ZPL; b) höhere spektrale Auflösung (~ 2 cm⁻¹, Gitter 900 l/mm): Die Nullphononenlinie und die akustische Phononenseitenbande sind spektral separiert.

In Emissionsspektren niedriger Auflösung hat die ZPL eine asymmetrische Form, da ihrer niederenergetischen Flanke eine akustische PSB überlagert ist. Das longitudinal-optische (LO) Phonon ist etwa 210 cm⁻¹ rotverschoben von der ZPL zu finden. In Emissionsspektren höherer Auflösung kann auch die akustische Phononenseitenbande aufgelöst werden.

Die Halbwertsbreite der longitudinal-optischen Seitenbande steht in engem Zusammenhang mit der der ZPL, wie in Abb. 5.6 erkannt werden kann. Im optimalen Fall werden beide als auflösungslimitiert beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass nur eine, sehr lokalisierte, longitudinal-

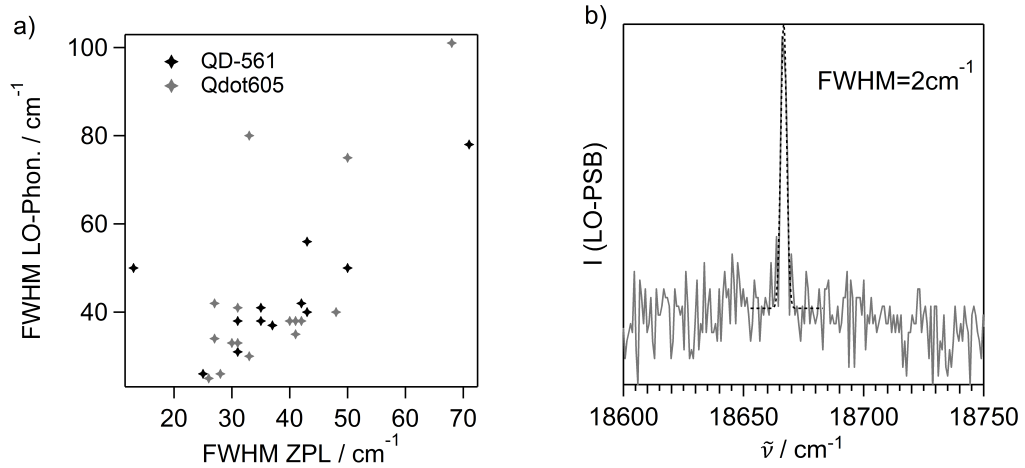


Abb. 5.6: Halbwertsbreite der LO-Phononenmode: a) Korrelation der Halbwertsbreiten der Nullphononenlinien und LO-Phononenseitenbanden in niedrigaufgelösten Emissionsspektren (Auflösung 13 cm^{-1}) verschiedener CdSe/ZnS-Nanokristalle (QD-561 in PMMA, Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas); b) schmalste beobachtete LO-PSB eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-561 in PMMA), aufgezeichnet bei resonanter Anregung eines Zustands der exzitonischen Feinstruktur während der Aufnahme eines Anregungsspektrums.

optische Phononenmode am Übergang beteiligt ist. Die Verbreiterungen sind vermutlich durch schnelle spektrale Diffusion zu begründen. Die schmalste LO-PSB, die in dieser Arbeit beobachtet werden konnte, zeigte eine Halbwertsbreite von nur 2 cm^{-1} und war auflösungslimitiert (Gitter 900 l/mm). Diese wurde während der Aufnahme eines Anregungsspektrums aufgezeichnet und ist in Abb. 5.6 b) gezeigt. Die Beobachtung schmaler LO-PSBs steht im Einklang mit der Detektion schmaler LO-Moden in Pump-Probe-Experimenten kolloidaler Halbleiternanokristalle.^[89] Für epitaktische Quantenpunkte wurde hingegen die Kopplung an eine Verteilung von LO-Moden beobachtet.^[88]

Abb. 5.7 a) zeigt die Abstände zwischen den LO-PSBs und den ZPLs für 78 niedrigaufgelöste und 42 hochaufgelöste Emissionsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle aus verschiedenen Proben (Qdot605, QD-605, QD-561). Zwar zeigen insbesondere die niedrigaufgelösten Emissionsspektren eine breite Streuung der Separation von ZPL und LO-PSB, eine Abhängigkeit der LO-Phononenenergie von der Nanokristallgröße ist für diese Nanokristalle (a_{Kern} : $2 - 3 \text{ nm}$) jedoch nicht erkennbar. Aus den hochaufgelösten Emissionsspektren kann eine mittlere Separation von ZPL und LO-PSB von 214 cm^{-1} gewonnen werden, die sich nur geringfügig von den in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Werten des Makrokristalls (210 cm^{-1} , s. Tab. 2.5) und experimentell bestimmten ($180 - 208 \text{ cm}^{-1}$)^[86,89,91,93] oder berechneten ($190 - 200 \text{ cm}^{-1}$)^[90] Werten für CdSe-

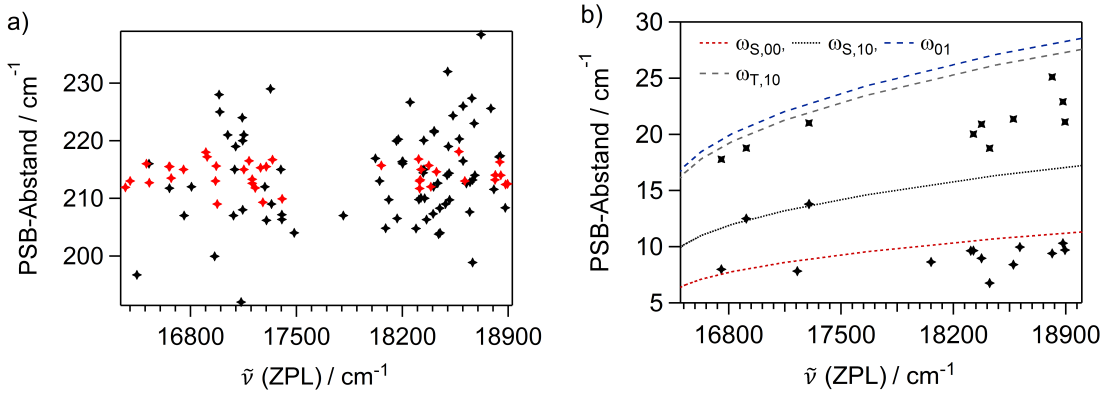


Abb. 5.7: Energetische Separierung von ZPL und PSB in den Emissionsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle aus verschiedenen Proben (Qdot605, QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas, QD-561 in PMMA): a) Abstände zwischen den LO-PSBs und den ZPLs für 78 niedrigaufgelöste (schwarz) und 42 hochaufgelöste (rot) Emissionsspektren; b) Abstände zwischen diskreten akustischen Phononenseitenbanden aus 10 hochaufgelösten Emissionsspektren und der ZPL im Vergleich mit erwarteten Abständen von spheroidalen und torsionalen Moden.^[96]

Nanokristalle unterscheidet.

In Spektren höherer Auflösung kann, falls die spektrale Diffusion nicht stark ausgeprägt ist, auch eine akustische Phononenseitenbande aufgelöst werden. Diese ist meistens breit strukturiert, zeigt aber in wenigen Fällen eine oder zwei schmale Linien. Deren Abstände zur Nullphononenlinie sind in Abb. 5.7 b) gemeinsam mit berechneten Separationen der spheroidalen Moden $\omega_{00}^S = 2.5 \frac{\nu_T}{a}$, $\omega_{10}^S = 3.7 \frac{\nu_T}{a}$ und $\omega_{01}^S = 6.0 \frac{\nu_T}{a}$ sowie der torsionalen Mode $\omega_{00}^T = 5.8 \frac{\nu_T}{a}$ gezeigt (s. Kapitel 2.4.1).^[96] Die Berechnung der spheroidalen Moden ist aufgrund der notwendigen Radius-zu-Übergangsenergie-Umrechnung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Die niederenergetischsten Moden können der ω_{00}^S -Mode zugeordnet werden. Für die weiteren Moden ist die Zuordnung uneindeutig, insbesondere da deren Frequenzen stärker von der Umgebung des Kerns abhängen als die ω_{00}^S -Mode.^[97] Die Beobachtung diskreter spheroidaler Phononenmoden ist prinzipiell ein Hinweis auf das Vorliegen eines sphärischen Nanokristalls.^[96]

Für hochaufgelöste Emissionsspektren ausreichend geringer spektraler Diffusion können Huang-Rhys-Faktoren der einzelnen Phononenseitenbanden bestimmt werden, die in Abb. 5.8 und Tab. 5.3 gezeigt werden. Diese stellen das Intensitätsverhältnis der jeweiligen Phononenseitenbande zur Nullphononenlinie dar. Der Huang-Rhys-Faktor S_{LO} für die Kopplung an das longitudinal-optische Phonon ist in Abb. 5.8 a) in Abhängigkeit der Übergangsenergie dargestellt. Während eine recht große Streuung von S_{LO} von Nanokristall zu Nanokristall erkennbar ist, kann aus den vorliegenden Daten keine deutliche Größenabhängigkeit festgestellt werden, was durch einen

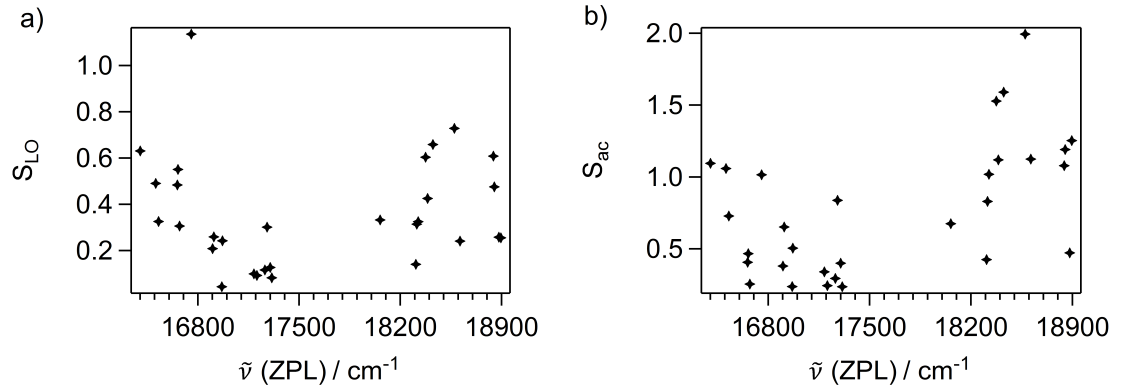


Abb. 5.8: Aus hochaufgelösten Emissionsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (Qdot605, QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas, QD-561 in PMMA) bestimmte Huang-Rhys-Faktoren in Abhängigkeit der Übergangsenergie: a) S_{LO} ; b) S_{ac} .

Tab. 5.3: Huang-Rhys-Faktoren aus hochaufgelösten Emissionsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (Qdot605, QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas ($a \approx 2.5$ nm), QD-561 in PMMA ($a \approx 2$ nm)): angegeben sind für die Wertebereiche und Mittelwerte für die zwei untersuchten Nanokristall-Größen sowie der Korrelationskoeffizient.

	Wertebereich ($a \approx 2.5$ nm)	Mittelwert ($a \approx 2.5$ nm)	Wertebereich ($a \approx 2$ nm)	Mittelwert ($a \approx 2$ nm)	r
S_{LO}	0.04-1.1	0.3	0.1-0.8	0.4	0.04
S_{ac}	0.2-1.1	0.5	0.4-2.0	1.1	0.52

Korrelationskoeffizienten von $r(S_{LO}, \tilde{\nu}_{ZPL}) = 0.04$ bestätigt wird.⁶ Der Mittelwert des Huang-Rhys-Faktors S_{LO} für die beiden Nanokristalle größeren Durchmessers (Qdot605, QD-605) liegt bei 0.3, für die Nanokristalle geringeren Durchmessers (QD-561) wird ein Mittelwert von 0.4 gefunden. Im Hinblick auf die große Nanokristall-zu-Nanokristall-Variation innerhalb einer Probe ist dieser Unterschied nicht als signifikant zu bewerten. Die Werte zeigen weiterhin eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten von Empedocles et al. ($S_{LO} = 0.06 - 1.3$ für einzelne CdSe- und CdSe/ZnS-Nanokristalle; $\bar{S}_{LO} 0.49$)^[26] und Norris et al. ($S_{LO} = 0.36 - 0.5$ für Subensembles).^[33] Bezüglich der Größenabhängigkeit der LO-Phononen-Kopplung liegen in der Literatur, wie bereits in Kap. 2.4.1 erwähnt wurde, gegensätzliche Ergebnisse vor.^[89,98,102,103] Für die Kopplung an akustische Phononen S_{ac} (Abb. 5.8 b)) kann ebenfalls eine große Interpartikel-Variation des Huang-Rhys-Faktors festgestellt werden. Allerdings wird für die kleineren Nanokristalle eine

⁶Der Korrelationskoeffizient $r(X, Y) = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}$ ist ein Maß für die Korrelation zweier Größen X und Y. Ein Wert von $r = 1$ bedeutet eine perfekte Korrelation, ein Wert von 0 keine Korrelation und ein Wert von -1 eine perfekte Antikorrelation.^[183]

erhöhte Tendenz zu größeren Werten von S_{ac} beobachtet und es kann ein Korrelationskoeffizient von $r(S_{ac}, \tilde{\nu}_{ZPL}) = 0.52$ bestimmt werden. Diese Tendenz wird auch im Mittelwert des Huang-Rhys-Faktors S_{ac} deutlich. Dieser liegt für die beiden Nanokristalle größeren Durchmessers bei 0.5, für die Nanokristalle kleineren Durchmessers hingegen bei 1.1. Diese Werte sind im Vergleich zu Literaturwerten von Fernée et al. ($S_{ac} = 0.016 - 0.09$ für einzelne CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle)^[101] deutlich vergrößert. Der Vergleich mit Literaturwerten der Elektron-Phonon-Kopplung ist für Halbleiternanokristalle schwierig, da sich die Literaturwerte für nominell ähnliche Proben sehr stark unterscheiden. So fanden zum Beispiel Sagar et al. für CdSe-Nanokristalle sehr kleine Werte für S_{LO} (0.016 - 0.028) und im Vergleich zu Fernée deutlich größere Werte für S_{ac} (0.15 - 0.35).^[89]

Die hier gezeigten Tendenzen der Größenabhängigkeit des Huang-Rhys-Faktors sind aus mehreren Gründen mit Vorsicht zu behandeln. Zum einen ist die Anzahl der Datenpunkte relativ gering. Dies ist dadurch begründet, dass nur Emissionsspektren mit geringfügiger spektraler Diffusion zur Auswertung herangezogen werden (können), da in diesen eine klare Trennung zwischen Nullphononenlinie und Phononenseitenbanden vorliegt. Neben der geringen Anzahl an Datenpunkten ist demnach auch noch die selektive Wahl der Daten zu beachten. Weiterhin wurden die Nanokristalle geringerer Größe in einem PMMA-Film eingebettet, beide Proben mit Nanokristallen größeren Kerndurchmessers hingegen auf funktionalisiertem Glas immobilisiert. Hieraus wird allerdings kein bedeutender Einfluss vermutet. Schließlich kann auch ein Einfluss der ZnS-Schalen auf die Huang-Rhys-Faktoren nicht ausgeschlossen werden.

Eine Korrelation ist auch zwischen den Huang-Rhys-Faktoren S_{ac} und S_{LO} aus den Emissionsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle erkennbar, wie in Abb. 5.9 gezeigt wird. Der Korrela-

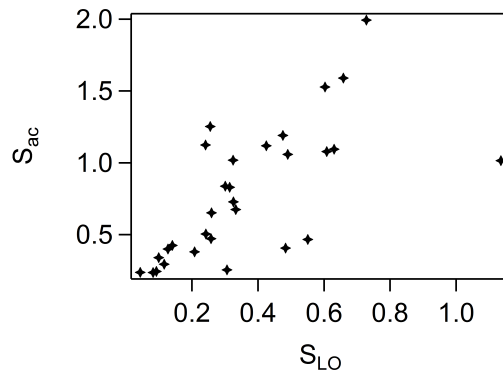


Abb. 5.9: Huang-Rhys-Faktor der akustischen PSB S_{ac} in Abhängigkeit des Huang-Rhys-Faktors der LO-PSB S_{LO} aus den hochaufgelösten Emissionsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (Qdot605, QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas, QD-561 in PMMA).

tionskoeffizient beträgt $r(S_{LO}, S_{ac}) = 0.66$. Demnach ist in Nanokristallen mit einer verstärkten Kopplung an akustische Phononen auch eine verstärkte Kopplung an LO-Phononen zu detektieren.

Weitere Linien in den Emissionsspektren einzelner Nanokristalle bei 4.5 K In einzelnen Fällen können neben der intensitätsstarken Nullphononenlinie in der Emission auch weitere, intensitätsschwache Linien beobachtet werden, wie in Abbildung 5.10 gezeigt wird. Während in Abb. 5.10 a) eine deutlich von der Nullphononenlinie separierte und gut erkennbare Linie vorliegt, ist in Abb. 5.10 b) aufgrund der Verbreiterung ein nicht klar von der Nullphononenlinie getrennter Satellitenpeak erkennbar. In Abb. 5.10 c) ist nur eine äußerst intensitätsschwache Struktur sichtbar. Diese weiteren Linien zeigen Separationen von 34 cm^{-1} (a), 20 cm^{-1} (b) sowie 28 cm^{-1} (c) zur

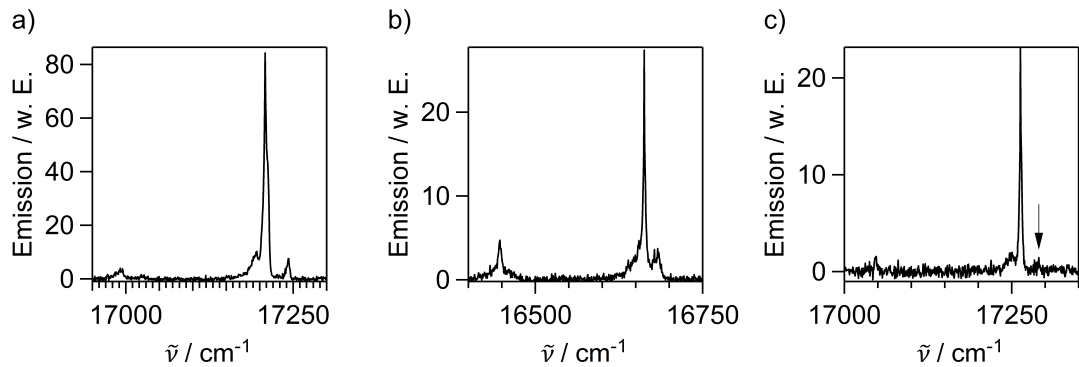


Abb. 5.10: Emissionsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (a), b): QD-605; c) Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas) mit mehr als einer Nullphononenlinie.

Nullphononenlinie und können damit als weitere, dem Zustand 1^L zugeordnete Nullphononenlinien interpretiert werden. Zu Abbildung 5.10 a) und c) existieren Anregungsspektren mit Übergängen in den Zustand 1^L , die mit den Emissionsdaten in Abb. 5.10 weitgehend übereinstimmen (Abb. 6.1 und 6.4). Die Emission aus dem Zustand 1^L wird in der Literatur für CdSe-Nanokristalle schwächeren *Confinements* beschrieben: Während sie für sehr große Nanokristalle ($a \sim 4 \text{ nm}$) regelmäßig beobachtet werden kann,^[31] tritt sie in Nanokristallen eines ähnlichen Größenbereichs wie den QD-605 in etwa 10% der Emissionsspektren auf.^[117] Da aufgrund der geringen Energieseparationen diese Übergänge nur in hochaufgelösten Emissionsspektren mit geringer spektraler Diffusion erkennbar waren, konnten sie in nicht mehr als den drei in Abb. 5.10 gezeigten Spektren identifiziert werden. Diese Häufigkeit entspricht einem Auftreten in 5 - 10% der Emissionsspektren der Nanokristalle größeren Kerndurchmessers (Qdot605, QD-605). In den QD-561-Nanokristallen wird keine 1^L -Emission beobachtet. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die Nanokristalle größeren

Kerndurchmessers (Qdot605, QD-605) im Grenzbereich des starken *Confinements* einzuordnen sind.

5.4 Spektrale Diffusion

Die spektrale Diffusion ist ein störender Effekt in der Spektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle. Sie kann sich je nach Anregungsintensität und Integrationszeit sowohl in einer Verbreiterung der Emissionsspektren als auch in spektralen Sprüngen zwischen zwei konsekutiv aufgezeichneten Emissionsspektren äußern. Das Ausmaß der spektralen Diffusion variiert auch bei gleicher Anregungsintensität, vermutlich bedingt durch wechselnde Qualität der Oberflächenpassivierung, von Nanokristall zu Nanokristall deutlich. In Abbildung 5.11 sind Histogramme der spektralen Sprünge in den Emissionsspektren einzelner Nanokristalle aufgeführt. Die ange-

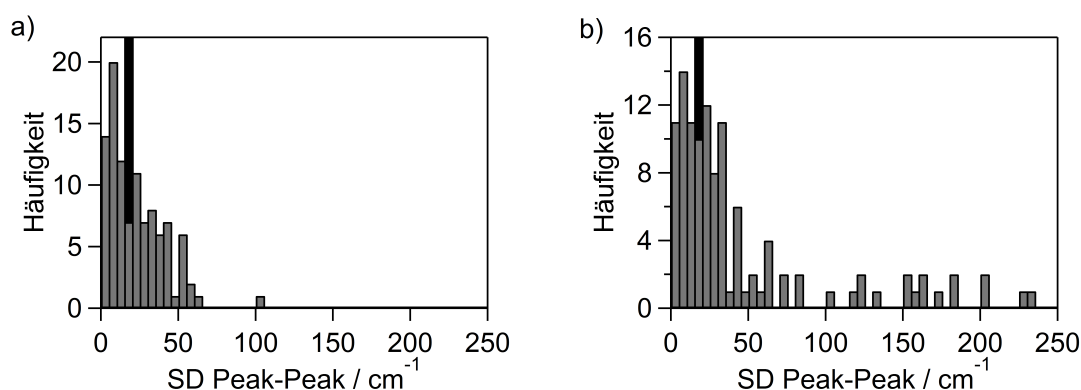


Abb. 5.11: Peak-Peak-Histogramme der Differenz der größten und kleinsten beobachteten Übergangsenergie jeweils eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas) in jeweils 5 konsekutiven Emissionsspektren mit einer Anregungsintensität von 80 W/cm^2 in zwei analog hergestellten Proben: a) drei Monate nach Kauf hergestellt; b) fünf Monate nach Kauf hergestellt. Das Auflösungsvermögen des Spektrographen ist als schwarzer Balken markiert.

gebenen Werte sind Peak-Peak-Werte und entsprechen der Differenz der größten und kleinsten beobachteten Übergangsenergie eines Nanokristalls in jeweils fünf konsekutiven Emissionsspektren mit einer Anregungsintensität von 80 W/cm^2 . Bei Abb. 5.11 a) und b) handelt es sich um Nanokristalle derselben Charge (Qdot605), die mittels derselben Prozedur auf MPTMS immobilisiert wurden. Zwischen beiden Probenvorbereitungen verging ein Zeitraum von zwei Monaten. Die später präparierte Probe b) zeigt eine verstärkte Neigung zu größeren spektralen Sprüngen. Dies äußert sich auch in den mittleren Peak-Peak-Werten der spektralen Diffusion. Während die früher präparierte Probe a) hierfür einen Mittelwert von 20 cm^{-1} aufweist, liegt dieser bei der

später hergestellten Probe b) bei 44 cm^{-1} . In der Literatur wurden spektrale Verschiebungen der Nullphononenlinien einzelner Halbleiternanokristalle von bis zu 480 cm^{-1} bei einer Anregungsintensität von 2.5 kW/cm^2 beschrieben.^[26] Auch die in Abb. 5.11 b) gezeigten großen spektralen Verschiebungen können demnach als realistisch für einen einzelnen Nanokristall angesehen werden. Die offensichtlich unterschiedliche Qualität der analog hergestellten Proben kann entweder durch eine Verschlechterung der Nanokristall-Stammlösung selbst, zum Beispiel durch Desorption von Oberflächenliganden, oder durch eine schlechter funktionalisierte oder teilweise hydrolysierte Glasoberfläche verursacht werden. Da die mikroskopische Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten einzelnen Partikel nicht bekannt ist, kann die Ursache letztlich nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

In Abb. 5.12 a) ist eine Serie von 99 Emissionsspektren eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605) bei 4.5 K gezeigt. Wie erkennbar ist, äußert sich die spektrale Diffusion in diesem Fall in spek-

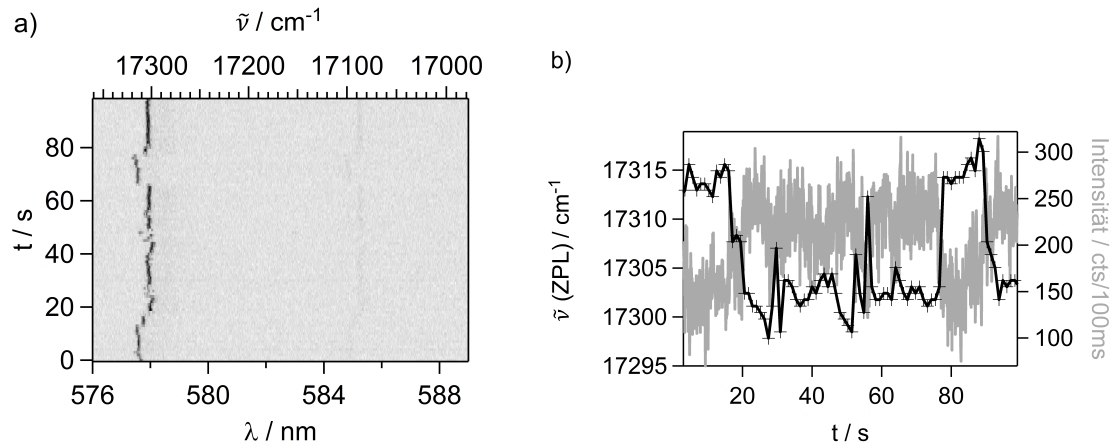


Abb. 5.12: a) Serie von 99 Emissionsspektren eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas, t_{int} : 1 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm^2 , Objektiv Olympus PLC40x) mit diskreten spektralen Sprüngen; b) Vergleich der Übergangsenergien der in a) gezeigten Serie von Emissionsspektren mit der simultan aufgezeichneten PL-Intensitätszeitpur. Es ist eine Korrelation zwischen spektralen Sprüngen und Veränderungen der gesamten Photolumineszenz-Intensität erkennbar.

tralen Sprüngen zwischen zwei nacheinander aufgenommenen Emissionsspektren. Dabei finden Sprünge zwischen zwei Übergangsenergien statt, die etwa 15 cm^{-1} voneinander separiert sind. Dieser Nanokristall zeigt weiterhin eine außergewöhnliche Korrelation zwischen der spektralen Position der ZPL und der der Photolumineszenz-Zeitpur entnehmbaren gesamten Emissionsintensität (Abb. 5.12 b). Die spektralen Sprünge wirken sich jedoch nur auf die Intensität, nicht auf die Form der Emissionsspektren aus. Die Energieseparation der beiden aufgetretenen Übergangsenergien passt zu den von Fernée et al. bestimmten Bindungsenergien eines negativen Trions,

das sich in spektralen Sprüngen oder zusätzlichen Linien im Emissionsspektrum äußert.^[120] Für ein positives Trion wird eine schwache LO-Phononenseitenbande beobachtet,^[85] für das negative Trion wird keine Aussage bezüglich Phononenseitenbanden gemacht.^[117] Aufgrund der polaren Natur der den LO-Phononen zugrunde liegenden Fröhlich-Kopplung wäre bei Anwesenheit einer Ladung allerdings zumindest eine Änderung der Intensität der LO-Mode zu vermuten,^[26] die hier nicht beobachtet werden kann. Da in diesem Fall mit $\lambda_{exc} = 565$ nm recht bandkantennah angeregt wurde, ist eine wahrscheinliche Erklärung für die Änderung der Emissionsintensität die Veränderung des Absorptionskoeffizienten durch spektrales Diffundieren in und aus der Resonanz mit einem schmalen, absorbierenden Zustand. Die beiden Übergangsenergien können dann als die lokalen Minima eines *Two-Level-Systems* angesehen werden.

Der Einfluss der spektralen Diffusion auf die Form der erhaltenen Emissionsspektren wird in den Abbildungen 5.13, 5.14, 5.15 und 5.16 verdeutlicht. Die Abbildung 5.13 illustriert dabei den

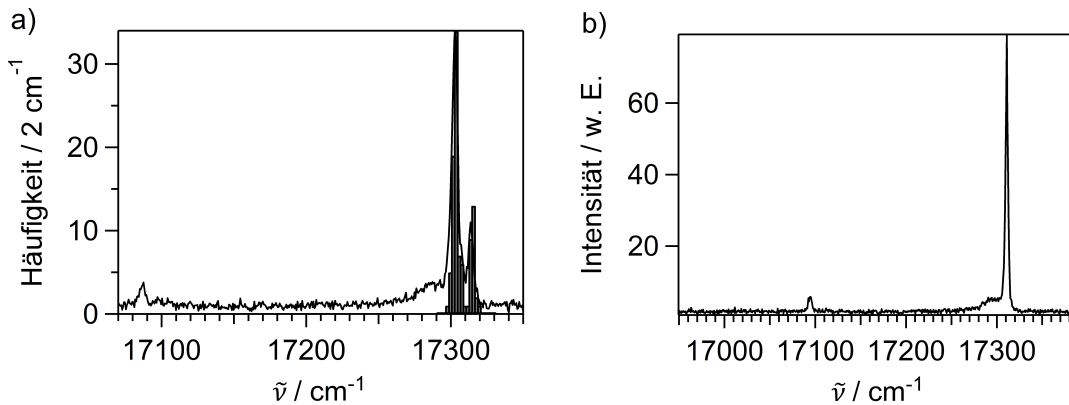


Abb. 5.13: a) Einfache Addition von 99 einzelnen konsekutiven Emissionsspektren eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas, t_{int} : 1 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm², Objektiv Olympus PLC40x) und Histogramm der Übergangsenergien in jedem einzelnen Emissionsspektrum; b) Addition derselben Emissionsspektren mit vorheriger Korrektur der Übergangsenergie.

bereits in Abb. 5.12 gezeigten Fall eines stabilen *Two-Level-Systems*. Die einfache Addition von 99 einzelnen konsekutiven Emissionsspektren (t_{int} : 1 s) kann als Verlängerung der Integrationszeit zu $t_{int} = 99$ s angesehen werden. Dies führt zum Auftreten von zwei Nullphononenlinien im addierten Emissionsspektrum sowie einer verbreiterten PSB. Das Histogramm der in den Einzelspektren ermittelten Emissionsmaxima reproduziert dabei die Form des addierten Emissionsspektrums. Wird jedes Einzelspektrum derart auf der Wellenlängenachse verschoben, dass die Nullphononenlinie mit der des ersten Emissionsspektrums der Serie übereinstimmt, wird ein Emissionsspektrum mit nur einer Nullphononenlinie und deutlich erkennbaren Phononenseiten-

banden erhalten (im Folgenden als korrigiert addiertes Emissionsspektrum bezeichnet).

Abbildung 5.14 zeigt den häufigeren Fall der spektralen Diffusion ohne stabiles *Two-Level-System*. Das addierte Emissionsspektrum ist deutlich verbreitert. Auch hier reproduziert das Histogramm

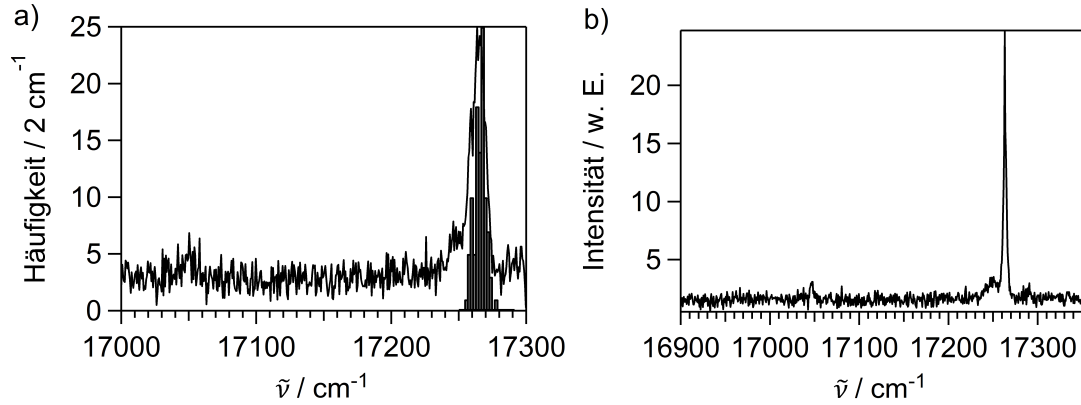


Abb. 5.14: a) Einfache Addition von 99 einzelnen konsekutiven Emissionsspektren eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas, t_{int} : 1 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm², Objektiv Olympus PLC40x) und Histogramm der Übergangsenergien in jedem einzelnen Emissionsspektrum; b) Addition derselben Emissionsspektren mit vorheriger Korrektur der Übergangsenergie.

der in den Einzelspektren ermittelten Emissionsmaxima das addierte Emissionsspektrum. Das korrigiert addierte Emissionsspektrum zeigt hingegen eine schmale Nullphononenlinie sowie akustische und optische Phononenseitenbanden.

Es existieren auch Nanokristalle, deren Emissionsspektren eine sehr große spektrale Stabilität aufweisen. Ein derartiger absoluter Ausnahmefall ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Die einfache Addition der Emissionsspektren führt zu keiner signifikanten Verbreiterung im Vergleich zur korrigierten Addition, da, wie im Histogramm der Emissionsmaxima der Einzelspektren erkennbar ist, nahezu keine spektrale Diffusion stattfindet. Ein derartiges, optimales Verhalten wurde in allen untersuchten Proben nur bei einem einzigen CdSe/ZnS-Nanokristall (QD-561) festgestellt, was einer Häufigkeit im Promillebereich entspricht.

Die Aufnahme vieler Emissionsspektren kurzer Integrationszeit und die nachfolgende Korrektur der spektralen Sprünge ist, wie gezeigt wurde, eine Methode, die durch die spektrale Diffusion verursachte Veränderung der Spektrenform zu korrigieren. Die Form eines Emissionsspektrums längerer Integrationszeit, das durch die einfache Addition vieler Emissionsspektren kurzer Integrationszeit simuliert wird, entspricht dem Histogramm der Emissionsmaxima dieser Einzelspektren. Das korrigiert addierte Emissionsspektrum zeigt hingegen eine schmale Nullphononenlinie und Phononenseitenbanden. Damit die Methode der korrigierten Addition erfolgreich ist, muss

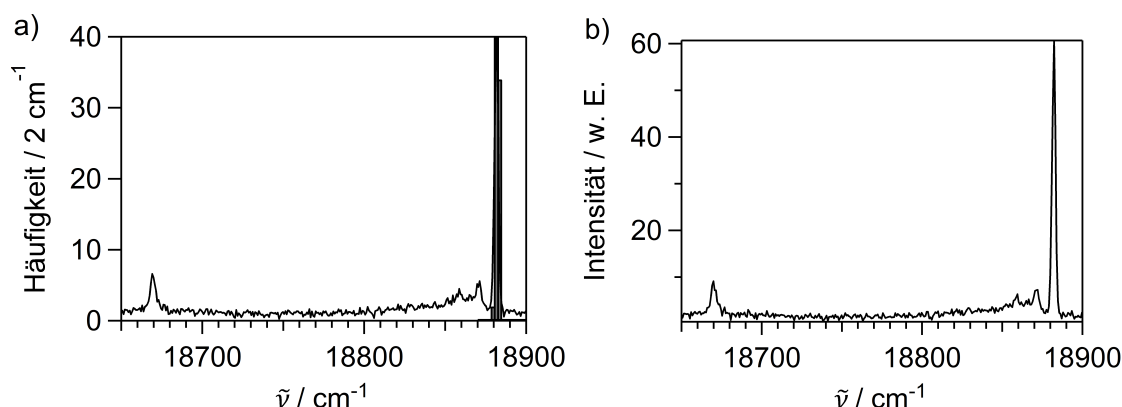


Abb. 5.15: a) Einfache Addition von 100 einzelnen konsekutiven Emissionsspektren eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-561 in PMMA, t_{int} : 2 s, λ_{exc} : 488 nm, I_{exc} : 80 W/cm², Objektiv Olympus PLC40x) und Histogramm der Übergangsenergien in jedem einzelnen Emissionsspektrum; b) Addition derselben Emissionsspektren mit vorheriger Korrektur der Übergangsenergie.

das einzelne Emissionsspektrum mit kurzer Integrationszeit allerdings bereits folgenden Kriterien genügen: Die Nullphononenlinie muss das eindeutige Maximum des Spektrums darstellen, was durch eine ausreichend kurze Integrationszeit gewährleistet werden muss. Zudem muss sie sich deutlich vom Untergrund unterscheiden, damit ihre spektrale Position eindeutig bestimmt werden kann. In den meisten Fällen ist dies bei hoher spektraler Auflösung nicht möglich, da bei der minimal notwendigen Integrationszeit bereits eine deutliche Verbreiterung des Spektrums auftritt.

Ein Beispiel für die Grenzen der Methode ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Auch hier ist erkennbar, dass die Addition der Emissionsspektren kurzer Integrationszeit das Histogramm der Emissionsmaxima wiedergibt. Das korrigiert addierte Emissionsspektrum zeigt allerdings an der hochenergetischen Flanke der Nullphononenlinie eine weitere Bande. Ein ähnlicher Satellitenpeak wurde von Fernée et al. bei 20 K detektiert und als Antistokes-Fluoreszenz interpretiert.^[101] In diesem Fall ist allerdings ein Artefakt aus der Mittelung der Emissionsspektren wahrscheinlicher. Das in Abb. 5.16 zusätzlich gezeigte einzelne Emissionsspektrum kurzer Integrationszeit weist eine sehr schwache Nullphononenlinie auf, deren niederenergetische Seite von einer ausgeprägten Seitenbande begleitet ist. Diese zeigt auch in Einzelspektren eine höhere Intensität als die Nullphononenlinie und wird dann bei der Korrektur der spektralen Sprünge als diese fehlinterpretiert. Auch die spektrale Diffusion selbst kann zu erhöhten Intensitäten auf der hochenergetischen Seite der Nullphononenlinie führen, die in einem addierten Emissionsspektrum als verbreiterte Strukturen auftreten.

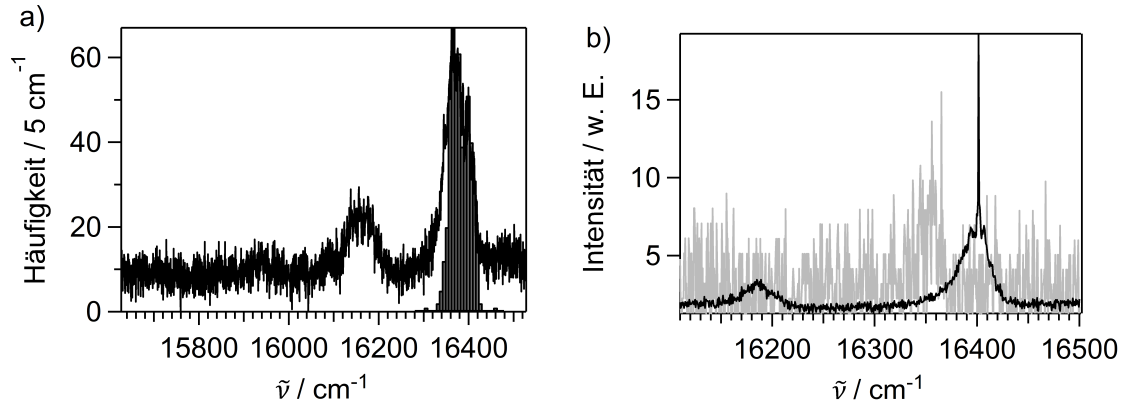


Abb. 5.16: a) Einfache Addition von 500 einzelnen konsekutiven Emissionsspektren eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas, t_{int} : 1 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm², Objektiv Olympus PLC40x) und Histogramm der Übergangsenergien in jedem einzelnen Emissionsspektrum; b) Addition derselben Emissionsspektren mit vorheriger Korrektur der Übergangsenergie (schwarz) sowie ein beispielhaftes Einzelspektrum (grau).

Einfluss der Anregungsintensität auf die spektrale Diffusion Abschließend wird in den Abbildungen 5.17 - 5.20 anhand der Emissionsspektren eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls der Einfluss der Anregungsintensität auf die spektrale Diffusion demonstriert. Abbildung 5.17

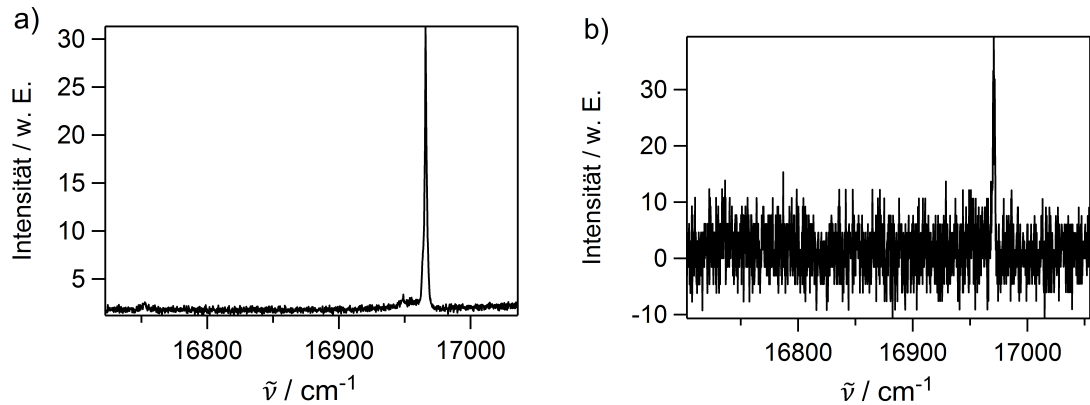


Abb. 5.17: a) Aus 500 Einzelspektren (t_{int} : 1 s, λ_{exc} : 488 nm, I_{exc} : 80 W/cm², Objektiv Olympus PLC40x) korrigiert addiertes Emissionsspektrum eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas); b) einzelnes, willkürlich gewähltes Emissionsspektrum aus dieser Serie.

zeigt dabei ein aus 500 Einzelspektren (t_{int} : 1 s) korrigiert addiertes Emissionsspektrum eines

CdSe/ZnS-Nanokristalls bei einer Anregungsintensität von 80 W/cm^2 sowie ein einzelnes, willkürlich gewähltes Emissionsspektrum aus dieser Serie. Das einzelne Emissionsspektrum zeigt dabei nur eine schwache Nullphononenlinie. Die Integrationszeit kann somit nicht kürzer gewählt werden. Die Halbwertsbreite des korrigiert addierten Emissionsspektrums entspricht mit 2.4 cm^{-1} dem spektralen Auflösungsvermögen des Detektionssystems.

Die Serie von Emissionsspektren desselben Nanokristalls wurde mit der 10-fachen Anregungsintensität wiederholt. Abbildung 5.18 zeigt das aus 500 Einzelspektren ($t_{\text{int}}: 1 \text{ s}$) korrigiert addierte Emissionsspektrum bei einer Anregungsintensität von 800 W/cm^2 sowie drei einzelne, willkürlich gewählte Emissionsspektren. Die Verbreiterung des addierten Emissionsspektrums ist im

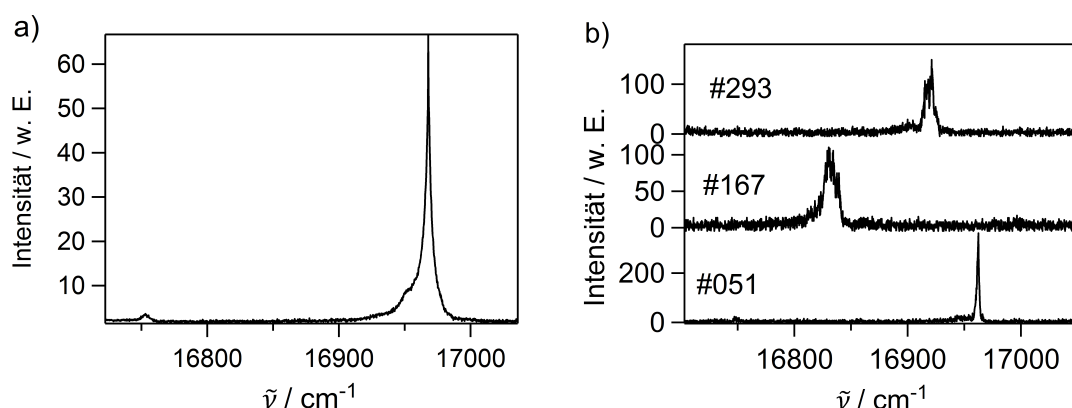


Abb. 5.18: a) Aus 500 Einzelspektren ($t_{\text{int}}: 1 \text{ s}$, $\lambda_{\text{exc}}: 488 \text{ nm}$, $I_{\text{exc}}: 800 \text{ W/cm}^2$, Objektiv Olympus PLC40x) korrigiert addiertes Emissionsspektrum eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas); b) drei einzelne, willkürlich gewählte Emissionsspektren aus dieser Serie.

Vergleich mit den Einzelspektren nachvollziehbar. Bereits in den Einzelspektren sind deutliche Verbreiterungen erkennbar. Vor allem stark rotverschobene Emissionsspektren zeigen hier häufig eine Verbreiterung. Dies könnte durch verstärkte Elektron-Phonon-Kopplung aufgrund der größeren Ausdehnung des Exzitons verursacht werden.^[26,146] Da allerdings nach längerer Bestrahlungsdauer auch deutlich verbreiterte Emissionsspektren mit geringeren Rotverschiebungen auftreten, kann dies auch durch eine Ansammlung von Ladungen in der Nähe des Nanokristalls oder durch Photodegradation der Oberfläche nach längerer Bestrahlungsdauer ausgelöst sein. Die Halbwertsbreiten der Emissionsspektren in Abhängigkeit der spektralen Position der Nullphononenlinie ist in Abb. 5.19 gezeigt. Die spektralen Positionen der Nullphononenlinien in den jeweils 500 einzelnen Emissionsspektren sind in Abb. 5.20 als Positionszeitspuren abgebildet. Abb. 5.20 a) zeigt dabei die spektralen Positionen bei geringer Anregungsintensität (80 W/cm^2). Es ist nur leichte spektrale Diffusion erkennbar. Der Peak-Peak-Wert zwischen der niedrigsten und höch-

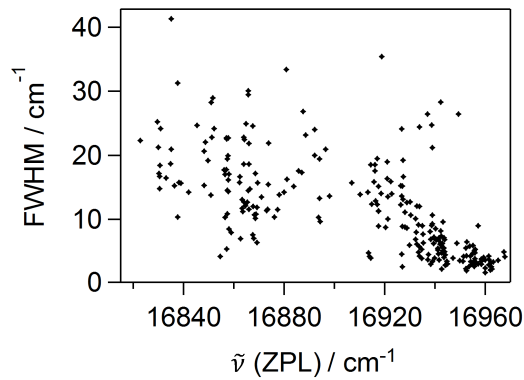


Abb. 5.19: FWHM der 500 einzelnen Emissionsspektren eines CdSe/ZnS-Nanokristalls bei 800 W/cm^2 , deren korrigierte Addition in Abb. 5.18 gezeigt ist, in Abhängigkeit der spektralen Position der Nullphononenlinie.

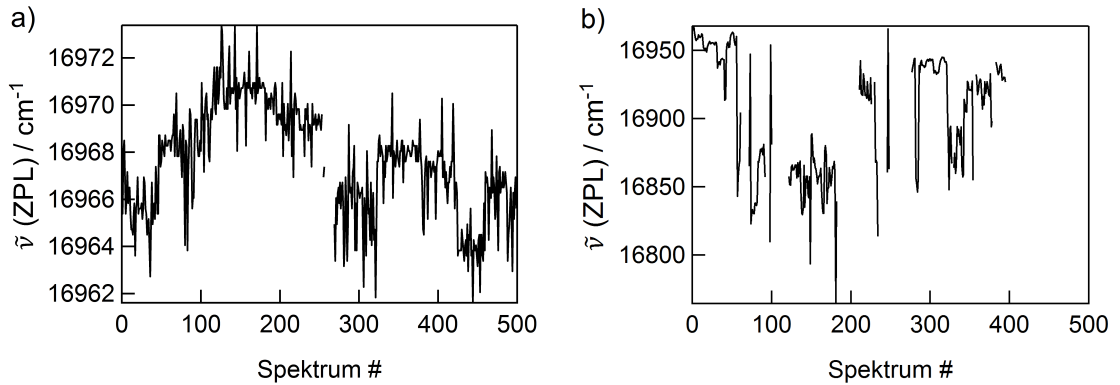


Abb. 5.20: a) Maxima der Nullphononenlinien aus den in Abb. 5.17 gezeigten 500 Emissionsspektren eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls bei 80 W/cm^2 ; b) Maxima der Nullphononenlinien aus den in Abb. 5.18 gezeigten 500 Emissionsspektren desselben einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls bei 800 W/cm^2 .

ten Übergangsenergie beträgt in diesem Fall 12 cm^{-1} .

Die spektrale Diffusion ist bei hoher Anregungsintensität weitaus stärker ausgeprägt als bei geringerer Anregungsintensität. Dies ist auch in der in Abb. 5.20 b) gezeigten Zeitspur der spektralen Positionen ersichtlich. Der Peak-Peak-Wert zwischen der niedrigsten und höchsten Übergangsenergie ist im Vergleich zur geringen Anregungsintensität signifikant vergrößert und beträgt 203 cm^{-1} . Ob hierbei auch eine Beteiligung von Trionen stattfindet, kann aufgrund der häufigen spektralen Sprünge nicht geklärt werden. In der Autokorrelation dieser Zeitspur sind leichte Abweichungen von einem exponentiellen Abfall zu beobachten, die auf die Rückkehr des Nanokristalls zu nahezu seiner ursprünglichen Übergangsenergie nach der Aufnahme von etwa 250

Emissionsspektren zurückzuführen sind.

Nicht nur die spektrale Dynamik der Nullphononenlinie, sondern auch die zeitliche Entwicklung der PL-Intensität wird durch die Anregungsintensität beeinflusst. Dies ist in den simultan zu den Emissionsspektren aufgezeichneten und in Abb. 5.21 dargestellten PL-Intensitätszeitspuren ersichtlich. Bei geringer Anregungsintensität zeigt der Nanokristall nahezu kein Photolumineszenz-

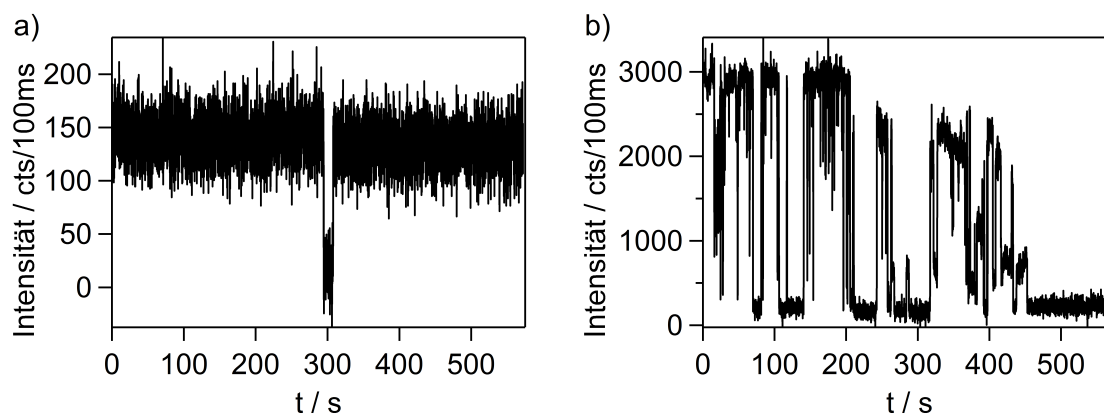


Abb. 5.21: Simultan zu den in Abb. 5.17 und 5.18 gezeigten Serien von Emissionsspektren aufgezeichnete PL-Intensitätszeitspuren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle bei 80 W/cm² (a) und 800 W/cm² (b).

Blinken und befindet sich nur einmal für wenige Sekunden in einem Aus-Zustand. Unter erhöhter Anregungsintensität ist hingegen deutliches Photolumineszenz-Blinken erkennbar. Zudem verringert sich die PL-Intensität des An-Zustands nach einer Bestrahlungsdauer von etwa 250 s, bevor nach etwa 450 s ein dauerhafter Aus-Zustand angenommen wird. Ob irreversibles Photo-bleichen stattgefunden hat, kann nicht eindeutig bestimmt werden. Die Rückkehr eines einzelnen Nanokristalls in einen emittierenden Zustand wurde auch nach mehreren Minuten in einem Aus-Zustand beobachtet.

5.5 Zusammenfassung der Emissionsexperimente

Die Probenvorbereitung zur Spektroskopie bei kryogenen Temperaturen erwies sich in dieser Arbeit als eine Herausforderung. Zahlreiche Proben wiesen nach dem Herunterkühlen eine stark verringerte PL-Intensität auf. Dieser von der Probenpräparation abhängige Effekt ist in der Literatur für Kern/Schale-Systeme bislang nicht beschrieben worden. Intensitätsverluste wurden in reversibler sowie auch in irreversibler Form beobachtet. Eine Erklärung für diesen Effekt ist der teilweise oder vollständige Verlust von Oberflächenliganden in der Probenvorbereitung, der zur Ausbildung von Fallenzuständen führt, die ein gefangener Ladungsträger bei niedrigen Tempe-

raturen nicht mehr verlassen kann. Diese Hypothese wird gestützt durch die nur sehr geringen PL-Intensitätsverluste einer Probe von CdSe/ZnS-Nanokristallen, die anstelle einer Ligandenhülle von einer amphiphilen Polymerhülle umgeben waren (Qdot625_{aq}). Da die absolute PL-Intensität dieser kommerziell erhältlichen Partikel allerdings deutlich geringer war als die der weiteren Halbleiternanokristalle mit hydrophober Ligandenhülle, wurde auf ihre Verwendung verzichtet. Die Immobilisierung der Nanokristalle mit hydrophober Ligandenhülle auf MPTMS erschien zunächst deutliche Vorteile gegenüber der Einbettung in PMMA zu bringen. Diese Methode lieferte allerdings Proben schwankender Qualität in Bezug auf die spektrale Diffusion bei tiefen Temperaturen. Als kritischer Punkt in der Probenvorbereitung erwies sich schließlich die Evakuierungsdauer des Systems bei Raumtemperatur. Dauerte diese länger als zwei bis drei Stunden, wurden Verringerungen der Intensität bei tiefen Temperaturen beobachtet. Aber auch die Aufbewahrung der Nanokristalle in Toluol wird als ungünstig bewertet, da die Liganden in diesem Lösungsmittel gut löslich sind. Weiterhin können auch andere Prozesse, zum Beispiel die Desorption von Liganden beim *Spin coating*, die in der Literatur erwähnt wird,^[44] nicht ausgeschlossen werden. Die mikroskopische Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten einzelnen Nanokristalle ist zu keinem Zeitpunkt bekannt.

Auch in „guten“ Proben reduziert sich beim Kühlen das Signal und es werden auf gleich großen Flächen der Probe weniger Nanokristalle gefunden als bei Raumtemperatur. Über die Ursachen hierfür kann nur spekuliert werden. Einerseits sind die Absorptionsspektren der Nanokristalle im bandkantenferneren Bereich für kryogene Temperaturen unbekannt. Dort wird zwar bereits ein Quasikontinuum erwartet, das Auftreten von verschmälerten Absorptionsbanden sowie von Bereichen stark reduzierter Absorption kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Andererseits ist ein gewisser Anteil an nicht-emittierenden *dark particles* auch bei Raumtemperatur üblich.^[184] Dabei ist eine schlechte Kristallinität nicht zwingend mit nicht-emittierenden Partikeln verknüpft, sowie eine optimale Kristallinität nicht notwendigerweise die Voraussetzung für intensive Photolumineszenz ist.^[53,185] Auch bei kryogenen Temperaturen wird eine gewisse Selektivität der Spektroskopie einzelner Partikel und dadurch die bevorzugte Untersuchung „guter“ Partikel diskutiert.^[186]

Ein optimales Experiment zur näheren Untersuchung der Intensitätsveränderungen ist die temperaturabhängige Untersuchung derselben Nanokristalle. Dieses Experiment wurde an einer Probe mit einem hohen Intensitätsverlust (QD-597) durchgeführt. Von Raumtemperatur bis ungefähr 120 K wurde keine signifikante Veränderung der PL-Intensität beobachtet. Unterhalb von 120 K begann diese jedoch deutlich zu sinken. Dies stützt die Vermutung eines in einem Fallenzustand gefangenen Ladungsträgers unterhalb einer gewissen Temperatur.

Auch zur Untersuchung der temperaturabhängigen Verschiebung der Bandkante ist der Vergleich der Emissionsspektren derselben Teilchen von Vorteil. Aufgrund von thermischen Verschiebun-

gen im Aufbau (s. Abb. 3.22) war dies nach jedem Kühlzyklus mit dem Suchen der jeweiligen Nanokristalle anhand von Mustererkennung ihrer Emissionssspots verbunden. Photobleichen oder langlebige Dunkelzustände erschweren diese Mustererkennung. Die Wiederidentifizierung einzelner Nanokristalle gelang nur in zwei Fällen. Insgesamt liegen Daten von 25 Nanokristallen vor, die eine große Variation von Bandkanten-Verschiebungen zwischen 200 und 800 cm^{-1} zeigen. Der Mittelwert von etwa 600 cm^{-1} entspricht ungefähr der Erwartung der empirischen Varshni-Relation. Da nur niedrigaufgelöste Tieftemperatur-Emissionsspektren der bei Raumtemperatur wiedergefundenen Nanokristalle existieren, ist ein Vergleich mit der Relation von O'Donnell und Chen (Gl. 2.51) nicht sinnvoll.

Die geringere Beteiligung von phononischen Prozessen bei tiefen Temperaturen führt zu der Beobachtung schmaler Nullphononenlinien, akustischer Phononenseitenbanden an der niederenergetischen Flanke der Nullphononenlinie und einer im Allgemeinen ebenfalls schmalen LO-Phononenseitenbande im Abstand von etwa 210 cm^{-1} zur Nullphononenlinie. In einzelnen Fällen kann in den Emissionsspektren von CdSe/ZnS-Nanokristallen größeren Kerndurchmessers (Qdot605, QD-605) auch *bright exciton*-Emission beobachtet werden. Während in niedrigaufgelösten Emissionsspektren die akustische Phononenseitenbande der Nullphononenlinie überlagert ist und zu einer asymmetrischen Form der letzteren führt, ist die spektrale Separation von Nullphononenlinie und akustischer Phononenseitenbande in hochaufgelösten Emissionsspektren möglich. So kann aus diesen, im Falle von ausreichend geringfügiger spektraler Diffusion, der Huang-Rhys-Faktor als Maß für die Elektron-Phonon-Kopplung gewonnen werden.⁷ Für die LO-Phononenseitenbande wurde in dieser Arbeit ein nahezu größenunabhängiger Huang-Rhys-Faktor S_{LO} gefunden, der für die Nanokristalle größeren Durchmessers im Mittel bei 0.3 ($0.04 < S_{LO} < 1.1$) und für die Nanokristalle kleineren Durchmessers im Mittel bei 0.4 ($0.1 < S_{LO} < 0.8$) lag. Für die akustische Phononenseitenbande wurde eine gewisse Größenabhängigkeit der Huang-Rhys-Faktoren S_{ac} gefunden. Diese tendierten für Nanokristalle kleineren Durchmessers zu größeren Werten mit einem Mittel von 1.1 ($0.4 < S_{ac} < 2.0$) im Gegensatz zu mit einem Mittel von 0.5 ($0.2 < S_{ac} < 1.1$) für die Nanokristalle größeren Durchmessers.

Die spektrale Diffusion limitiert die Spektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle bei kryogenen Temperaturen entscheidend. Sie äußert sich in einer Verbreiterung der Emissionsspektren oder in diskreten spektralen Sprüngen, deren Ausmaß starke Inter-Partikel-Variationen zeigt. Dies wird insbesondere bei hohen Anregungsintensitäten oder langen Integrationszeiten beobachtet. Bei geschickter Wahl kurzer Integrationszeiten und niedriger Anregungsleistungen können spektrale Sprünge in konsekutiv aufgezeichneten Emissionsspektren detektiert und die Emissionsspektren korrigiert aufaddiert werden, so dass schmale Nullphononenlinien und Phononenseiten-

⁷In niedrigaufgelösten Emissionsspektren wird auch bei der Anpassung einer Gauß-Funktion an die hochenergetische Flanke der Nullphononenlinie im Allgemeinen die Intensität derselben überschätzt.

banden erhalten werden. Hierfür darf die spektrale Diffusion jedoch nicht zu ausgeprägt sein, da es sonst bereits in den einzelnen konsekutiv aufgezeichneten Emissionsspektren zu Verbreiterungen kommt. In den Qdot605-CdSe/ZnS-Nanokristallen auf MPTMS, die als Beispiel einer qualitativ guten Probe angesehen werden können, wiesen die meisten Partikel (95%) Peak-Peak-Sprungweiten ⁸ von unter 50 cm^{-1} auf. Der Mittelwert dieser Peak-Peak-Sprungweiten lag bei 20 cm^{-1} . Dies liegt im gleichen Größenbereich wie die energetische Separation der Energieniveaus der exzitonischen Feinstruktur. Demnach ist bereits anhand der Emissionsspektren davon auszugehen, dass die spektrale Diffusion ein Problem für die Anregungsspektroskopie einzelner Nanokristalle darstellt und nur der Anteil der Nanokristalle mit spektraler Diffusion geringen Ausmaßes für diese genutzt werden kann.

⁸Differenzen der größten und kleinsten angenommenen Übergangsenergie jeweils eines Nanokristalls in fünf konsekutiv aufgezeichneten Emissionsspektren mit einer Anregungsintensität von 80 W/cm^2 .

6 Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle

Die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle bei kryogenen Temperaturen war das zentrale Ziel dieser Arbeit. Dieses Kapitel bietet eine Zusammenfassung der mit der Anregungsspektroskopie erzielten Ergebnisse. Zunächst werden Anregungsspektren einzelner Nanokristalle präsentiert sowie deren Polarisationsabhängigkeit gezeigt. Schließlich werden die Ergebnisse zusammengefasst und im Zusammenhang mit Ausschnitten von Anregungsspektren aus der Literatur sowie den Erwartungen der EMA-Theorie verglichen.

6.1 Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle

Die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle erfordert neben einem großen Signal/Rausch-Verhältnis eine hohe Photostabilität der Nanokristalle. Weiterhin darf die spektrale Diffusion nicht stark ausgeprägt sein, da ansonsten die Aussagekraft der Anregungsspektren verloren geht. Diese Bedingungen stellen bereits hohe Anforderungen an die Auswahl der Probe. Allerdings erfüllen schon in einer nominell guten Probe nur höchstens die Hälfte der einzelnen Nanokristalle diese Voraussetzungen. Zudem wird auch während der Aufnahme der Anregungsspektren dieser guten Nanokristalle in vielen Fällen der Übergang in einen nicht-emittierenden Zustand oder spektrale Diffusion beobachtet. Wegen der geringen Intensität des Detektionssignals wurde für alle hier gezeigten Anregungsspektren eine vergleichsweise hohe Integrationszeit von 100 ms gewählt.

Die Voraussetzung zur Aufnahme von Anregungsspektren ist die Kenntnis des Emissionsspektrums, dem die spektrale Position der Nullphononenlinie entnommen wird. Der niederenergetische Startpunkt des Anregungsspektrums wird 1 nm rotverschoben zu dieser gewählt und die optischen Filter wie in Kapitel 3.3 beschrieben derart eingestellt, dass jede während des Scans vom Farbstofflaser abgefragte Wellenlänge vom Langpassfilter geblockt, die Intensität des LO-Phonons hingegen transmittiert wird. Somit ist der volle Spektralbereich der exzitonischen Feinstruktur in den Anregungsspektren zugänglich. Der hochenergetische Endpunkt des Anregungsspektrums ist durch den Durchstimbereich des Farbstofflasers gegeben. Der zweite exzitonische Zustand $2S_{3/2}-1S_e$ konnte aufgrund dieser Einschränkung in keinem Anregungsspektrum eines einzelnen

Nanokristalls erreicht werden.

In Abbildung 6.1 sind ein Emissions- und Anregungsspektrum eines einzelnen Qdot605-Nanokristalls gezeigt. Diese Spektren wurden durch Mittelung mehrerer einzelner Spektren (Emission:

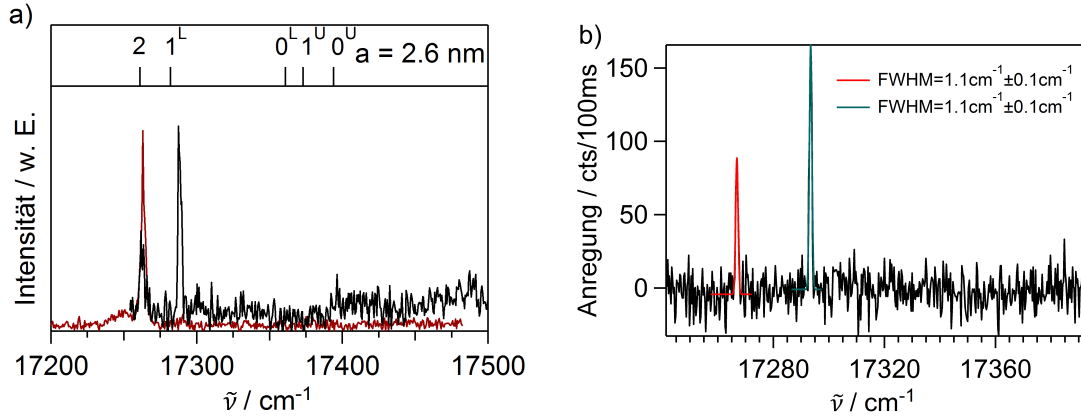


Abb. 6.1: Emissions (rot)- und Anregungsspektrum (schwarz) eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas) bei 4.5 K: a) Aus 99 (Emission, t_{int} : 1 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm²) bzw. 10 (Anregung, I_{exc} : 40 W/cm², t_{exc} : 51.2 s) Einzelspektren korrigiert addierte Spektren sowie nach EMA-Theorie erwartete Separation der Übergänge in Zustände der exzitonischen Feinstruktur eines nahezu sphärischen CdSe-Nanokristalls ($a = 2.6$ nm); b) einzelnes Anregungsspektrum (I_{exc} : 40 W/cm²), an deren auflösungslimitierte Linien jeweils eine Gauß-Funktion angepasst wurde (rot: *dark exciton*, blau: *bright exciton*).

99, Anregung: 10) erhalten, wobei Verschiebungen aufgrund von spektraler Diffusion korrigiert wurden. Der niederenergetischste Übergang im Anregungsspektrum ist resonant mit der Nullphononenlinie der Emission und kann demnach dem verbotenen Übergang in den Zustand 2, das sogenannte *dark exciton*, der exzitonischen Feinstruktur zugeordnet werden. Anhand der Übergangsenergien kann ein Kerndurchmesser von 5.2 nm abgeschätzt werden.^[65] Der darauffolgende Übergang im Anregungsspektrum befindet sich in einem Abstand von etwa 30 cm⁻¹ zum niederenergetischsten. Für einen nahezu sphärischen CdSe-Nanokristall mit einem Durchmesser von 5.2 nm beträgt die Energiedifferenz zwischen den beiden niederenergetischsten Zuständen 2 und 1^L nach der EMA-Theorie 22 cm⁻¹. Die zweite Linie im Anregungsspektrum kann demnach dem erlaubten Übergang in den Zustand 1^L, das *bright exciton*, zugewiesen werden. Wie in Abb. 6.1 b) gezeigt wird, sind in einem einzelnen Anregungsspektrum beide Übergänge durch die Linienbreite des Farbstofflasers (40 GHz bzw. ca. 1 cm⁻¹) begrenzt. Im höherenergetischen Bereich des Anregungsspektrums sind schwache Strukturen erkennbar, die auf höherenergetische Zustände innerhalb des B-Bands der exzitonischen Feinstruktur hinweisen könnten. Diese sind jedoch ver-

breitert und sehr intensitätsschwach, so dass sie nur in dem addierten Anregungsspektrum Abb. 6.1 sichtbar werden.

Der in diesem Fall untersuchte Nanokristall erwies sich als außerordentlich stabil und erlaubte die Aufnahme von mehr als 50 einzelnen Anregungsspektren. Dennoch konnte spektrale Diffusion beobachtet werden, wie in Abb. 6.2 a) ersichtlich wird. Gezeigt sind hier die Positionen der

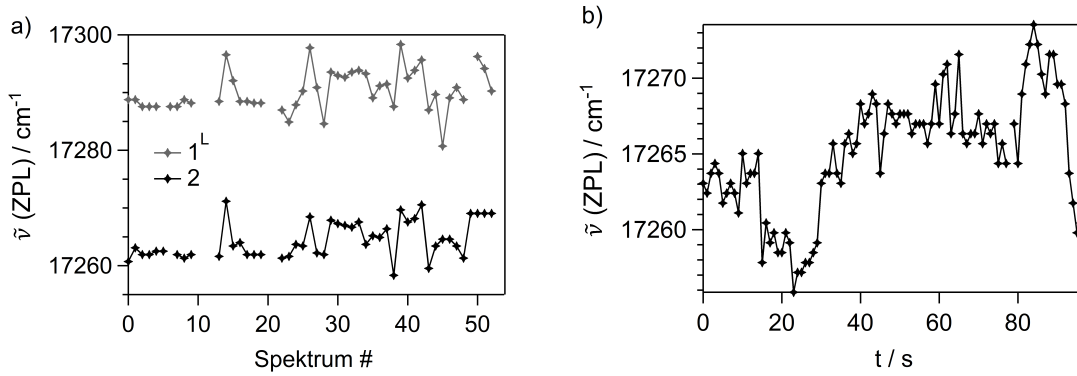


Abb. 6.2: Korrelierte spektrale Diffusion beider Linien des CdSe/ZnS-Nanokristalls aus Abb. 6.1 in aufeinanderfolgenden Anregungsspektren (a) I_{exc} : 8 - 40 W/cm², t_{exc} : 51.2 s) sowie spektrale Diffusion der ZPL der Emission in 53 aufeinanderfolgenden Emissionsspektren (b) t_{int} : 1 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm²), nicht simultan aufgezeichnet. Die spektrale Diffusion ist für Emission und Anregung in der gleichen Größenordnung.

Übergänge in den einzelnen Anregungsspektren. Es ist klar erkennbar, dass spektrale Sprünge stattfinden. Beide Übergänge bewegen sich in einer korrelierten Form, was ihre Zuordnung zu zwei Zuständen der exzitonischen Feinstruktur desselben Nanokristalls stützt. Abbildung 6.2 b) zeigt die spektrale Diffusion der Nullphononenlinie des zugehörigen Emissionsspektrums dieses Nanokristalls, das nicht simultan aufgezeichnet werden kann. Die spektralen Sprünge der Emissionsspektren bewegen sich mit Peak-Peak-Sprungweiten von etwa 18 cm⁻¹ im selben Größenbereich wie die der Anregungsspektren dieses Nanokristalls.

Nicht in allen Anregungsspektren sind beide Übergänge in die Zustände 2 und 1^L erkennbar. Ein Beispiel eines Anregungsspektrums, in dem nur ein Übergang sichtbar ist, ist in Abbildung 6.3 präsentiert. Der in diesem Anregungsspektrum dominante Übergang erscheint resonant mit der Emissionslinie und zeigt eine Seitenbande, die der akustischen Phononenseitenbande des Emissionsspektrums ähnelt. Im höherenergetischen Bereich des Spektrums ist wiederum eine breite, schwache Struktur erkennbar, die auf einen B-Band-Übergang hinweisen könnte, aber auch durch phononische Beteiligung erklärt werden könnte. Das Fehlen einer deutlichen Reproduktion des LO-Phonons in den Anregungsspektren steht im Einklang mit den von Norris et al. in Subensemble-Anregungsexperimenten gefundenen, im Gegensatz zur Emission signifikant verringerten, Elektron-Phonon-Kopplung.^[33] Die Kopplung an akustische Phononen erscheint je-

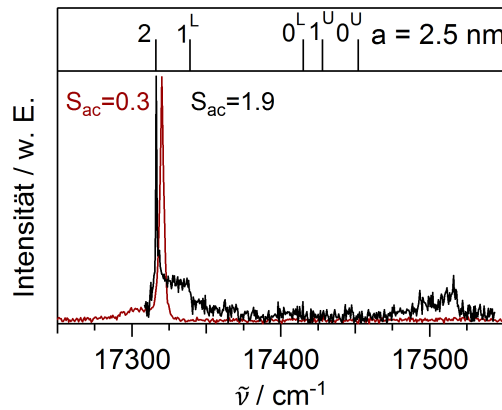


Abb. 6.3: Emissions (rot)- und Anregungsspektrum (schwarz) eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas) bei 4.5 K: Aus 99 (Emission, t_{int} : 1 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm²) bzw. 14 (Anregung, I_{exc} : 8 W/cm², t_{exc} : 51.2 s) Einzelspektren korrigiert addierte Spektren sowie nach EMA-Theorie erwartete Separation der Übergänge in Zustände der exzitonischen Feinstruktur eines nahezu sphärischen CdSe-Nanokristalls ($a = 2.5$ nm).

doch in der Anregung ($S_{ac} = 1.9$) im Vergleich zur Emission ($S_{ac} = 0.3$) verstärkt zu sein.

In derartigen Anregungsspektren mit nur einer scharfen Linie können die Übergänge nicht eindeutig zugeordnet werden, da die energetische Separation von 2 und 1^L im gleichen Größenbereich liegt wie die typischerweise beobachtete spektrale Diffusion.

Wie in Abbildung 5.10 im vorigen Kapitel gezeigt wurde, kann in einzelnen Fällen auch die Emission des *bright excitons* in Emissionsspektren beobachtet werden. Ein zu Abb. 5.10 a) gehörendes Anregungsspektrum ist in Abb. 6.4 gezeigt. Das Emissionsspektrum ist hier eine Mittelung aus 63 einzelnen Emissionsspektren kurzer Integrationszeit, in denen spektrale Sprünge korrigiert wurden. Zu beachten ist insbesondere die große Verschiebung zwischen Emissions- und Anregungsspektrum aufgrund spektraler Sprünge. Im Anregungsspektrum können neben den beiden A-Band-Übergängen auch Strukturen im B-Band-Bereich beobachtet werden. In dem gemittelten Emissionsspektrum kann eine schwache Linie im Abstand von etwa 34 cm⁻¹ blauverschoben zur Nullphononenlinie erkannt werden. In der relativen Darstellung (Abb. 6.4 b)) ist erkennbar, dass diese im Rahmen der Genauigkeit aufgrund der Verbreiterung des Emissionsspektrums mit dem *bright exciton*-Übergang des Anregungsspektrums übereinstimmt. Die Emission aus dem Zustand 1^L ist, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, für CdSe-Nanokristalle einer Größe im Grenzbereich zum intermediären *Confinement* bekannt. [31,117]

Eine zu geringe Intensität eines Übergangs kann dazu führen, dass dieser nicht detektiert wird, wie Abb. 6.5 zeigt. In diesem Fall wird zunächst bei 15 W/cm² Anregungsintensität kein mit der

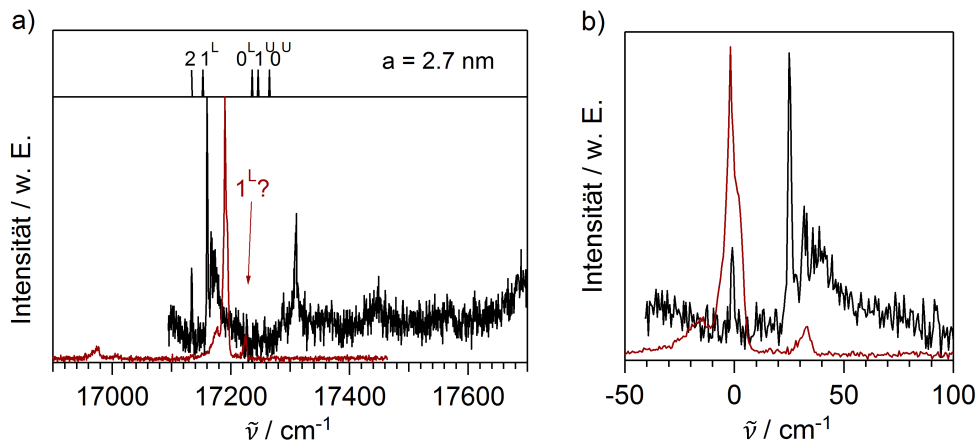


Abb. 6.4: a) Emissionsspektrum (rot, korrigiert addiert aus 63 Einzelspektren, t_{int} : 1 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm²) und Anregungsspektrum (schwarz, I_{exc} : 120 W/cm², t_{exc} : 102.4 s) eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas) bei 4.5 K; b) Vergrößerte Darstellung der *bright* und *dark exciton*-Übergänge, relativ zum jeweiligen *dark exciton*-Übergang.

Nullphononenlinie der Emission resonanter Übergang im Anregungsspektrum festgestellt. Der nächstliegende Übergang in den *bright exciton*-Zustand 1^L tritt mit dieser Anregungsintensität als intensive Linie auf, die von einer Phononenseitenbande begleitet wird. Die vergleichsweise hohe Photostabilität dieses Nanokristalls erlaubte die häufige Reproduktion der Anregungsspektren. Aus diesem Grund konnte ein Anregungsspektrum beschränkt auf den Spektralbereich der Nullphononenlinie der Emission mit einer erhöhten Anregungsintensität von 150 W/cm² aufgezeichnet werden. Da erfahrungsgemäß das Scannen eines intensiven Übergangs mit einer derartigen Intensität zu spektralen Sprüngen oder Aus-Zuständen führt, wurde der intensive *bright exciton*-Übergang in diesem Anregungsspektrum über einen kleinen Spektralbereich nicht abgefragt. Tatsächlich kann in diesem Ausschnitt des Anregungsspektrums der mit der Nullphononenlinie der Emission resonante, verbotene Übergang beobachtet werden.

Es werden auch Anregungsspektren einzelner Nanokristalle gefunden, in denen keine schmalen Linien auftreten. Abbildung 6.6 zeigt ein derartiges Beispiel. Es kann in diesem Fall zwar eine deutliche Abweichung vom Untergrund erkannt werden, die Detektion der Intensität der PSB ist also erfolgreich, es treten aber keine scharfen Linien oder Strukturen auf. Die detektierte Struktur ist nicht reproduzierbar. In diesem Fall ist vermutlich spektrale Diffusion für das Fehlen schmaler Übergänge verantwortlich.

Abbildung 6.7 verdeutlicht die Notwendigkeit der Reproduktion von Anregungsspektren einzelner Halbleiternanokristalle, auch wenn schmale Übergänge auftreten. Im ersten Spektrum (in

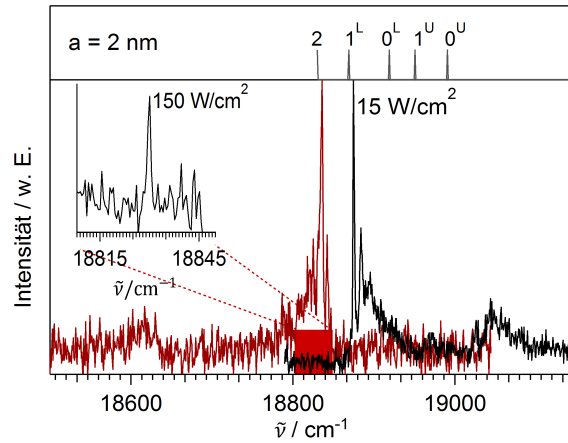


Abb. 6.5: Emissionsspektrum (rot, t_{int} : 5 s, λ_{exc} : 488 nm, I_{exc} : 80 W/cm²) und Anregungsspektrum (schwarz, I_{exc} : 15 W/cm², t_{exc} : 51.2 s & 150 W/cm²) eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-561 in PMMA) bei 4.5 K. Der *dark exciton*-Übergang kann erst bei der Wiederholung des Anregungsspektrums mit erhöhter Anregungsintensität detektiert werden.

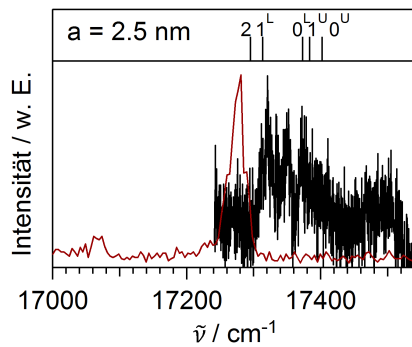


Abb. 6.6: Emissionsspektrum (rot, t_{int} : 5 s, λ_{exc} : 565 nm, I_{exc} : 80 W/cm²) und Anregungsspektrum (schwarz, I_{exc} : 400 W/cm², t_{exc} : 102.4 s) eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas) bei 4.5 K.

Abb. 6.7 ganz unten) sind zwei Linien im Abstand von 30 cm⁻¹ erkennbar, wobei die höherenergetische von einer Seitenbande begleitet ist. Diese Linien können Übergängen in die Zustände 2 und 1^L zugeordnet werden. Im zweiten Spektrum der Serie findet spektrale Diffusion statt, so dass der höherenergetische Übergang in den *bright exciton*-Zustand mit seiner Seitenbande in diesem Spektrum zweimal auftritt. Es werden also mehr Übergänge detektiert, als tatsächlich vorhanden sind. Die Blauverschiebung geht mit einer Reduktion der Intensität des Übergangs um etwa

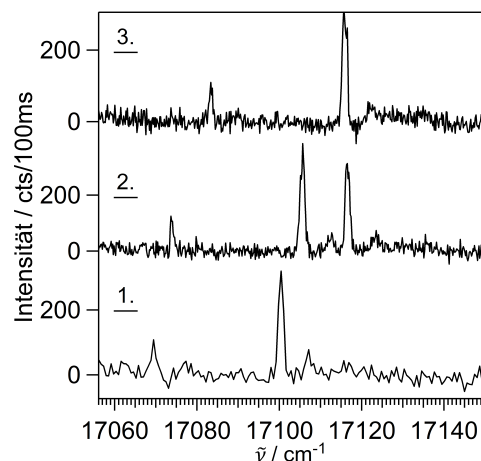


Abb. 6.7: Anregungsspektren (I_{exc} : 60 W/cm², t_{exc} : 102.4 s) eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas) bei 4.5 K. Während der Aufnahme des zweiten Spektrums findet spektrale Diffusion statt.

10% einher, die durch die Annäherung der LO-PSB an die Filterkante und dadurch verringerte Transmission erklärt werden kann. Im dritten Spektrum sind wieder nur zwei Übergänge sichtbar, wobei das *bright exciton* sich noch bei der spektralen Energie befindet, zu der es im zweiten Spektrum diffundiert ist. Beide Übergänge sind wieder 30 cm⁻¹ separiert. Dies veranschaulicht direkt, warum ein einzelnes Anregungsspektrum, das mehrere ähnlich intensive Übergänge zeigt, ohne Wiederholung (oder spektral aufgelöste Detektion der LO-PSB) eine relativ geringe Aussagekraft besitzt: In einem solchen Fall ist nicht ersichtlich, ob im zeitlichen Verlauf des Spektrums spektrale Diffusion stattgefunden hat oder nicht. Bei starker spektraler Diffusion wird eine Zuordnung von Übergängen schließlich unmöglich.

Im Allgemeinen bleibt bei der Wiederholung eines Anregungsspektrums ohne spektrale Verschiebungen die Intensität eines Übergangs weitgehend konstant. Es können in einzelnen Fällen auch Änderungen der Intensität in Anregungsspektren einzelner Nanokristalle beobachtet werden, wie in Abb. 6.8 gezeigt wird. Beide nacheinander aufgenommene Spektren zeigen denselben Übergang, der keine Änderung seiner spektralen Energie erfährt. Dennoch ändert sich die integrierte Intensität des Übergangs um nahezu einen Faktor 2. Da keine Änderung der spektralen Position stattfindet, kann diese Abschwächung nicht auf eine spektrale Diffusion über die Filterkante ausgelöst werden. Mögliche Ursachen für diesen Effekt können eine Veränderung der Kopplung an das LO-Phonon oder eine Veränderung der gesamten PL-Intensität (*grey state*) sein.

Ein Teil der Anregungsspektren wurde mit dem Ring-Farbstofflaser aufgezeichnet, der eine deut-

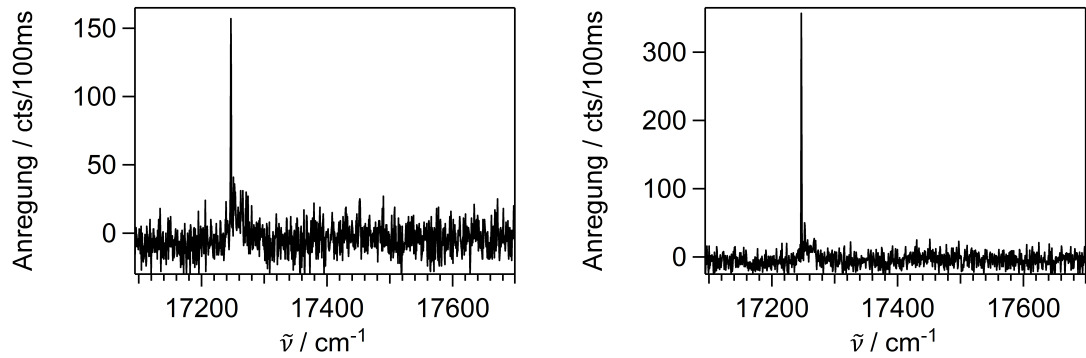


Abb. 6.8: Änderung der Intensität eines Übergangs in zwei aufeinanderfolgenden Anregungsspektren (I_{exc} : 8 W/cm^2 , t_{exc} : 102.4 s) eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (Qdot605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas). Zwischen der Aufnahme beider Spektren wurden keine experimentellen Änderungen vorgenommen (Anregungspolarisation, Filter), ebenso fand keine spektrale Diffusion statt, die zu einer Änderung der transmittierten Intensität der LO-PSB hätte führen können. Dennoch unterscheidet sich die integrierte Intensität des Übergangs um einen Faktor 1.8.

lich verbesserte spektrale Auflösung gegenüber dem linearen Farbstofflaser bietet. Aus diesem Grund wurden Versuche gemacht, die Linienbreite der niederenergetischsten Übergänge durch die Aufzeichnung eines verkleinerten Spektralbereichs mit vielen Datenpunkten zu bestimmen, wie in Abb. 6.9 gezeigt wird. Die Bestimmung der Linienbreite eines Übergangs wird allerdings

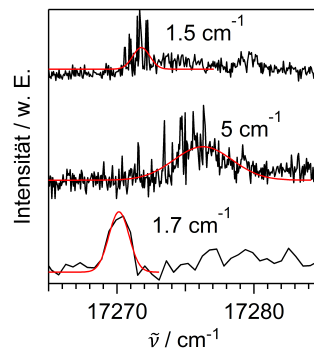
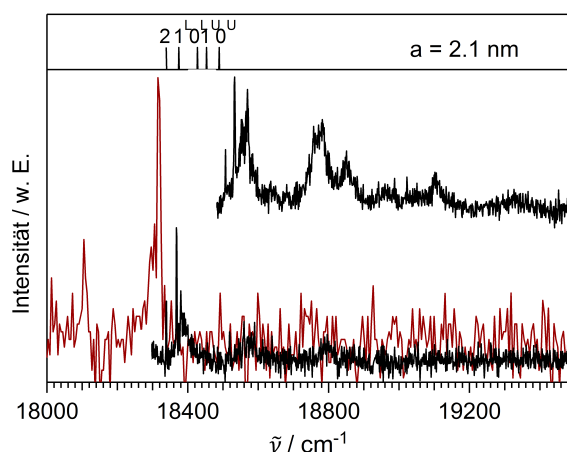


Abb. 6.9: Spektrale Diffusion und Linienbreite: Spektrale Sprünge in drei aufeinanderfolgenden Anregungsspektren (I_{exc} : 8 W/cm^2 , t_{exc} : 102.4 s) eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas) verhindern eine zuverlässige Bestimmung der Linienbreite des Übergangs.

durch die spektrale Diffusion gestört. In den drei aufeinanderfolgenden Anregungsspektren in

Höherenergetische Übergänge sind in vielen gezeigten Anregungsspektren einzelner Nanokristalle nur schwach erkennbar. Dieses Problem der geringen Intensität insbesondere verbreiteter Übergänge kann durch die Detektion des vollen Emissionsspektrums gemindert werden. Ein Beispiel hierzu ist in Abb. 6.10 gezeigt. Das untere Anregungsspektrum entspricht dabei einer



Standard-Filtereinstellung, bei der die spektrale Position der ZPL geblockt und die der LO-PSB transmittiert wird. Im oberen Anregungsspektrum ist die Filterkante derart verschoben, dass das gesamte Emissionsspektrum detektiert werden kann. Dort sind höherenergetische Übergänge, die im unteren Anregungsspektrum nur erahnt werden können, deutlich erkennbar. Aufgrund der oft nicht ausreichenden Photostabilität der Nanokristalle konnte diese Vorgehensweise nur in sehr wenigen Fällen realisiert werden.

Insgesamt erschienen in den vermessenen Proben 20 - 30% der Nanokristalle anhand ihrer Emissionsspektren für die Anregungsspektroskopie geeignet. Von diesen wiesen etwa 30 - 50% der Anregungsspektren schmale Linien auf.¹ Die weiteren Anregungsspektren zeigten entweder keine Intensität (verursacht zum Beispiel durch einen Dunkelzustand) oder nur breite Strukturen (zum Beispiel aufgrund von spektraler Diffusion). In insgesamt etwa 30% der Nanokristalle mit

¹Demnach konnten von einem Anteil zwischen 5 und 15% der bei kryogenen Temperaturen emittierenden Nanokristalle „auswertbare“ Anregungsspektren erhalten werden.

schmalen Linien war nur einer der beiden niederenergetischsten Übergänge erkennbar, der dann in den meisten Fällen nicht eindeutig interpretiert werden konnte.² Hierbei war keine Korrelation mit der NC-Größe ersichtlich. Wie anhand der polarisationsabhängigen Daten im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, ist das Intensitätsverhältnis der *dark*- und *bright exciton*-Übergänge stark durch die Polarisation des Anregungslichts relativ zur Orientierung der c-Achse beeinflusst. Eine ungünstige Orientierung der jeweiligen Nanokristalle wird neben der spektralen Diffusion als wahrscheinliche Ursache für die Detektion nur einer schmalen Linie angenommen.

6.2 Polarisationsabhängige Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle

Die Polarisation des von einem Halbleiternanokristall emittierten Lichts ist, wie in Kapitel 2.3.1 und 2.3.2 beschrieben, bestimmt durch den emittierenden Zustand. Ebenso ist die Übergangswahrscheinlichkeit in verschiedene Zustände der exzitonischen Feinstruktur bei einem Absorptionsvorgang abhängig von der Polarisation des Anregungslichts. Entscheidend hierbei ist die Orientierung der hexagonalen c-Achse im Vergleich zur Polarisation des Anregungslichts. Die Polarisationsabhängigkeit der Emission einzelner Halbleiternanokristalle bei tiefen Temperaturen wurde bereits untersucht,^[85] die der Anregung einzelner Halbleiternanokristalle ist hingegen bislang nur theoretisch bekannt.^[24]

Die Nanokristalle liegen nach dem Prozess des *Spin coatings* in unbekannter, regelloser Orientierung in der Probe vor. Dass in den Anregungsspektren nicht alle erwarteten Übergänge sichtbar sind, könnte auf einen Polarisationsseffekt zurückzuführen sein. Weiterhin ist es denkbar, dass bevorzugt Partikel einer gewissen Orientierung detektiert werden.

Zunächst wurde die Polarisation des Anregungslichts mit Hilfe eines $\lambda/2$ -Plättchens zwischen der Aufnahme aufeinanderfolgender Anregungsspektren manuell gedreht. Hier war allerdings der Unterschied zweier nacheinander aufgezeichneter Anregungsspektren desselben Nanokristalls durch spektrale Diffusion bereits groß, dass es schwer bis unmöglich zu beurteilen war, welche Veränderungen durch die Polarisationsdrehung und welche durch spektrale Diffusion entstanden. Aus diesem Grund wurde der in Kapitel 3.9 beschriebene Aufbau verwendet, der das schnelle Schalten der Anregungspolarisation während eines Anregungsscans erlaubt. Somit wird die Auswirkung spektraler Diffusion minimiert. Der Nachteil dieses Verfahrens ist im quasi-kontinuierlichen Durchstimmen des Farbstofflasers begründet. Da der Farbstofflaser während eines Polarisationssschaltvorgangs weiterhin verstimmt wird, muss die Durchstimmgeschwindigkeit so gering gehalten werden, dass mindestens zwei Schaltvorgänge der spektralen Auflösung des

²Ein nachträgliches Auffinden eines intensitätsschwachen Übergangs mit höherer Anregungsintensität wie in Abb. 6.5 war im Allgemeinen aufgrund der spektralen Diffusion nicht möglich.

Lasers entsprechen. Zudem ist durch die endliche Reaktionszeit des Flüssigkristalls die Integrationszeit eines Datenpunktes (*time bin*) nicht zu gering zu wählen. In allen im Folgenden gezeigten Anregungsspektren beträgt die Integrationszeit 200 ms. Dadurch verlängert sich die Aufnahmedauer der Anregungsspektren, was zu einer geringeren Anzahl möglicher Wiederholungen aufgrund von Photobleichen führen kann.

Abbildung 6.11 zeigt die Anregungsspektren zweier CdSe/ZnS-Nanokristalle, während deren Aufnahme die Polarisation geschaltet wurde. In Abb. 6.11 a) ist eine relativ intensive Linie zu er-

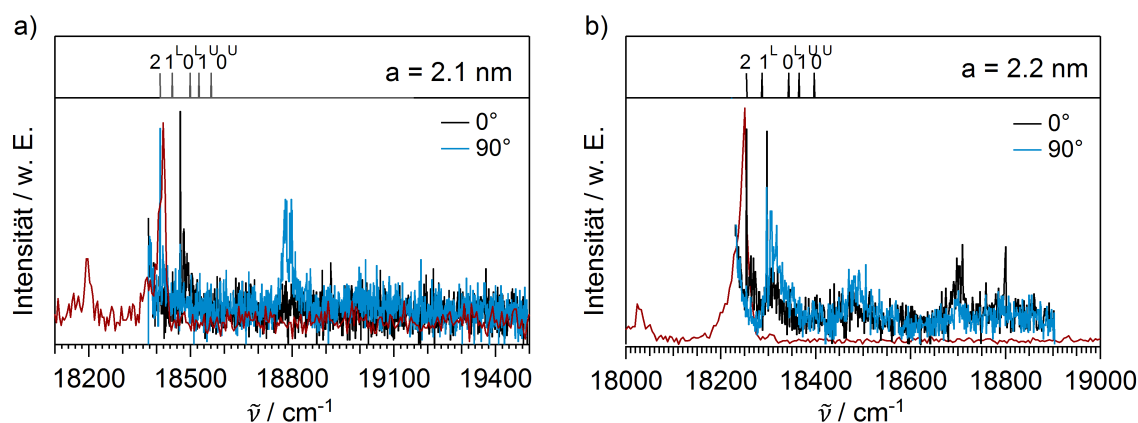


Abb. 6.11: Emissions- (rot, t_{int} : 5 s, λ_{exc} : 488 nm, I_{exc} : 50 W/cm²) und Anregungsspektren (I_{exc} : a) 25 W/cm², b) 100 W/cm², t_{exc} : 204.8 s) zweier einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (QD-561 in PMMA) mit Schalten der Anregungspolarisation während der Aufnahmen der Anregungsspektren. Der 0°-Polarisationskanal ist schwarz, der 90°-Polarisationskanal blau dargestellt.

kennen, die mit der Nullphononenlinie der Emission resonant ist und aus diesem Grund dem *dark exciton*-Übergang zugeordnet wird. Dieser wird im 90°-Polarisationskanal, nicht aber im 0°-Polarisationskanal detektiert. Im Abstand von 60 cm⁻¹ befindet sich ein weiterer Übergang, der von einer Seitenbande an seiner hochenergetischen Flanke begleitet wird und fast ausschließlich im 0°-Polarisationskanal detektiert wird. Im 90°-Polarisationskanal ist lediglich eine sehr intensitätsschwache Linie erkennbar. Der Übergangsdipol dieses Übergangs ist demnach nahezu senkrecht zu dem des *dark exciton*-Übergangs orientiert.³ Eine weitere, deutlich verbreiterte Bande (FWHM 36 cm⁻¹) wird im Abstand von etwa 380 cm⁻¹ zum niederenergetischsten Übergang detektiert. Diese ist ebenso wie der *dark exciton*-Übergang einzig im 90°-Polarisationskanal erkennbar. Für die exzitonische Feinstruktur eines nahezu sphärischen CdSe-Nanokristalls ähnlicher Größe ($r \sim 2.1$ nm) wird eine *dark/bright exciton*-Separation von 36 cm⁻¹ erwartet, was deutlich unterhalb den hier beobachteten 60 cm⁻¹ liegt. Die verbreiterte Bande liegt mit einer

³Die Erwartungen für *dark exciton* und *bright exciton* aus theoretischen Arbeiten werden auf Seite 147 diskutiert.

Energiedifferenz von 380 cm^{-1} zum niederenergetischsten Übergang entsprechend den Erwartungen des EMA-Modells bereits außerhalb des erwarteten Spektralbereichs der exzitonischen Feinstruktur, aber noch weit entfernt von der Energiedifferenz des $2S_{3/2}-1S_e$ -Exzitons ($> 1000 \text{ cm}^{-1}$). Die Polarisationsabhängigkeit dieses Übergangs spricht, falls es sich um einen zur exzitonischen Feinstruktur gehörenden Übergang handelt, gegen eine Zuordnung zum Zustand 1^U (vgl. Kapitel 2.3.2). Es könnte sich demnach um den Zustand 0^U handeln.

Ein weiteres Beispiel eines Anregungsspektrums mit Schalten der Polarisation ist in Abb. 6.11 b) gezeigt. In diesem Fall wird der mit der Nullphononenlinie der Emission resonante *dark exciton*-Übergang im 0° -Polarisationskanal detektiert. Dieser zeichnet sich durch eine schmale Linie mit einer Seitenbande an der hochenergetischen Flanke aus. Derartige akustische Phononenseitenbanden wurden bislang hauptsächlich bei *bright exciton*-Übergängen beobachtet. Der *bright exciton*-Übergang wird im Abstand von 43 cm^{-1} zum *dark exciton*-Übergang gefunden. Dieser wird sowohl im 0° - als auch im 90° -Polarisationskanal detektiert. Dies bedeutet allerdings nicht notwendigerweise, dass der *bright exciton*-Übergangsdipol nicht senkrecht zum *dark exciton*-Übergangsdipol orientiert ist, da nur deren Projektion auf die Probenebene untersucht wird. Die ursprüngliche Orientierung ist nicht bekannt und kann, da die Polarisation nur zwischen zwei senkrechten Kanälen geschaltet wird, auch nicht bestimmt werden. Das Anregungsspektrum in Abb. 6.11 b) zeigt zudem noch weitere, verbreiterte Übergänge, die ebenfalls unterschiedliche Polarisationsabhängigkeiten zeigen, aber wiederum bereits außerhalb des nach dem EMA-Modell eines nahezu sphärischen CdSe-Nanokristalls erwarteten Spektralbereichs der exzitonischen Feinstruktur liegen. Die Polarisationsabhängigkeit des ersten Übergangs passt zu dem Zustand 1^U , die des zweiten zu 0^U .

Die *dark exciton*- und *bright exciton*-Übergänge haben in den bisher aufgeführten Anregungsspektren sowohl eine mit dem EMA-Modell konforme Separierung als auch Polarisationsabhängigkeit gezeigt. Die höherenergetischen Übergänge, die B-Band-Zuständen der exzitonischen Feinstruktur zugeordnet werden können, sind nicht in jedem Anregungsspektrum beobachtet worden. Wenn sie gefunden werden, treten sie bei höheren Energien als erwartet auf. Dies ist allerdings im Vergleich mit über die EMA-Theorie hinausgehenden Berechnungen (siehe Kap. 2.3.2) nicht erstaunlich.

In einzelnen Fällen zeigen die Anregungsspektren unerwartete Strukturen. In Abb. 6.12 scheint der dem *dark exciton* zugeordnete Übergang doppelt aufzutreten. Dieses mehrfache Auftreten wurde nicht in allen Wiederholungen dieses Anregungsspektrums beobachtet, konnte aber mit gleichbleibender Energiedifferenz reproduziert werden. Für diesen Nanokristall konnten weiterhin Nullphononenlinien der Emission detektiert werden, die mit beiden *dark exciton*-Linien übereinstimmen. Dies ist ein Hinweis auf die Kopplung an ein stabiles *Two-Level-System*, in dem beide Übergangsenergien angenommen werden können. Für das in Abb. 6.12 gezeigte Anregungsspek-

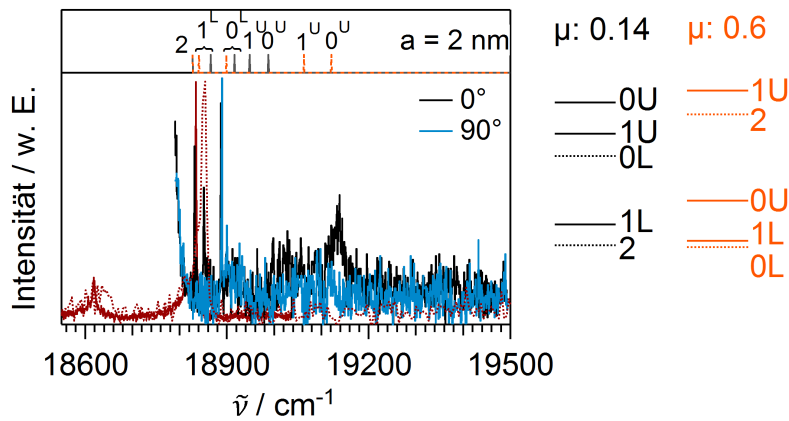


Abb. 6.12: Emissions- (rot, t_{int} : 5 s, λ_{exc} : 488 nm, I_{exc} : 50 W/cm², t_{exc} : 204.8 s) und Anregungsspektrum (I_{exc} : 40 W/cm²) eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (QD-561 in PM-MA) mit Schalten der Anregungspolarisation während der Aufnahme des Anregungsspektrums. Der 0°-Polarisationskanal ist schwarz, der 90°-Polarisationskanal blau dargestellt. Ein weiteres Emissionsspektrum desselben Nanokristalls ist gestrichelt dargestellt.

trum ist allerdings auch noch eine weitere Interpretation möglich. Dieser wird ein prolater Nanokristall ($\mu = 0.6$) zugrundegelegt. In diesem Fall verändert sich die Abfolge der Energieniveaus der exzitonischen Feinstruktur. Der niederenergetischste Zustand ist der Zustand 0^L , der nach der EMA-Theorie eine Oszillatorstärke von 0 aufweist. Die Energiedifferenz zum nächsten Zustand 1^L ist nur sehr gering. Der dritte Zustand ist der Zustand 0^U , gefolgt von 2 und 1^U . Unter alleiniger Beachtung der Energiedifferenzen reproduziert die exzitonische Feinstruktur des prolateren Nanokristalls das Anregungsspektrum in Abb. 6.12 besser als die des nahezu sphärischen Nanokristalls. Dies würde allerdings bedeuten, dass im Anregungsspektrum der Übergang in den Zustand 0^L mit einer Oszillatorstärke von 0 stärker ist als der in den Zustand 1^L . Unter Berücksichtigung der Polarisationskanäle würde dies weiterhin besagen, dass die Zustände 0^L , 1^L und 1^U alle die gleiche Polarisationsabhängigkeit aufweisen, während die Polarisationsabhängigkeit von 0^U sich deutlich von diesen unterscheidet. Es sind zwar deutliche Unterschiede in der Polarisationsabhängigkeit von 1^L und 0^U zu erwarten, in der von 0^L und 0^U sollte allerdings kein Unterschied feststellbar sein.^[24,57] Während also die Energiedifferenzen des Anregungsspektrums mit der exzitonischen Feinstruktur eines prolateren Nanokristall im Einklang stehen, entsprechen dessen Intensitäten und Polarisationsabhängigkeiten nicht den Erwartungen für einen solchen und weisen auf eine Kopplung an ein *Two-Level-System* hin.

Ein Doppelpick anstatt einer *dark exciton*-Linie wurde in drei Fällen beobachtet, die in Abb. 6.13

mit der exzitonischen Feinstruktur für drei verschiedene Elliptizitäten verglichen werden. In Ab-

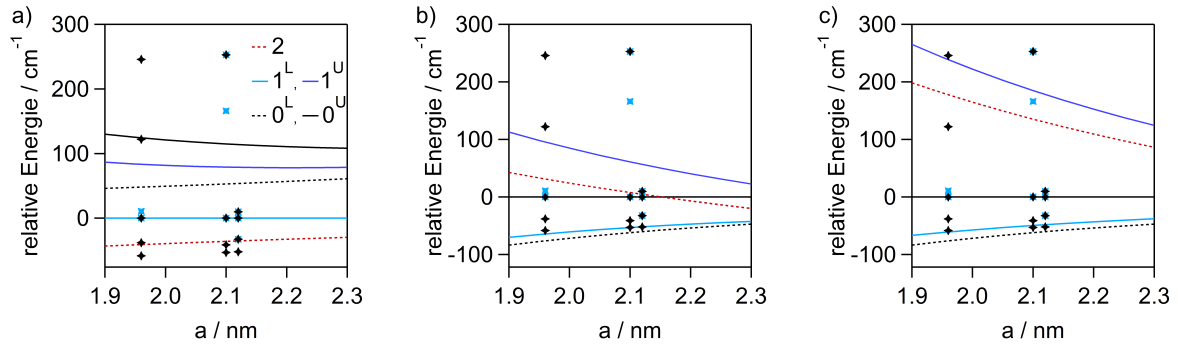


Abb. 6.13: Vergleich der Übergänge in Anregungsspektren, die einen Doppelpeak anstatt einer *dark exciton*-Linie zeigen, mit der exzitonischen Feinstruktur für CdSe-Nanokristalle nach dem EMA-Modell für verschiedene Elliptizitäten: a) $\mu = 0.14$, entspricht der größenabhängigen Elliptizität nach Gl. 2.26;^[14] b) $\mu = 0.4$, entspricht dem Mittelwert $\bar{\mu}$ der TEM-Aufnahmen der CdSe-Kerne; c) $\mu = 0.6$. Die Farbgebung für den 0°(schwarz)- und 90°(blau)-Polarisationskanal wurde beibehalten.

bildung 6.13 a) werden die Übergänge dieser drei Nanokristalle mit der exzitonischen Feinstruktur für eine größenabhängige Elliptizität μ nach nach Gl. 2.26^[14] relativ zum Zustand 1^L verglichen. In diesem Fall erscheint zwar die $1^L/2$ -Separation die Theorie wiederzugeben, das Auftreten der zweiten *dark exciton*-Linie kann jedoch nicht erklärt werden. In Abbildung 6.13 b) und c) werden dieselben Übergänge mit den erwarteten Energien der exzitonischen Feinstruktur für stärker prolate Nanokristalle verglichen. Die Übergänge, die vorher dem Zustand 1^L zugeordnet worden sind, entsprechen in diesem Fall dem Zustand 0^U . Für alle drei Teilchen könnten unter Vernachlässigung der Polarisationsabhängigkeit die ersten drei Übergänge den Zuständen 0^L , 1^L und 0^U zugeordnet werden. In diesem Fall sollten 0^L und 0^U die gleiche Polarisationsabhängigkeit zeigen, nicht aber, wie beobachtet wird, 0^L und 1^L .

Eine Zusammenfassung der Übergänge in Anregungsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle mit Schalten der Polarisation ist in Abb. 6.14 dargestellt, in der die Maxima der im Anregungsspektrum als Linien oder Banden auftretenden Übergänge relativ zu dem *bright exciton*-Übergang aufgetragen sind. Die detektierten Übergänge zeigen eine zu große Streuung und umspannen einen zu geringen Größenbereich, um eine Größenabhängigkeit der Energiedifferenzen zu erkennen. Die *dark/bright exciton*-Separationen werden im gleichen Größenbereich gefunden, wie es aus der EMA-Theorie erwartet wird, zeigen aber eine leichte Tendenz zu größeren Werten. Die B-Band-Übergänge treten bei deutlich höheren Energien auf, als dies von der EMA-Theorie prognostiziert wird. Allerdings haben bereits Subensemble-Experimente^[14] sowie Pseudopotential-

Rechnungen^[79] darauf hingedeutet, dass die energetische Separierung des B-Bands von der EMA-Theorie unterschätzt wird. Demnach ist es durchaus wahrscheinlich, dass es sich bei den höherenergetischen Übergängen um B-Band-Übergänge handelt. Eine Beteiligung von LO-Phononen bei Übergängen um 200 cm^{-1} kann allerdings nicht ausgeschlossen werden. Bei der Betrachtung

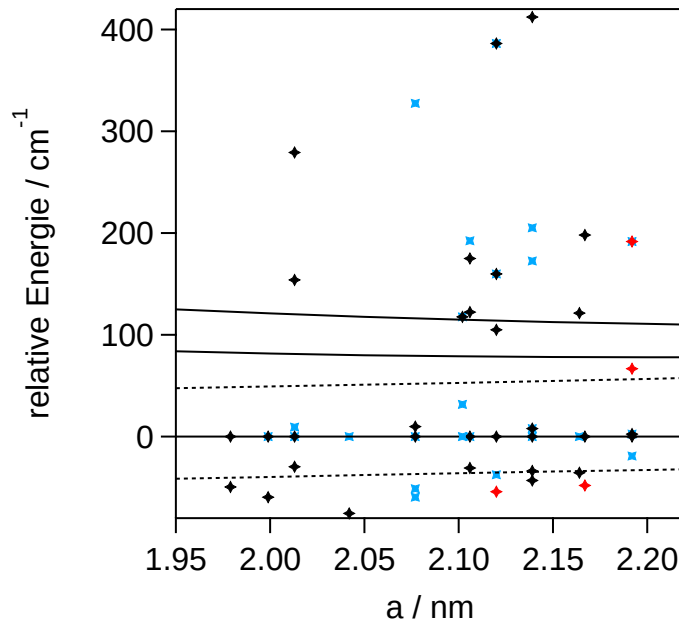


Abb. 6.14: Übergangsenergie in Anregungsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle. Bei Aufnahme der Spektren wurde die Polarisation zwischen 0° (schwarz) und 90° (blau) geschaltet. Sehr schwache Übergänge sind rot gekennzeichnet. Die exzitronische Feinstruktur nach dem EMA-Modell ist ebenfalls eingezeichnet. Energie 0 entspricht dem 1^L -Niveau (*bright exciton*).

der Polarisationskanäle ist erkennbar, dass die beiden niederenergetischsten Übergänge fast aller Nanokristalle sich in ihrer Polarisationsabhängigkeit unterscheiden. Dies steht im Einklang mit den in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Pseudopotential-Rechnungen zur Polarisation der Emission aus Zuständen der exzitronischen Feinstruktur. Diese prognostizieren für das *bright exciton* größenunabhängig eine zur c-Achse senkrechte Polarisation, während das *dark exciton* eine größenabhängige Polarisationsänderung aufweist: Für sehr kleine Nanokristalle ($a = 1\text{ nm}$) ist seine Emission senkrecht, für Nanokristall ähnlicher Größe wie die hier untersuchten ($a = 1.9\text{ nm}$) parallel zur c-Achse und damit senkrecht zur *bright exciton*-Emission polarisiert.^[84] Für weiterhin größere Nanokristalle wird eine Abnahme des linearen Polarisationsgrades erwartet,^[84] was durch eine geringere Modulationstiefe der *dark exciton*-Emission im Vergleich zur *bright exciton*-Emission

in polarisationsaufgelöste Emissionsspektren großer CdSe/ZnS-Nanokristalle ($a = 4$ nm) gestützt werden konnte.^[85]

6.3 Zusammenfassung der Anregungsexperimente und Vergleich mit der Literatur

Im Kapitel 6.1 wurden Photolumineszenz-Anregungsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle vorgestellt, die aus Experimenten an insgesamt drei verschiedenen Proben gewonnen wurden. Dies erlaubt den Vergleich der gemessenen Übergangsenergien mit den Erwartungen der EMA-Theorie. Der hierfür erforderliche Radius wurde entsprechend der Energie des niederenergetischsten Übergangs bei kryogenen Temperaturen abgeschätzt.^[65] Die Mittelwerte der anhand der Übergänge bei tiefen Temperaturen bestimmten Kernradien ergibt, verglichen mit denen, die mittels der empirischen Gl. 3.1 aus den Absorptionsmaxima der Ensemblespektren bei Raumtemperatur berechnet werden,^[45] ungefähr 0.5 nm größere Radien. Da Gl. 3.1 im Allgemeinen die Kernradien um bis zu 0.5 nm zu gering abschätzt,⁴ sind die für einzelne Nanokristalle bestimmten Kernradien als gute Näherung anzusehen. Insbesondere erlauben sie eine relative Ordnung der Partikel nach ihrer Größe.

Zum Vergleich mit den berechneten Energieseparationen werden die in den Anregungsspektren gemessenen Übergangsenergien entsprechend der für dieses Teilchen abgeschätzten Kerngröße aufgetragen. Anregungsspektren, die keine schmalen Übergänge oder starke spektrale Diffusion zeigen, werden dabei nicht berücksichtigt. Als Nullpunkt wird die dem *bright exciton*-Übergang zugeordnete Linie gewählt, da diese meist eine vergleichsweise hohe Intensität aufweist. Diese Darstellung ist auch in der Literatur üblich (z. B. Ref.^[65]).

Die relativ zum *bright exciton*-Zustand 1^L aufgetragenen Übergangsenergien sowie die berechneten größenabhängigen Energien der einzelnen Zustände der exzitonischen Feinstruktur nahezu sphärischer Partikel (entspr. Abb. 2.14 a) sind in Abbildung 6.15 gemeinsam abgebildet. Die energetischen Separierungen von *dark exciton* und *bright exciton* zeigen gute Übereinstimmungen mit den berechneten Energiedifferenzen. Die Größenabhängigkeit des EMA-Ansatzes wird, wenn auch mit recht großer Streuung der Werte, von den experimentellen Daten für diese Übergänge gut reproduziert. Für die Nanokristalle mit größeren Kernen (Qdot605, QD-605) liegen die *dark/bright*-Energiedifferenzen zudem im gleichen Größenbereich wie die in Ref.^[117] aus Emissionsspektren vergleichbarer Partikel ermittelten Energiedifferenzen. Für die Nanokristalle mit kleineren Kernen (QD-561) ist dieser Vergleich nicht möglich, da im stärkeren *Confinement*-Regime bei kryogenen Temperaturen bislang keine *bright exciton*-Emission beobachtet wurde.

Die Linienbreiten der Übergänge in die beiden niederenergetischsten Zustände der exzitonischen

⁴Im Vergleich mit TEM-Aufnahmen.^[150]

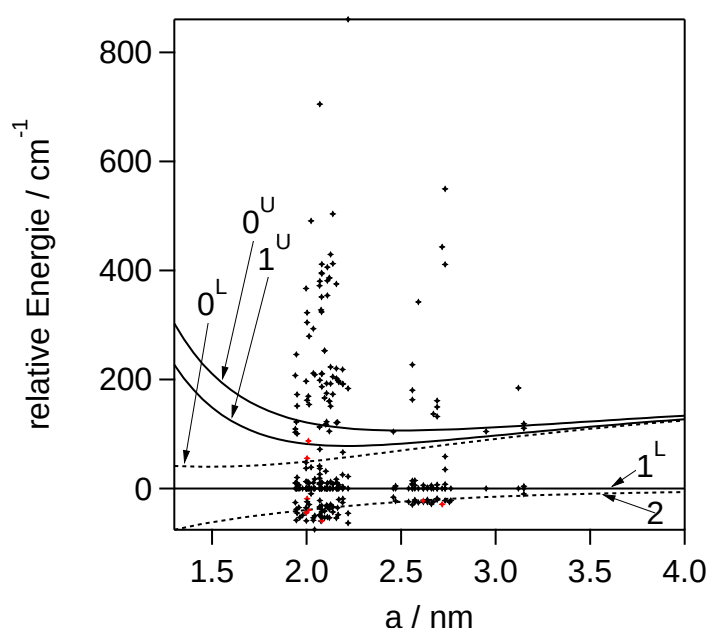


Abb. 6.15: Vergleich der Übergänge in allen Anregungsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (Qdot605, QD-605 auf MPTMS-funktionalisiertem Glas, QD-561 in PMMA) mit der exzitonischen Feinstruktur nach dem EMA-Modell für nahezu sphärische CdSe-Nanokristalle. Sehr schwache Übergänge sind rot gekennzeichnet.

Feinstruktur sind im Allgemeinen limitiert durch das Auflösungsvermögen des linearen Farbstofflasers. Ein Teil der Anregungsspektren wurde mit dem Ring-Farbstofflaser aufgezeichnet, der eine deutlich verbesserte spektrale Auflösung ermöglicht. Versuche, Übergänge in Anregungsspektren mit diesem aufzulösen, scheiterten an der spektralen Diffusion, die zu einer Variation der Linienbreiten von Anregungsspektrum zu Anregungsspektrum führte (Abb. 6.9). Für die *dark exciton*- und *bright exciton*-Übergänge wurden aus Anregungsspektren von CdSe/ZnS-Nanokristallen im schwächeren *Confinement*-Regime Linienbreiten von $10 \mu\text{eV}$ (0.08 cm^{-1}) bestimmt, wodurch eine Untergrenze der Lebensdauer von 100 ps erhalten werden konnte.^[31] Demnach werden zumindest bei der Verwendung des linearen Farbstofflasers (Linienbreite: ca. 1 cm^{-1}) auflösungslimitierte Linien erwartet.

Die Übergänge in die beiden niederenergetischsten Zustände unterscheiden sich weiterhin in ihrer Polarisationsabhängigkeit. Dies konnte durch das Schalten der Anregungspolarisation während der Aufnahme von Anregungsspektren nachgewiesen werden. In diesem Experiment wurde die Anregungspolarisation während des langsamen Durchstimmens des Farbstofflasers zwischen zwei senkrechten Polarisationsrichtungen hin- und hergeschaltet. Die Beschränkung dieses Verfahrens liegt im kontinuierlichen Durchstimmens des Farbstofflasers. Damit die Veränderung

der Anregungswellenlänge sich für jeden Schaltvorgang nur vernachlässigbar ändert, muss die Scangeschwindigkeit entsprechend langsam gewählt werden. Die Aufnahme eines Anregungsspektrums über einen weiten Spektralbereich in endlicher Zeit ist dadurch nur mit dem linearen Farbstofflaser möglich. Weiterhin muss aufgrund der endlichen Schaltzeiten des Flüssigkristalls (*rise time*, *fall time*) eine vergrößerte Integrationszeit (*timebin*) gewählt werden. Die prinzipiell optimale Vorgehensweise wäre die Drehung der Polarisation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Anregungsspektren. Dies würde auch die Untersuchung weiterer Polarisationsrichtungen erlauben, wodurch ein besseres Verständnis der Polarisationszustände der regellos orientierten Nanokristalle erreicht werden könnte. Von der Drehung der Polarisation zwischen aufeinanderfolgenden Anregungsspektren wurde jedoch aufgrund der spektralen Diffusion abgesehen, da beide Effekte zu Veränderungen in den Anregungsspektren führten, die nicht mehr unterscheidbar sind. Für Nanokristalle mit deutlich verringerter spektraler Diffusion könnte ein derartiges Vorgehen allerdings die oben genannten Vorteile aufweisen.

Höherenergetische Übergänge, die B-Band-Zuständen der exzitonischen Feinstruktur zugeordnet werden können, sind, wie auch schon in den in Kapitel 6.1 gezeigten Einzelspektren, nur unregelmäßig vorhanden und im Allgemeinen bei höheren Energien zu finden als erwartet. Auch kann hier keine klare Größenabhängigkeit festgestellt werden.

Die starke Abhängigkeit der exzitonischen Feinstruktur von der Form der Nanokristalle wurde bereits in Kapitel 2.3 beschrieben. Diese Formabhängigkeit könnte prinzipiell das Fehlen der Größenabhängigkeit der energetischen Separierung zwischen A- und B-Band der exzitonischen Feinstruktur begründen, da in Abb. 6.15 die Übergänge nur nach der Kerngröße, nicht aber nach der Form angeordnet werden können. Für zwei Nanokristalle, die zwar die gleiche Übergangsenergie, aber eine andere Form besitzen, kann sich eine deutlich unterschiedliche Aufspaltung der exzitonischen Feinstruktur ergeben. Insbesondere bei einer großen Verteilung von Elliptizitäten einzelner Kerne wird damit eine große Variation an Aufspaltungen erwartet. Allerdings sind zu große Energieseparierungen zwischen A- und B-Band nach dem EMA-Modell eher ein Hinweis auf sphärische oder oblate Partikel. Typischerweise werden jedoch bei den eingesetzten Synthesemethoden eher prolate Partikel erhalten. Nur für eine Probe liegen überhaupt TEM-Aufnahmen der CdSe-Kerne vor (Abb. 4.6), die auf eine leichte Elliptizität hinweisen ($\mu = 0.4$ mit einer recht großen Standardabweichung von 0.2). Es ist allerdings unklar, ob die CdSe-Kerne bei dem Aufwachsen der ZnS-Schale ihre Form behalten. Zum einen wirken die TEM-Aufnahmen des Kern/Schale-Systems deutlich runder als die der Kerne, zum anderen wird mit dem Aufwachsen der Schale auch eine deutliche Verschmälerung des Emissionsspektrums beobachtet (Abb. 4.5). Eine Erklärung für diesen Effekt wäre eine Größen- und Formfokussierung während des Schalenwachstums. Das partielle Auflösen des CdSe-Kerns beim Schalenwachstum ist zumindest denkbar. Da das Aufwachsen der ZnS-Schale nur zu geringen spektralen Verschiebungen der

Absorptions- und Emissionsspektren führt,^[47,50] kann der Einfluss der Schale selbst vernachlässigt werden, im Gegensatz zu CdS-Schalen, deren Aufwachsen deutliche bathochrome Verschiebungen verursacht.^[52]

Das Auftreten von B-Band-Übergängen bei größeren Energien, als es von der EMA-Theorie prognostiziert wird, kann allerdings auch einfach einer Unterschätzung der Energiedifferenzen durch die EMA-Theorie geschuldet sein. Bereits in Subensemble-Experimenten konnten größere Separationen als die berechneten zwischen den A- und B-Band-Übergängen festgestellt werden.^[33] Auch in anderen Rechnungen ergab sich ein Trend zu vergrößerten Energiedifferenzen.^[67,79] Die in diesem Kapitel gezeigten Anregungsspektren einzelner Nanokristalle stützen diese Ergebnisse. Die ersten veröffentlichten Anregungsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (Kernradius $a \sim 2$ nm, Abbildung 2.21) zeigten leicht verbreiterte ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) Übergänge bei etwa $+130 \text{ cm}^{-1}$ und $+240 \text{ cm}^{-1}$ von der Nullphononenlinie der Emission, die als der Übergang in den Zustand 1^U sowie eine phononische Reproduktion des *bright exciton* $1^L + \hbar\omega_{LO}$ interpretiert wurden.^[29] Die Linienbreite dieser Übergänge liegt im gleichen Größenbereich wie die der B-Band-Übergänge in den in diesem Kapitel gezeigten Anregungsspektren. Die geringere Intensität der B-Band-Übergänge in den hier gezeigten Anregungsspektren im Vergleich zu Ref.^[29] ist darauf zurückzuführen, dass in letzteren die gesamte Intensität des Emissionsspektrums zur Verfügung stand. Dies verursacht ein um mindestens einen Faktor 10 erhöhtes Signal/Rausch-Verhältnis für diesen Fall. Die Separation der Linien in Ref.^[29] zur Nullphononenlinie der Emission und deren Interpretation erscheinen im Vergleich mit den in diesem Kapitel gezeigten Anregungsspektren einzelner Nanokristalle ähnlicher Größe sowie den Ergebnissen aus den oben genannten experimentellen und theoretischen Arbeiten fraglich. Insbesondere das intensive Auftreten von $1^L + \hbar\omega_{LO}$ ist aufgrund der in der Absorption verringerten Kopplung an das longitudinal-optische Phonon^[33] fragwürdig. Die Sichtbarkeit von $1^L + \hbar\omega_{LO}$ impliziert vielmehr die Frage nach dem Fehlen von $2 + \hbar\omega_{LO}$, da zumindest in der Emission die Kopplung des LO-Phonons an den verbotenen Übergang stärker ist als an den erlaubten Übergang.^[31]

Deutlich sichtbar ist in Abb. 6.15 das nur seltene Vorhandensein von Übergängen, die mehr als 400 cm^{-1} vom *bright exciton* auftreten. Dies ist im Einklang mit der von Htoon et al. beschriebenen *Minigap*.^[29] Der zweite exzitonische Zustand $2S_{3/2}-1S_e$, dessen energetische Separierung zum niederenergetischsten Exziton $1S_{3/2}-1S_e$ anhand der Ensembleabsorptionsspektren bei Raumtemperatur sowie Literaturwerten^[24,65] abgeschätzt wurde, konnte aufgrund des eingeschränkten Durchstimmbereichs des Farbstofflasers in keinem Anregungsspektrum erreicht werden.

Neben elektronischen Übergängen werden in der Spektroskopie einzelner Nanokristalle auch Phononenseitenbanden beobachtet. Die Emissionsspektren einzelner CdSe-Nanokristalle bestehen aus einer schmalen Nullphononenlinie, die von einer verbreiterten akustischen Phononen-

seitenbande sowie einer schmalen longitudinal-optischen Phononenmode im Abstand von etwa 210 cm^{-1} zur Nullphononenlinie mit einem Huang-Rhys-Faktor von im Mittel 0.3 bis 0.4 begleitet ist (Kapitel 5). Die Anregungsspektren einzelner Nanokristalle unterscheiden sich in diesem Punkt deutlich von den Emissionsspektren. Zwar kann in einigen Anregungsspektren die Beteiligung longitudinal-optischer Phononen an Übergängen im Abstand von etwa 200 cm^{-1} zum *bright exciton*-Übergang nicht ausgeschlossen werden, eine schmale und deutliche Seitenbande fehlt allerdings. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung verringerter Kopplung an das LO-Phonon in der Absorption im Vergleich mit der Emission in Subensemble-Experimenten.^[33] Eine akustische Phononenseitenbande wird hingegen in zahlreichen Anregungsspektren an der hoch-energetischen Flanke des *bright exciton*-Übergangs beobachtet. Die Kopplung an die akustische Phononenseitenbande erscheint dabei im Vergleich zu den Emissionsspektren ähnlich stark bzw. sogar stärker ausgeprägt zu sein (Abb. 6.3: $S_{ac,em} = 0.3$, $S_{ac,exc} = 1.9$). In Abbildung 6.5 ist sogar eine gewisse Spiegelsymmetrie zwischen Emissions- und Anregungsspektrum erkennbar, obwohl es sich um Übergänge in und aus unterschiedlichen Zuständen der exzitonischen Feinstruktur handelt.

Die größten Probleme der Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle lagen in dieser Arbeit weniger in der geringen Intensität des zur Verfügung stehenden Detektionssignals als in der oftmals geringen Photostabilität der Partikel. Die größte Unsicherheit in der Zuordnung von Übergängen wurde durch die spektrale Diffusion begründet. Die optimale Voraussetzung für die Anregungsspektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle wäre ein System mit minimierter spektraler Diffusion. Ein möglicher Schritt in diese Richtung könnte durch den Austausch der Ligandenhülle durch ein Polymer geschehen. Die Photolumineszenz von polymerummantelten Halbleiternanokristallen wird in der Literatur als hell und stabil beschrieben.^[31,91] Die in dieser Arbeit getesteten, kommerziellen polymerummantelten Halbleiternanokristalle zeigten bei Raumtemperatur geringe Photolumineszenzintensitäten, die sich allerdings beim Kühlen nicht weiter verringerten.

7 Zusammenfassung

Der Größenquantisierungseffekt in Halbleiternanokristallen führt zu faszinierenden optischen Eigenschaften. Diese sind von einer komplexen größenabhängigen elektronischen Struktur bestimmt, deren Kenntnis für viele Anwendungen nötig ist. Das niederenergetischste Exziton, bzw. der niedrigste angeregte Zustand, in Cadmiumselenid-Nanokristallen ist aufgrund der Kristallfeldaufspaltung, der Elliptizität und der Austauschwechselwirkung in fünf einzelne Zustände aufgespalten, die exzitonische Feinstruktur genannt werden.^[24] Die Untersuchung der exzitonischen Feinstruktur einzelner Halbleiternanokristalle mittels Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie bei kryogenen Temperaturen war zentrales Ziel dieser Arbeit.

Zur Spektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle bei kryogenen Temperaturen wurde zunächst ein kommerzielles konfokales Mikroskop in Betrieb genommen. Dieses erfüllte in seinem Originalzustand nicht die Anforderungen zur Untersuchung einzelner Emitter und wurde vielfältigen Modifikationen unterworfen. Das verwendete konfokale Mikroskop hat in seiner aktuellen Form viele Stärken. Es ermöglicht durch Positionierer, die mit dem *slip-stick*-Verfahren betrieben werden, die Untersuchung eines großen Bereichs der Probe. Gleichzeitig können mit der Einheit aus einem x-y-Scanner und Positionssensor kleine Wegstrecken sehr präzise und wiederholbar zurückgelegt werden. Die typischen Probleme von Piezoaktuatoren wie Nichtlinearitäten und Drift werden dabei durch den *Closed loop*-Betrieb der Scanner/Sensor-Einheit umgangen. Der optische Kopf wurde auf hohe Detektionseffizienz sowie mechanische Stabilität optimiert. Die mechanische Stabilität erlaubt das manuelle Einstellen der optischen Filter, wie es zur Aufnahme von Anregungsspektren nötig ist, während die Position eines einzelnen Emitters auf der Probe festgehalten wird.

Die Anregungsspektroskopie einzelner CdSe-Nanokristalle stellt trotz der in den letzten Jahren verbesserten Zugänglichkeit qualitativ guter Partikel sowie der Verfügbarkeit hochwertiger Optiken weiterhin eine experimentelle Herausforderung dar. Dies äußert sich unter anderem in der geringen Anzahl an Publikationen, die derartige Experimente behandeln. Neben den experimentellen Ansprüchen, die aus der geringen Intensität der LO-Phononenseitenbande und deren geringer spektraler Separation zur Nullphononenlinie erwachsen, sind auch die Anforderungen an die Emissionsintensität und Photostabilität der Probe selbst sehr hoch.

Die Auswahl und Vorbereitung einer für die Anregungsspektroskopie geeigneten Probe stell-

ten eine Herausforderung dar. Die beobachteten Verringerungen der Photolumineszenz-Intensität beim Kühlen bzw. Evakuieren der Halbleiternanokristalle wurde insbesondere auf den Verlust von Oberflächenliganden zurückgeführt. Die geringsten Verluste an PL-Intensität beim Kühlen wurden, im Einklang mit dieser Hypothese, mit polymerummantelten CdSe/ZnS-Nanokristallen (Qdot625_{aq}) erzielt. Da deren PL-Intensität allerdings bereits bei Raumtemperatur deutlich niedriger war als die der weiteren CdSe/ZnS- bzw. CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle mit hydrophoben Oberflächenliganden, stellten sie keine Option für die Anregungsspektroskopie dar. Die Proben der Halbleiternanokristalle mit hydrophoben Oberflächenliganden können sowohl durch Immobilisierung auf einer funktionalisierten Glasoberfläche (MPTMS) als auch durch Einbettung in einen Polymerfilm (PMMA) hergestellt werden. Dazu kann der Ligandenverlust durch eine möglichst kurze Evakuierungsdauer¹ sowie den Verzicht auf Aufreinigungsschritte und Aufbewahrung in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. ODE) verringert werden. Die Immobilisierung der Partikel auf MPTMS-funktionalisiertem Glas lieferte Proben schwankender Qualität in Bezug auf die spektrale Diffusion bei tiefen Temperaturen, weshalb letztlich die Einbettung in den PMMA-Film als bestmögliche Variante der Probenpräparation angesehen wird.

Bei kryogenen Temperaturen besteht das Emissionsspektrum eines einzelnen Halbleiternanokristalls prinzipiell aus einer schmalen Nullphononenlinie, an deren niederenergetischer Flanke sich eine akustische Phononenseitenbande befindet, sowie einer longitudinal-optischen Phononenmode im Abstand von etwa 210 cm^{-1} . Die energetische Separierung der akustischen Phononenseitenbande ist dabei der Größe des Nanokristalls antiproportional, während die des longitudinal-optischen Phonons durch das Material bestimmt und größenunabhängig ist. So konnte für Nanokristalle aus einem CdSe-Kern und einer Schalenstruktur aus CdS und ZnS in intensitätsstarken Emissionsspektren auch das longitudinal-optische Phonon von CdS als schwache Struktur im Abstand von etwa 300 cm^{-1} zur Nullphononenlinie erkannt werden. Die Emissionsspektren der in den meisten Experimenten untersuchten CdSe/ZnS-Nanokristalle zeigten jedoch nur longitudinal-optische Phononen des CdSe. In den Halbleiternanokristallen größeren Kerndurchmessers (Qdot605, QD-605) war in einzelnen Fällen auch *bright exciton*-Emission als zusätzliche Nullphononenlinie erkennbar. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die Nanokristalle dieses Kerndurchmessers ($d \sim 5\text{ nm}$) bereits in einem Grenzbereich des starken *Confinement* einzuordnen sind.

Die spektrale Diffusion hat einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionsspektren einzelner Halbleiternanokristalle. Je nach Ausmaß (im Vergleich zur spektralen Auflösung) äußert sie sich in Verbreiterungen oder spektralen Sprüngen, die bei einer im Verhältnis zur Zeitskala der spektralen Diffusion langen Integrationszeit zu breiten Emissionsspektren (Abb. 5.14) oder Multiplett-

¹Trotz der Einbettung in einen Polymerfilm der Dicke von etwa 100 nm hat die Dauer der Evakuierung einen Einfluss auf die Photolumineszenz bei kryogenen Temperaturen.

Spektren (Abb. 5.13) führen. Das Ausmaß der spektralen Diffusion ist zwar entscheidend von der Anregungsintensität abhängig (Abb. 5.17 - 5.20), variiert aber auch bei gleicher Anregungsintensität von Nanokristall zu Nanokristall stark. Allerdings wurden auch in einer „guten“ Probe (Qdot605) mittlere Peak-Peak-Sprungweiten² von 20 cm^{-1} gefunden, was bereits recht nah an den Energiedifferenzen der niederenergetischsten Zustände der exzitonischen Feinstruktur für diese Partikel lag. Dies demonstriert, dass die spektrale Diffusion als bedeutsames Hindernis für die Anregungsspektroskopie einzelner Nanokristalle anzusehen ist.

Selbst in „guten“ Proben von CdSe/ZnS-Nanokristallen wurden etwa die Hälfte der Partikel aufgrund spektraler Diffusion oder geringer Photostabilität nach der Aufnahme des Emissionsspektrums als nicht für die Anregungsspektroskopie geeignet eingestuft. Weiterhin wurden auch bei nach Emissionsspektrum als geeignet betrachteten Nanokristallen zum Teil starke spektrale Diffusion oder der Wechsel in einen dauerhaften Aus-Zustand beobachtet. War die spektrale Diffusion nur geringfügig ausgeprägt, konnte die spektrale Verschiebung des gesamten Anregungsspektrums unter Erhaltung der Energiedifferenzen festgestellt werden. Die spektrale Diffusion der Anregungsspektren lag im Allgemeinen in der gleichen Größenordnung wie die der Emissionsspektren.

Die Anregungsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle waren generell dominiert durch Übergänge in die niederenergetischsten Zustände 2 (*dark exciton*) und 1^L (*bright exciton*) der exzitonischen Feinstruktur. Diese traten als schmale Linien auf, wobei der *bright exciton*-Übergang in vielen Fällen von einer akustischen Phononenseitenbande begleitet war. Die Energiedifferenz zwischen beiden Übergängen lag im von der EMA-Theorie prognostizierten Größenbereich. Höherenergetische Übergänge, die B-Band-Zuständen (0^L , 1^U und 0^U) zugeordnet werden können, wurden nur unregelmäßig beobachtet und konnten meistens nicht eindeutig zugeordnet werden. Sie waren generell schwach ausgeprägt und verbreitert. Weiterhin traten sie bei höheren Energien auf, als dies nach der EMA-Theorie für nahezu sphärische CdSe-Nanokristalle erwartet worden wäre. Dies deutet auf eine Unterschätzung dieser Energiedifferenzen durch die EMA-Theorie hin, die auch von weiteren Rechnungen^[79] und Experimenten an Subensembles^[33] gestützt wird.

Mittels Schalten der Polarisation zwischen zwei zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen während der Aufnahme von Anregungsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle wurde die Polarisationsabhängigkeit der Übergänge in Zustände der exzitonischen Feinstruktur untersucht. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Übergänge in die Zustände 2 und 1^L sich in ihrer Polarisationsabhängigkeit voneinander unterscheiden. Für die prinzipiell optimale Vorgehensweise, die Drehung der Polarisation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Anregungsspektren und Untersuchung weiterer Polarisationsrichtungen, war die spektrale Stabilität der in dieser Arbeit unter-

²Differenzen der größten und kleinsten angenommenen Übergangsenergie jeweils eines Nanokristalls in fünf konsekutiv aufgezeichneten Emissionsspektren mit einer Anregungsintensität von 80 W/cm^2

suchten Proben nicht ausreichend.

Während alle Emissionsspektren einzelner Halbleiternanokristalle eine longitudinal-optische Phononenmode im Abstand von etwa 210 cm^{-1} zeigten, konnte eine solche in den Anregungsspektren nicht erkannt werden. Einige Anregungsspektren wiesen Strukturen um $180 - 200\text{ cm}^{-1}$ vom *bright exciton*-Übergang auf, bei denen eine phononische Beteiligung nicht ausgeschlossen werden konnte, eine eindeutige Identifizierung eines LO-Phonons in der Anregung war allerdings nicht möglich. Dies steht im Einklang mit der in Subensemble-Experimenten festgestellten, im Vergleich zur Emission verringerten LO-Phononen-Kopplung in der Absorption.^[33] Im Gegensatz zu longitudinal-optischen wurden akustische Phononenseitenbanden in den Anregungsspektren häufig beobachtet. Diese traten interessanterweise meist an den hochenergetischen Flanken des *bright exciton*-Übergangs auf und zeigten im Vergleich zur Emission eine gleich große bis erhöhte Kopplung.

In dieser Arbeit konnte eine Methode zur Aufnahme von Anregungsspektren einzelner Halbleiternanokristalle etabliert werden. Es gelang die Aufzeichnung von Anregungsspektren einzelner CdSe/ZnS-Nanokristallen mit verschiedenen Kerngrößen. Weitere Experimente können an komplexeren Systemen, zum Beispiel anisotropen Nanokristallen oder Dimeren, durchgeführt werden. Auch eine vertiefende Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit der Übergänge in Zustände der exzitonischen Feinstruktur wäre ein interessantes weiterführendes Experiment. Für dieses und alle weiteren Experimente wäre eine Reduktion der spektralen Diffusion eine entscheidende Verbesserung. Ein denkbarer Ansatz hierfür wäre die Ummantelung der Nanokristalle mit einer Polymerschale.

Teile der vorgestellten Ergebnisse wurden bereits im Rahmen von Tagungen vorgestellt^[187,188] oder befinden sich in Vorbereitung für die Veröffentlichung in Fachzeitschriften.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger. Are There Quantum Jumps? *The British Journal for the Philosophy of Science*, 3:233–242, 1952.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, und E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, 49(1):57–61, 1982.
- [3] G. Binnig, C. F. Quate, und Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [4] W. E. Moerner und L. Kador. Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid. *Physical Review Letters*, 62(21):2535–2538, 1989.
- [5] M. Orrit und J. Bernard. Single Pentacene Molecules Detected by Fluorescence Excitation in a p-Terphenyl Crystal. *Physical Review Letters*, 65(21):2716–2719, 1990.
- [6] Th. Basché, S. Kummer, und C. Bräuchle. Direct Spectroscopic Observation of Quantum Jumps of a Single Molecule. *Nature*, 373(6510):132–134, 1995.
- [7] S. Nie, D. T. Chiu, und R. N. Zare. Probing Individual Molecules with Confocal Fluorescence Microscopy. *Science*, 266(5187):1018–1021, 1994.
- [8] E. Betzig und R. J. Chichester. Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy. *Science*, 262(5138):1422–1425, 1993.
- [9] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, und L. E. Brus. Imaging and Time-Resolved Spectroscopy of Single Molecules at an Interface. *Science*, 272(5259):255–258, 1996.
- [10] S. W. Hell. Far-Field Optical Nanoscopy. *Science*, 316(5828):1153–1158, 2007.
- [11] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [12] A. Henglein. Photo-Degradation and Fluorescence of Colloidal-Cadmium Sulfide in Aqueous Solution. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 86(4):301–305, 1982.

- [13] R. Rossetti, S. Nakahara, und L. E. Brus. Quantum Size Effects in the Redox Potentials, Resonance Raman Spectra, and Electronic Spectra of CdS Crystallites in Aqueous Solution. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2):1086–1088, 1983.
- [14] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, und M. Bawendi. Band-Edge Exciton in Quantum Dots of Semiconductors with a Degenerate Valence Band: Dark and Bright Exciton States. *Physical Review B*, 54(7):4843–4856, 1996.
- [15] M. Zorn, W. Bae, J. Kwak, H. Lee, C. Lee, R. Zentel, und K. Char. Quantum DotBlock Copolymer Hybrids with Improved Properties and Their Application to Quantum Dot Light-Emitting Devices. *ACS Nano*, 3(5):1063–1068, 2009.
- [16] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, und M. G. Bawendi. Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots. *Science*, 290(5490):314–317, 2000.
- [17] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, und A. P. Alivisatos. Light-Emitting Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer. *Nature*, 370(6488):354–357, 1994.
- [18] T. Kim, K. Cho, E. Lee, S. Lee, J. Chae, J. Kim, D. Kim, Ja. Kwon, G. Amaratunga, S. Lee, B. Choi, Y. Kuk, J. Kim, und K. Kim. Full-Colour Quantum Dot Displays Fabricated by Transfer Printing. *Nature Photonics*, 5(3):176–182, 2011.
- [19] K. Bourzac. Quantum Dots Go on Display. *Nature*, 493(7423):283, 2013.
- [20] <http://www.sony.co.uk/hub/lcd-television/benefits/tv-picture-quality/article/triluminos>, November 2013.
- [21] A. J. Nozik. Spectroscopy and Hot Electron Relaxation Dynamics in Semiconductor Quantum Wells and Quantum Dots. *Annual Review of Physical Chemistry*, 52(1):193–231, 2001.
- [22] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, und A. P. Alivisatos. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science*, 281(5385):2013–2016, 1998.
- [23] W. C. W. Chan und S. Nie. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. *Science*, 281(5385):2016–2018, 1998.
- [24] A. L. Efros und M. Rosen. The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals. *Annual Review of Materials Science*, 30(1):475–521, 2000.

- [25] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, und L. E. Brus. Fluorescence Intermittency in Single Cadmium Selenide Nanocrystals. *Nature*, 383(6603):802–804, 1996.
- [26] S. A. Empedocles, D. J. Norris, und M. G. Bawendi. Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 77(18):3873–3876, 1996.
- [27] S. A. Blanton, M. A. Hines, und P. Guyot-Sionnest. Photoluminescence Wandering in Single CdSe Nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 69(25):3905–3907, 1996.
- [28] W. E. Moerner. Examining Nanoenvironments in Solids on the Scale of a Single, Isolated Impurity Molecule. *Science*, 265(5168):46–53, 1994.
- [29] H. Htoon, P. J. Cox, und V. I. Klimov. Structure of Excited-State Transitions of Individual Semiconductor Nanocrystals Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 93(18):187402/1–187402/4, 2004.
- [30] A. Boos. Spektroskopie einzelner Halbleiternanokristalle. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2009.
- [31] L. Biadala, Y. Louyer, P. Tamarat, und B. Lounis. Direct Observation of the Two Lowest Exciton Zero-Phonon Lines in Single CdSe/ZnS Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 103(3):037404/1–037404/4, 2009.
- [32] http://www.columbia.edu/cu/chemistry/fac-bios/brus/group/pdf-files/kavli_Lecture.pdf, Juli 2013.
- [33] D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen, und M. G. Bawendi. Size Dependence of Exciton Fine Structure in CdSe Quantum Dots. *Physical Review B*, 53(24):16347–16354, 1996.
- [34] M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Yu Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop’ev, und Zh I. Alferov. Ultranarrow Luminescence Lines from Single Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 74(20):4043–4046, 1995.
- [35] A. P. Alivisatos. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*, 271(5251):933–937, 1996.
- [36] V. I. Klimov, H. Htoon, S. A. Crooker, M. Furis, S. Jeong, und A. L. Efros. Anomalous Circular Polarization of Photoluminescence Spectra of Individual CdSe Nanocrystals in an Applied Magnetic Field. *Physical Review Letters*, 102(1):017402/1–017402/4, 2009.

- [37] H. Weller. Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül. *Angewandte Chemie*, 105(1):43–55, 1993.
- [38] C. B. Murray, D. J. Norris, und M. G. Bawendi. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19):8706–8715, 1993.
- [39] Z. A. Peng und X. Peng. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor. *Journal of the American Chemical Society*, 123(1):183–184, 2001.
- [40] X. Peng, J. Wickham, und A. P. Alivisatos. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions. *Journal of the American Chemical Society*, 120(21):5343–5344, 1998.
- [41] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, und A. P. Alivisatos. Shape Control of CdSe Nanocrystals. *Nature*, 404(6773):59–61, 2000.
- [42] C. Bullen und P. Mulvaney. The Effects of Chemisorption on the Luminescence of CdSe Quantum Dots. *Langmuir*, 22(7):3007–3013, 2006.
- [43] G. Kalyuzhny und R. W. Murray. Ligand Effects on Optical Properties of CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(15):7012–7021, 2005.
- [44] E. I. Zenkevich, A. P. Stupak, D. Kowerko, und C. von Borczyskowski. Influence of Single Dye Molecules on Temperature and Time Dependent Optical Properties of CdSe/ZnS Quantum Dots: Ensemble and Single Nanoassembly Detection. *Chemical Physics*, 406: 21–29, 2012.
- [45] P. Reiss, M. Protière, und L. Li. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small*, 5(2):154–168, 2009.
- [46] A. Sitt, F. Della Sala, G. Menagen, und U. Banin. Multiexciton Engineering in Seeded Core/Shell Nanorods: Transfer from Type-I to Quasi-type-II Regimes. *Nano Letters*, 9(10): 3470–3476, 2009.
- [47] M. A. Hines und P. Guyot-Sionnest. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(2):468–471, 1996.
- [48] S. N. Inamdar, P. P. Ingole, und S. K. Haram. Determination of Band Structure Parameters and the Quasi-Particle Gap of CdSe Quantum Dots by Cyclic Voltammetry. *ChemPhysChem*, 9(17):2574–2579, 2008.

- [49] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, und M. G. Bawendi. (CdSe)ZnS CoreShell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(46):9463–9475, 1997.
- [50] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, und H. Weller. Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a HexadecylamineTriocetylphosphine OxideTriocetylphosphine Mixture. *Nano Letters*, 1(4):207–211, 2001.
- [51] R. Xie, U. Kolb, J. Li, Th. Basché, und A. Mews. Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSeCore CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS Multishell Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20):7480–7488, 2005.
- [52] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, und X. Peng. Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(41):12567–12575, 2003.
- [53] F. Koberling. *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen*. Dissertation, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2001.
- [54] Hollemann und Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. deGruyter, Berlin, 1995.
- [55] C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, und A. P. Alivisatos. Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals. *Science*, 276(5311):398–401, 1997.
- [56] A. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, und H. Weller. Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16):3065–3069, 1999.
- [57] G. D. Scholes. Controlling the Optical Properties of Inorganic Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 18(8):1157–1172, 2008.
- [58] A. P. Alivisatos. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13226–13239, 1996.
- [59] L. E. Brus. Electron Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *Journal of Chemical Physics*, 80(9):4403–4409, 1984.

- [60] L. E. Brus. A Simple Model for the Ionization Potential, Electron Affinity, and Aqueous Redox Potentials of Small Semiconductor Crystallites. *The Journal of Chemical Physics*, 79 (11):5566–5571, 1983.
- [61] U. Woggon. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.
- [62] S. Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [63] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [64] S. Nomura, Y. Segawa, und T. Kobayashi. Confined Excitons in a Semiconductor Quantum Dot in a Magnetic Field. *Physical Review B*, 49(19):13571–13582, 1994.
- [65] D. J. Norris und M. G. Bawendi. Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in CdSe Quantum Dots. *Physical Review B*, 53(24):16338–16346, 1996.
- [66] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, und Al. L. Efros. Absorption and Intensity-Dependent Photoluminescence Measurements on CdSe Quantum Dots: Assignment of the First Electronic Transitions. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(1):100–107, 1993.
- [67] K. Leung, S. Pokrant, und K. B. Whaley. Exciton Fine Structure in CdSe Nanoclusters. *Physical Review B*, 57(19):12291–12301, 1998.
- [68] J. M. Luttinger. Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors: General Theory. *Physical Review*, 102(4):1030–1041, 1956.
- [69] A. Baldereschi und N. Lipari. Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands. *Physical Review B*, 3(2):439–451, 1971.
- [70] A. Baldereschi und N. Lipari. Spherical Model of Shallow Acceptor States in Semiconductors. *Physical Review B*, 8(6):2697–2709, 1973.
- [71] U. Woggon und S. V. Gaponenko. Excitons in Quantum Dots. *physica status solidi (b)*, 189 (2):285–343, 1995.
- [72] E. O. Kane. Band Structure of Indium Antimonide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1(4):249–261, 1957.
- [73] C. R. Pidgeon und R. N. Brown. Interband Magneto-Absorption and Faraday Rotation in InSb. *Physical Review*, 146(2):575–583, 1966.

- [74] P. Schwerdtfeger. The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. *ChemPhysChem*, 12(17):3143–3155, 2011.
- [75] P. Mulvaney, D. E. Gomez, und M. Califano. Optical Properties of Single Semiconductor Nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(43):4989–5011, 2006.
- [76] Al L. Efros. Luminescence Polarization of CdSe Microcrystals. *Physical Review B*, 46(12):7448–7458, 1992.
- [77] Al L. Efros und A. V. Rodina. Band-edge Absorption and Luminescence of Nonspherical Nanometer-Size Crystals. *Physical Review B*, 47(15):10005–10007, 1993.
- [78] Q. Zhao, P. A. Graf, W. B. Jones, A. Franceschetti, J. Li, L. W. Wang, und K. Kim. Shape Dependence of Band-Edge Exciton Fine Structure in CdSe Nanocrystals. *Nano Letters*, 7(11):3274–3280, 2007.
- [79] A. Franceschetti, H. Fu, L. W. Wang, und A. Zunger. Many-Body Pseudopotential Theory of Excitons in InP and CdSe Quantum Dots. *Physical Review B*, 60(3):1819–1829, 1999.
- [80] K. Leung und K. B. Whaley. Surface Relaxation in CdSe Nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, 110(22):11012–11022, 1999.
- [81] J. Hu, L. Li, W. Yang, L. Manna, L. Wang, und A. P. Alivisatos. Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods. *Science*, 292(5524):2060–2063, 2001.
- [82] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, und M. G. Bawendi. Three-Dimensional Orientation Measurements of Symmetric Single Chromophores Using Polarization Microscopy. *Nature*, 399(6732):126–130, 1999.
- [83] I. Chung, K. T. Shimizu, und M. G. Bawendi. Room Temperature Measurements of the 3D Orientation of Single CdSe Quantum Dots Using Polarization Microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(2):405–408, 2003.
- [84] M. Califano, A. Franceschetti, und A. Zunger. Lifetime and Polarization of the Radiative Decay of Excitons, Biexcitons, and Trions in CdSe Nanocrystal Quantum Dots. *Physical Review B*, 75(11):115401/1–115401/4, 2007.
- [85] Y. Louyer, L. Biadala, P. Tamarat, und B. Lounis. Spectroscopy of Neutral and Charged Exciton States in Single CdSe/ZnS Nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 96(20):203111/1–203111/3, 2010.

- [86] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I.A. Kudriavtsev, und A.I. Ekimov. Size Dependence of Acoustic and Optical Vibrational Modes of CdSe Nanocrystals in Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 197(2–3):238–246, 1996.
- [87] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, und M. G. Bawendi. Photoluminescence from Single Semiconductor Nanostructures. *Advanced Materials*, 11(15):1243–1256, 1999.
- [88] F. Gindele, K. Hild, W. Langbein, und U. Woggon. Phonon interaction of single excitons and biexcitons. *Physical Review B*, 60(4):R2157–R2160, 1999.
- [89] D. M. Sagar, R. R. Cooney, S. L. Sewall, E. A. Dias, M. M. Barsan, I. S. Butler, und P. Kambhampati. Size Dependent, State-Resolved Studies of Exciton-Phonon Couplings in Strongly Confined Semiconductor Quantum Dots. *Physical Review B*, 77(23):235321/1–235321/14, 2008.
- [90] A. Myers Kelley. Electron-Phonon Coupling in CdSe Nanocrystals from an Atomistic Phonon Model. *ACS Nano*, 5(6):5254–5262, 2011.
- [91] G. Chilla, T. Kipp, T. Menke, D. Heitmann, M. Nikolic, A. Fromsdorf, A. Kornowski, S. Foerster, und H. Weller. Direct Observation of Confined Acoustic Phonons in the Photoluminescence Spectra of a Single CdSe-CdS-ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystal. *Physical Review Letters*, 100(5):057403/1–057403/4, 2008.
- [92] J. A. Baker, D. F. Kelley, und A. Myers Kelley. Resonance Raman and Photoluminescence Excitation Profiles and Excited-State Dynamics in CdSe Nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, 139(2):024702/1–024702/12, 2013.
- [93] M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabbousi, F. V. Mikulec, und M. G. Bawendi. The Band Edge Luminescence of Surface Modified CdSe Nanocrystallites: Probing the Luminescing State. *The Journal of Chemical Physics*, 106(23):9869–9882, 1997.
- [94] S. Nomura und T. Kobayashi. Exciton-LA and -TA Phonon Couplings in a Spherical Semiconductor Microcrystallite. *Solid State Communications*, 82(5):335–340, 1992.
- [95] H. Lamb. On the Vibrations of an Elastic Sphere. *Proceedings of the London Mathematical Society*, s1-13(1):189–212, 1881.
- [96] U. Woggon, F. Gindele, O. Wind, und C. Klingshim. Exchange Interaction and Phonon Confinement in CdSe Quantum Dots. *Physical Review B*, 54(3):1506–1509, 1996.
- [97] S. Rufo, M. Dutta, und M. A. Stroschio. Acoustic Modes in Free and Embedded Quantum Dots. *Journal of Applied Physics*, 93(5):2900–2905, 2003.

- [98] A. Myers Kelley. Electron-Phonon Coupling in CdSe Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(9):1296–1300, 2010.
- [99] A. P. Alivisatos, T. D. Harris, P. J. Carroll, M. L. Steigerwald, und L. E. Brus. Electron-Vibration Coupling in Semiconductor Clusters Studied by Resonance Raman Spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 90(7):3463–3468, 1989.
- [100] F. W. Wise. Lead Salt Quantum Dots: The Limit of Strong Quantum Confinement. *Accounts of Chemical Research*, 33(11):773–780, 2000.
- [101] M. J. Fernée, B. N. Littleton, S. Cooper, H. Rubinsztein-Dunlop, D. E. Gomez, und P. Mulvaney. Acoustic Phonon Contributions to the Emission Spectrum of Single CdSe Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(6):1878–1884, 2008.
- [102] G. Scamarcio, V. Spagnolo, G. Ventruti, M. Lugará, und G. C. Righini. Size Dependence of Electron-LO-Phonon Coupling in Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review B*, 53(16):R10489–R10492, 1996.
- [103] M. C. Klein, F. Hache, D. Ricard, und C. Flytzanis. Size Dependence of Electron-Phonon Coupling in Semiconductor Nanospheres: The Case of CdSe. *Physical Review B*, 42(17):11123–11132, 1990.
- [104] T. Takagahara. Electron-Phonon Interactions and Excitonic Dephasing in Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 71(21):3577–3580, 1993.
- [105] H. Benisty, C. M. Sotomayortorres, und C. Weisbuch. Intrinsic Mechanism for the Poor Luminescence Properties of Quantum-Box Systems. *Physical Review B*, 44(19):10945–10948, 1991.
- [106] U. Woggon, H. Giessen, F. Gindele, O. Wind, B. Fluegel, und N. Peyghambarian. Ultrafast Energy Relaxation in Quantum Dots. *Physical Review B*, 54(24):17681–17690, 1996.
- [107] A. L. Efros, V. A. Kharchenko, und M. Rosen. Breaking the Phonon Bottleneck in Nanometer Quantum Dots - Role of Auger-Like Processes. *Solid State Communications*, 93(4):281–284, 1995.
- [108] M. Nirmal, C. B. Murray, und M. G. Bawendi. Fluorescence-Line Narrowing in Cdse Quantum Dots - Surface Localization of the Photogenerated Exciton. *Physical Review B*, 50(4):2293–2300, 1994.

- [109] O. Labeau, P. Tamarat, und B. Lounis. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 90(25):257404/1–257404/4, 2003.
- [110] M. Dahan, T. Laurence, A. Schumacher, D. S. Chemla, A. P. Alivisatos, M. Sauer, und S. Weiss. Fluorescence Lifetime Study of Single QDots. *Biophysical Journal*, 78:385A, 2000.
- [111] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, und A. Mews. Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 88(13):137401/1–137401/4, 2002.
- [112] W. E. Moerner und Th. Basché. Optische Spektroskopie von einzelnen Dotierungsmolekülen in Festkörpern. *Angewandte Chemie*, 105(4):537–557, 1993.
- [113] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer, Berlin, 2000.
- [114] Y. P. Varshni. Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors. *Physica*, 34(1):149–154, 1967.
- [115] K. P. O'Donnell und X. Chen. Temperature Dependence of Semiconductor Band Gaps. *Applied Physics Letters*, 58(25):2924–2926, 1991.
- [116] A. Narayanaswamy, L. F. Feiner, A. Meijerink, und P. J. van der Zaag. The Effect of Temperature and Dot Size on the Spectral Properties of Colloidal InP/ZnS CoreShell Quantum Dots. *ACS Nano*, 3(9):2539–2546, 2009.
- [117] M. J. Fernée, B. N. Littleton, und H. Rubinsztein-Dunlop. Detection of Bright Trion States Using the Fine Structure Emission of Single CdSe/ZnS Colloidal Quantum Dots. *ACS Nano*, 3(11):3762–3768, 2009.
- [118] P. G. McDonald, E. J. Tyrrell, J. Shumway, J. M. Smith, und I. Galbraith. Tuning Biexciton Binding and Antibinding in Core/Shell Quantum Dots. *Physical Review B*, 86(12):125310/1–125310/9, 2012.
- [119] P. Mulvaney, D. E. Gomez, J. van Embden, M. J. Fernée, und H. Rubinsztein-Dunlop. Exciton-Trion Transitions in Single CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals. *ACS Nano*, 3(8):2281–2287, 2009.
- [120] M. J. Fernée, C. Sinito, Y. Louyer, C. Potzner, T. Nguyen, P. Mulvaney, P. Tamarat, und B. Lounis. Magneto-Optical Properties of Trions in Non-Blinking Charged Nanocrystals Reveal an Acoustic Phonon Bottleneck. *Nat Commun*, 3:1287, 2012.

- [121] M. A. Osborne und S. F. Lee. Brightening, Blinking, Blueing and Bleaching in the Life of a Quantum Dot: Friend or Foe? *ChemPhysChem*, 10(13):2174–2191, 2009.
- [122] M. Orrit. Chemical and Physical Aspects of Charge Transfer in the Fluorescence Intermittency of Single Molecules and Quantum Dots. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 9(5):637–642, 2010.
- [123] M. Orrit, F. Cichos, und C. von Borczyskowski. Power-Law Intermittency of Single Emitters. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(6):272–284, 2007.
- [124] S. W. Hell, P. Hoyer, T. Staudt, und J. Engelhardt. Quantum Dot Blueing and Blinking Enables Fluorescence Nanoscopy. *Nano Letters*, 11(1):245–250, 2011.
- [125] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, und M. G. Bawendi. Blinking Statistics in Single Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots. *Physical Review B*, 63(20), 2001.
- [126] M. Haase, C. G. Hübner, E. Reuther, A. Herrmann, K. Müllen, und Th. Basché. Exponential and Power-Law Kinetics in Single-Molecule Fluorescence Intermittency. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(29):10445–10450, 2004.
- [127] R. A. Marcus. Electron-Transfer Reactions in Chemistry - Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 32(8):1111–1121, 1993.
- [128] P. A. Frantsuzov und R. A. Marcus. Explanation of Quantum Dot Blinking Without the Long-Lived Trap Hypothesis. *Physical Review B*, 72(15):155321/1–155321/10, 2005.
- [129] F. Koberling, A. Mews, und Th. Basche. Oxygen-Induced Blinking of Single CdSe Nanocrystals. *Advanced Materials*, 13(9):672–676, 2001.
- [130] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, und H. Weller. Air-Induced Fluorescence Bursts from Single Semiconductor Nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 85(3):381–383, 2004.
- [131] K. Pechstedt, T. Whittle, J. Baumberg, und T. Melvin. Photoluminescence of Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots: The Critical Effect of Water Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(28):12069–12077, 2010.
- [132] A. Issac, C. von Borczyskowski, und F. Cichos. Correlation between Photoluminescence Intermittency of CdSe Quantum Dots and Self-Trapped States in Dielectric Media. *Physical Review B*, 71(16):161302/1–161302/4, 2005.

- [133] M. Pelton, D. G. Grier, und P. Guyot-Sionnest. Characterizing Quantum-Dot Blinking using Noise Power Spectra. *Applied Physics Letters*, 85(5):819–821, 2004.
- [134] K. Zhang, H. Y. Chang, A. H. Fu, A. P. Alivisatos, und H. Yang. Continuous Distribution of Emission States from Single CdSe/ZnS Quantum Dots. *Nano Letters*, 6(4):843–847, 2006.
- [135] M. Ye und P. C. Searson. Blinking in Quantum Dots: The Origin of the Grey State and Power Law Statistics. *Physical Review B*, 84(12):125317/1–125317/8, 2011.
- [136] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, B. Mahler, B. Dubertret, und J. P. Hermier. Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking. *Physical Review Letters*, 102(13):136801/1–136801/4, 2009.
- [137] J. Zhao, G. Nair, B. R. Fisher, und M. G. Bawendi. Challenge to the Charging Model of Semiconductor-Nanocrystal Fluorescence Intermittency from Off-State Quantum Yields and Multiexciton Blinking. *Physical Review Letters*, 104(15):157403/1–157403/4, 2010.
- [138] S. Rosen, O. Schwartz, und D. Oron. Transient Fluorescence of the Off State in Blinking Cd-Se/CdS/ZnS Semiconductor Nanocrystals Is Not Governed by Auger Recombination. *Physical Review Letters*, 104(15):157404/1–157404/4, 2010.
- [139] P. Guyot-Sionnest und P. P. Jha. Trion Decay in Colloidal Quantum Dots. *ACS Nano*, 3(4):1011–1015, 2009.
- [140] T. D. Krauss und J. J. Peterson. Quantum Dots: A Charge for Blinking. *Nature Materials*, 11(1):14–16, 2012.
- [141] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbruck, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, und H. Htoon. Two Types of Luminescence Blinking Revealed by Spectroelectrochemistry of Single Quantum Dots. *Nature*, 479(7372):203–207, 2011.
- [142] T. D. Krauss, X. Y. Wang, X. F. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, und A. L. Efros. Non-Blinking Semiconductor Nanocrystals. *Nature*, 459(7247):686–689, 2009.
- [143] J. A. Hollingsworth, Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, und V. I. Klimov. "Giant" Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15):5026–5027, 2008.
- [144] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi. Influence of Spectral Diffusion on the Line Shapes of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(11):1826–1830, 1999.

- [145] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi. Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *Science*, 278(5346):2114–2117, 1997.
- [146] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, und C. A. Burrus. Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect. *Physical Review Letters*, 53(22):2173–2176, 1984.
- [147] D. E. Gomez, J. van Embden, und P. Mulvaney. Spectral Diffusion of Single Semiconductor Nanocrystals: The Influence of the Dielectric Environment. *Applied Physics Letters*, 88(15):154106/1–154106/2, 2006.
- [148] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, und M. G. Bawendi. Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 85(15):3301–3304, 2000.
- [149] M. J. Fernée, T. Plakhotnik, Y. Louyer, B. N. Littleton, C. Potzner, P. Tamarat, P. Mulvaney, und B. Lounis. Spontaneous Spectral Diffusion in CdSe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(12):1716–1720, 2012.
- [150] A. Bottin. *Persönliche Mitteilung*.
- [151] M. Haase. *Einzelmolekülspektroskopie an einer homologen Reihe von Rylendiimiden und an einem bichromophoren Modellsystem für elektronischen Energietransfer*. Dissertation, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2010.
- [152] Y. Ebenstein, T. Mokari, und U. Banin. Quantum-Dot-Functionalized Scanning Probes for Fluorescence-Energy-Transfer-Based Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1):93–99, 2003.
- [153] J. L. A. Chilla, S. D. Butterworth, A. Zeitschel, J. P. Charles, A. L. Caprara, M. K. Reed, und L. Spinelli. High Power Optically Pumped Semiconductor Lasers. *Proceedings of SPIE*, 5332:143–150, 2004.
- [154] M. Schulze. Technologischer Durchbruch mit blauen Festkörperlasern. Technischer Bericht, Coherent Lübeck GmbH, 2001.
- [155] E. H. Wahl, B. A. Richman, C. W. Rella, G. M. H. Knippels, und B. A. Paldus. Optical Performance Comparison of Argon-Ion and Solid-State Cyan Lasers. *Optics & Photonics News (OPN)*, *The Optical Society of America*, Seite 36–42, 2003.
- [156] Coherent, Inc. *Operator's Manual - The Coherent 899-21 Ring Laser*, 1998.

- [157] <http://www.semrock.com/technical-notes.aspx>, Juli 2013.
- [158] X. Baillard, A. Gauguier, S. Bize, P. Lemonde, Ph Laurent, A. Clairon, und P. Rosenbusch. Interference-Filter-Stabilized External-Cavity Diode Lasers. *Optics Communications*, 266 (2):609–613, 2006.
- [159] F. Koch. Optische Spektroskopie einzelner Halbleiter-Nanokristalle. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2012.
- [160] F. Kulzer. *Untersuchungen zum nichtphotochemischen Lochbrennen auf Einzelmolekülebene am Modellsystem Terrylen in p-Terphenyl*. Dissertation, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2000.
- [161] W. J. Nuttall, R. H. Clarke, und B. A. Glowacki. Resources: Stop Squandering Helium. *Nature*, 485(7400):573–575, 2012.
- [162] Oerlikon Leybold Vacuum GmbH. *Fundamentals of Vacuum Technology*, 2007.
- [163] D. W. Pohl. Dynamic Piezoelectric Translation Devices. *Review of Scientific Instruments*, 58(1):54–57, 1987.
- [164] C. Meyer, O. Sqalli, H. Lorenz, und K. Karrai. Slip-Stick Step-Scanner for Scanning Probe Microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 76(6):063706/1–063706/5, 2005.
- [165] MICRO-EPSILON MESSTECHNIK GmbH & Co. KG. *capaNCdT - Kapazitive Sensoren für Weg, Abstand & Position*.
- [166] http://www.lasercomponents.com/de/fileadmin/user_upload/home/Datasheets/lc/applikationsreport/avalanche-photodioden.pdf, Juli 2013.
- [167] <http://gratings.newport.com/products/T2.asp>, September 2011.
- [168] <http://www.andor.com/scientific-cameras/newton-ccd-and-emccd-cameras/newton-970>, September 2011.
- [169] K. Michel. *Die Grundlagen der Theorie des Mikroskops*. Stuttgart : Wiss. Verl.-Ges., 1950.
- [170] T. Wilson (Hrsg.). *Confocal microscopy*. London Acad. Press, 1990.
- [171] F. P. Diehl. *Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Rylene-farbstoffen zur elektronischen Wechselwirkung in multichromophoren Systemen und zur thermischen Besetzung molekularer Schwingungszustände*. Dissertation, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2011.

- [172] Newport. *932 Series Attenuator Manual*, 1992.
- [173] R. Xie. *Synthesis and Surface Modification of Semiconductor Nanocrystals*. Dissertation, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2006.
- [174] X. Cai, J. E. Martin, L. E. Shea-Rohwer, K. Gong, und D. F. Kelley. Thermal Quenching Mechanisms in II–VI Semiconductor Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(15):7902–7913, 2013.
- [175] D. Valerini, A. Cretí, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, und M. Anni. Temperature Dependence of the Photoluminescence Properties of Colloidal CdSeZnS Core/Shell Quantum Dots Embedded in a Polystyrene Matrix. *Physical Review B*, 71(23):235409/1–235409/6, 2005.
- [176] A. Al Salman, A. Tortschanoff, M. B. Mohamed, D. Tonti, F. van Mourik, und M. Chergui. Temperature Effects on the Spectral Properties of Colloidal CdSe Nanodots, Nanorods, and Tetrapods. *Applied Physics Letters*, 90(9):093104/1–093104/3, 2007.
- [177] S. F. Wuister, A. van Houselt, C. D. M. Donega, D. Vanmaekelbergh, und A. Meijerink. Temperature Antiquenching of the Luminescence from Capped CdSe Quantum Dots. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(23):3029–3033, 2004.
- [178] X. Wen, A. Sitt, P. Yu, Y. Toh, und J. Tang. Temperature Dependent Spectral Properties of Type-I and Quasi Type-II CdSe/CdS Dot-in-Rod Nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(10):3505–3512, 2012.
- [179] U. Banin, M. Bruchez, A. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss, und D. Chemla. Evidence for a Thermal Contribution to Emission Intermittency in Single CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, 110(2):1195–1201, 1999.
- [180] L. Biadala, Y. Louyer, P. Tamarat, und B. Lounis. Band-Edge Exciton Fine Structure of Single CdSe/ZnS Nanocrystals in External Magnetic Fields. *Physical Review Letters*, 105(15):157402/1–157402/4, 2010.
- [181] Y. Louyer, L. Biadala, J. B. Trebbia, M. J. Fernée, Ph Tamarat, und B. Lounis. Efficient Biexciton Emission in Elongated CdSe/ZnS Nanocrystals. *Nano Letters*, 11(10):4370–4375, 2011.
- [182] F. P. Diehl. Einzelmolekülspektroskopische Untersuchung von Ryleneimid-Farbstoffen. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg - Universität Mainz, 2007.
- [183] N. Henze. *Stochastik für Einsteiger*. F. Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden, 2006.

- [184] Y. Ebenstein, T. Mokari, und U. Banin. Fluorescence Quantum Yield of CdSe/ZnS Nanocrystals Investigated by Correlated Atomic-Force and Single-Particle Fluorescence Microscopy. *Applied Physics Letters*, 80(21):4033–4035, 2002.
- [185] F. Koberling, A. Mews, G. Philipp, U. Kolb, I. Potapova, M. Burghard, und Th. Basché. Fluorescence Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy of the Same Isolated Semiconductor Nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 81(6):1116–1118, 2002.
- [186] M. J. Fernée, P. Tamarat, und B. Lounis. Cryogenic Single-Nanocrystal Spectroscopy: Reading the Spectral Fingerprint of Individual CdSe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(4):609–618, 2013.
- [187] A. Boos, F. Koch, A. Bottin, und Th. Basché. PL Emission and Excitation Spectroscopy of Single Semiconductor Nanostructures. Poster auf der Konferenz "11th International Conference on Hole Burning, Single Molecule and Related Spectroscopies: Science and Applications", 2012.
- [188] A. Boos, A. Bottin, M. Werwie, Z. Liu, H. Paulsen, K. Müllen, und Th. Basché. Semiconductor Quantum Dots: Spectroscopy and FRET Assays with Fluorescent Dyes and Proteins. Poster auf der Konferenz "The Concluding Conference of the Collaborative Research Centre 625", 2013.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. T. B. für die interessante Themenstellung bedanken sowie für die Möglichkeit, meine Arbeit in einem instrumentell und finanziell hervorragend ausgestatteten Arbeitskreis anzufertigen. Darüber hinaus möchte ich mich für das rege Interesse an den Experimenten und die Durchsicht dieser Arbeit bedanken.

Die Anschaffung eines neuen Geräts kann mit unvorhergesehenen Herausforderungen einhergehen. Mein Dank gilt Dr. U. W., der sich größte Mühe gegeben hat, eine zuverlässige Ansteuerung der Piezoaktuatoren in meinem Aufbau zu programmieren - mit der damals vorhandenen Hardware leider eine unlösbare Aufgabe. Auch über die letztlich erfolgreiche Inbetriebnahme des von ihm als Höllenmaschine bezeichneten Aufbaus hinaus stand er mir bei Software- und Elektronikproblemen hilfreich zur Seite. Insbesondere danke ich für die Einweisung in LabView. Weiterhin möchte ich mich bei C. E. für sehr zeitnahe Lösungen bei Software- und Ansteuerungsaufgaben bedanken. Für die apparative Unterstützung im Labor möchte ich T. M. danken, von dem ich sehr viel lernen konnte. Wann immer ein zweites Paar Hände oder Augen benötigt wurde, stand er zur Verfügung. Weiterhin bedanke ich mich für die Durchsicht des experimentellen Kapitels.

Die Spektroskopie einzelner Nanokristalle wäre nicht möglich ohne die Synthese dieser Partikel. Von allen Synthetikern, die mir Proben bereitgestellt haben, möchte ich insbesondere A. B. für die stets sehr gute Zusammenarbeit danken. Neben Nanokristallen hervorragender Qualität, TEM-Aufnahmen und Ensemblespektren sowohl der CdSe-Kerne als auch fertiger Kern/Schale-Systeme hat sie mir auch viele experimentelle Details zur Verfügung gestellt. Weiterhin bedanke ich mich für die Durchsicht dieser Arbeit.

Ich danke Dr. G. H. für viele inspirierende Diskussionen, die Hilfe beim (gewaltsamen) Zerlegen des attocube-Optikkopfes und insbesondere die Unterstützung bei dem Aufbau zur Polarisierungsschaltung.

Bei meinem Diplomanden F. K. möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und insbesondere für die Bereitstellung der Kletterausrüstung bedanken, mit der wir den Kryostaten auf richtige Höhe hängen konnten.

Mein Dank gilt weiterhin allen aktuellen und ehemaligen Kollegen, darunter S. S. (auch für die Einweisung in die MPTMS-Technik), T. F., M. Z., R. B., K. S., N. H., P. G., S. H., Dr. M. H., Dr. B. F. und Dr. V. B.. Die Arbeit in sehr angenehmer Atmosphäre und einem Klima gegenseitiger Hilfsbereitschaft hat mir viel Freude bereitet. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. F. D. und Dr. F. F. für die erste Einführung in die Einzelmolekülspektroskopie und die ersten Igor-Routinen zum automatisierten Einladen von Daten.

M. W. danke ich für die Hilfsbereitschaft im Chemie-Labor, die Organisation vieler Aktivitäten nach Feierabend und dafür, dass der Kaffeevorrat nie leer wird.

Der Feinmechanischen Werkstatt danke ich für die stets zügige und präzise Fertigstellung von verschiedensten Objektiv/Halterung-Adaptoren und weiteren Sonderanfertigungen. Weiterhin möchte ich mich bei der Olympus Deutschland GmbH für die Bereitstellung kostenfreier Objektive zu Testzwecken bedanken.

Ich danke meinen Eltern dafür, dass sie mir das Studium ermöglicht haben.

Meinem Freund N. danke ich für seine Liebe und Unterstützung, das Auffinden einiger Stilblüten in dieser Arbeit sowie sein Verständnis für das ein oder andere Mess-Wochenende.