
Speicherung optischer Anregungen in kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen

Robert Kraus

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Robert Kraus
aus Trostberg

München,
den 16. Januar 2009

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann

Zweitgutachter: Prof. Dr. Lukas Schmidt-Mende

Tag der mündlichen Prüfung: 23.04.2009

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- *Room-temperature exciton storage in elongated semiconductor nanocrystals*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, **Physical Review Letters** 98, 017401 (2007)
- *Interplay between Auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, **Journal of Physical Chemistry B** 109, 18214 (2005)

Weitere Veröffentlichungen

- *Controlled nucleation and growth of CdS nanoparticles in a polymer matrix*
T. Di Luccio, A. M. Laera, L. Tapfer, S. Kempter, R. Kraus, B. Nickel, **Journal of Physical Chemistry B** 110, 12603 (2006)

Vorträge und Beiträge auf Konferenzen, Seminaren und Workshops

- *Recombination dynamics of optical excitation in nanocrystal/polymer composites*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, HYTEC meeting, Paris (Frankreich), April 2007
- *Room-temperature exciton storage in elongated semiconductor nanocrystals*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, DPG Frühjahrstagung, Regensburg, März 2007
- *Room-temperature exciton storage in elongated semiconductor nanocrystals*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, MRS fall meeting, Boston (USA), November 2006
- *Room-temperature exciton storage and Auger processes in semiconductor nanocrystals*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, HYTEC meeting, Chersonisou (Griechenland), Juni 2006

- *Storage of excitons in elongated nanocrystals*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, DPG Frühjahrstagung, Dresden, März 2006
- *Interplay between Auger and ionisation processes in semiconductor nanocrystal quantum dots*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, Konferenz 'Nanoscience with nanocrystals international conference' (NaNax2), Grenoble/Autrans (Frankreich), Januar 2006
- *Interplay of Auger effects in semiconductor nanocrystal quantum dots*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, DPG Frühjahrstagung, Berlin, März 2005
- *Interplay of Auger effects in semiconductor nanocrystal quantum dots*
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann, CeNS Joint Workshop 'Nanoscience - linking disciplines', Venedig (Italien), September 2004

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	ix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Theorie	5
2.1 Elektronische Zustände in Halbleiter-Nanostrukturen	5
2.1.1 Bändermodell im Volumenhalbleiter	6
2.1.2 Ladungsträger in räumlich beschränkten Halbleiterstrukturen	11
2.1.3 Halbleiter-Nanokristalle als quasi-nulldimensionale Quanten-	
punkte	15
2.2 Exzitondynamik in Halbleiter-Nanokristallen	20
2.2.1 Strahlender und nicht-strahlender Fluoreszenzzerfall	21
2.2.2 Auger-Effekte im quantenbeschränkten Halbleiter	23
2.2.3 Signatur von Oberflächenzuständen im Fluoreszenzzerfall . . .	25
2.2.4 Stark-Effekt in einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen	28
2.3 Exzitonspeicherung in niederdimensionalen Halbleitersystemen . . .	32
2.3.1 Optische Speicherzellen aus Halbleiter-Quantenfilmen	34
2.3.2 Selbstorganisierte Quantenpunkte als Speicherzellen	35
3 Experimentelle Methoden	39
3.1 Halbleiter-Nanokristalle in einer dünnen Polymerschicht	39
3.1.1 Aufbau und Herstellungsprozess der Schichtstrukturen	39
3.1.2 Schichtdickenbestimmung	43
3.1.3 Absorptions- und Photolumineszenzmessungen	45
3.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen	48
3.2.1 Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen bei hohen Anregedichten	49
3.2.2 Photolumineszenzspektroskopie im elektrischen Feld	53
4 Auger- und Ionisationsprozesse in CdSe/ZnS Nanokristallen	59
4.1 Nicht-strahlende Prozesse in Halbleiter-Nanokristallen	59
4.1.1 Auger unterstützte Ionisation	60

4.1.2	Anregedichte und Partikelgröße	61
4.2	Theoretische Beschreibung der Auger unterstützten Ionisation	65
4.2.1	Simulation des Fluoreszenzzerfalls bei hoher Exzitonendichte	66
4.2.2	Erweiterung des Modells der quantisierten Auger-Rekombination	68
4.3	Bestimmung der Breite der Tunnelbarriere in Nanokristallen	70
5	Kontrolle der Ensembleemission von CdSe/CdS Nanostäbchen	75
5.1	Einfluss der Partikelgeometrie auf die Dynamik der Ensembleemission	75
5.1.1	Fluoreszenzzerfall auf verschiedenen Zeitskalen	75
5.1.2	Wellenfunktionsüberlapp und energetische Verschiebung	77
5.2	Elektrische Beeinflussung der prompten Fluoreszenz	81
5.2.1	Fluoreszenzunterdrückung durch ein elektrisches Feld	81
5.2.2	Stark-Effekt in der Ensembleemission von CdSe/CdS Nanostäbchen	83
6	Speicherung optischer Anregungen in CdSe/CdS Nanostäbchen	89
6.1	Speicherung von Exzitonen durch ein elektrisches Feld	89
6.2	Nutzung der verzögerten Fluoreszenz	93
6.2.1	Oberflächenzustände als Ursache effizienter Energiespeicherung	93
6.2.2	Einfluss eines verzögerten elektrischen Feldes auf die Fluoreszenz	96
7	Zusammenfassung	103
	Literaturverzeichnis	107
	Danksagung	121

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, wie kolloidale Halbleiter-Nanokristalle unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes dazu genutzt werden können, optische Anregungsenergie bei Raumtemperatur zu speichern, zu verändern und kontrolliert wieder abzugeben. Dazu wurde die Photolumineszenzemission eines Ensembles von heterogenen Nanokristallen manipuliert und spektroskopisch untersucht. Die verwendeten stäbchenförmigen Partikel bestehen aus einem sphärischen Kern aus CdSe, an den eine elongierte Schale aus CdS monokristallin gewachsen wird. Das Elektron ist bei solch einer asymmetrischen Geometrie über das gesamte Nanostäbchen delokalisiert, wohingegen das Loch aufgrund der hohen Potentialbarriere im CdSe Kern gebunden bleibt. Der Wellenfunktionsüberlapp der Ladungsträger kann daher sowohl durch die Länge des Nanostäbchens als auch durch ein externes elektrisches Feld beeinflusst werden.

Im Regime der prompten Fluoreszenz führte die Manipulation der Ladungsträgerseparation durch ein elektrisches Feld zu einer Unterdrückung der strahlenden Rekombination. In der Folge konnte eine Fluoreszenzunterdrückung von ca. 40 % beobachtet werden. Nach dem Wegfall des elektrischen Feldes reduziert sich die Separation und die gespeicherte Energie wird in einer Fluoreszenzüberhöhung gezielt wieder freigesetzt. Die Stärke der Speichereffizienz steht mit der Stärke des elektrischen Feldes in einem linearen Zusammenhang. Außerdem lies sich in diesem Zeitbereich ein quantenbeschränkter Stark-Effekt von bis zu 14 meV bei Raumtemperatur nachweisen, obwohl der Effekt durch die unterschiedlichen Orientierungen und Größen der Nanostäbchen im Ensemble erschwert wird. Hierbei war es von Vorteil, mit der verwendeten Detektionstechnik ein Subensemble von Nanokristallen adressieren zu können.

Ferner konnte eine durch das elektrische Feld bedingte signifikante Aufspeicherung der Ensembleemission um bis zu $100 \mu\text{s}$ demonstriert werden, was die Fluoreszenzlebensdauer dieser Partikel um das 10^5 -fache überschreitet. Wie auch durch Experimente an CdSe/ZnS Nanokristallen gezeigt werden konnte, spielen Oberflächenzustände für die Emissionsdynamik von Nanokristallen eine relevante Rolle. Die Wechselwirkung der optisch angeregten Ladungsträger mit solchen Zuständen kann offenbar durch ein elektrisches Feld verändert werden. Gleichwohl bleiben die beteiligten Ladungsträger coulombisch korreliert, was in einer lang anhaltenden Speicherung der Anregungsenergie mündet. Durch ein im Bezug auf den Anregepuls zeitlich verzögertes elektrisches Feld gelang es zudem, Ladungsträger aus Oberflächenzuständen auf das strahlende Niveau zu überführen und so eine gezielte Fluoreszenzüberhöhung zu erzeugen.

1 Einleitung

Der stetig expandierende Markt der Informationstechnik bedingt eine immer effizientere Parallelverarbeitung und Speicherung von optischen Signalen [1]. Während die Anforderung für schnelle und billige Geräte eine Herausforderung für die traditionelle Halbleiterindustrie darstellt, versprechen die Nanowissenschaften und Nanotechnologien alternative, kosteneffektive Lösungen der Miniaturisierung [2].

Kürzlich wurden flüchtige sogenannte optische Speicherzellen zur Steigerung der Geschwindigkeit in der parallelen Verarbeitung von optischen Signalen vorgeschlagen [3]. Kompakte Nanostrukturen, die optische Signale in einem einzigen intelligenten Pixel detektieren, verarbeiten und emittieren, wurden als ein zukunftssträchtiger Weg der integrativen Optoelektronik beschrieben [4]. Die ersten Beispiele bildeten halbleitende Quantentrogstrukturen und selbstorganisierte Quantenpunkte [5, 6]. Geschickte Anordnungen ermöglichten die Speicherung und kontrollierte Wiedergabe von optischen Signalen über Zeiträume bis zu Sekunden [7, 8]. Allerdings war der Betrieb dieser durch Molekularstrahlepitaxie gewachsenen Strukturen auf tiefe Temperaturen beschränkt. Die Komplexität der Systeme verwies die ansonsten vielversprechende Idee eines „*smart Pixel*“ bei Raumtemperatur in die Zukunft [4].

In der Zwischenzeit ermöglichten es die Fortschritte in den Nanowissenschaften und Nanotechnologien, die physikalische Form von kolloidalen Nanokristallen zu kontrollieren [9–11]. Kolloidale Nanokristalle stellen neben epitaktisch gewachsenen Quantenpunkten die zweite grundsätzliche Art von Quantenpunkten dar. Sie werden in einem kostengünstigen, nasschemischen Prozess gewachsen, der eine einfache Kontrolle der Partikelgröße und damit der Emissionswellenlänge vom Ultravioletten bis weit ins Infrarote erlaubt [12, 13]. Außerdem macht der große Absorptionsquerschnitt individuelle Partikel dieser Nanostrukturen als „Antennen“ in artifiziellen Lichtsammlersystemen interessant [14]. Allerdings wird oftmals der Einfluss der im Vergleich zu anderen Herstellungsmethoden kritischeren Oberflächenbeschaffenheit von kolloidalen

Nanokristallen auf die Fluoreszenz diskutiert [15–18]. Während sich epitaktisch gewachsene Quantenpunkte in einen Halbleiterkristall einbetten lassen, befindet sich ein Großteil der Atome bei kolloidalen Nanokristallen direkt an der Oberfläche. So wurden z.B. Phänomene wie Fluoreszenzunterbrechung (engl. *blinking*), spektrale Diffusion oder Energietransfer in Nanokristall-Kaskadenstrukturen der Wechselwirkung von Ladungsträgern mit Oberflächenzuständen zugeschrieben [19–21]. Trotzdem gelang es kürzlich, die elektronischen Zustände von *einzelnen* asymmetrischen CdSe/CdS Halbleiter-Nanostäbchen durch äußere Beeinflussung effektiv zu manipulieren [22, 23]. Dies wirft die Frage auf, ob solche Partikel nicht auch für die Speicherung optischer Anregung genutzt werden können.

Der effiziente Einsatz von Halbleiter-Nanokristallen in optoelektronischen Bauelementen erscheint allerdings nur möglich, wenn sich die Emission eines *Ensembles* von Nanokristallen bei Raumtemperatur manipulieren lässt. In dieser Arbeit wurden daher alle Experimente mit Halbleiter-Nanokristallen durchgeführt, die von organischen Liganden umgeben und in eine dünne Polymermatrix eingebettet waren. Es wurde immer die Photolumineszenz eines Ensembles, meist bei Raumtemperatur, detektiert. Um einen ersten Eindruck von der Rolle der Oberflächenzustände zu gewinnen, kamen sphärische CdSe/ZnS Nanokristalle zu Einsatz. Unter hohen optischen Anregungsdichten änderte sich die Emissionscharakteristik, was einen Hinweis auf die stattfindenden nicht-strahlenden Rekombinationsprozesse gab. Des Weiteren wurden die oben beschriebenen CdSe/CdS Nanostäbchen in einem externen elektrischen Feld verwendet, um einen signifikanten Anteil der optischen Anregungsenergie zu speichern, zu manipulieren und kontrolliert wieder abzugeben. Es zeigte sich, dass auch in diesem Fall Oberflächenzustände einen relevanten Beitrag leisten können.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut: In Kapitel 2 werden zunächst grundlegende theoretische Aspekte im Bezug auf Halbleiter-Nanokristalle dargestellt. Nach Ausführungen zu den elektronischen Zuständen in Halbleiter-Nanostrukturen wird auf die nasschemische Synthese der Partikel als bevorzugte Herstellungsform eingegangen. Anschließend wird die sich nach einer optischen Anregung ergebende Rekombinationsdynamik der Ladungsträger dargelegt. Des weiteren werden die aus der Rekombinationsdynamik resultierenden dominanten Auswirkungen auf die Primäranregung wie z.B. der Auger-Effekt sowie, unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes, der Stark-Effekt genauer beschrieben. Zum Abschluss dieses Kapitels

werden verschiedene bereits bekannte Möglichkeiten aufgeführt, um Exzitonen in niedrigdimensionalen Halbleitersystemen zu speichern.

Kapitel 3 beschreibt die Methoden, die zur Durchführung der Experimente angewandt wurden. Nach der Beschreibung der Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Proben werden zwei in dieser Arbeit genutzte Möglichkeiten der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie gezeigt. Für die optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanokristallen ist neben der strahlenden auch die nicht-strahlende Rekombination der Ladungsträger von Bedeutung. Daher werden im anschließenden Kapitel 4 Untersuchungen zu Auger- und Ionisationsprozessen in Kern/Schale Nanokristallen vorgestellt. Dabei interessiert besonders der Einfluss von Oberflächenzuständen auf die Fluoreszenzeigenschaften. Im Rahmen der theoretischen Beschreibung der Prozesse mit einem System gekoppelter Rategleichungen wird der neue Prozess der *Auger unterstützten Rekombination* vorgestellt.

Für die Ergebnisse in den Kapiteln 5 und 6 kommen Nanokristalle in einer elongierten Ausführung zum Einsatz. Zuerst werden dabei verschiedene Einflüsse auf die prompte Fluoreszenz erläutert. Die Abhängigkeit der Emissionsintensität und -wellenlänge von der Geometrie und von externen Parametern wie z.B. einem elektrischen Feld wird im Anschluss diskutiert. Insbesondere die Beobachtung eines Stark-Effekts in der Ensembleemission von Nanostäbchen bei Raumtemperatur ist dabei interessant für die Anwendung in optoelektronischen Modulatoren.

Im abschließenden Kapitel 6 werden die elongierten Nanokristalle schließlich genutzt, um mit Hilfe eines elektrischen Feldes eine Speicherung optischer Anregungen zu ermöglichen. Die Speichereffizienz in Abhängigkeit von der Stärke des elektrischen Feldes und der Zeitraum der Energiespeicherung wird untersucht. Es zeigt sich, dass neben der Manipulation der Wellenfunktion der Ladungsträger auch Oberflächenzustände dazu beitragen um eine strahlende Rekombination der Ladungsträger über Zeiträume von 10^5 mal der Fluoreszenzlebensdauer in Nanostäbchen zu verhindern. Damit stellen sich Halbleiter-Nanokristalle als mögliche Alternative zur effizienten Speicherung optischer Anregungen dar. Zudem bieten die elektrisch modifizierten Fluoreszenzzerfälle einen neuartigen Einblick in das Wechselspiel strahlender Zustände mit langlebigen dunklen Niveaus.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung.

2 Grundlagen und Theorie

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanokristallen zu untersuchen und zu beeinflussen. Zum Verständnis dieser Eigenschaften wird daher in einem ersten Schritt auf die Theorie eingegangen, die solchen Nanostrukturen zugrunde liegt. Beginnend bei der allgemeinen Beschreibung von makroskopischen Halbleitern wird zuerst auf quasi-nulldimensionale Objekte, wie es die Nanokristalle darstellen, hingeführt. Anschließend werden verschiedene Verfahren zur Herstellung beschrieben.

Die Anregung von Nanokristallen, z.B durch einen Laserpuls, führt zur Emission von elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge. Das zeitliche Verhalten der Emission und dessen Beeinflussung durch verschiedene Bedingungen wie z.B hohe Anregedichte oder Fehler im Aufbau des Kristallgitters werden im Folgenden dargestellt. Insbesondere wird dabei auch der Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf die Ladungsträger in elongierten Nanokristallen erläutert. Abschließend werden vergleichend dazu bisherige Methoden der Exzitonspeicherung in sonstigen Halbleiter-Nanostrukturen thematisiert.

2.1 Elektronische Zustände in Halbleiter-Nanostrukturen

Die elektronische Struktur von makroskopischen Halbleitern kann durch das „Modell der quasi-freien Elektronen“ theoretisch hergeleitet werden. Darin wird der Einfluss eines periodischen Potentials auf die Ausbreitung eines freien Elektrons beschrieben. Das Potential, das durch die positiv geladenen Atomrümpfe des Kristallgitters verursacht wird, bewirkt schließlich die Entstehung bestimmter erlaubter Intervalle auf der Energieskala der Ladungsträger, die auch als „Bänder“ bezeichnet werden.

2.1.1 Bändermodell im Volumenhalbleiter

Die Lage der elektronischen Zustände eines Volumenhalbleiters erhält man durch das Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger Gleichung

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

eines Elektrons in einem räumlich periodischen Potential. Das Potential $V(\mathbf{r})$ besitzt die gleiche Periodizität wie das zu Grunde liegende Kristallgitter $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ mit dem Gittervektor \mathbf{R} . Die Eigenzustände $\psi(\mathbf{r})$ können dann durch Bloch-Funktionen der Form

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

beschrieben werden. Gleichung 2.2 setzt sich aus zwei Termen zusammen: Die ebene, laufende Welle $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ bildet dabei den Ansatz für die Lösung der Schrödinger-Gleichung eines freien Elektrons. Die Störung durch das Kristallgitter wird durch den ortsabhängigen Anteil $u_k(\mathbf{r})$ ausgedrückt. Dieser besitzt die gleiche Periodizität wie das Kristallgitter und bewirkt eine Amplitudenmodulation der ebenen Welle. Die folgenden Überlegungen zu den Energieeigenwerten des Systems werden zur besseren Anschaulichkeit nur für den eindimensionalen Fall durchgeführt.

Betrachtet man ein freies Elektron, ergibt sich als Lösung von Gleichung 2.1 mit $V(r) = 0$ die sogenannte Dispersionsrelation zu

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (2.3)$$

Darin beschreibt k den Wellenvektor und m_e die Masse des Elektrons. Befindet sich das Elektron hingegen in einem Kristallgitter mit der Gitterkonstanten g , so führen konstruktive Reflexionen bei $k = \pm \frac{n\pi}{g}$ mit $n = 1, 2, \dots$ zu laufenden Wellen in beiden Richtungen ($e^{\frac{in\pi}{g}}$ und $e^{-\frac{in\pi}{g}}$). Aufgrund der Translationssymmetrie des Gitters genügt hierbei eine Betrachtung der ersten Brillouin-Zone, die sich über den Bereich von $-\frac{\pi}{g}$ bis $\frac{\pi}{g}$ erstreckt. Durch Rückfaltung der Dispersionskurve in diese Zone erreicht man eine Darstellung, die als reduziertes Zonenschema bezeichnet wird. Die Überlagerung der gegenläufigen Wellen führt dann zu zwei stehenden Wellen $\psi(+)\sim\cos(\frac{\pi x}{g})$ und $\psi(-)\sim i\sin(\frac{\pi x}{g})$, denen jedoch unterschiedliche Energien zugeordnet sind.

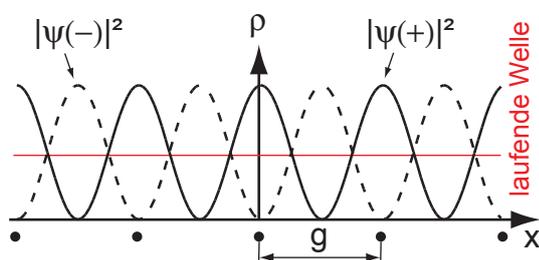


Abbildung 2.1: Wahrscheinlichkeitsdichte ρ eines Elektrons in einem linearen Gitter für $|\psi(+)|^2 \sim \cos^2(\frac{\pi x}{g})$, für $|\psi(-)|^2 \sim \sin^2(\frac{\pi x}{g})$ und für eine laufende Welle (rot). Die Wellenfunktion $\psi(+)$ führt zu einer Erhöhung der Ladungsdichte der Elektronen bei den Ionenrümpfen und erniedrigt damit die potentielle Energie im Vergleich mit dem Durchschnittspotential der laufenden Welle.

Der Grund dieser Energiedifferenz wird durch Abbildung 2.1 anschaulich verdeutlicht. Für eine laufende Welle ist die quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho = |\psi|^2 = 1$ und damit örtlich konstant. Eine stehende Welle resultiert hingegen aus der Linearkombination zweier laufender Wellen und führt zu bevorzugten Aufenthaltsorten der Elektronen. Bei der stehenden Welle $\psi(-)$ sind die Elektronen mit größerer Wahrscheinlichkeit in der Mitte zwischen den Ionenrümpfen anzutreffen. Dadurch wird die potentielle Energie im Vergleich zum Durchschnittspotential einer laufenden Welle erhöht. Dagegen befinden sich die Elektronen bei der stehenden Welle $\psi(+)$ meist bei den Ionenrümpfen, was zu einer Erniedrigung der potentiellen Energie führt. Der Unterschied in den beiden Energien wird als Energielücke E_g bezeichnet.

In Abbildung 2.2 ist nun die Veränderung der parabolischen Dispersionsrelation eines freien Elektrons durch den Einfluss des Kristallgitters gezeigt. Es entstehen für die Elektronen erlaubte Energiebereiche, die „Bänder“, aber auch verbotene Bereiche. Für die optischen Eigenschaften von Halbleitern sind im Wesentlichen die beiden Bänder in der Nähe der Fermi-Energie und deren Energiedifferenz, die sogenannte Bandlücke E_g , von Belang. Bei $T = 0\text{ K}$ ist das Valenzband voll mit Elektronen besetzt und das darüber liegende Leitungsband leer. Die Einstrahlung eines optischen Photons im Bereich einiger eV führt zur Anregung eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband. Die Defektstelle im Valenzband wirkt wie eine positive Ladung und wird daher durch ein Quasiteilchen beschrieben, das als „Loch“ bezeichnet wird. Durch Rekombination der Ladungsträger wird wiederum ein Photon dieser Energie frei. Aufgrund seines geringen Impulses äußert sich die Absorption oder Emission eines Photons als nahezu senkrechter Übergang im Energiediagramm.

Wie anhand des reduzierten Zonenschemas in der ersten Brillouin-Zone (Abbildung 2.2, rot) auffällt, befinden sich das energetische Minimum des Valenzbandes und das energetische Maximum des Leitungsbandes beim gleichen Wellenvektor k . Diese Klasse

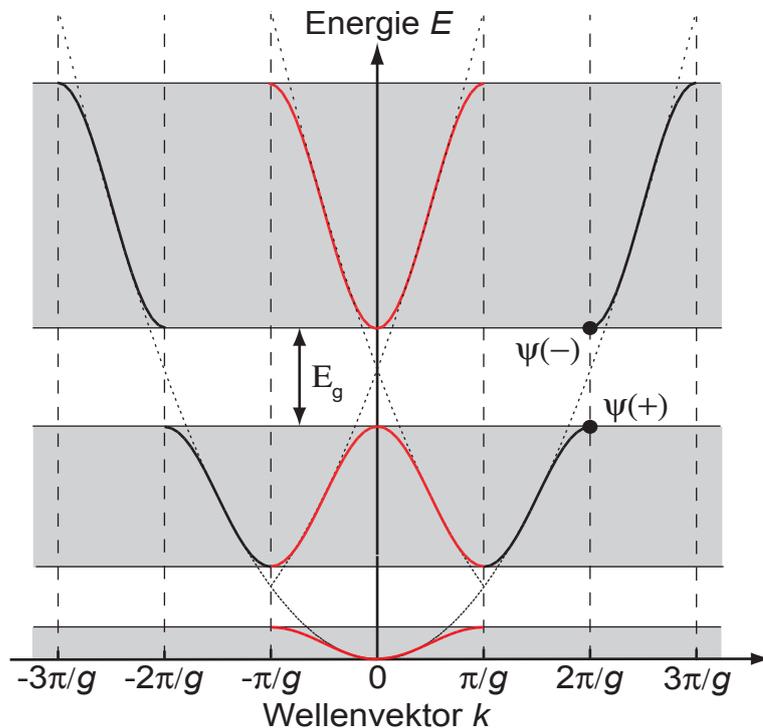


Abbildung 2.2: Entstehung von Bändern (grau) und Bandlücken im Halbleiterkristall. Die Dispersionsrelation eines freien Elektrons (gestrichelt) und eines Elektrons in einem mit g periodischen Potential (durchgezogene Linien) sind jeweils im erweiterten (schwarz) und reduzierten (rot) Zonenschema dargestellt. Bei $k = \frac{n\pi}{g}$ mit $n \in \mathbb{Z}$ ohne 0 entstehen im Kristall durch Reflexion an den Netzebenen zwei stehende Elektronenwellen, die aufgrund ihrer Position zu den Atomrümpfen unterschiedliche Energien aufweisen. Die Folge ist die Ausbildung einer energetisch verbotenen Zone - der sogenannten Bandlücke - in der keine Wellenpropagation erlaubt ist.

von Halbleitern, zu denen auch die in dieser Arbeit verwendeten Materialien CdSe, CdS und ZnS gehören, bezeichnet man daher als direkte Halbleiter. Bei indirekten Halbleitern befinden sich im Gegensatz dazu die Extrema der beiden Bänder bei verschiedenen k -Werten. Daher ist hier bei der Rekombination der Ladungsträger ein Phonon - eine quantisierte Gitterschwingung - nötig, um die Impulserhaltung zu garantieren.

Effektive Masse

Obwohl sich die Dispersionsrelation $E(k)$ unter dem Einfluss eines Kristallgitters offensichtlich von der eines freien Elektrons unterscheidet, kann man sie in ähnlicher Form ausdrücken:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(k)} \quad (2.4)$$

Die effektive Masse $m^*(k)$ beschreibt hierbei den Einfluss des Kristallgitters auf die Bewegung von Elektronen [24]. Deren Verhalten gleicht oft dem von Elektronen im Vakuum, allerdings mit einer veränderten Masse. Die Funktion $m^*(k)$ ist im Allgemeinen abhängig von der Geschwindigkeit, kann aber für viele praktisch wichtigen

Fälle als eine Konstante angenommen werden. Dazu entwickelt man Gleichung 2.4 um die Extrempunkte der Bandstruktur, die in einem periodischen Potential immer auftreten. Unter Vernachlässigung der höheren Terme und bezogen auf $E_0 = 0$ und $k_0 = 0$ ergibt sich dann

$$m^*(k) = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} = \text{const.} \quad (2.5)$$

Aufgrund der im Vergleich zur freien Parabel stärkeren Krümmung $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ der Bandstruktur in der Nähe der Extrempunkte ergibt sich hier eine kleinere Masse als im Fall des freien Elektrons. Dies ist auch in den Werten für die jeweilige effektive Masse von Elektronen (m_e^*) und Löchern (m_h^*) zu sehen, die in Tabelle 2.1 für CdSe und ZnS aufgeführt sind. In Abschnitt 4 werden diese Werte benutzt, um Tunnelwahrscheinlichkeiten von Elektronen in sogenannte Defektzustände von Nanokristallen abzuschätzen.

MATERIAL	m_e^*/m_{0e}	m_h^*/m_{0h}
CdSe	0,13	0,45
ZnS	0,40	0,45

Tabelle 2.1: Effektive Massen von Elektronen (m_e^*) und Löchern (m_h^*) in verschiedenen Halbleitermaterialien. Die Masse des jeweiligen freien Ladungsträgers in Vakuum (m_{0e}, m_{0h}) dient als Normierungsfaktor. Die Werte wurden aus [25] entnommen.

Konzept der Quasiteilchen

Wird mittels optischer Anregung ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband gehoben, bleibt in ersterem ein positiv geladenes Loch zurück. Die beiden Ladungsträgerarten wechselwirken über die Coulombkraft miteinander und koppeln so zu einem Quasiteilchen, das man als *Exziton* bezeichnet. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems besteht wie beim Wasserstoffatom aus der Summe der kinetischen Energien des Elektrons und des Lochs und zusätzlich aus einem Term, der die Coulombwechselwirkung beinhaltet:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \quad (2.6)$$

Analog zum Wasserstoffatom wird dem Exziton auch eine Ausdehnung, der sogenannte Exziton-Bohr-Radius

$$a_B = \frac{\varepsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.7)$$

zugeschrieben. Allerdings ist die reduzierte Elektron-Loch Masse μ kleiner als die Masse eines freien Elektrons ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$) und die Permittivität $\varepsilon = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r$ im Kristall um den Faktor $4\pi\varepsilon_r$ größer als im Vakuum (ε_0). Das bewirkt eine Abschwächung (engl. *screening*) der Bindungsenergie und damit einen Exziton-Bohr-Radius im Bereich von 10 Å - 100 Å. Für CdSe beträgt der Wert z.B. 4,9 nm. Diese Werte sind erheblich größer als der Bohr-Radius des Wasserstoffatoms (0,5 Å). Solche schwach gebundenen Exzitonen werden als Wannier-Mott Exzitonen bezeichnet. Im Gegensatz dazu spricht man bei einem Elektron-Loch Paar, das eine Ausdehnung von der Größe der Gitterkonstanten einnimmt, von einem Frenkel-Exziton [26].

Im Halbleiterkristall genügt das Exziton mit seinem Wellenvektor k einer Schwerpunktsbewegung eines ungeladenen Teilchens mit der Masse $M = m_e^* + m_h^*$. Unterhalb der Energie der Bandlücke E_g existiert nun eine Serie $n = 1, 2, 3, \dots$ von parabolischen Dispersionsrelationen

$$E_n(k) = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (2.8)$$

in der die Exziton-Rydberg-Energie

$$R_y^* = \frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2} \quad (2.9)$$

die Energie des Grundzustand des Exzitons beschreibt. Die weiteren möglichen Zustände werden dann als n -tes exzitonisches Maximum bezeichnet. Bei der Anregung mit einem Photon kann der letzte Term in Gleichung 2.8 aufgrund des nahezu senkrechten Übergangs im $E(k)$ -Diagramm in guter Näherung vernachlässigt werden.

Die gegenseitige Anziehung der Ladungsträger bewirkt also zwei Effekte: Erstens tritt eine Quantisierung der möglichen Energiezustände auf. Und zweitens ist die Gesamtenergie des Elektron-Loch-Paares im Vergleich zum Fall der Summe freier Teilchen erniedrigt.

2.1.2 Ladungsträger in räumlich beschränkten Halbleiterstrukturen

Die Größe der Bandlücke eines Volumenhalbleiters bestimmt dessen grundsätzliche optische Eigenschaften wie Absorptions- und Lumineszenzspektrum. Vorgegeben wird die Bandlücke in erster Linie über die Wahl des Materials mit seiner spezifischen Kristallart und der Gitterkonstanten a , ebenso spielt die spezifische Permittivität ϵ_r eine Rolle. Die Gitterkonstante ist dabei meist kleiner als die de-Broglie Wellenlängen der Ladungsträger (λ_e, λ_h) und als der Bohr-Radius eines Exzitons (a_B). Durch eine Reduktion der Kristallgröße in den Bereich letztgenannter Parameter lassen sich nun sogenannte mesoskopische Systeme kreieren. Aufgrund der nach wie vor großen Anzahl von Kristallatomen werden die optischen Eigenschaften solcher Systeme zwar vom zugrunde liegenden Material dominiert. Sie sind jedoch durch die Stärke der räumlichen Begrenzung in einem weiten Bereich kontrollierbar [27]. Eine starke Beschränkung der Wellenfunktion (engl. *quantum confinement*) der Ladungsträger führt schließlich zu der Ausbildung diskreter Energieniveaus. In Abschnitt 2.1.3 wird näher darauf eingegangen wie es möglich ist, mesoskopische Systeme künstlich im Labor herzustellen.

Zustandsdichte in niederdimensionalen Strukturen

Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, bestimmt die Dimension der Beschränkung den kontinuierlichen Übergang vom Bändermodell der Festkörperphysik zu den quantisierten Energieniveaus niederdimensionaler Festkörper. Ähnlich wie in einem Volumenhalbleiter lassen sich Quasiteilchen bei niedrigen Konzentrationen in zwei- und eindimensional

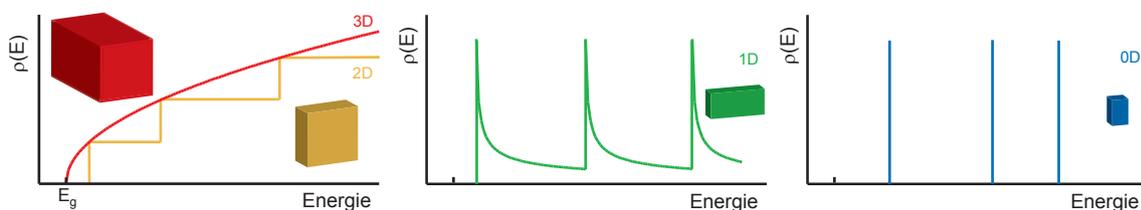


Abbildung 2.3: Zustandsdichte $\rho(E)$ in niederdimensionalen Strukturen. In der Reihenfolge rot, gelb, grün, blau wird die Dimensionalität verringert.

beschränkten Strukturen als ein ideales Gas behandeln. Die Dichte ρ der elektronischen Zustände von Elektronen und Löchern genügt dann der Form

$$\rho(E) \sim E^{\frac{d}{2}-1} \quad (2.10)$$

mit der Energie E und der Dimensionalität $d = 1, 2, 3$. Beim makroskopischen Halbleiterkristall steigt die Anzahl möglicher Energiezustände, beginnend mit der Bandlücke E_g , wurzelförmig mit der Energie an (rote Kurve in Abbildung 2.3). Die Beschränkung in zwei Dimensionen (Quantenfilm, gelbe Kurve) oder in einer Dimension (Quantendraht, grüne Kurve) führt zu der Entstehung von Subbändern, innerhalb derer die Zustandsdichte wiederum Gleichung 2.10 folgt. Eine vollständige Beschränkung der Ladungsträger in allen drei Dimensionen wird schließlich in „nulldimensionalen“ Strukturen erreicht. Im Energiespektrum ergeben sich hier die aus der Atomphysik bekannten diskreten δ -Funktionen (blaue Linien). Diese Strukturen werden auch als Quantenpunkte, Nanokristallite oder Nanokristalle bezeichnet.

Starke und schwache Beschränkung

Die bemerkenswerteste Eigenschaft von Halbleiter-Nanokristallen ist die Veränderung der diskreten Energieniveaus als Funktion der Partikelgröße. In CdSe Nanokristallen kann so - ausgehend von der Bandlücke des Volumenhalbleiters von 1,8 eV - die Emissionsenergie nahezu über den gesamten sichtbaren Bereich bis 3 eV variiert werden. Quantenmechanisch wird der Vorgang im einfachsten Fall anhand eines Teilchen in einem sphärischen Potential mit unendlich hohen Potentialwänden beschrieben (engl. *particle in a sphere*). Für die diskreten Energieniveaus der Elektron- und Loch-Wellenfunktionen im Leitungs- und Valenzband ergibt sich dann

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_{e,h}^* a^2} \quad (2.11)$$

mit der n -ten Nullstelle der sphärischen Besselfunktion $\phi_{l,n}$, der Bahndrehimpulsquantenzahl l , dem Radius a des Nanokristalls und der jeweiligen effektiven Masse $m_{e,h}^*$ [28]. Für die Berechnung der Energiezustände in einem Nanokristall muss jedoch wegen der räumlichen Nähe der Ladungsträger oftmals auch die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt werden (siehe Gleichung 2.6). Entscheidend ist dabei die Größe der

Struktur, also die Stärke der Beschränkung und damit das Verhältnis von Quantisierungsenergie ($\sim \frac{1}{a^2}$) und Coulombenergie ($\sim \frac{1}{a}$). Theoretische Analysen zeigten, dass die optischen Eigenschaften von Nanokristallen stark vom Verhältnis von Radius a zum Exziton-Bohr-Radius a_B abhängen. Efros und Rosen schlugen daher 1982 vor, das Verhalten in drei Kategorien einzuteilen [29]: (i) $a \gg a_B$, (ii) $a \approx a_B$ und (iii) $a \ll a_B$

(i) *Schwache Beschränkung*: Im Bereich der schwachen Beschränkung (engl. *weak confinement*) ist der Radius a des Nanokristalls einige Male größer als der Radius des Exzitons a_B . In diesem Fall spürt das Exziton als Ganzes die Beschränkung und es tritt eine Quantisierung seiner Schwerpunktsbewegung auf. Daher ist es hier nötig, die kinetische Energie eines freien Exzitons in Gleichung 2.8 durch Gleichung 2.11 zu ersetzen. Da die erste Nullstelle der sphärischen Besselfunktion den Wert π hat, liegt der erste durch ein Photon anregbare Übergang bei

$$\hbar\omega = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2} \quad (2.12)$$

mit $M = m_e^* + m_h^*$. Der Verringerung der Energie der effektiven Bandlücke durch die Coulomb-Wechselwirkung steht also die Erhöhung der Gesamtenergie durch den Einfluss des externen Potentials entgegen.

(ii) *Starke Beschränkung*: Genügt der Radius a des Nanokristalls der Bedingung $a \ll a_B$ dann spricht man vom Bereich der starken Beschränkung (engl. *strong confinement*). Hier spürt nicht das Exziton als Ganzes sondern der einzelne Ladungsträger separat die Beschränkung durch den Potentialtopf. Daher wird in einer ersten Näherung oftmals die Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt. Durch Energie- und Drehimpulserhaltung werden die möglichen optischen Übergänge definiert. Die Übergangsenergien können dann durch

$$E_{l,n} = E_g + \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_e^* a^2} + \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_h^* a^2} = E_g + \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2\mu a^2} \quad (2.13)$$

mit der reduzierten Masse μ beschrieben werden [27]. In Abbildung 2.4 sind die Zusammenhänge schematisch dargestellt.

Da beide Ladungsträgerarten innerhalb desselben kleinen Raumes beschränkt sind, ist eine Einbeziehung ihrer elektrostatischen Wechselwirkung notwendig. Zu diesem

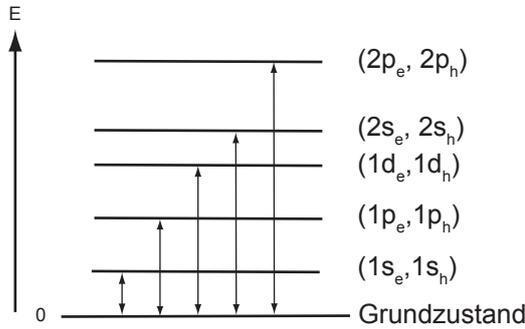


Abbildung 2.4: Einfache schematische Darstellung von erlaubten optischen Übergängen (Pfeile) im Exzitonbild. Die einzelnen Linien stellen die möglichen Energieniveaus der Elektron-Loch Paare dar. Es sind nur Übergänge zwischen Leitungsband- und Valenzbandzuständen mit gleicher Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ und Drehimpulsquantenzahl $l = s, p, d, \dots$ erlaubt. Die Abbildung ist analog zu [30] gestaltet.

Zweck wird Gleichung 2.13 um das externe Potential $U(r)$, das sich aus den unabhängigen Potentialen von Elektron und Loch zusammensetzt, erweitert. $U(r)$ macht es jedoch unmöglich, das Problem analytisch zu lösen. Durch Variationsrechnung erhält man für den ersten möglichen optischen Übergang

$$E_{1s_e, 1s_h} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon a} \quad (2.14)$$

Wenn man die Größe des Coulomb-Terms ($\sim \frac{e^2}{\epsilon a}$) in Gleichung 2.14 mit der Exziton-Rydberg Energie ($\sim \frac{e^2}{2\epsilon a}$) vergleicht, erkennt man den nicht zu vernachlässigenden Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung im Fall der starken Beschränkung [27, 31].

(iii) *Moderate Beschränkung:* Es gibt noch einen weiteren Fall, für den die Schrödingergleichung analytisch lösbar ist, obwohl eine räumliche Beschränkung vorliegt. Er trifft zu, wenn Radii von Elektron und Loch sehr unterschiedlich sind: $a_h < a < a_e, a_B$. Das Loch wird hier als unbeweglich und als im Kern des Nanokristall sitzend betrachtet. Das gekoppelte Elektron-Loch Paar bezeichnet man dann als „Donor-artiges“ Exziton [32–34]. Die Lage der Energieniveaus wird in diesem Fall hauptsächlich durch die Quantisierung der Elektronbewegung bestimmt, wenngleich auch die Coulomb-Wechselwirkung energetische Subniveaus induziert. Die Position des ersten Absorptionsmaximums wird hier durch

$$E_1 = E_g + 8 \left(\frac{a}{a_B} \right)^2 Ry \cdot \exp \left(-\frac{2a}{a_B} \right) \quad (2.15)$$

wiedergegeben. Die Größenabhängigkeit der Absorptionsspektren von CdS und CuBr Nanokristallen mittlerer Ausdehnung kann gut über diese Theorie erklärt werden.

Diese einfachen Abschätzungen mit parabolischer Dispersionsrelation sind geeignet um ein anschauliches Bild der optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanokristallen zu geben. Qualitative Aussagen über reale Strukturen können jedoch nicht getroffen werden. Für gängige Halbleiter mit kubischer oder Zinkblende Gitterstruktur ist das Leitungsband nur an der Bandkante parabolisch und durch den Spin der Elektronen entartet. Das Valenzband unterteilt sich in drei Subbänder die ihrerseits auch noch mischen können und so neue Quantisierungsenergien induzieren. Unterschiedlich detaillierte Modelle ermöglichen eine bessere Beschreibung der optischen Eigenschaften [13, 35–37]. Efros und Rosen schlugen 1998 ein 8-Band Modell vor, das die meisten der obigen Effekte berücksichtigt. Die so gewonnene Abhängigkeit der Übergangsenergien von der Partikelgröße von CdSe Nanokristallen ist in [38, 39] dargestellt.

All diese Ansätze beruhen auf einer sphärischen Partikelgeometrie. Da die Energiezustände von Quantenpunkten mit komplexer Geometrie, wie z.B. Halbleiter-Nanostäbchen, nicht mehr geschlossen darstellbar sind, ist es nicht möglich, diese Strukturen analytisch zu lösen. Um die Energieniveaus und die Wellenfunktionen von Elektron und Loch für die im zweiten Teil dieser Arbeit verwendeten Heterostruktur-Nanostäbchen bestimmen zu können, benutzte Dr. Josef Müller deshalb ein finite Elemente Modell [40]. Die so ermittelte Bandstruktur dieser CdSe/CdS Nanostäbchen und die der ebenfalls verwendeten sphärischen CdSe/ZnS Nanokristalle wird im nächsten Abschnitt gezeigt.

2.1.3 Halbleiter-Nanokristalle als quasi-nulldimensionale Quantenpunkte

Bisher wurden die Auswirkungen der Beschränkung der Wellenfunktion auf die Energieniveaus in mesoskopischen Strukturen theoretisch beleuchtet. In der Praxis ist die reale Herstellung solcher Nanokristalle durch verschiedene Methoden möglich. Neben der lithographischen Erzeugung kommen dabei hauptsächlich Methoden zum Einsatz, in denen sich die Strukturen durch selbstorganisiertes Wachstum bilden. Diese Methoden unterscheiden sich vor allem in der Umgebung, in der die Nanokristalle entstehen. Verschiedene Wachstumsbedingungen bestimmen neben dem möglichen Größenbereich und der Größenverteilung auch die physikalische und chemische Beständigkeit der Nanokristalle.

Epitaktisches Wachstum von Quantenpunkten

Eine gebräuchliche Methode zur Herstellung von selbstorganisierten Nanokristallen ist epitaktisches Wachstum [41, 42]. Ein so erzeugter Quantenpunkt hat den Vorteil einer sehr definierten kristallinen Struktur mit nahezu keinen Gitterfehlern und daher einer hohen Quanteneffizienz (siehe Gleichung 2.19) [43]. Der größte Nachteil dieser Methode liegt in den aufwändigen Herstellungsbedingungen.

Die Herstellung läuft folgendermaßen ab [44]: Mittels Molekularstrahlepitaxie wird versucht, eine nur wenige Monolagen dünne Schicht aus einem Material (z.B. InAs) auf einem Substrat aus einem anderen Material (z.B. GaAs) abzuscheiden. Abhängig vom Unterschied der Gitterkonstanten der beiden Materialien können nun verschiedene geometrische Anordnungen erzielt werden. Bei annähernd gleichen Gitterkonstanten ist es möglich, das Substrat vollständig zu bedecken. Diese Methode wird als *Frank-van-der-Merwe* oder *Layer-by-Layer* Wachstum bezeichnet. Im Falle eines größeren Unterschieds der Gitterkonstanten (bis zu 15 %) entstehen Verspannungen in den Kristallgittern an der Grenzfläche der beiden Materialien. Durch die spontane Umordnung der dünnen Schicht zu kleinen Inseln werden diese Spannungen abgebaut. Bei der *Stranski-Krastanov* Methode findet diese Inselbildung im Gegensatz zur *Volmer-Weber* Methode nicht direkt auf der Substratoberfläche, sondern erst ab einer gewissen Schichtdicke statt [45]. Das Aufbringen einer weiteren Schicht, die oftmals aus dem Substratmaterial besteht, bewirkt die Bildung einer elektronischen Struktur, die der eines Potentialtopfes gleicht.

Nasschemische Synthese kolloidaler Nanokristalle

Die in dieser Arbeit verwendeten Nanokristalle werden durch eine nasschemische Partikelsynthese hergestellt [10]. Im Vergleich zu epitaktisch gewachsenen Quantenpunkten sind kolloidale Nanokristalle wesentlich einfacher zu erzeugen [46–51]. Außerdem besitzen nasschemisch hergestellte Nanokristalle den großen Vorteil, nach dem eigentlichen Wachstum in gelöster Form vorzuliegen. Daher können sie anschließend leichter prozessiert werden. So ist es z.B. leicht möglich, ein Material mit einer größeren Bandlücke um den eigentlichen Kristall zu wachsen, wodurch die Oberflächeneigenschaften der Partikel verbessert werden [52]. Solche Strukturen werden als Kern/Schale Systeme bezeichnet [53–55]. Zusätzlich kann auch die Geometrie der Nanokristalle durch den Wachstumsprozess kontrolliert werden. Ein Beispiel dafür sind die in dieser Arbeit

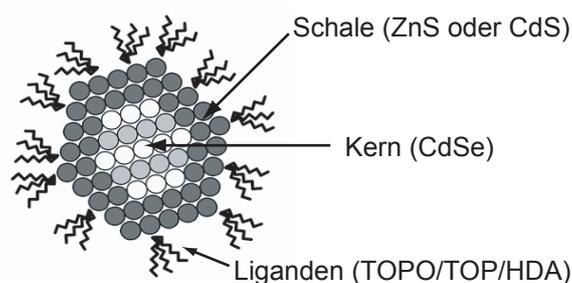
verwendeten CdSe/CdS Nanostäbchen. Wird nach der Synthese chemisch eine Größen Selektion durchgeführt, kann eine sehr kleine Standardabweichung im Durchmesser der Partikel von nur 5% erreicht werden. Das wiederum ermöglicht optische Emitter mit einer schmalen spektralen Halbwertsbreite von ca. 100 meV.

Das Hauptproblem in kolloidalen Lösungen ist das rasche „Verklumpen“ der Partikel während des Wachstumsprozesses. Um die Agglomeration zu verhindern, werden daher stabilisierende Komponenten wie Metallsalze und Halogenide zur Lösung hinzugegeben. Die Größe der Partikel kann dann über die Temperatur, die Mischraten der Komponenten und die Konzentration der Stabilisatoren eingestellt werden.

Die Synthese von CdSe Nanokristallen mit schmaler Größenvariation läuft folgendermaßen ab [51]: Zu einer ca. 300°C heißen Lösung aus Hexadekylamin (HDA), Trioktylphosphinoxid (TOPO) und Trioktylphosphin (TOP) werden als Cadmium und Selen Vorkomponenten (engl. *precursor*) Cadmiumdimethyl ($Cd(CH_3)_2$) und Trioktylphosphinselen (TOP-Se) mit einer Temperatur von ca. 20°C gegeben. Es bilden sich Monomere aus $(CdSe)_3$, die als Kristallisationskeime für die weitere Kristallbildung wirken. Zudem wird durch die Injektion der Vorkomponenten die Temperatur der Lösung erniedrigt, wodurch sich keine weiteren Kristallisationskeime mehr bilden. Anschließend wachsen die Keime bei einer konstanten Temperatur von 280°C - 300°C. Schlagartiges Abkühlen bei der gewünschten Größe beendet den Prozess. In Abbildung 2.5 ist schematisch der so entstandene Aufbau dargestellt.

Peng und Alivisatos zeigten 1998, dass das kolloidale Wachstum entscheidend von der Monomerkonzentration abhängt [56]. Das Resultat ist entweder eine Verschmälerung oder Verbreiterung der Größenverteilung der Nanokristalle mit der Konzentration. Eine Reduktion findet statt, wenn die Monomerkonzentration höher ist als die Löslichkeit der Nanokristalle. In diesem Fall wachsen alle Nanokristalle,

Abbildung 2.5: Schematische sphärische Kern/Schale Struktur mit Stabilisatoren aus TOPO/TOP/HDA. An jede Phosphinoxyd-Gruppe sind drei Kohlenwasserstoffketten mit jeweils acht Kohlenstoffatomen gebunden. Die Bindung zum Nanokristall erfolgt über das Sauerstoffatom des Phosphinoxids.



unabhängig von ihrer Größe. Bei hohen Monomerkonzentrationen wachsen die kleinen Partikel jedoch schneller als die großen, was eine geringere Größenverteilung bedingt. Fällt die Monomerkonzentration unterhalb einer kritischen Grenze, lösen sich die kleinen Partikel auf, während große Partikel weiter wachsen. Dieser Prozess wird als Ostwald-Reifung [57–59] bezeichnet und führt zu einer Verbreiterung der Größenverteilung.

Eine weitere Herstellungsmethode ist das diffusionskontrollierte Wachstum von Nanokristallen in anorganischen Matrizen wie z.B. Glas [27]. Das Wachstum resultiert dabei aus der Phasentransformation in einer übersättigten, zähflüssigen Lösung. Der Prozess benötigt eine relativ hohe Temperatur von ca. 700 °C. Ein Problem ist die breite Größenverteilung der Nanokristalle. Insbesondere in optischen Experimenten führt die dadurch bewirkte inhomogene Verbreiterung des Spektrums zu Schwierigkeiten in der Interpretation der gemessenen Signale [60].

Kern/Schale-Systeme

Das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen ist aufgrund der kleinen Ausdehnung der Quantenpunkte sehr hoch. Z.B. liegen bei CdSe-Nanokristallen mit einem Radius von ca. 2,5 nm in etwa gleich viele Atome an der Oberfläche wie im Volumen. Bei einem Radius von 5 nm beträgt das Verhältnis immerhin noch 1 : 3,5. Geometrisch bedingt treten an der Oberfläche die meisten Gitterfehlstellen auf. Diese Gitterfehlstellen können als Fallen (engl. *traps*) für angeregte Ladungsträger wirken. Deshalb werden die Emissionseigenschaften eines Nanokristalls ganz wesentlich von seiner Oberfläche bestimmt [61]. Um die Oberflächendefekte zu minimieren werden zum einen die schon erwähnten Stabilisatoren verwendet. Zum anderen ermöglicht eine niedrige Reaktionstemperatur ein (partiell) Ausheilen der Oberflächenstruktur.

Einen effizienten Weg, die Emissionseigenschaften von kolloidal hergestellten Nanokristallen weiter zu verbessern stellen die schon erwähnten Kern/Schale Systeme dar [62–64]. In Abbildung 2.6 ist ein solches System zu sehen. Eine auf den Quantenpunkt (z.B. CdSe, Bandlücke 1,8 eV) aufgebrachte, wenige Monolagen dünne Schicht eines Materials mit annähernd gleicher Gitterkonstanten aber mit einer höheren Bandlücke (z.B. ZnS, Bandlücke 3,6 eV) minimiert den störenden Einfluss der Oberflächenzustände. Durch die entstandene energetische Barriere verringert sich

der räumliche Überlapp der Ladungsträgerwellenfunktion mit dem Fallenzustand an der Oberfläche was zu einer Erhöhung der Quanteneffizienz führt [52, 65]. Um diese zusätzliche Schale aufzuwachsen, werden bei der Synthese langsam die entsprechenden Vorkomponenten zu einer Lösung aus schon gewachsenen Nanokristallen hinzugegeben. Im Idealfall gelingt die Bildung eines monokristallinen Quantenpunkts bestehend aus unterschiedlichen Materialien.

Durch die Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit ist es außerdem möglich, die Form von Nanokristallen aus anisotropen Materialien (z.B. CdSe) zu beeinflussen [9]. Möglich wird dies durch anisotropes Wachstum bei sehr hohen Monomerkonzentrationen. Niedrige Wachstumsraten führen zu einer facettierten, aber nahezu sphärischen Form. Hohe Wachstumsraten, wie sie bei hohen Monomerkonzentrationen auftreten, führen zu einem schnelleren Wachstum entlang der kristallographischen c -Achse des Materials. Dadurch bilden sich elongierte Nanokristalle, sogenannte Nanostäbchen.

Die in dieser Arbeit verwendeten CdSe/CdS Nanostäbchen wurden von Prof. Dmitri Talapin in der Arbeitsgruppe von Prof. Weller in Hamburg hergestellt [10]. Dabei wurde ebenfalls die anisotrope Reaktionsgeschwindigkeit eines wurziten Materials ausgenutzt. Nach der Synthese eines ca. 4 nm großen CdSe Kerns erfolgte das Wachstum einer elongierten CdS Schale von bis zu 16 nm Länge. Das Resultat waren CdS Nanostäbchen an deren einem Ende sich ein CdSe Kern befindet. Die Kontrolle des Wachstumprozesses führte hier zu unterschiedlich langen Partikeln, deren Durchmesser nur geringfügig mit der Länge wuchs. Als charakteristische Größe tritt das Aspektverhältnis, also das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Nanostäbchen, auf. Abbildung 2.7 zeigt Aufnahmen eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) von verschiedenen elongierten Nanostäbchen. Das Aspektverhältnis variiert von nahezu sphärisch (~ 1 , (a)) bis zu einem Faktor von vier (d). Der Durchmesser des sphärischen CdSe Kerns bleibt dagegen nahezu konstant.

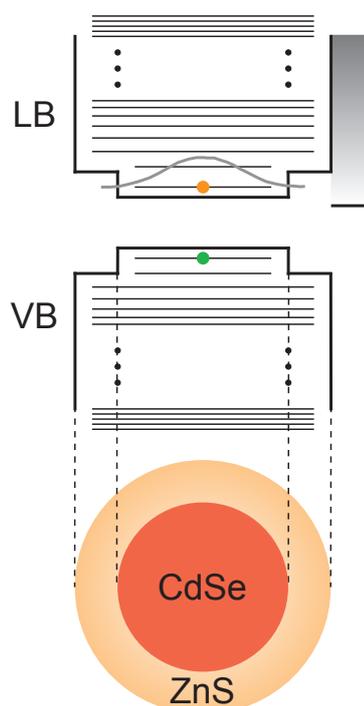


Abbildung 2.6: Bandstruktur eines sphärischen CdSe/ZnS Nanokristalls. Als grauer Verlauf ist die Zustandsdichte von Oberflächenzuständen angedeutet.

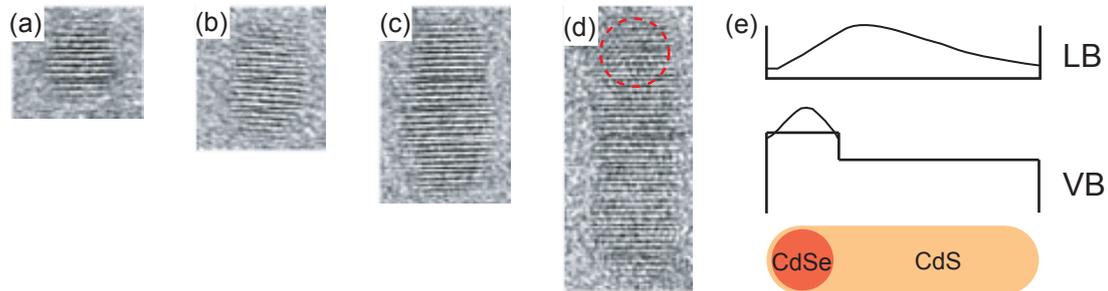


Abbildung 2.7: TEM-Aufnahmen von CdSe/CdS Nanostäbchen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Länge zu Durchmesser: (a) 1,6 (b) 2,0 (c) 2,8 (d) 4,0 (e) Bandstruktur und schematische Wellenfunktionen im Leitungsband (LB) und Valenzband (VB) von Unterbild (d). Der gestrichelte Kreis in Unterbild (d) symbolisiert den CdSe Kern. Die TEM Aufnahmen wurden aus [10] entnommen.

In Abbildung 2.7 (e) ist außerdem die von Dr. Josef Müller mittels Variationsrechnung ermittelte Bandstruktur mit den zugehörigen schematischen Wellenfunktionen für das energetisch höchstliegende Elektron und Loch dargestellt [40]. Der Unterschied in der Bandlücke von CdSe und CdS von ca. 0,76 eV führt zu einer Beschränkung des Lochs im CdSe Kern. Das Leitungsband der Nanostruktur weist dagegen einen flachen Verlauf auf, weshalb das Elektron über den gesamten Bereich, also sowohl über CdSe als auch über CdS delokalisiert ist. Das Elektron in einer solchen Bandstruktur ist hochgradig polarisierbar, d.h. mit einem kleinen elektrischen Feld kann eine große Ladungsverteilung auftreten. Daher eröffnet sich die Möglichkeit, die Wellenfunktion des Elektrons effektiv zu manipulieren was sich - wie im Folgenden beschrieben - auf die Dynamik der Lichtemission auswirkt.

2.2 Exzitondynamik in Halbleiter-Nanokristallen

Nach der Anregung eines halbleitenden Nanokristalls durch ein Photon mit einer Energie größer als der Energie der Bandlücke finden verschiedene Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen statt, die die Dynamik der Lichtemission beeinflussen. Diese Dynamik kann durch innere Effekte, wie z.B. eine hohe Anregedichte, und externe Parameter, wie z.B. ein elektrisches Feld, modifiziert werden.

2.2.1 Strahlender und nicht-strahlender Fluoreszenzzerfall

Zunächst relaxiert der angeregte Ladungsträger auf den niedrigsten elektronischen Zustand eines Subbandes [66–68]. Diese schnelle Relaxation im ps-Bereich kann über Anrege-Abfrage Experimente untersucht werden [69]. Die Verweildauer im untersten Niveau wird mit der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} oder ihrem inversen, der Fluoreszenzrate k_{fl} , beschrieben. Mit dieser Rate nimmt in einem Ensemble von Nanopartikeln die Anzahl der Partikel $N(t)$ im angeregten Zustand, ausgehend von einer Anzahl N_0 , mit der Zeit wie folgt ab:

$$N(t) = N_0 \cdot \exp(-k_{fl} \cdot t) \quad (2.16)$$

Typische Lebensdauern liegen im ns-Bereich [13, 70]. Die Anregung zerfällt anschließend entweder strahlend (k_r) unter Aussendung eines Photons, oder nicht-strahlend (k_{nr}) ohne Photonemission in den Grundzustand. Die experimentell messbare Fluoreszenzrate ergibt sich aus der Summe beider Komponenten:

$$k_{fl} = k_r + k_{nr} \quad (2.17)$$

Nicht-strahlende Prozesse sind z.B. Wechselwirkung mit Gitterschwingungen [71, 72], Transfer der Anregungsenergie auf ein Nachbarpartikel [21], Übertrag der Energie auf einen dritten beteiligten Ladungsträger (Auger-Effekt, siehe Abschnitt 4) [69, 73] oder Lokalisierung des Ladungsträgers an einem Potentialminimum innerhalb oder außerhalb des Partikels (siehe Abschnitt 5 und 6) [74, 75]. Sind mehrere nicht-strahlende Prozesse beteiligt, summieren sich deren Anteile auf:

$$k_{nr} = k_{Phonon} + k_{ET} + k_{Auger} + k_{...} \quad (2.18)$$

Anhand von Gleichung 2.16 wird sichtbar, dass der Fluoreszenzzerfall eines einzelnen Partikels monoexponentiell ist, obwohl verschiedene nicht-strahlende Kanäle zur Entleerung des angeregten Zustands beitragen. Ebenso wäre die Emission eines Ensembles gleichartiger Partikel (also mit gleicher Bandlücke) monoexponentiell.

Wie in [76, 77] ausgeführt, ist das Quadrat des Überlapps der Wellenfunktionen von Elektron und Loch proportional zur strahlenden Rate der Fluoreszenz von Nanokristallen. Diese sollte sich bei sphärischen Partikeln nicht mit der Größe ändern.

Bei den verwendeten Kern/Schale-Nanokristallen ist jedoch das Loch stärker lokalisiert als das Elektron, was zu einem sich ändernden Überlapp bei unterschiedlichen Größen führt. In der Praxis wird die Ensembleemission daher schon durch die unterschiedlichen Größen der Nanokristalle und die Polydispersität der Probe immer nicht-monoexponentiell sein, was eine Analyse der Daten erschwert. In der Literatur findet man zur Charakterisierung eines solchen nicht-monoexponentiellen Fluoreszenzzerfalls verschiedene Kenngrößen. Gleicht der Zerfall einer monoexponentiellen Kurve, so wird er oftmals durch die Zeit beschrieben, bei der die Emission auf den $1/e$ -ten Teil der Anfangsemission abgefallen ist. Ist die Dimensionalität des Zerfalls bekannt und diskret (z.B. bei n gleichzeitig emittierenden Energieniveaus), so kann ein n -fach exponentieller Fit angewandt werden. In der Regel ist an der Emission eine Verteilung von unterschiedlich großen Nanokristallen beteiligt. Daher ist es auch möglich einen „gestreckten“ exponentiellen Fit anzuwenden (engl. *stretched exponential*) [78]. Allerdings sollte hierzu die Größenverteilung der Nanokristalle bekannt sein.

Besonders effektiv lässt sich der Wellenfunktionsüberlapp in den oben dargestellten Nanostäbchen beeinflussen. Zum einen führt eine Änderung der Elongation zu einer unterschiedlich starken Delokalisierung des Elektrons und damit zu unterschiedlichen Zerfallsraten [22]. Zum anderen erlaubt ein externes elektrisches Feld eine signifikante Beeinflussung der Elektron Wellenfunktionen (siehe Abschnitt 5).

Die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination wird durch die Quanteneffizienz beschrieben. Sie berechnet sich aus dem Verhältnis der Anzahl der emittierten Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen. Absorption bedeutet in diesem Zusammenhang die Bildung eines Elektron-Loch-Paares. Des weiteren ist es auch möglich, die Quanteneffizienz durch das Verhältnis der strahlenden Rate zur Gesamtrate darzustellen:

$$Q = \frac{N_{emittiertePhotonen}}{N_{absorbiertePhotonen}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.19)$$

Eine Quanteneffizienz von 1 bzw. 100 % bedeutet die Abwesenheit jeglicher nicht-strahlender Zerfallskanäle. Typische Quanteneffizienzen der verwendeten Nanokristalle liegen im Bereich von 40 %, allerdings nur, wenn sich die Partikel in Lösung befinden [22]. Die Einbettung in eine Polymermatrix führt zu einer Reduktion der Quanteneffizienz, da eine Interaktion der angeregten Ladungsträger mit der umgebenden Matrix möglich wird.

2.2.2 Auger-Effekte im quantenbeschränkten Halbleiter

Einen zentralen Anteil zur nicht-strahlenden Rate in Atomen und in Halbleitern allgemein, und in quantenbeschränkten Halbleitern im Besonderen, trägt der Auger-Effekt bei [79, 80]. Die Grundlage des Prozesses ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen mindestens drei Ladungsträgern. Daher lässt sich die Auger-Rate k_{Auger} mit Hilfe der Ladungsträgerdichte und der räumlichen Ausdehnung des Halbleiters beeinflussen.

Der Auger-Prozess ist ein aus der Atomphysik bekannter Streuprozess [81]. Wird ein Elektron auf einer inneren Schale eines Atoms durch externe Anregung herausgeschlagen, so wird die entstandene Lücke durch ein Elektron aus einer höheren Schale wieder aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie kann entweder als Röntgenstrahlung emittiert, oder auf ein Elektron auf einer äußeren Schale übertragen werden. Bei entsprechend großem Energieübertrag kann dieses Auger-Elektron das Atom daraufhin verlassen.

Ähnlich läuft die Auger-Rekombination im Volumenhalbleiter ab. Die Energie, die bei der Rekombination eines Elektron-Loch Paares frei wird, wird nicht als Strahlung ausgesandt, sondern auf einen weiteren Ladungsträger übertragen. Dieser kann ein Elektron im Leitungsband oder ein Loch im Valenzband sein. Dadurch wird der Ladungsträger auf ein höheres Energieniveau im selben Band gehoben, von dem er anschließend durch thermische Wechselwirkung wieder auf das Minimum dieses Bandes relaxiert. Es geht also ein Elektron-Loch Paar verloren, das ansonsten zur Emission beitragen würde.

Im beschränkten Halbleiter wie z.B. im Halbleiter-Nanokristall beeinflussen zwei konkurrierende Effekte die Auger-Rate. Zum einen wird durch die räumliche Beschränkung die Coulombische Korrelation erhöht, was zu einer starken Erhöhung der Auger-Rate führen sollte. Zum anderen verhindert die diskrete Struktur der Energieniveaus im Nanokristall Auger-Effekte, da die erreichbaren Zielniveaus in ihrer Zahl reduziert sind [82]. Durch die zusätzliche Wechselwirkung mit mindestens einem Phonon kann aber auch in Nanokristallen Auger-Rekombination als ein Vielteilchen Streuprozess stattfinden [69]. Falls die Tiefe des Potentialtopfs kleiner ist als die durch die Rekombination gewonnene Energie, kann der angehobene Ladungsträger das energetische Kontinuum des umgebenden Materials erreichen. In diesem Fall

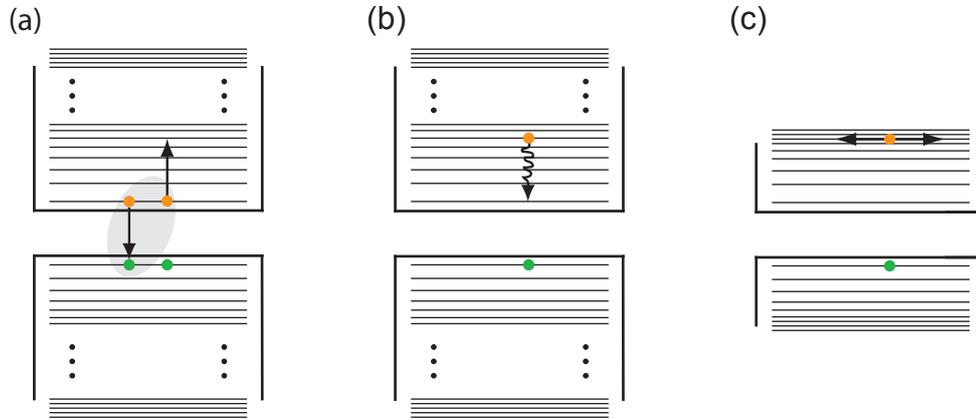


Abbildung 2.8: Auger-Effekte im beschränkten Halbleiter. (a) Die durch die Rekombination eines Elektron-Loch Paares gewonnene Energie wird auf ein weiteres Elektron übertragen, welches dadurch einen höheren energetischen Zustand erreicht. (b) Relaxation des Elektrons auf das Minimum des Leitungsbandes mit Hilfe thermischer Wechselwirkung mit dem Kristallgitter. (c) Auger-Ionisation. Ein flacherer Quantentopf oder eine größere Bandlücke ermöglicht eine direkte Ionisation des Nanokristalls durch den Auger-Prozess.

spricht man von Auger-Ionisation, da der Ladungsträger den Potentialtopf verlassen kann und somit der Nanokristall ionisiert wird [79]. Die verschiedenen Prozesse sind in Abbildung 2.8 skizziert.

In Volumenhalbleiter hängt die Rate der Auger-Rekombination quadratisch von der Ladungsträgerkonzentration ab: $k_{Auger} \sim n_{e,h}^2$. Durch die Definition einer effektiven Ladungsträgerdichte $n_{eh} = \frac{N}{V}$ konnte in Quantenpunkten mit dem Volumen V gleiches nachgewiesen werden [83, 84]. N bezeichnet hierbei die Anzahl von Elektron-Loch Paaren pro Quantenpunkt. Klimov *et al.* untersuchten im Jahr 2000, ob dieser Ansatz auch bei kleinen CdSe Nanokristallen im Grenzwert weniger Elektron-Loch Paare gültig ist [69]. Aus der Messung von Kurven des Fluoreszenzzerfalls bei unterschiedlicher Anzahl von Elektron-Loch Paaren schlossen die Autoren auf eine quantisierte Rate k_{Auger} [69]. Je größer N ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit eines Auger-Prozesses und desto höher ist k_{Auger} . In Abbildung 2.9 (a) sind die Zusammenhänge schematisch dargestellt. Das System von gekoppelten Ratengleichungen in Abbildung 2.9 (b) beschreibt die Zerfallsdynamik theoretisch.

Ein Ensemble lässt sich demnach in verschiedene Gruppen mit N Elektron-Loch Paaren unterteilen. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die Besetzung der einzelnen Gruppen

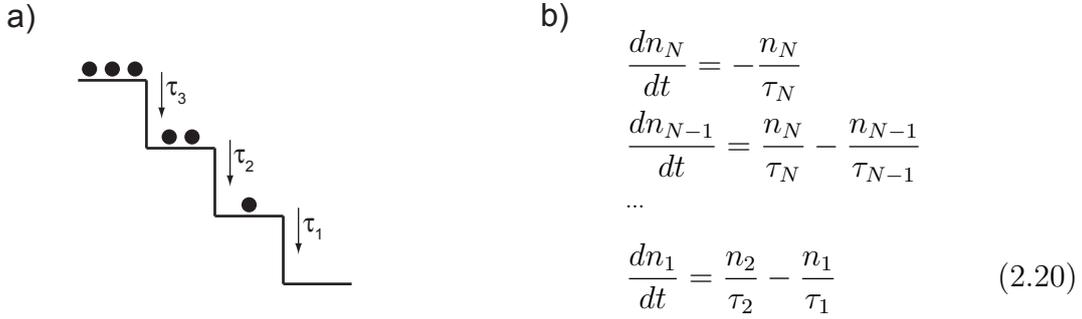


Abbildung 2.9: (a) Schematische Darstellung quantisierter Auger-Rekombination in Halbleiter-Nanokristallen. Je nach Anzahl von Elektron-Loch Paaren (schwarze Punkte) ergibt sich eine unterschiedlich hohe Auger-Rate $1/\tau_N$ mit $N \geq 2$. τ_1 entspricht der Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} . Die Abbildung wurde analog zu [69] gestaltet. (b) System von gekoppelten Ratengleichungen zur Beschreibung der Zerfalldynamik in der Ensembleemission von Nanokristallen.

mit einer Poisson-Verteilung angenommen. Durch strahlende Rekombination oder durch Auger-Rekombination verliert die Gruppe N ein Mitglied während die folgende Gruppe $N - 1$ ein Mitglied gewinnt. Die emittierten Photonen aus allen Gruppen werden aufsummiert und ergeben eine Fluoreszenzzerfallskurve. Um die gemessenen Kurven zu erklären wird das Verhältnis der Auger-Raten von Gruppe $N = i$ zu Gruppe $N = 2$ mit

$$\frac{k_i}{k_2} = \left(\frac{i}{2}\right)^2 \quad (2.21)$$

angenommen, wie es auch im Volumenhalbleiter Gültigkeit hat [69].

In obigen Überlegungen wurde Auger-Ionisation aufgrund des tiefen Potentialtopfes von CdSe (≈ 6 eV) nicht berücksichtigt. In Abschnitt 4 wird jedoch gezeigt, dass ein weiterer nicht-strahlender Kanal, der auf Auger-Rekombination basiert, in die Rechnungen miteinzubeziehen ist. Dieser Kanal gleicht der Auger-Ionisation und basiert auf der erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit von Ladungsträgern, die durch Auger-Rekombination in einen höheren energetischen Zustand angeregt wurden und somit den Potentialtopf verlassen können [73].

2.2.3 Signatur von Oberflächenzuständen im Fluoreszenzzerfall

Bei kolloidalen Nanokristallen kann also neben der Ionisation auch noch eine weitere Situation eintreten, bei der ein Ladungsträger den Nanokristallkern verlässt. Zum

einen entstehen durch das nasschemische Wachstum und die sterische Anordnung der Liganden nicht komplett abgesättigte Bindungen des Cd an der Oberfläche des Partikels, welche als Minima im Potentialverlauf wirken. Diese Minima entstehen ebenso bei einem nicht-perfekten Kristallwachstum im Inneren des Nanokristalls. Gibt es einen Überlapp zwischen der Wellenfunktion eines Ladungsträgers und einem solchen Potentialminimum, so kann der Ladungsträger in einen Defekt- oder Fallenzustand transferiert werden [21, 85]. Wird nun ein Nanokristall, bei dem nach einer optischen Anregung obiger Ladungsträgertransfer eingetreten ist, erneut angeregt, wirkt der im Kern verbliebene Ladungsträger zusammen mit dem neuen Elektron-Loch Paar als Streupartner für einen nicht-strahlenden Auger-Prozess (siehe Abschnitt 2.2.2). Auch bei nachfolgender Anregung ist der Nanokristall also nicht emittierend, weshalb man von einem Partikel im „dunklen“ Zustand spricht. Erst nachdem der gefangene Ladungsträger aus dem Potentialminimum wieder in den Kern zurückkehrt, kann der Nanokristall wieder zur Fluoreszenz beitragen.

Defektzustände gelten daher auch als eine Erklärung für das sogenannte „Blinken“ (engl. *blinking*). So bezeichnet man die Beobachtung, dass die Emission einzelner Nanokristalle bei fortwährender Anregung zeitlich nicht konstant ist [15, 16, 19, 86–90]. Für einen Zeitraum von 100 ns bis einige 100 s verschwindet die Fluoreszenz um danach wieder aktiv zu sein [91]. Als Grund dafür wird der zufällige Transfer eines Ladungsträgers vom Kern des Nanokristalls in Potentialminima auf der Oberfläche und wieder zurück angenommen. Der Prozess selber wird auf Diffusion oder Tunneln von Ladungen zurückgeführt. In diesem Bild ist die Rekombination auf langen Zeitskalen nicht mehr limitiert durch die strahlende Rate des Übergangs vom ersten angeregten Zustands zum Grundzustand des Exzitons, sondern von dessen Zusammenspiel mit dem Hin- und Rücktransfer eines Ladungsträgers zu und von einem Fallenzustand [74]. Die Form des Fluoreszenzzerfalls eines Ensembles, in dem einzelne Nanokristalle blinken, kann daher nicht mehr monoexponentiell sein, da die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Zerfalls zeitlich fluktuiert.

Sher *et al.* untersuchten dieses Zusammenspiel und dessen Auswirkung auf die gemessene Fluoreszenz sphärischer Halbleiter-Nanokristalle [92]. In Abbildung 2.10 sind die Zusammenhänge in einem energetischen Modell für die optischen Eigenschaften eines Ensembles vereinfacht dargestellt. Nach erfolgter optischer Anregung vom exzitonischen Grundzustand $|0\rangle$ relaxieren die Ladungsträger und

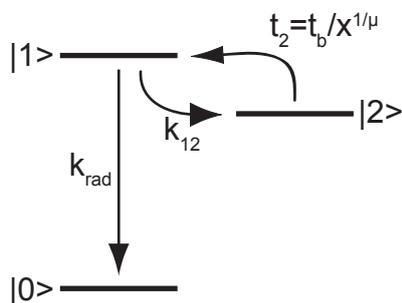


Abbildung 2.10: Drei-Niveau System zur Beschreibung der zeitabhängigen Emissionseigenschaften eines Nanokristall-Ensembles. Das System wurde von [74, 92] für eine Monte-Carlo Simulation verwendet. Ein Ladungsträger kann vom angeregten Zustand $|1\rangle$ mit Rate k_{rad} strahlend zerfallen oder mit der Rate k_{12} zu einem niedereenergetischeren Fallenzustand transferieren. Die Verweildauer t_2 im Fallenzustand ist über ein Potenzgesetz beschrieben. Die Größe x ist eine lineare zufällige Variable zwischen 0 und 1, μ ist der Koeffizient des Potenzgesetzes.

besetzten entweder den ersten angeregten Zustand $|1\rangle$ oder streuen mit der Hilfe von Phononen in einen Defektzustand $|2\rangle$. Für die sich in $|1\rangle$ befindenden Ladungsträger folgt anschließend entweder ein Übergang zum Grundzustand mit der strahlenden Rate k_{rad} , oder mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit - und damit einer gewissen Rate k_{12} - ein Tunneln zu einem Defektzustand $|2\rangle$. Da die so gebundenen Ladungsträger nicht zur Emission beitragen, werden sie als dunkles Exziton oder auch indirektes Exziton bezeichnet.

In einem Ensemble von Nanokristallen werden die Potentialminima auf der Oberfläche wie auch die strahlenden Niveaus unterschiedliche energetische Lagen aufweisen. Daher beschreiben die Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ nicht jeweils eine definierte Energie, vielmehr beinhalten sie jeweils eine energetische Verteilung von elektronischen Niveaus. Die Verweildauer der Ladungsträger in einem Fallenzustand steigt dabei mit zunehmender Potentialtiefe an. Ladungsträger, die sich in flachen Fallenzuständen befinden, werden schneller wieder auf das strahlende Niveau $|1\rangle$ zurückkehren und anschließend zur Emission beitragen. Erst mit fortlaufender Zeit werden immer tiefere Defektzustände geleert. Dieses Verhalten wird im Ensemble durch ein die Verweildauer t_2 beschreibendes Potenzgesetz $t_2 = t_b \cdot x^{-1/\mu}$ (vgl. Abbildung 2.10) ausgedrückt und ist auch im Fluoreszenzzerfall erkennbar [92].

Sher *et al.* zeigten auch, dass der Fluoreszenzzerfall eines Ensembles sphärischer Nanokristalle nur kurz nach der Anregung monoexponentiell ist. Auf langen Zeitskalen folgt die Emissionsintensität I jedoch einem Potenzgesetz

$$I \sim t^{-\alpha} \quad (2.22)$$

mit dem Exponenten α als Maß für die Schnelligkeit des Zerfalls. Der Wert des

Exponenten liegt im Bereich von $\alpha = 1,5$ bis $\alpha = 1,7$, je nach Dicke der den Kern umgebenden Schale [74, 92].

Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass auch beim oben erwähnten Blinken einzelner Nanokristalle ein Potenzgesetz eine wesentliche Rolle spielt [93]. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der „An“- und „Aus“-Zeiten in der Fluoreszenz wird durch ein solches Gesetz beschrieben [94, 95]. Als Mechanismus wird das Tunneln der Ladungsträger in eine Verteilung von Energieniveaus herangezogen. Der Exponent für die „An“-Zeiten liegt dabei ebenfalls bei einem Wert von ca. 1,5, was auf eine universelle Gültigkeit des Potenzgesetzes auf Zeitskalen von ca. 100 ns bis 100 s hinweist.

In den folgenden Abschnitten wird unter anderem gezeigt, dass sich ein analoger Zerfall auch für elongierte Nanopartikel beobachten lässt. Jedoch macht es die geometrische Form von Nanostäbchen möglich, die Tunnelwahrscheinlichkeit gefangener Ladungsträger und somit den Exponenten durch ein externes elektrisches Feld zu beeinflussen. Dies bietet insbesondere die Möglichkeit einer Nutzung von Nanostäbchen als Exzitonspeicher, worauf speziell in Abschnitt 6 näher eingegangen wird. Durch das elektrische Feld werden in Halbleitern jedoch auch noch andere Effekte ausgelöst, deren Grundlagen im Folgenden beschrieben werden sollen.

2.2.4 Stark-Effekt in einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen

Wird ein kristalliner Isolator einem elektrischen Feld ausgesetzt, so beobachtet man eine spektrale Verbreiterung seiner Fundamentalabsorption. Diese Beobachtung wird als Franz-Keldysh-Effekt bezeichnet [96–99]. Ein an einen Volumenhalbleiter angelegtes elektrisches Feld beeinflusst dessen Absorptionseigenschaften in der gleichen Weise. Unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch zeigt sich in der Absorption eine Verschiebung hin zu niedrigeren Energien [100]. Analog zur Atomphysik wird diese Verschiebung als Stark-Effekt bezeichnet.

Im feldfreien Fall kann durch optische Anregung kein Exziton mit einer Energie kleiner als die der Bandlücke des Halbleiters erzeugt werden. Anlegen eines hohen elektrischen Feldes resultiert jedoch in einer Verkipfung der Bänder wie in Abb. 2.11 illustriert. Für Elektronen mit einer bestimmten absoluten Energie existieren Niveaus

im gefüllten Valenzband an einem Ort A und im leeren Leitungsband an einem anderen Ort B . Tunneln durch die Potentialbarriere \overline{ACB} führt zu einer bestimmten Elektronenwahrscheinlichkeit an Punkten in der verbotenen Zone, wie z.B. D . Bei einer nachfolgenden optischen Anregung mit einer Energie knapp unterhalb der Bandlücke wird das Elektron in das Leitungsband überführt. Der ganze Prozess wird auch als „Photonen unterstütztes Tunneln“ bezeichnet [99].

Nach einer gewissen Zeit im angeregten Zustand rekombinieren die Ladungsträger unter Aussendung eines Photons. Die Verkipfung der Bänder bewirkt dabei eine Reduktion der Emissionsenergie im Vergleich zum feldfreien Fall. Limitiert wird die Größe der Energieverschiebung in der Emission von einer Dissoziation des Exzitons aufgrund von Feldionisation. In Volumenhalbleitern kann die Rotverschiebung der Emission deshalb nicht mehr als ca. 10 % der Exziton-Bindungsenergie betragen. Der messbare Stark-Verschiebung ist daher sehr klein (< 1 meV) [100].

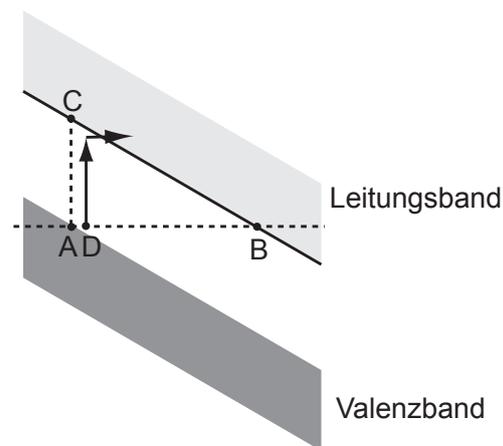


Abbildung 2.11: Energiebänder eines Halbleiters im elektrischen Feld [99].

Wie Miller *et al.* an einem GaAs/AlGaAs-Quantenfilm zeigen konnten, wird die Ionisationswahrscheinlichkeit unter anderem von der Dimensionalität der Struktur beeinflusst [101]. Senkrecht zum Quantenfilm ist die Potentialbarriere durch das umgebende Medium mit größerer Bandlücke erhöht. Ein entsprechend orientiertes elektrisches Feld ermöglicht daher - abhängig von der Breite des Quantenfilms - eine räumliche Trennung von Elektron und Loch, ohne das Exziton zu dissoziieren. Je breiter der Film ist, desto weiter können Elektron und Loch separiert werden, desto größer ist der Potentialabfall im Leitungs- und Valenzband und desto mehr ist die Emissionsenergie rotverschoben. Die Grenze dieses Effekts wird bei Filmen erreicht, die einige Vielfache des Exzitonradius breit sind. Hier nähert sich der Quantenfilm dem Volumenhalbleiter an und man beobachtet wieder den Franz-Keldysh-Effekt. Bei 10 nm breiten Quantenfilmen war es jedoch möglich, elektrische Potentiale bis zum 50-

fachen der Exzitation Ionisationsenergie anzulegen und gleichzeitig Verschiebungen bis zu 30 meV zu beobachten. Dieser Effekt wird als Stark-Effekt in quantenbeschränkten Strukturen (engl. *Quantum-confined Stark effect*, QCSE) bezeichnet.

Gleichzeitig bewirkt ein elektrisches Feld an einem GaAs/AlGaAs Quantenfilm einen deutlichen Anstieg der Fluoreszenzlebensdauer [102]. Für die Rekombinationswahrscheinlichkeit ist das Quadrat des Überlapps der Wellenfunktionen von Elektron und Loch die entscheidende Größe. Die Separation der Ladungsträger durch das elektrische Feld reduziert diesen Überlapp und erhöht so die Lebensdauer des Exzitons. Es wurde eine Erhöhung der Lebensdauer um den Faktor 100 bei 20 nm breiten Quantenfilmen unter einem Feld von 100 kV/cm beobachtet [102].

Eine weitere Reduktion der Dimensionalität der untersuchten Strukturen führt zu nulldimensionalen Quantenpunkten. Hier ist der Einfluss des elektrischen Feldes isotrop, d.h. das Exziton ist in allen drei Raumrichtungen beschränkt. Wie schon in Abschnitt 2.1.3 dargestellt, können solche Quantenpunkte entweder epitaktisch oder kolloidal gewachsen werden. Epitaktische Quantenpunkte sind von einem halbleitenden „Wirtsmaterial“ umgeben, das eine höhere Bandlücke aufweist. Jedoch ist die Energiedifferenz zwischen Quantenpunkt und Wirt mit 10 meV - 100 meV im Vergleich zu kolloidalen Nanokristallen relativ gering. Solche Quantenpunkte zeigen daher nur einen Stark-Effekt im Bereich von maximal einigen meV [89, 103, 104]. Abhängig von Materialsystem und Geometrie konnte außerdem eine mit der Polarität des angelegten elektrischen Feldes mehr oder weniger symmetrische Stark-Verschiebung nachgewiesen werden [105, 106].

Kolloidale Nanokristalle hingegen sind von Oberflächenliganden umgeben, deren Bandlücke typischerweise über 10 eV beträgt. Daher sollten in kolloidalen Nanokristallen höhere Felder angelegt werden können und damit eine größere Stark-Verschiebung möglich sein, ohne das Exziton zu dissoziieren. 1997 beobachteten Empedocles und Bawendi bei einzelnen, kolloidal gewachsenen Quantenpunkten aus CdSe eine Stark-Verschiebung von ≈ 75 meV bei einer Temperatur von 10 K [88]. Die Verschiebung ΔE der Emissionsenergie wurde durch das auch bei epitaktischen Quantenpunkten gebräuchliche semiempirische Modell

$$\Delta E = p \cdot F + \frac{1}{2} \alpha \cdot F^2 \quad (2.23)$$

gut wiedergegeben. Darin stellt p die Polarisation, α die Polarisierbarkeit und F die elektrische Feldstärke dar. Die Polarisation des angeregten Zustands entspricht einem Dipolmoment, das durch lokale, aber zeitlich fluktuierende, elektrische Felder zustande kommt. Empedocles und Bawendi konnten einen vom quadratischen Anteil dominierten und daher symmetrischen Stark-Effekt beobachten [88, 107].

Analog zum Quantenfilm ist der QCSE bei sphärischen Nanokristallen stark abhängig von der Größe des Partikels. Aufgrund der veränderten Beschränkung des Exzitons ändert sich aber auch gleichzeitig die Emissionsenergie. Ein interessanter Ansatz um die beiden Effekte unabhängig voneinander zu kontrollieren, ist die Nutzung der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen neuartigen elongierten CdSe/CdS Nanokristalle. Deren Emissionsenergie ist dominiert von der Größe des CdSe-Kerns. Die Länge des Nanostäbchens wiederum bestimmt die mögliche räumliche Separation der Ladungsträger und damit die Stark-Verschiebung. Wie bereits von Müller *et al.* gezeigt, weisen elongierte CdSe/CdS Nanokristalle daher einen im Vergleich zu sphärischen Partikeln verstärkten QCSE auf [22]. Die richtige Orientierung der Nanostäbchen zum elektrischen Feld spielt dabei eine entscheidende Rolle. Dies konnte durch Messungen an einzelnen, zwischen Fingerstrukturen platzierten Nanostäbchen, gezeigt werden.

Bei einer Ausrichtung parallel zu den Feldlinien kann eine Verschiebung der Emissionsenergie hin zu niedrigeren Energien um ca. 80 meV bei einem Feld von 600 kV/cm

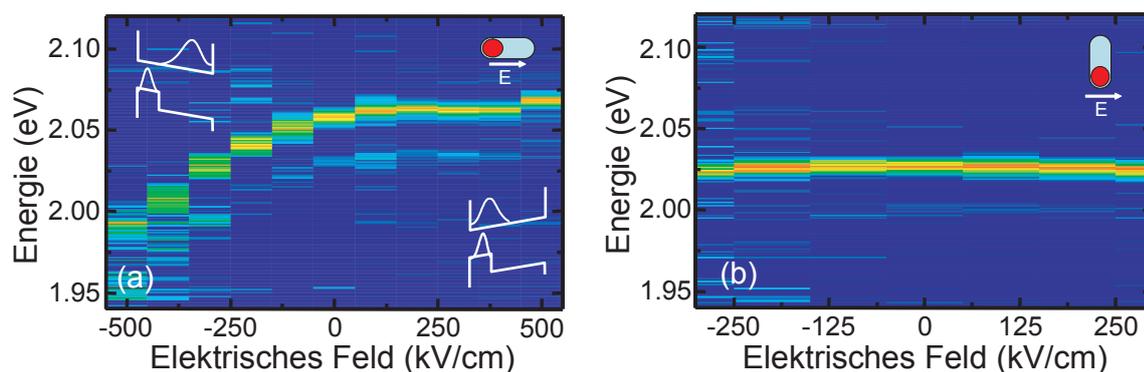


Abbildung 2.12: Quantenbeschränkter Stark-Effekt in der Emission eines einzelnen Nanostäbchens bei einer Temperatur von 5 K [22]. (a) Parallel zum elektrischen Feld orientiertes CdSe/CdS Nanostäbchen. Auffällig ist die Asymmetrie der Stark-Verschiebung für unterschiedliche Polarität des E-Feldes. (b) Eine senkrechte Orientierung des Nanostäbchens zum elektrischen Feld führt zu einer zwar symmetrischen, aber wesentlich schwächeren Rotverschiebung der Emission.

erreicht werden. Auffällig ist die Asymmetrie dieser Verschiebung bezüglich der Polarität der angelegten Spannung, wie in Abbildung 2.12 (a) zu sehen ist. Befindet sich der positiv geladene Kern näher an der negativen Elektrode, werden die Ladungsträger räumlich getrennt und damit die Emissionsenergie erniedrigt. Eine Umkehrung der Polarität des Feldes führt zu einer Verschiebung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons hin zum Kern. Hierbei bleibt jedoch die relative Lage der Energieniveaus und damit die Emissionsenergie nahezu unverändert. Sind die Nanostäbchen senkrecht zum elektrischen Feld orientiert, ist es räumlich nicht möglich, eine vergleichbare feldinduzierte Ladungsträgerseparation zu erreichen. Die Situation gleicht der in sphärischen Quantenpunkten. Es wurde daher eine sehr viel schwächere Rotverschiebung der Emissionswellenlänge beobachtet, die jedoch symmetrisch für positive und negative Felder ist (Abbildung 2.12 (b)).

In den folgenden Kapiteln soll u.a. gezeigt werden, dass ein signifikanter QCSE auch in einem Ensemble von zufällig orientierten Nanostäbchen zu beobachten ist. Dazu wird eine spezielle, zeitaufgelöste Detektionstechnik verwendet. Da die meisten dieser Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, könnte die spezielle geometrische Form der Nanokristalle interessant für technische Anwendungen wie optoelektronische Schalter und Lichtmodulatoren sein.

2.3 Exzitonenspeicherung in niederdimensionalen Halbleitersystemen

Die Speicherung von visueller Information für einen nennenswerten Zeitraum wird normalerweise mit einer Umwandlung von optischen Signalen in elektronische Signale bewerkstelligt. Diese können im Computer gespeichert und bearbeitet, anschließend weitergeleitet und schließlich wieder in Form von Licht freigegeben werden. Für eine direkte optische Signalverarbeitung und Mustererkennung wäre es jedoch wünschenswert, photonische Signale in einer Matrix von Pixeln auf einem Chip zu speichern. Analog zu einem elektronischen Speicher, in dem Elektronen in einem Kondensator gespeichert werden, kann jedes Pixel zur Zwischenspeicherung oder zur Verzögerung bestimmter optischer Bits agieren. Erste Ansätze dieser sogenannten „intelligenten“ Pixel wurden bereits vorgeschlagen [3, 108].

Ein möglicher Weg um optische Signale zu detektieren besteht in der Nutzung von Halbleitermaterialien. Man unterscheidet dabei zwei Klassen von Halbleitern: Beim direkten Halbleiter kann ein eintreffendes Photon mit einer bestimmten Energie oberhalb der Bandlücke ohne der Mithilfe von Phononen absorbiert werden. Dabei regt es ein Elektron-Loch Paar an, das meist nach einer Lebensdauer von unter 100 ns seine Energie wieder als Photon abgibt. Der Vorteil einer hohen Absorption steht also im Gegensatz zu einer kurzen „Speicherzeit“. Beim indirekten Halbleiter wird dagegen zur Absorption eines Photons bestimmter Energie noch ein Phonon benötigt um den nicht senkrechten Übergang im k -Raum zu ermöglichen. Dies führt zu einer Erniedrigung der Absorptionswahrscheinlichkeit. Gleichzeitig erhöht sich aber die Lebensdauer der Anregung, da auch zur Emission ein Phonon benötigt wird. Es wäre jedoch wünschenswert, eine hohe Interband-Absorption mit einer langen Speicherzeit zu verbinden.

Bisher wurden verschiedene Methoden angewandt um optisch erzeugte Elektron-Loch-Paare in Halbleitern für nennenswerte Zeiträume zu speichern und trotzdem die Energie auf Verlangen wieder optisch freizugeben. Meistens kamen dabei direkte Halbleiter mit reduzierter Dimensionalität zum Einsatz, in denen die Ladungsträger örtlich getrennt wurden. So gelang es z.B. mittels einer piezoaktiven, akustischen Oberflächenwelle eine Potentialmodulation zu erzeugen, in der Elektron-Loch Paare lateral getrennt und mit Schallgeschwindigkeit bewegt wurden [8, 109]. An einem bestimmbar Ort konnte die Energie durch das Abschalten der Oberflächenwelle wieder freigegeben werden. Ein weiterer Ansatz zur Ladungs-Speicherung nutzt die Widerstandsänderung eines zwei-dimensionalen Elektronengases durch eine Schicht benachbarter, selbstorganisierter Quantenpunkte [7]. Hier konnte die Anregung über Stunden bei tiefen Temperaturen gespeichert werden. Außerdem wurde gezeigt, dass das inhärente Potential einer Struktur bestehend aus zwei gekoppelten Quantenfilmen in der Lage ist, photogenerierte Ladungsträger zu separieren und so zu speichern [110]. Eine folgende, passende Anregung im Infrarotbereich führt zu einem Intraband-Übergang eines gespeicherten Elektrons in ein für beide Quantenfilme gültiges Energieniveau. Dadurch kann die Rekombination gesteuert werden. In den nächsten Abschnitten soll auf einige ähnliche Ansätze etwas genauer eingegangen werden.

2.3.1 Optische Speicherzellen aus Halbleiter-Quantenfilmen

Eine interessante Realisierung einer optischen Speicherzelle stammt von Kotthaus *et al.* [5, 111–114]. Die Grundidee ist, die Lebensdauer des strahlenden Übergangs in einem Quantenfilm durch die Kontrolle des Überlapps der Ladungsträger-Wellenfunktionen zu verlängern. Eine regulierbare, niedrige Spannung erzeugt dabei ein laterales elektrostatisches Übergitter, das zur örtlichen Separation der photogenerierten Ladungsträger genutzt werden kann. Durch eine Veränderung dieser Spannung wird der Überlapp der Wellenfunktionen kontrolliert. Ein Abschalten der Spannung hebt die Ladungsseparation auf und ermöglicht somit die strahlende Rekombination der gespeicherten Ladungsträger. Mit dieser ausgefeilten Methode wurden Speicherzeiten bis zu $35 \mu\text{s}$ demonstriert.

In Abbildung 2.13 (a) ist der Aufbau und die Funktionsweise einer solchen optischen Speicherzelle schematisch dargestellt. Der Quantenfilm in der Mitte der Struktur basiert auf GaAs und wurde durch Molekularstrahlepitaxie gewachsen. An der Oberfläche des Substrats befindet sich eine ca. 10 nm dicke, halbtransparente Ti-Elektrode, deren Strukturierung eine Periodizität von $4 \mu\text{m}$ aufweist. Beide Seiten der als Fingerstruktur konstruierten Elektrode können unabhängig voneinander

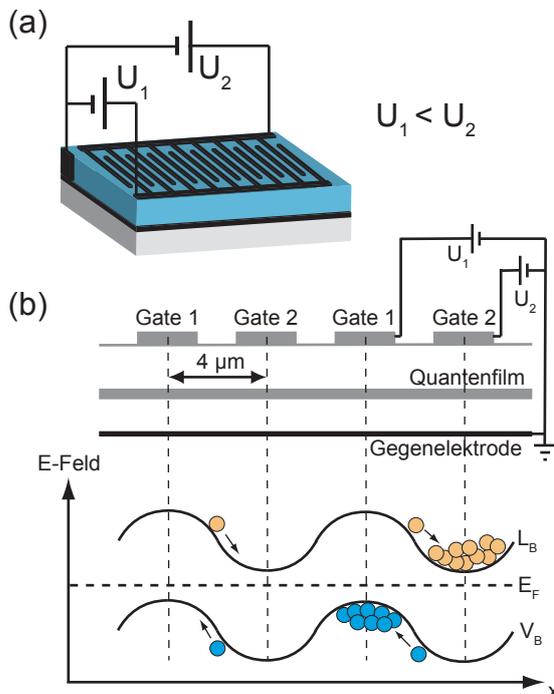


Abbildung 2.13: (a) Schematische Darstellung einer optischen Speicherzelle. Zwischen einer strukturierten Elektrode an der Oberfläche und der Gegenelektrode befindet sich ein GaAs-Quantenfilm. (b) Querschnitt durch die optische Speicherzelle und die laterale Potentialmodulation. Durch die Fingerstruktur der Elektrode ist es möglich, ein örtliches, elektrostatisches Übergitter zu erzeugen. Mit den Spannungen U_1 und U_2 kann dabei der Überlapp der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern eingestellt werden. Die Position von Leitungsband (L_B), Valenzband (V_B) und Fermi-Niveau (E_F) sind ebenfalls angegeben. Die Darstellung ist angelehnt an die Publikation von Kotthaus *et al.* [5].

mit einer variablen Gate-Spannung belegt werden. Eine Si-dotierte Schicht auf der anderen Seite des Quantenfilms dient dabei als geerdete Gegenelektrode. An beide Seiten der Fingerelektrode wird unabhängig voneinander eine Spannung von ca. 0,5 V unterschiedlicher Polarität angelegt. Dies führt zur Erzeugung eines lateralen, elektrostatischen Übergitters.

Das Experiment wird bei einer Temperatur von 100 K durchgeführt und startet ohne eine externe Spannung an den Elektroden. Durch die Beleuchtung mit einer gepulsten Laserdiode werden kontinuierlich Elektron-Loch Paare kreiert, die nach der Lebensdauer des angeregten Zustands strahlend zerfallen. Nach dem Anlegen der Spannungen U_1 und U_2 an die Fingerstruktur bildet sich eine örtliche Potential-Modulation im Leitungs- und Valenzband. Abbildung 2.13 (b) zeigt diese Modulation anhand eines Querschnitts durch die Speicherzelle. Die weiterhin erzeugten Elektron-Loch Paare werden durch die an den Elektroden induzierte Potentialänderung lateral getrennt. Dadurch verringert sich deren Wellenfunktionsüberlapp und eine strahlende Rekombination wird verhindert. Die detektierbare Fluoreszenz bei weiterhin stetiger Anregung ist deswegen teilweise unterdrückt. Die vertikalen Komponenten des angelegten elektrischen Feldes bewirken außerdem eine Stark-Verschiebung von ca. 7 meV für die Restemission. Nach dem Abschalten des Lasers ist keine Fluoreszenz mehr sichtbar. Werden jetzt die an der Fingerstruktur anliegenden Spannungen auf Null reduziert, werden die Bänder des Halbleiters wieder in den nichtgestörten, flachen Zustand versetzt. Die Ladungsträger können sich wieder freier bewegen und nähern sich aufgrund ihrer Coulomb-Wechselwirkung an. Daraus resultiert ein markantes Lumineszenzsignal.

Der Nachteil dieser Anordnung besteht darin, dass ein effizienter Betrieb nur bei Temperaturen unter 100 K möglich ist. Bei höheren Temperaturen kann die niedrige Exziton-Bindungsenergie von ca. 10 meV in Quantenfilmen durch die thermische Energie relativ leicht überwunden werden. Dies führt zu einer Dissoziation der Ladungsträger und so schließlich zu einer starken Reduktion der Speichereffizienz.

2.3.2 Selbstorganisierte Quantenpunkte als Speicherzellen

Das Problem der niedrigen Bindungsenergie von Exzitonen in Quantenfilmen kann durch die Reduktion der Dimensionalität verbessert werden. Petroff *et al.*

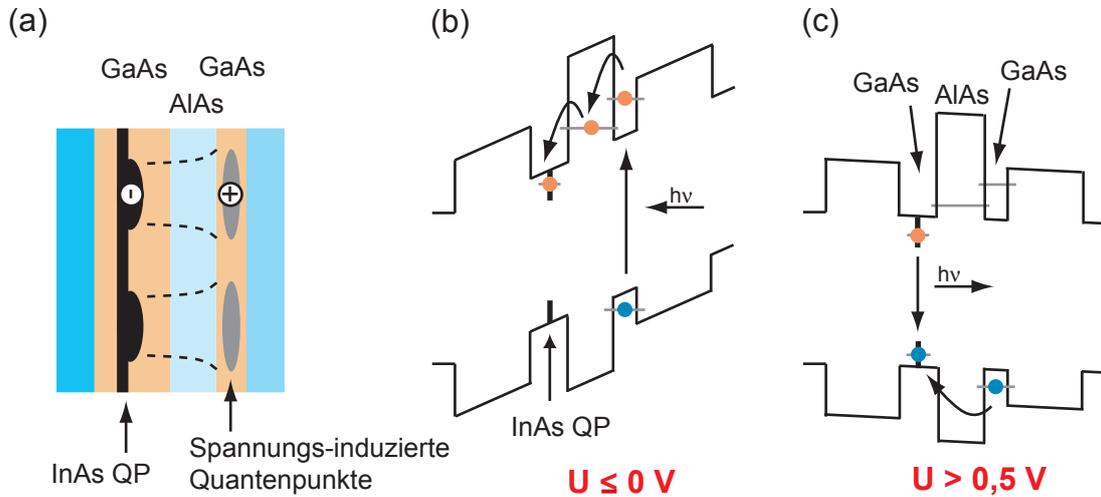


Abbildung 2.14: (a) Schematische Darstellung einer Speicherstruktur aus gekoppelten verschiedenartigen Quantenpunkten. Ein durch optische Anregung erzeugtes Elektron-Loch Paar ist eingezeichnet. Dabei wird das Elektron im InAs-QP und das Loch im SIQD gespeichert. (b) Banddiagramm des gekoppelten Systems. Zum Beschreiben des Speichers wird eine Spannung von $U \leq 0 \text{ V}$ angelegt. (c) Zum Auslesen des Speichers benötigt man eine Spannung von $U > 0,5 \text{ V}$. Damit wird ein Tunneln des Loches in den InAs-Quantenpunkt ermöglicht. Die Abbildung ist analog zu den Publikationen von Lundstrom *et al.* [6, 115].

schlugen dazu eine ausgefeilte Struktur aus gekoppelten Quantenpunkten vor, mit deren Hilfe sie optische Anregungen bis zu 3s bei 10 K speichern konnten [6]. Die Speicherung basiert hier auf einer räumlichen Separation der Ladungsträger in verschiedenartigen Quantenpunkten [115, 116]. Daraus resultiert wiederum ein reduzierter Wellenfunktionsüberlapp und eine verhinderte strahlende Rekombination. Durch die Kontrolle einer Vorspannung können sich die Ladungsträger wieder lokal nähern, was in einer Lichtemission resultiert.

Abbildung 2.14 zeigt schematisch die Probenstruktur und das zugehörige Banddiagramm für verschiedene Vorspannungen. Die Probe wurde mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellt und besteht aus einer Abfolge von verschieden breiten Quantenfilmen aus GaAs, AlAs und InAs. Als Elektrode fungiert auf der einen Seite ein semitransparenter Schottky-Kontakt. Die Kontaktierung auf der anderen Seite erfolgt über eine n^+ -dotierte GaAs-Schicht.

Die Quantenpunkte (QP) aus InAs entstehen durch selbstorganisiertes Wachstum während der Molekularstrahlepitaxie [117]. Aufgrund des Unterschieds von 7% in der Gitterkonstante zwischen InAs und GaAs verzerrt sich das Kristallgitter

um den Quantenpunkt. Dieses sogenannte Spannungsfeld wirkt durch die dünne Barriere aus AlAs auf den schmalen GaAs-Quantenfilm und erzeugt dort einen sogenannten Spannungs-induzierten Quantenpunkt (engl. *strain-induced quantum dot*, SIQD). Durch die Gitterverzerrung wird die Bandlücke lokal erniedrigt was zu einer Quantisierung der Energieniveaus in diesem Potentialminimum führt. Dies entspricht dem Verhalten eines normalen Quantenpunkts.

Nach der Anregung der Probe durch einen Argon-Ionen-Laser wird bei verschiedenen Energien Photolumineszenz beobachtet, was durch die strahlende Rekombination der Ladungsträger in den verschiedenartigen Quantenpunkten und Quantenfilmen erklärt wird. Die Emission der InAs-Quantenpunkte liegt dabei aufgrund der kleinsten Bandlücke energetisch am tiefsten. Darüber hinaus ermöglicht die kaskadenförmige energetische Struktur der Probe einen Transfer von Ladungsträgern zwischen den verschiedenen Quantenpunkten. Die Energiedifferenz der einzelnen Niveaus in den unterschiedlichen Quantenfilmen kann durch ein elektrisches Feld an den Elektroden gesteuert werden. Bereits bei Abwesenheit eines äußeren Feldes kommt durch das Angleichen der Fermi-Niveaus der beiden Elektroden eine inhärente Verbiegung der Energiebänder zustande.

Der Schreibprozess der optischen Speicherzelle kommt durch folgenden Ablauf bei Abwesenheit einer äußeren Spannung zustande: In einem Prozess auf der Pikosekunden Zeitskala relaxieren die erzeugten Elektronen von den SIQDs zu einem Energieniveau in der AlAs-Barriere. Von diesem Zustand aus können sie in einen InAs-Quantenpunkt tunneln. Die Relaxationsdauer beträgt hierfür ca. 30 ps und ist damit wesentlich schneller als eine strahlende Rekombination (\approx ns). Die Elektron-Loch Paare befinden sich nun räumlich getrennt in verschiedenartigen Quantenpunkten in einer sehr stabilen Konfiguration. Zum Auslesen der optischen Energie wird eine kleine, positive Spannung von ca. 0,5 V an die Elektroden angelegt. Dadurch tunnelt das im SIQD verbliebene Loch ebenfalls in den InAs-Quantenpunkt. Da sich nun beide Ladungsträger im gleichen Quantenpunkt befinden, kommt es zur strahlenden Rekombination.

Mit dieser Methode kann die optische Anregung einige Sekunden gespeichert werden. Die wenigen Verlustkanäle wie die Relaxation des Lochs in ein tiefliegendes Niveau in der AlAs-Barriere und Unreinheiten in den InAs-Quantenpunkten spielen keine große Rolle. Allerdings wird nur ein kleiner Anteil von $\approx 10^{-9}$ der Anregungs-

energie gespeichert. Der Rest führt zu strahlender Rekombination in den diversen quantenbeschränkten Strukturen. Außerdem wird die Funktionsweise erheblich von der Temperatur beeinflusst. Ab ca. 130 K lässt sich kaum mehr eine Aufspeicherung beobachten, da die Ladungsträger in den kleinsten Quantenpunkten thermisch angeregt in das Kontinuum der Struktur gelangen [6].

In den nächsten Kapiteln soll nun eine neue Methode der Speicherung optischer Energie vorgestellt werden, die einige der oben beschriebenen Vorteile nutzt und gleichzeitig einige Nachteile umgeht. Als Speichermaterial dienen die in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten Halbleiter-Nanostäbchen. Sie bieten ebenfalls die Möglichkeit, die Separation von Ladungsträgern durch ein elektrisches Feld zu kontrollieren. Durch die einfache Bandstruktur ist außerdem ein strahlender Übergang von nur einem Energieniveau möglich, was die Speichereffizienz positiv beeinflusst. Im Gegensatz zu den beschriebenen Ansätzen ist die Exziton-Bindungsenergie auch aufgrund der Abwesenheit eines kristallinen „Wirtsmaterials“ wesentlich größer (≈ 100 meV). Dadurch werden auch bei Raumtemperatur nennenswerte Speicherzeiten erreichbar.

3 Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel wird gezeigt, wie Halbleiter-Nanokristalle in einer geeigneten Probengeometrie anhand verschiedener experimenteller Methoden untersucht werden können. Beginnend mit der Herstellung wird zunächst auf Struktur und Charakterisierung der untersuchten Proben eingegangen. Anschließend wird das zur optischen Anregung verwendete regenerative Verstärkersystem vorgestellt. Den Schwerpunkt des Kapitels bilden die unterschiedlichen Versuchsaufbauten zur Manipulation und Detektion von zeitaufgelöster Photolumineszenz.

3.1 Halbleiter-Nanokristalle in einer dünnen Polymerschicht

Die Untersuchung der Nanokristalle bei verschiedenen Anregedichten (vgl. Abschnitt 4) und unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes (vgl. Abschnitt 5 und 6) erfordert verschiedene Probengeometrien. In beiden Fällen wird als Substrat ein nicht fluoreszierendes Quarzglas (*Suprasil*) eingesetzt, auf dem sich die Emitter eingebettet in einer dünnen, inerten Polymerschicht befinden. Die Messungen mit elektrischem Feld erfordern zusätzliche Schichten, die analog zu einer bereits in früheren Arbeiten erprobten, vertikalen Schichtstruktur aufgebaut sind [118, 119].

3.1.1 Aufbau und Herstellungsprozess der Schichtstrukturen

Um den Einfluss eines elektrischen Feldes auf CdSe/CdS Nanostäbchen untersuchen zu können, wird ein Substrat aus Quarzglas verwendet, auf das eine dünne Schicht aus Indium-Zinnoxid (ITO, Dicke ≈ 125 nm) aufgebracht ist. ITO hat die Eigenschaft transparent und gleichzeitig leitfähig zu sein und kann deshalb gut als Elektrode in optoelektrischen Experimenten fungieren. Die Austrittsarbeit von ITO beträgt 4,7 eV [120]. Als Gegenelektrode kommt Silber (Austrittsarbeit $\approx 4,05$ eV [121]) zum Einsatz.

Um eine Injektion von Löchern in die aktive Schicht bestmöglich zu unterdrücken, wird das ITO im Experiment mit dem Minuspol, das Silber mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden.

Substratreinigung

Kurzschlüsse zwischen den beiden Elektroden werden verhindert, indem die ITO-Schicht an zwei Rändern mittels einer aggressiven Säure entfernt wird. Zu diesem Zweck wird ein elongierter Bereich in der Mitte des quadratischen Substrats mit einem Klebeband geschützt und die Probe dann für ca. 10 Minuten im Ultraschallbad einer Mischung aus 32 %iger Salzsäure und einer Spatelspitze Zinkpulver ausgesetzt. Das Zinkpulver löst sich unter Wasserstoffbildung auf und trägt so zu einer verstärkten Ätzwirkung bei. Anschließend werden die so strukturierten Substrate in folgendem Standardverfahren gereinigt:

- 1) Toluol oder Chloroform im Ultraschallbad, 10 Minuten
- 2) Aceton im Ultraschallbad, 10 Minuten
- 3) Spülen mit Isopropanol
- 4) 1 %ige Hellmanexlösung im Ultraschallbad, 10 Minuten
- 5) Reinstwasser im Ultraschallbad, 2 x 5 Minuten

Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur bei der Reinigung mittels Hellmanexlösung nicht mehr als 45 °C beträgt. Ansonsten kann, besonders bei mit ITO beschichtetem Quarzglas, eine Schädigung der Substratoberfläche auftreten. Zum Schluss werden die Substrate mit einer Stickstoffpistole getrocknet.

Probengeometrie

In einer Aufdampfanlage wird nun bei einem Druck von ca. $3 \cdot 10^{-6}$ mbar ein ≈ 10 nm dicker Film aus Siliziumoxid (SiO_x) aufgedampft. Um den für die Kontaktierung notwendigen Zugang zur darunterliegenden ITO-Schicht zu gewährleisten, wird dabei eine Schlitzmaske verwendet, die das SiO_x kreuzförmig zum ITO anordnet. Nach dem darauf aufgeschleuderten dünnen Polymerfilm, in dem die Nanokristalle eingebettet sind, folgt eine zweite SiO_x -Schicht. Diese wird analog zur ersten aufgebracht.

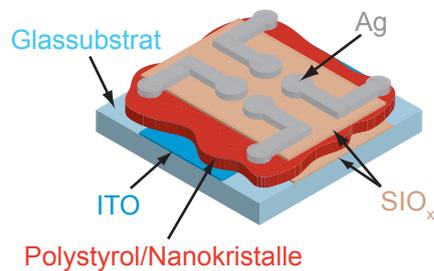


Abbildung 3.1: Schichtstruktur der verwendeten Proben: Zur Vermeidung von Kurzschlüssen wird das ITO an zwei Seiten mit Salzsäure entfernt. Als Elektrode fungiert einerseits das verbliebene ITO und andererseits einer der Silberkontakte auf der Oberfläche.

Abschließend werden vier ca. 100 nm dicke Silberelektroden aufgedampft. Deren Form sowie die gesamte Probengeometrie ist in Abbildung 3.1 ersichtlich.

Die beiden SiO_x -Schichten werden aus zwei Gründen verwendet: Zum einen verhindern sie durch die hohe Dielektrizitätskonstante von $\epsilon \approx 4$ einen signifikanten Stromfluss durch die Probe. Zum anderen wird eine Fluoreszenzlöschung (engl. *quenching*) infolge eines nicht-strahlenden Transfers der optischen Anregungsenergie von den Nanokristallen zur Silberelektrode unterbunden, da die Rate eines solchen Energietransfers eine starke Abstandsabhängigkeit ($\sim \frac{1}{\text{Abstand}^6}$) besitzt [122].

Die Schichtdickenbestimmung der verschiedenen Lagen erfolgt bereits während des Aufdampfprozesses mit Hilfe eines separaten Schwingquarzes. Dieser ist innerhalb der Vakuummotte auf einer zur Probe vergleichbaren Höhe befestigt. Das verdampfte Material schlägt sich sowohl auf der Probe als auch auf der Oberfläche des Quarzes nieder. Damit verändert sich dessen effektive Gesamtmasse, was wiederum seine Resonanzfrequenz leicht verschiebt. Da das jeweilige Aufdampfmaterial bekannt ist, kann über diese Frequenzänderung auf eine Schichtdicke geschlossen werden. Eine wechselnde Abfolge von metallischen und dielektrischen Schichten wie im vorliegenden Fall führt allerdings zu sich ablösenden Schichten auf dem Schwingquarz. Daher muss nach der letzten SiO_x Schicht die Vakuummotte geflutet und ein anderer Schwingquarz eingebaut werden.

Bei den Untersuchungen, die ohne den Einsatz elektrischer Felder durchgeführt werden, kommt eine vereinfachte Probengeometrie zum Einsatz. Dabei wird unbeschichtetes Quarzglas zuerst mit der beschriebenen Standardprozedur gereinigt. Anschließend wird eine ca. 200 nm dünne Schicht aus Polystyrol aufgebracht, in der die Nanokristalle eingebettet sind. Die Prozedur um eine solche Polymer/Nanokristall-Schicht herzustellen, wird im folgenden beschrieben.

Polymer/Nanokristall-Schicht

Nach der Synthese (vgl. Abschnitt 2.1.3) liegen die Nanokristalle zunächst in einer gelartigen Konsistenz vor. In dieser „Crude“-Lösung (engl. für *roh*) ist nicht nur die Oberfläche der Nanokristalle mit TOPO/TOP/HDA abgesättigt, sondern es herrscht auch noch ein Überschuss an Liganden, vermischt mit nicht vollständig umgesetzten Reaktionsprodukten. Zur Weiterverarbeitung muss daher die Lösung zuerst gereinigt werden.

Dazu löst man ca. 5 mg Gel in 1 ml Chloroform oder Toluol auf und fügt dann Methanol hinzu. Da die Nanokristalle nicht in Methanol löslich sind, fallen sie beim anschließenden Zentrifugieren (5000 Umdrehungen/Minute, 3 Minuten) aus und bilden einen sichtbaren Bodensatz. Nun wird die verbliebene Lösung mitsamt den vorher nur schwach gebundenen Liganden und etwaigen Vorkomponenten (engl. *precursor*) mittels einer Pipette abgezogen. Der verbliebene Bodensatz wird wiederum in neuem Lösungsmittel gelöst. Der gesamte Waschprozess wird zwei- bis dreimal wiederholt. Allerdings verändert sich dadurch die Anzahl der Liganden an der Oberfläche der Nanopartikel. Da die Stabilität der Nanokristalle erheblich von diesem Parameter abhängt, muss die gereinigte Lösung am Ende des Waschvorgangs auf ihre Stabilität hin überprüft werden. Dazu sollte die Lösung für 24 Stunden ruhen und dabei keinen Bodensatz bilden.

In einer solchen flüssigen Form können die Nanokristalle auch über lange Zeiträume stabil aufbewahrt werden. Alternativ kann die Lösung auch im Vakuum getrocknet werden. Es verbleibt dann eine pulverartige Substanz, die sich besonders für die Aufbewahrung großer Mengen eignet. Außerdem ist es mit einem solchen Pulver besonders einfach, Konzentrationsreihen durchzuführen.

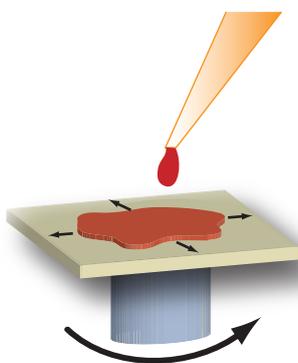


Abbildung 3.2: Prinzip der Erzeugung kontrollierter dünner Schichten durch Aufspleudern. Nach dem Auftropfen der Lösung verdunstet das Lösungsmittel während der schnellen Rotation des Substrats innerhalb kurzer Zeit. Es bildet sich ein gleichmäßig dicker Film auf der kompletten Oberfläche.

Als Polymermatrix kommt Polystyrol zum Einsatz. Dieses optisch weitgehend inaktive Material ist ebenfalls in Chloroform oder Toluol löslich und kann daher einfach zu einer Nanokristalllösung hinzugegeben werden. Zusätzlich verbessert es die Benetzungseigenschaften der Lösung auf dem Substrat [123]. Wie in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt, wird die so hergestellte Mischung jetzt durch Aufschleudern (engl. *spin coating*) auf das jeweilige Substrat aufgebracht. Dazu werden zuerst $80\ \mu\text{l}$ der Polymer/Nanokristall-Lösung auf das ruhende Substrat aufgetropft. Bei der anschließenden Rotation bildet sich unter Verdunstung des Lösungsmittels ein homogener, gleichmäßig dünner Film. Dieser wird nun hinsichtlich verschiedener Parameter wie Schichtdicke und optischer Eigenschaften charakterisiert.

3.1.2 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke hängt im Wesentlichen von der Polystyrolkonzentration im Lösungsmittel und der Umdrehungszahl (engl. *revolutions per minute*, RPM) des Substrats ab. Generell gilt, dass die Qualität der Filme bzgl. Ebenheit und Rauigkeit mit steigender Umdrehungszahl zunimmt. Durch Messreihen konnte folgender empirischer Zusammenhang zwischen diesen Größen ermittelt werden:

$$\text{Schichtdicke}(\text{nm}) = \frac{505 \cdot \text{Konzentration}(\text{mg/ml}) - 5245}{\sqrt{\text{Umdrehungszahl}(\text{RPM})}} \quad (3.1)$$

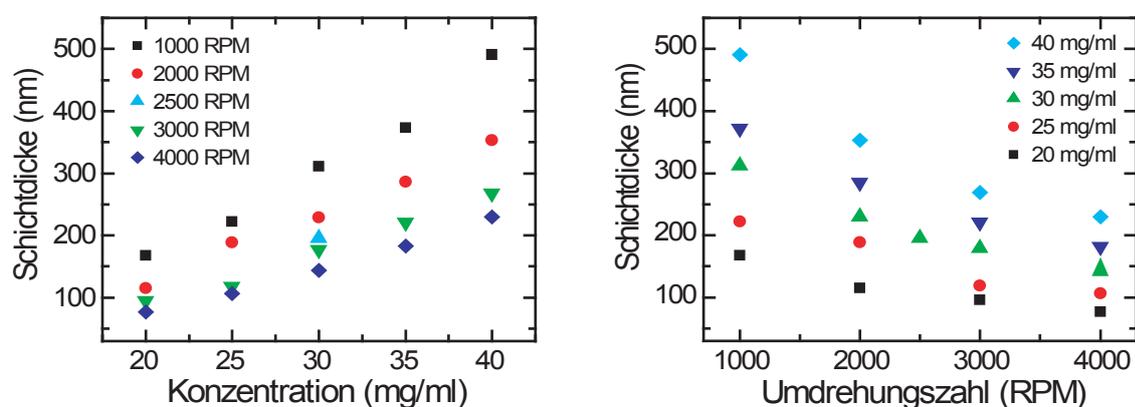


Abbildung 3.3: Zusammenhang zwischen Konzentration des Polystyrols in der Ausgangslösung, eingestellter Umdrehungszahl und erreichter Schichtdicke.

Wie Abbildung 3.3 zeigt, ergibt eine Konzentration von 20 mg/ml - 40 mg/ml und eine Umdrehungszahl im Bereich 1000 RPM - 5000 RPM eine Schichtdicke von typischerweise 70 nm - 500 nm. Zu beachten ist jedoch, dass bei einer hohen Konzentration der Nanokristalle die Ausgangslösung zähflüssiger wird und somit eine Abweichung von Gleichung 3.1 auftreten kann.

Zur Bestimmung der Schichtdicke kommen zwei verschiedenartige Methoden zum Einsatz: direkte und indirekte Messungen. Die direkte Messung wird mit dem Profilometer *Dektak 6M* der Firma *Veeco* durchgeführt. Mit diesem Gerät können nicht nur Schichten von 10 nm bis 10 μm Dicke gemessen, sondern auch deren Oberflächenrauigkeit abgeschätzt werden. Dazu wird der auf dem Substrat aufgeschleuderte Film mit einem Skalpell vorsichtig zerteilt. Anschließend tastet die Spitze des Profilometers den entstandenen Graben lateral ab und stellt ihn auf dem Bildschirm dar. Per Software können nun die verschiedenen Aspekte wie z.B. Grabentiefe oder Unebenheiten der Oberfläche untersucht werden.

Die indirekte Bestimmung der Filmdicke erfolgt über die Messung der optischen Dichte (vgl. Gleichung 3.3) des dünnen Films. Wird diese für einen Wellenlängenbereich mit einem Absorptionsspektrometer aufgezeichnet, tritt bei Filmen, deren Dicke im Bereich der Wellenlänge liegt, eine Folge von Extremwerten auf. Begründet durch Interferenzeffekte entstehen diese Extremwerte je nach Dicke d_{Schicht} des Films bei

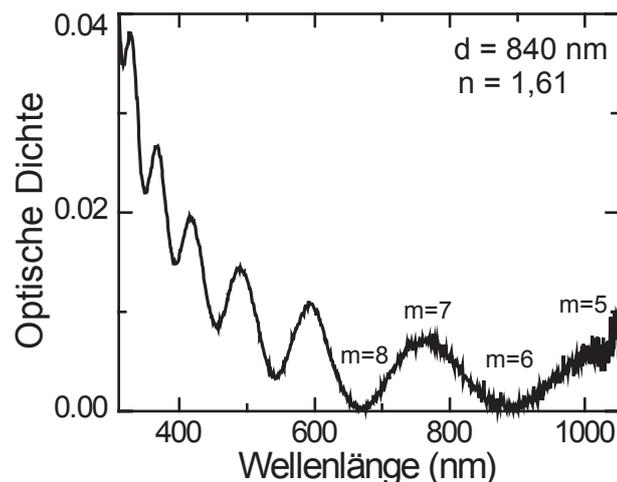


Abbildung 3.4: Messung der optischen Dichte eines dünnen Films. Gut zu erkennen sind die ausgeprägten Extremwerte. Die jeweils ersten zwei Maxima und Minima liegen bei höheren Wellenlängen und erscheinen deshalb nicht in der Grafik.

charakteristischen spektralen Positionen λ_m . Anhand der Gleichung

$$d_{\text{Schicht}} = \frac{m \cdot n \cdot \lambda_m}{4} \quad (3.2)$$

mit $m = 1,3,5\dots$ für die Abfolge der Maxima und $m = 2,4,6\dots$ für die der Minima kann die Dicke des Films bestimmt werden [124]. Als Brechungsindex für den Polystyrol/Nanokristall-Film wird $n = 1,61$ verwendet [125]. Diese Methode gewährleistet im Gegensatz zum Profilometer eine zerstörungsfreie Messung der Schichtdicke. In den Experimenten wurden beide Methoden angewandt.

3.1.3 Absorptions- und Photolumineszenzmessungen

Mittels Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie lassen sich die grundsätzlichen optischen Eigenschaften von Proben untersuchen. Bei beiden Messmethoden wird anhand eines Monochromators aus einem quasi-kontinuierlichen Spektrum einer geeigneten Lampe (meist Xenon) monochromatisches Licht definierter Wellenlänge selektiert und auf die Probe geleitet. Die verwendeten Proben bestehen dabei jeweils aus einem Ensemble einzelner Halbleiter-Nanokristalle, die sich entweder eingebettet in einem festen Polymerfilm oder verteilt in einem Lösungsmittel befinden.

Absorption

In Absorptionsexperimenten wird ermittelt, wie stark das Transmissionsvermögen einer Probe für Licht unterschiedlicher Wellenlänge ist. Über den Logarithmus des Verhältnisses der einfallenden Intensität I_0 und der transmittierten Intensität I wird dabei die optische Dichte (engl. *optical density*, OD) der Probe bestimmt:

$$OD = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.3)$$

Die blaue Linie in Abbildung 3.5 zeigt das Absorptionsspektrum eines Ensembles von sphärischen CdSe/ZnS Nanokristallen. An ausgewählten spektralen Positionen erkennt man kleine lokale Maxima in der optischen Dichte. Beginnend bei großen Wellenlängen entsprechen diese den untersten möglichen elektronischen Übergängen zwischen Valenzband und Leitungsband. Mit zunehmender Anregungsenergie sind

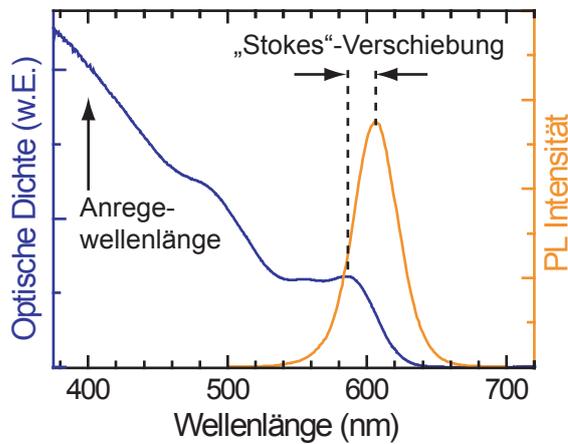


Abbildung 3.5: Typisches Absorptionsspektrum (blau) und Photolumineszenzspektrum (orange) einer Lösung von sphärischen Kern/Schale-Nanokristallen. Die Anregung für das Photolumineszenzspektrum erfolgt nicht-resonant bei einer Wellenlänge von 400 nm. In der Breite des Emissionsspektrums spiegelt sich die Größenverteilung der beteiligten Nanokristalle wider. Der Unterschied zwischen erstem Maximum in der Absorption und dem Emissionsmaximum wird als „Stokes“-Verschiebung bezeichnet.

im Nanokristall mehr elektronische Zustände vorhanden, was zu einer ebenfalls zunehmenden optischen Dichte und damit Absorption führt [69].

Zur Messung der Absorption wird ein *Cary50* der Firma *Varian* verwendet. Die Detektion des Lichtes erfolgt dabei mit einer integrierten Photodiode. Eine zweite Photodiode dient als Referenzdiode zur Umlichtkorrektur. Wie schon in Abschnitt 3.1.2 gezeigt, kann mit einem solchen Absorptionsspektrometer auch die Dicke von dünnen Polymerfilmen bestimmt werden, wenn die Dicke im Größenbereich der durchstimmbaren Wellenlänge liegt.

Photolumineszenz

Bei der Photolumineszenzspektroskopie (PL Spektroskopie) bewirkt das einfallende Licht einer bestimmten Wellenlänge λ_1 eine elektronische Anregung der Nanokristalle. Beim anschließenden Übergang in den Grundzustand wird Licht der charakteristischen Wellenlänge λ_2 emittiert, das von einem Photodetektor analysiert wird. Typischerweise unterscheidet man verschiedene Arten von Übergängen: Bei der Fluoreszenz handelt es sich um einen Dipol-erlaubten Übergang der deswegen auf einer Zeitbasis von Nanosekunden stattfindet. Bei der Phosphoreszenz findet ein Transfer der Anregungsenergie zu einem metastabilen Triplett-Zustand statt [119]. Die Verweildauer in diesem Zustand ist durch den Dipol-verbotenen Übergang wesentlich verlängert und kann bis zu einigen Stunden betragen. Von verzögerter Fluoreszenz spricht man, wenn die Anregungsenergie ebenfalls in einen nicht-strahlenden Zustand transferiert wurde aber innerhalb von einigen $\mu s - ms$ wieder für die Emission zur Verfügung

steht [92]. Auf diesen Fall wird in Abschnitt 6 noch näher eingegangen.

Die Photolumineszenz einzelner Nanokristalle bei tiefen Temperaturen zeigt eine scharfe Emissionsbande, deren Breite für jeden Zeitpunkt durch die homogene Linienbreite bestimmt ist. In Ensemblemessungen führt die Größenverteilung der an der Emission beteiligten Nanokristalle zusätzlich zu einer dominierenden inhomogenen Verbreiterung des PL Spektrums (vgl. Abschnitt 2.1.2). Die Korrelation zwischen Emissionswellenlänge und Partikelradius wurde von Bawendi *et al.* bestimmt und ist in Abbildung 3.6 samt eines typischen PL Spektrums sphärischer Nanokristalle gezeigt [126, 127]. Eine Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, FWHM) von 0,5 nm im Radius führt hier zu einer spektralen FWHM in der Emission von 35 nm.

Die verwendeten Nanokristalle zeigen außerdem eine Eigenschaft, die auch von Molekülen bekannt ist [128, 129]: Das Emissionsmaximum liegt bei einer niedrigeren Energie als das unterste Absorptionsmaximum. Diese Energiedifferenz wird als „Stokes-Verschiebung“ bezeichnet. Sie resultiert normalerweise aus einer elektronischen Umstrukturierung und daher einer Änderung der elektronischen Wechselwirkungen im Molekül aufgrund der erfolgten Anregung. Bei einzelnen CdSe Nanokristallen wird eine Energiedifferenz von ca. 2 meV beobachtet [130]. Im Gegensatz dazu beträgt die

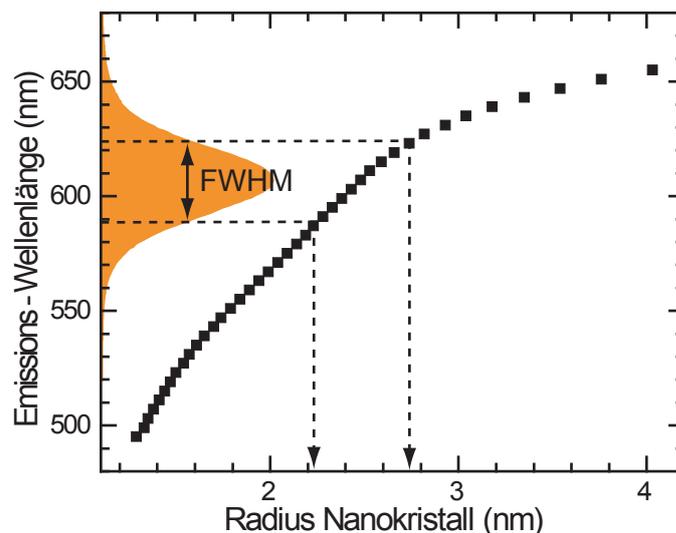


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Emissionswellenlänge vom Nanopartikelradius. Die eingezeichneten gestrichelten Linien kennzeichnen die Halbwertsbreite (FWHM) bezogen auf Wellenlänge und Radius. Die Relation wurden von Bawendi *et al.* gemessen [126].

Verschiebung bei einer Probe aus einem Ensemble von Nanokristallen laut Literatur ca. 30 meV [51]. Ein vergleichbarer Wert konnte auch für die hier in dieser Arbeit verwendeten Nanokristalle gezeigt werden (vgl. Abbildung 3.5).

Der Grund für die unterschiedlichen Werte liegt in der Form des Absorptionsspektrums einzelner Nanokristalle: Die Bandkantenabsorption weist neben einer ausgeprägten, energetisch scharfen Bande ein um ca. + 30 meV verschobenes, spektral breites Absorptionsmaximum auf [130]. Bei resonanter Anregung *einzelner* Quantenpunkte erfolgt die Absorption nur in dem schmalbandigen Maximum. Durch die Anregung ergibt sich eine leichte Veränderung des elektronischen Zustands um 2 meV was der bekannten Stokes-Verschiebung entspricht. Bei einer *Ensembleanregung* hingegen wird der Großteil der Nanokristalle aufgrund der Größenverteilung in der spektral breiten Absorptionsbande angeregt [130]. Durch Relaxation der Anregung zum schmalbandigen Emissionsniveau erscheint die energetische Verschiebung hier viel größer. Diese Verschiebung wird aber ebenfalls, und nicht ganz korrekt, als Stokes-Verschiebung bezeichnet.

Für die Untersuchung der Halbleiter-Nanokristalle wird ein *CaryEclipse* der Firma *Varian* verwendet. Auch hier kommt als Lichtquelle eine Xenon Lampe mit durchstimmbarem Monochromator zum Einsatz. Die Detektion erfolgt mit einem weiteren Monochromator und einer empfindlichen Photonenvervielfacher-Röhre. Um das gemessene Spektrum nicht durch das direkte Aufsammeln von Anregelicht zu verfälschen, sind Anrege- und Detektionspfad in einem Winkel von 90° zueinander angeordnet.

3.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen

Am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik ist es möglich Proben mit Lasersystemen, die Laserpulse im Bereich von ≈ 100 fs erzeugen, optisch anzuregen. Die verschiedenen Lasersysteme unterscheiden sich dabei je nach Repititionsrate, Pulsenergie und Frequenzbereich des erzeugten Laserstrahls. Durch die gepulste Anregung kann insbesondere die zeitliche Entwicklung der Fluoreszenz untersucht werden. Dazu stehen ebenfalls verschiedene Messsysteme zur Verfügung. Wird ein System mit extrem hoher Zeitauflösung benötigt, kommt meist eine Streackkamera (*Hamamatsu*

C5680) zum Einsatz ($\Delta t \approx ps$). Deren zeitlicher Messbereich ist jedoch auf 2,2 ns beschränkt, weswegen die typische, nicht exponentielle (vgl. Abschnitt 2.2) Abklingdynamik über ≈ 10 ns von Halbleiter-Nanokristallen mit diesem Streak-Kamera-System nicht messbar ist.

Zur Messung des Fluoreszenzzerfalls bis zu 160 ns nach der Anregung bei gleichzeitiger *ns*-Auflösung wurde deshalb die Technik des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens (engl. *time correlated single photon counting*, TCSPC) benutzt. Da für einen Teil der Untersuchungen an Nanokristallen gleichzeitig eine hohe Anregedichte gefordert war, wurde ein neuer TCSPC-Aufbau mit einem bestehenden regenerativen Verstärkersystem kombiniert. An diesem Lasersystem steht ein weiterer Detektionsaufbau zur Verfügung, bei dem ein kleines optisches Detektionsfenster (≥ 25 ns) relativ zum Laserpuls zeitlich verschoben wird. Zu jeder zeitlichen Verzögerung wird dabei das Spektrum der Fluoreszenz aufgezeichnet. An diesem System ist es möglich, den Einfluss elektrischer Felder auf die Zerfalldynamik von Halbleiter-Nanokristallen zu untersuchen.

3.2.1 Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen bei hohen Anregedichten

Um die Abhängigkeit des Fluoreszenzzerfalls von der Anregedichte zu untersuchen, wurden CdSe/ZnS Nanokristalle in einem Polymerfilm auf ein Quarzsubstrat aufgebracht (vgl. Abschnitt 3.1.1) und mit einem gepulsten Laserstrahl angeregt. Die Erzeugung von mehr als durchschnittlich einem Elektron-Loch Paar pro Laserpuls in einem Nanokristall erfordert dabei eine hohe Pulsenergie des anregenden Laserstrahls. Deshalb wurde im Experiment ein regeneratives Verstärkersystem von *Spectra-Physics* eingesetzt, das bereits in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben wurde [131].

Regeneratives Verstärkersystem

Ein Ti:Sapphir Oszillator (*Tsunami*) wird durch einen diodengepumpten Nd:YVO₄ Festkörperlaser (*Millenia*) bei 532 nm mit 4,3 W gepumpt. Die entstehenden 130 fs kurzen Pulse haben eine Repetitionsrate von 80 MHz und eine Wellenlänge von 800 nm und agieren als Seed-Laser für einen regenerativen Verstärker (*Spitfire*). Der Verstärker seinerseits wird durch einen frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser

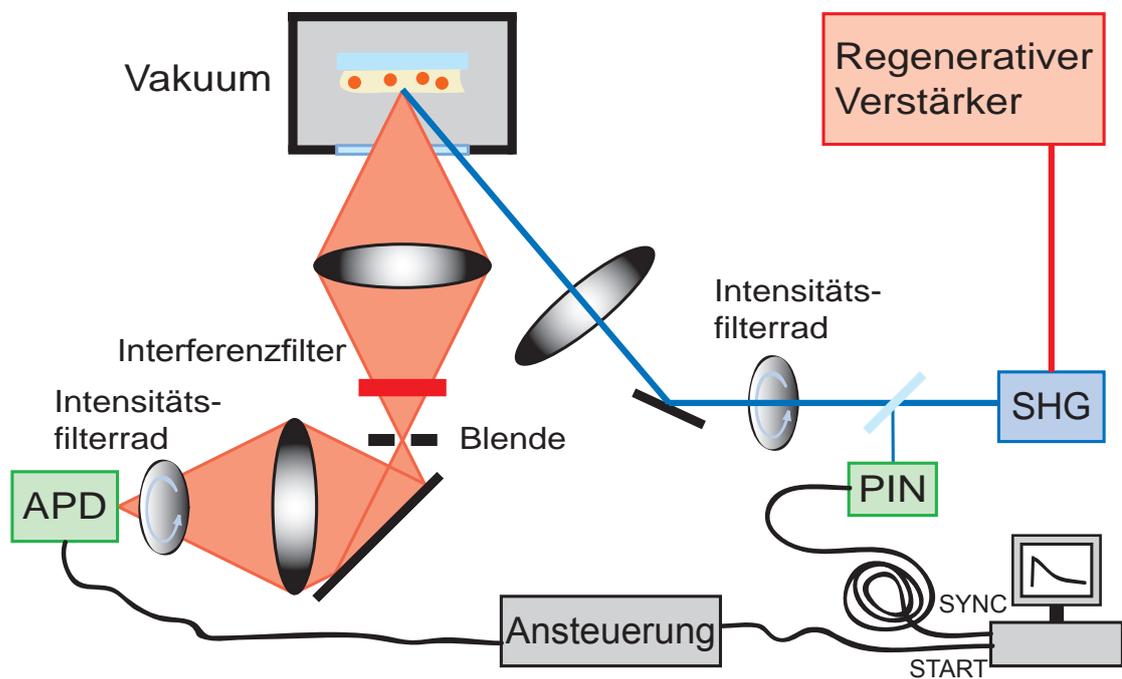


Abbildung 3.7: Experimenteller Aufbau zum zeitkorrelierten Einzelphotonenzählen. Über das Filtrerrad im Anregepfad kann die Laserintensität eingestellt werden.

(*Merlin*) bei 532 nm mit 10 W Leistung und 1 kHz Wiederholfrequenz gepumpt. Mittels Mehrfachdurchgang des Seed-Pulses durch das Verstärkungsmedium (Ti:Sapphir Kristall) werden Pulse mit einer Energie von 1 mJ bei 1 kHz Repetitionsrate und 800 nm Wellenlänge erzeugt. Diese energiereichen Pulse werden in einem anschließenden nicht-linearen optischen Prozess (engl. *second harmonic generation*, SHG) effizient frequenzverdoppelt und mit Spiegeln zum eigentlichen Versuchsaufbau geführt, der in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt ist.

Versuchsaufbau

Mit dem im Anregepfad befindlichen Neutralfiltrerrad kann die Pulsenergie eingestellt werden. Anschließend wird der Laserstrahl mit einer Linse (Brennweite $f = 100$ mm) in einem Winkel von ca. 30° auf die Probe fokussiert, die sich in einem Helium-Verdampfungs-Kryostaten befindet. Der Kryostat dient dabei in erster Linie der Bereitstellung einer sauerstoffarmen Umgebung, um photooxidative Effekte zu minimieren [93]. Typischerweise herrscht während der Durchführung des Experiments ein Druck von ca. 10^{-6} mbar. Die Emission der Probe wird über eine kurzbrennweitige

Linse ($f = 50$ mm) mit hoher numerischer Apertur ($NA = 0,7$) auf einen Zwischenfokus abgebildet und mit einer zweiten Linse auf die aktive Zone des Detektors fokussiert. Aufgrund der Mehrfach-Reflexion des einfallenden Laserlichts im Fensterglas des Kryostaten entsteht immer noch ein zweiter Anregepuls. Dieser erzeugt eine schwache Emission, die als horizontal versetzter Punkt in der Zwischenebene sichtbar ist und mittels einer Irisblende ausgeblendet werden kann.

Ein schmalbandiger Interferenzfilter ($\Delta\lambda \approx 10$ nm), der sich unmittelbar vor der Blende befindet, erlaubt die Auswahl bestimmter Wellenlängenbereiche aus dem Emissionsspektrum. Der Interferenzfilter ist drehbar um seine vertikale Achse montiert und kann so durch seine Winkelabhängigkeit auch für niedrigere als die spezifizierte Wellenlänge genutzt werden. In Abbildung 3.8 ist in schwarz das Spektrum von sphärischen CdSe/ZnS Nanokristallen gezeigt. In rot sind für zwei verwendete Interferenzfilter die gemessenen Verschiebungen des spektralen Maximums bei Änderung des Drehwinkels dargestellt. Bei einem senkrechten Auftreffen des Lichtes besitzen die Filter eine Basiswellenlänge von 600 nm bzw. 650 nm. Eine Drehung um die vertikale Achse verschiebt den Filterbereich zu niedrigeren Wellenlängen. Bis zu einem Drehwinkel von 30° bleibt die Breite des Durchlassbereichs nahezu unverändert. Damit kann mit diesen zwei Filtern nahezu das gesamte Emissionsspektrum der Nanopartikel untersucht werden.

Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen nutzt die Statistik des strahlenden Zerfalls des angeregten Zustands von Atomen, Molekülen oder deren "künstlichen" Varianten wie z.B. Nanokristallen und erlaubt einen Einblick in den zeitlichen Verlauf des Übergangs zwischen verschiedenen Energieniveaus. Ein angeregter Zustand eines solchen Systems

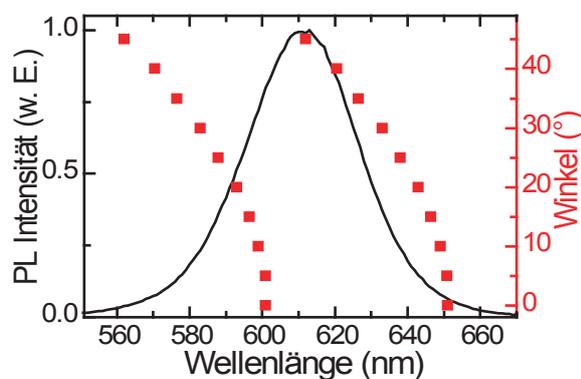


Abbildung 3.8: Dispersionsrelation der Interferenzfilter mit Basiswellenlänge von 600 nm und 650 nm (jeweils rot). Durch die Drehung schiebt der Durchlassbereich der Filter hin zu niedrigeren Wellenlängen. In schwarz ist das Spektrum der Nanopartikelmission dargestellt.

relaxiert strahlend unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand, wobei der Zeitpunkt der Emission nicht festgelegt ist, sondern vielmehr der Zerfallsstatistik unterliegt. Mittels TCSPC wird die Häufigkeit dieser Emission in bestimmten Zeitbereichen nach der Anregung ermittelt und in einem Histogramm dargestellt. Als Ergebnis erhält man die Abnahme der Population des emittierenden Zustandes in Abhängigkeit von der Zeit und damit eine Zerfallskurve der PL Intensität.

Bei der Messung ist es entscheidend, dass nicht mehr als im Durchschnitt ein Photon pro Puls von der optisch angeregten Probe emittiert wird. Aufgrund der elektrischen Totzeit des Detektors ($\approx 40 \mu\text{s}$) würde das zweite auftreffende Photon nicht registriert und die Statistik somit zu kurzen Zerfallszeiten hin verfälscht werden. Um diesen Effekt auszuschließen wird deshalb eine Zählrate am Detektor von $\leq 5\%$ der Wiederholfrequenz der Anregung gefordert [132]. Bei der extrem niedrigen Repetitionsfrequenz des verwendeten Lasersystems (1 kHz) ist diese Forderung leider nicht umzusetzen, da die Zählrate ansonsten vom Dunkelrauschen (≈ 85 Ereignisse/Sekunde) überdeckt wird. Deshalb wird bei allen Messungen mittels eines zweiten Neutralfilterrades eine konstante Zählrate von 300 Ereignisse/Sekunde eingestellt. Die absolute Fehler beträgt dabei $\approx 8\%$.

Üblicherweise wird jeder Messzyklus über das von einer ca. 1 ns schnellen PIN-Diode (engl. *positive intrinsic negative diode*) detektierte Lasersignal gestartet und vom ersten auf den Detektor auftreffenden Photon der Emission gestoppt. Diese Methodik bewirkt jedoch bei jedem auftreffenden Laserpuls einen Start der Messung, unabhängig davon, ob tatsächlich ein Photon emittiert wurde oder nicht. Aufgrund der ständigen Integration des Dunkelrauschens des Detektors würde der Hintergrund der Messung vergrößert. Im realisierten Messaufbau wird deshalb die Reihenfolge umgekehrt: Die Messung wird durch ein auftreffendes Photon gestartet (START) und durch den mit einer Kabelverlängerung entsprechend verzögerten Laserpuls (SYNC) gestoppt. Diese Verlängerung beträgt ca. 15 m.

Als Detektor kommt eine Lawinen-Photodiode (engl. *avalanche photodiode*, APD) zum Einsatz. APDs werden üblicherweise zur Detektion sehr schwacher Signale bis hin zum Zählen einzelner Photonen eingesetzt. Im letzterem Fall, dem sogenannten „Geiger Modus“, löst ein einzelnes Photon mit Hilfe einer hohen Vorspannung eine Lawine von $\approx 10^8$ Elektronen aus. Im Vergleich zu anderen Detektoren wie z.B. Photonenvervielfachern (engl. *photo multiplier tube*, PMT) haben APDs den

Vorteil einer höheren Quanteneffizienz ($\approx 60\%$). Allerdings weisen sie etwas mehr Hintergrundrauschen auf. Das eigentliche Einzelphotonenzählmodul (*Perkin Elmer, SPCM-AYR-14*) wird über eine Ansteuerung (*PicoQuant GmbH*) mit Spannung versorgt. Gleichzeitig wird die aktuelle Zählrate auf einem Display angezeigt. Das Messsystem wird durch eine im Laborrechner eingebaute, signalverarbeitende Einsteckkarte (*PicoQuant TimeHarp 200*) und eine Anzeige- und Auswertesoftware (*PicoQuant TimeHarp*) komplettiert.

3.2.2 Photolumineszenzspektroskopie im elektrischen Feld

Für die Messung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die Emissionseigenschaften von CdSe/CdS Nanostäbchen wird die in Abbildung 3.1 diskutierte Probengeometrie verwendet. Als Anregung fungiert auch hier das unter Abschnitt 3.2.1 vorgestellte regenerative Verstärkersystem. Allerdings wird die Emission nun mit einem kurzen Messfenster, das zum Laserpuls zeitlich variabel ist, gefiltert und dann detektiert.

Versuchsaufbau

In Abbildung 3.9 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Die Probe befindet sich in einem Helium-Verdampfungs-Kryostaten, der eine Frontscheibe aus Quarzglas aufweist, und wird über einen Halter aus Kunststoff auf den Kühlfinger des Kryostaten gepresst. Dieser Halter enthält bewegliche Kontaktstifte, deren Kabelverlängerungen nach außen geführt sind. Vier der fünf Stifte kontaktieren die aufgedampften Silberelektroden auf der Probe. Der fünfte Stift wird mit der ITO-Schicht verbunden, die somit den Gegenkontakt darstellt. Dazu ist der Polymerfilm nach dem Aufschleudern an der entsprechenden Stelle wegzuschaben. Bei der Messung wird immer nur ein Silberkontakt genutzt, jedoch ermöglicht obige Probengeometrie nacheinander mehrere Kontakte ohne unterbrechenden Belüftungsvorgang zu messen.

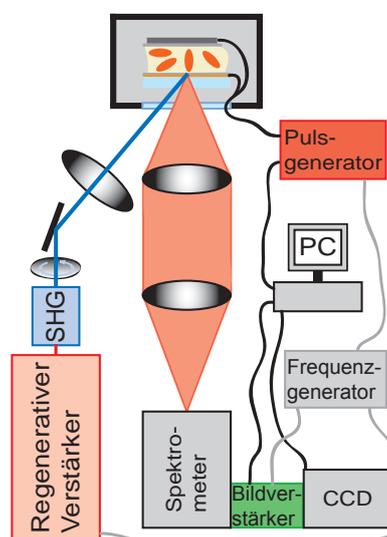


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau zur zeitaufgelösten Messung der Photolumineszenz.

Die Anregeleistung wird mittels eines Graufilterrades auf $1\ \mu\text{W}$ - $5\ \mu\text{W}$ eingestellt. Das garantiert eine Anregeleistung von unter einem Elektron-Loch Paar pro Puls, um keine Multiexzitoneneffekte zu generieren (im Gegensatz zu Abschnitt 4). Das von der Probe emittierte Licht wird von einer Aufsammellinse mit kurzer Brennweite ($f = 80\ \text{mm}$) und großem Durchmesser ($\varnothing = 50\ \text{mm}$) erfasst und über eine weitere Linse ($f = 150\ \text{mm}$, $\varnothing = 50\ \text{mm}$) auf den Eingangsspalt ($200\ \mu\text{m}$) eines Spektrometers (*Chromex 250is/sm*) fokussiert. Im Spektrometer wird das Licht über einen Umlenkspiegel auf ein Gitter (100 LP/mm, Blaze 450 nm) projiziert. Die numerische Apertur der Fokussierlinse legt einen maximalen Eintrittswinkel in das Spektrometer fest. Wird dieser zu groß gewählt, wird nicht der gesamte mögliche Bereich des Gitters genutzt und daher die Auflösung verringert. Wird der Winkel zu klein gewählt, fällt ein Teil des Strahls neben den Umlenkspiegel und die Intensität wird somit verringert. Da jede Wellenlänge einem anderen Beugungswinkel unterliegt, erhält man am Ausgang des Spektrometers ein lateral aufgefächertes Spektrum der Emission.

Detektion

Um eine bessere Detektion sehr schwacher Signale zu gewährleisten, wird die Emission nun in einer schaltbaren Mikrokanalplatte (engl. *micro-channel plate*, MCP) verstärkt. Eine MCP ist ein zweidimensionaler Sekundärelektronenvervielfacher der aus einer halbleitenden Platte besteht, an deren metallisierten Seiten eine Beschleunigungsspannung anliegt. Die Platte ist durchzogen von feinen Kanälen von ca. $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Ein eintreffendes Photon tritt je nach räumlicher Position in einen solchen Kanal ein, wobei mittels Photoeffekt Elektronen aus der Wand herausgeschlagen werden. Diese Elektronen werden beschleunigt und kreieren auf ihrem Weg zur Anode weitere freie Elektronen. Auf diese Weise entsteht am Ausgang ein ca. 1000fach verstärktes Signal. Die vervielfachten Elektronen werden mittels einer Photoplatte wieder in Photonen umgewandelt und diese auf eine CCD-Kamera (*LaVision Imager*) abgebildet. Das CCD-Bild kann nun mit einem Messcomputer ausgewertet werden.

Die Beschleunigungsspannung an der MCP (*Princeton Instruments PG-200*) kann entweder dauerhaft oder nur für einen begrenzten Zeitraum angelegt werden. Nur in diesem Zeitraum kann dann die Emission der Nanokristalle beobachtet werden. Das kleinste mögliche Zeitfenster beträgt dabei $\approx 20\ \text{ns}$. Die sukzessive Verschiebung

des Einschaltzeitpunkts dieses Detektionsfensters relativ zum Laserpuls ermöglicht eine zeitaufgelöste Messung der Fluoreszenz. In der gleichen Weise wird auch der das elektrische Feld zur Verfügung stellende Pulsgenerator (*BNC 6040*) gesteuert. Es lassen sich somit Zeitpunkt und Länge des elektrischen Feldes variieren.

Obwohl es prinzipiell möglich ist, beide Geräte mit Hilfe einer PIN-Diode vom Laserpuls triggern zu lassen, sprechen in der Praxis einige Gründe dagegen. So kann z.B. keine negative zeitliche Verzögerung eingestellt werden, um vor und während des Auftreffens des Laserpulses messen zu können. Daher müsste das Detektionsfenster mittels einer zusätzlichen Verzögerungskarte auf den nachfolgenden Laserpuls geschoben werden. Die große Verzögerung von ca. 1 ms würde allerdings erhebliche Puls-zu-Puls Fluktuationen (engl. *jitter*) bewirken. Es ist daher sinnvoll, den Pumplaser *Merlin*, die MCP und auch der Pulsgenerator mit Hilfe einer externen Triggerquelle zu steuern. Dazu wird ein Frequenzgenerator (*Hewlett Packard 33120a*) verwendet. Durch die externe Triggerung des Pumplasers verzögert sich der Laserpuls konstruktionsbedingt bereits um ca. $2\ \mu\text{s}$ im Vergleich zum Detektionsfenster und zum elektrischen Feld. Damit ist es möglich, das Feld wenn nötig vor dem Laserpuls einzuschalten. Außerdem kann somit die Fluoreszenz zum Zeitpunkt der Anregung detektiert werden. Als weiterer Vorteil schwankt ein extern getriggert Pumplaser weniger stark in zeitlicher Position und Leistung.

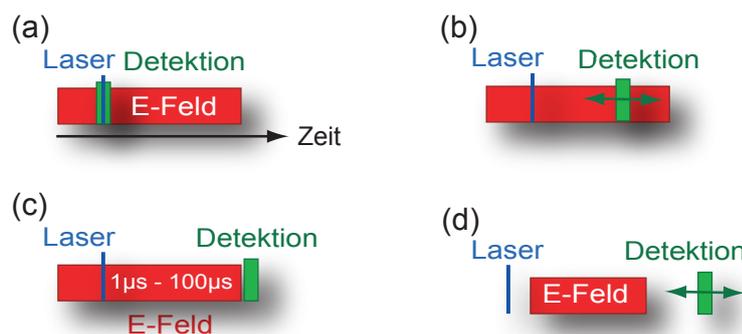


Abbildung 3.10: Verwendete Detektionsschemata zur Messung der Emission bei verschiedenen zeitlichen Lagen. (a) Detektion zum Zeitpunkt der Anregung. Das elektrische Feld (E-Feld) wird $2\ \mu\text{s}$ vor der Anregung eingeschaltet. (b) Die Lage des Detektionsfensters wird variiert. (c) Detektion nach dem Abschalten des elektrischen Feldes. Bei einer Verlängerung des Feldes ($1\ \mu\text{s} - 100\ \mu\text{s}$) wird das Detektionsfenster mit verschoben, so dass es immer nach dem Ende des Feldes positioniert ist. (d) Das elektrische Feld wird erst einige Zeit nach der Anregung eingeschaltet. Das Detektionsfenster ist zeitlich variabel.

In Abbildung 3.10 sind die verschiedenen Detektions- und Feldschemata skizziert, die in den Versuchen in Abschnitt 5 und Abschnitt 6 benutzt werden. Blau markiert ist immer die zeitliche Position des Laserpulses (Laser), grün die des Detektionsfensters (Detektion). Rot kennzeichnet die Position und Länge des elektrischen Feldes (E-Feld). Im Versuch wird für jede zeitliche Lage der Detektion eine Messung mit elektrischem Feld und als Vergleich eine Messung ohne elektrischem Feld durchgeführt. So kann überprüft werden, ob sich die Probe im Laufe einer Messreihe verändert hat.

Ein oftmals benutztes Detektionsschema ist 3.10 (c). In diesem Fall wird die Länge des elektrischen Feldes variiert wobei der Startzeitpunkt gleich bleibt. Wichtig hierbei ist, dass das Detektionsfenster immer am Ende des Feldes startet, also in seiner zeitlichen Lage analog zur Länge des Feldes mit verschoben wird.

Versuchsablauf und Auswertung

Mit dem beschriebenen Versuchsaufbau ist es möglich, zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung Emissionsspektren aufzunehmen. Um nun den Fluoreszenzzerfall zu untersuchen, muss über jedes einzelne Spektrum integriert werden und das jeweilige Ergebnis im Kontext seiner zeitlichen Lage nach dem Laserpuls dargestellt werden. Dabei sind folgende Schritte durchzuführen:

Zunächst ist es wichtig, die relativen zeitlichen Lagen von der MCP-Ansteuerung und dem elektrischen Puls-generator zum Laserpuls festzustellen. Beide Geräte ermöglichen eine manuelle Festlegung des Ein- und Ausschaltzeitpunkts mittels Bedienfeld oder Software. Die Aufnahme der Spektren erfolgt mit der Software *LaVision DaVis*. Diese liefert ein wie in Abbildung 3.11 dargestelltes Bild: Auf der x-Achse ist die Wellenlänge und auf der y-Achse die örtliche Ausdehnung des Laserspunks aufgetragen. Mit Hilfe eines bereits bestehenden *Labview*-Programms ist es nun möglich, sowohl elektrisches Feld als auch

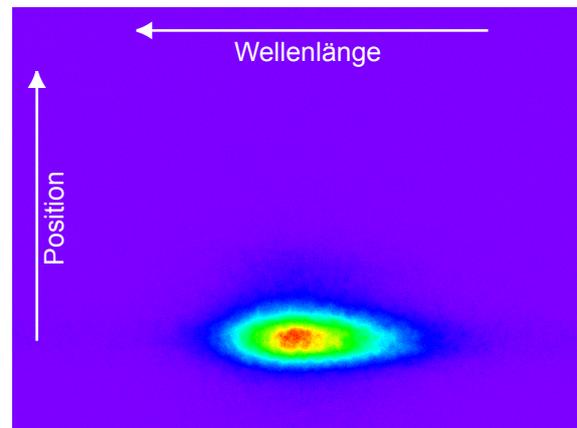


Abbildung 3.11: Typische, mit *DaVis* aufgenommene, Fluoreszenzdarstellung von Nanostäbchen. Im ersten Schritt wird das Spektrum mit der Auswertesoftware eines Kollegen vertikal gemittelt.

Messfenster (MCP) und CCD-Kamera automatisiert zu steuern. Zur Kontrolle und zum Vergleich werden für jede zeitliche Lage zwei Messungen durchgeführt: Zuerst mit angelegtem elektrischem Feld, dann ohne elektrisches Feld. Mit Hilfe einer von Dr. Josef Müller geschriebenen Software können die nachfolgenden Spektren angezeigt, vertikal integriert und abzüglich des Dunkelrauschens als Textdatei exportiert werden. Diese werden nun mit der Analysesoftware *IGOR Pro* der Firma *Wavemetrics* ausgewertet.

Da eine Messserie oftmals aus 50 oder mehr Einzelaufnahmen besteht, ist ein automatisierter Ablauf der Auswertung sehr von Vorteil. *IGOR Pro* ermöglicht die Einbindung selbstentwickelter Softwaremodule, um automatisiert Abfolgen von Spektren zu analysieren. Als erster Schritt wird bei allen Spektren die Hintergrundlumineszenz des Polystyrol-Films abgezogen. Danach wird jedes Spektrum integriert und sowohl das spektrale Maximum als auch die Halbwertsbreite der Emission ermittelt. Die Ergebnisse können nun gegen die Zeitachse aufgetragen angezeigt werden.

4 Auger- und Ionisationsprozesse in CdSe/ZnS Nanokristallen

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung und Beeinflussung der Fluoreszenzeigenschaften von Halbleiter-Nanokristallen. Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben, üben Defektzustände an der Oberfläche von Halbleiter-Nanokristallen einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionscharakteristik aus. Daher ist es zuerst notwendig, diese Zustände eingehender zu verstehen. Zu diesem Zweck werden nicht-strahlende Auger- und Ionisationsprozesse und deren Zusammenspiel bei unterschiedlichen Anregeintensitäten untersucht. Anschließend wird ein aus der Literatur bekanntes theoretisches Modell erweitert, um das beobachtete Verhalten zu erklären. In einem letzten Schritt wird zudem die Breite der Tunnelbarriere zwischen Defektzustand und dem strahlenden Niveau im Nanokristalls bestimmt.

4.1 Nicht-strahlende Prozesse in Halbleiter-Nanokristallen

Wie schon in Abschnitt 2.2 beschrieben, reduzieren nicht-strahlende Prozesse die Quanteneffizienz von Halbleiter-Nanokristallen. Die wichtigsten dieser Prozesse sind thermische Ionisation, das Phonon unterstützte Tunneln von Ladungsträgern in einen Fallenzustand, und die wesentlich schnelleren Auger-Effekte [79, 133, 134]. Dies wurde in zahlreichen Veröffentlichungen mit verschiedenen zeitaufgelösten Verfahren und sehr verschiedenen Anregeintensitäten nachgewiesen [16, 17, 19, 78, 83, 135–137]. Oftmals wird bei niedrigen Anregeintensitäten und langsamer Fluoreszenzdynamik eine zumindest zeitweise Ionisation der Nanokristalle als Erklärung für die beobachteten Effekte herangezogen. Ein Beispiel ist die Fluoreszenzunterbrechung (engl. *blinking*) kontinuierlich angeregter, einzelner Nanokristalle [18, 87, 93]. Dagegen werden durch Auger-Effekte die spektroskopischen Messungen der ultraschnellen Fluoreszenzdyna-

mik hinreichend beschrieben [66–69]. In halbleitenden Nanostrukturen mit starker Beschränkung treten diese Auger-Effekte wegen der erhöhten Ladungsträgerinteraktion bevorzugt auf, wohingegen thermische Ionisation aufgrund des vergrößerten Abstands der Energieniveaus normalerweise unterdrückt wird [79, 80]. Die von einer Auger-Rekombination gewonnene Energie wird in einem Streueigniss - normalerweise mit Hilfe eines Phonons - auf einen zweiten Ladungsträger übertragen. Thermische Ionisation wird dagegen meist als Mehrfachstreuprozess eines Ladungsträgers mit vielen Phononen beschrieben [133].

4.1.1 Auger unterstützte Ionisation

In Abbildung 4.1 sind die wichtigsten nicht-strahlenden Prozesse nochmals schematisch dargestellt und um einen im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagenen Prozess erweitert. Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, kann ein Exziton im Grundzustand entweder strahlend oder nicht-strahlend rekombinieren. Von den möglichen nicht-strahlenden Prozessen ist thermische Ionisation unwahrscheinlich, da in den verwendeten Kern/Schale Nanokristallen die Tiefe des Quantentopfes und damit die Höhe der Energiebarriere ca. 6 eV beträgt, wohingegen ein Phonon bei Raumtemperatur nur ~ 25 meV trägt [51].

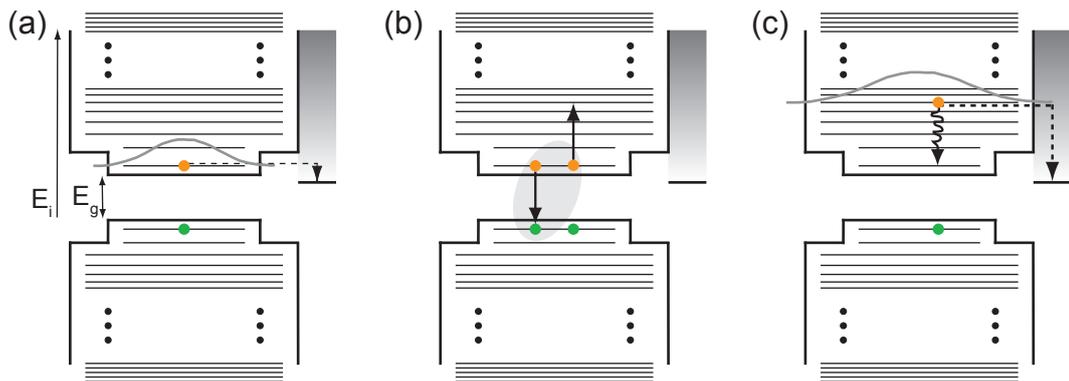


Abbildung 4.1: Elementare nicht-strahlende Prozesse in Kern/Schale Nanokristallen mit einer Bandlücke E_g und einer Ionisierungsenergie E_i . Dargestellt ist ein Ladungsträgerpaar, von denen ein Partner (a) vom Grundzustand aus mit Hilfe von Phononen zu einem Fallenzustand tunneln oder (b) bei Anwesenheit eines weiteren Ladungsträgers zu einem höheren energetischen Niveau gehoben werden kann (Auger-Rekombination). Von diesem instabilen Zwischenzustand kann der Ladungsträger entweder in den Grundzustand relaxieren oder aufgrund des erhöhten Wellenfunktionsüberlapps im Vergleich zum Grundzustand effizienter zu einem Fallenzustand tunneln (c).

Das Tunneln zu einem Defektzustand auf der Oberfläche des Nanokristalls wird durch den Überlapp der Ladungsträgerwellenfunktion mit dem Fallenzustand gesteuert. Dieser Überlapp nimmt zu, sobald sich der Ladungsträger nicht mehr ausschließlich im Kern sondern auch in der Schale aufhält. Dies wird durch den Prozess der Auger-Rekombination erreicht (Abbildung 4.1 (b)): Die durch die Rekombination zweier Ladungsträger frei werdende Energie wird nicht-strahlend emittiert, sondern dient, meist zusammen mit einem Phonon, dazu, einen dritten Ladungsträger auf ein energetisch höheres Niveau zu heben. Liegt dieses Niveau über der Ionisationsgrenze, spricht man von Auger-Ionisation [79]. Diese ist in den untersuchten Nanokristallen aufgrund der hohen Energiebarriere (~ 6 eV) jedoch unwahrscheinlich.

Vom energetisch höher liegenden Niveau kann der angeregte Ladungsträger nun entweder wieder in den Grundzustand relaxieren oder durch den nun erhöhten Überlapp mit den Defektzuständen an der Oberfläche leichter in diese tunneln. Dieser neue Prozess wurde im Zuge dieser Arbeit vorgeschlagen und wird im Folgenden als *Auger unterstützte Ionisation* bezeichnet. Er ist in Abbildung 4.1 (c) schematisch dargestellt. Während sich Auger-Rekombination normalerweise im Pikosekunden Bereich abspielt, ist thermische Ionisation und das Phonon unterstützte Tunneln zu einem Defektzustand normalerweise um eine Größenordnung langsamer und wird daher bei der ultraschnellen Ladungsträgerdynamik ignoriert [71, 72]. Trotzdem wird Phonon unterstütztes Tunneln wahrscheinlicher, je höher das Energieniveau ist, von dem aus der Ladungsträger tunneln kann. Da Auger-Rekombination einen Ladungsträger auf ein höheres Energieniveau hebt, erhöht es dessen Tunnelwahrscheinlichkeit in einen Defektzustand. Daher wird eine Korrelation dieser beiden Effekte vorgeschlagen.

4.1.2 Anregedichte und Partikelgröße

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurde, treten Auger-Effekte in quantenbeschränkten Systemen aufgrund der erhöhten Wechselwirkungswahrscheinlichkeit der Ladungsträger im Vergleich zu Volumenhalbleitern verstärkt auf [79, 80]. Dies wird nun im Folgenden unterlegt.

Dazu wird mittels TCSPC (vgl. Abschnitt 3.7) der zeitliche Verlauf der PL Intensität eines Ensembles von CdSe/ZnS Nanokristallen untersucht. Die Nanokristalle sind in einer Polymermatrix aus Polystyrol eingebettet. Die nominale Dicke der ZnS Schale

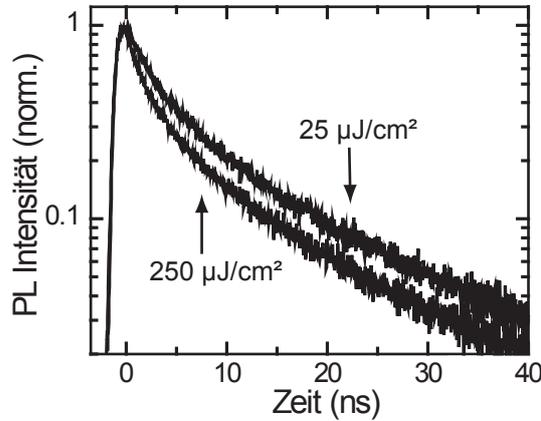


Abbildung 4.2: Zeitlicher Verlauf der spektral integrierten PL Intensität (logarithmische Darstellung) eines Ensembles von CdSe/ZnS Nanokristallen für zwei unterschiedliche Anregeintensitäten ($25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $250 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Deutlich erkennbar ist die Reduktion der Zerfallszeit bei höherer Laserleistung.

beträgt 2 - 3 Monolagen, wie durch die zugeführte durchschnittliche Masse von ZnS pro Partikel gefolgert und durch TEM-Messungen nachgewiesen werden konnte [51]. Der mittlere Durchmesser des Kerns der Nanokristalle beträgt 4,9 nm. Das verwendete Ensemble weist eine Verteilung in der Größe der Nanokristalle auf, deren Standardabweichung 0,7 nm beträgt [127]. Daher besitzen die Partikel auch eine zueinander leicht unterschiedliche Emissionsenergie und einen unterschiedlichen Fluoreszenzzerfall [27, 79, 80]. Das führt zum einen zu einer inhomogenen Verbreiterung des PL Spektrums und zum anderen zu einer nicht-exponentiellen Zerfallscharakteristik.

In Abbildung 4.2 sind zwei spektral integrierte Zerfallskurven, die bei unterschiedlichen Anregeintensitäten ($25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und $250 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) aufgenommen sind, in einem Diagramm mit logarithmischer y-Achse dargestellt. Neben dem nicht-monoexponentiellen Charakter erkennt man deutlich den Einfluss der Laserleistung. Durch die Steigerung der Anregeleistung werden mehrere Elektron-Loch-Paare angeregt. Dadurch steigt auch die Wahrscheinlichkeit für Auger-Rekombination und etwaige nachfolgende Tunnelprozesse. Es erhöht sich also die nicht-strahlende Rate und somit die Rate des Fluoreszenzzerfalls.

In der Literatur wird die Abweichung der Fluoreszenz von einem monoexponentiellen Zerfall, wie er für ein Zweiniveausystem zu erwarten ist, durch die Emissionsunterbrechung kontinuierlich angeregter, einzelner Nanokristalle angedeutet [18, 93, 134]. Schlegel *et al.* konnten nachweisen, dass die Zerfallscharakteristik eines Nanokristalls stark abhängig von seiner Emissionstätigkeit ist [16]. In Zeiten in denen der Nanokristall konstant emittiert, erscheint der Zerfall langlebig und monoexponentiell. Dagegen ist in Zeiten, in denen die Emission teilweise unterdrückt ist, die Zerfallszeit stark

verkürzt und die Kurvenform verändert. Nachdem bei TCSPC Messungen zeitlich über den Emissionszustand gemittelt wird, erscheint der beobachtete Zerfall nicht monoexponentiell.

Wie bereits beschrieben, hängen Rekombinationsprozesse in halbleitenden Nanostrukturen stark von der räumlichen Beschränkung der Ladungsträger ab [79, 80]. Daher verhindert die Größenverteilung von Nanokristallen in einem Ensemble eine quantitative Interpretation der Rekombinationsdynamik. Jedoch ermöglicht eine spektrale Filterung der Fluoreszenz eine signifikante Reduktion der Größenverteilung der an der Emission beteiligten Nanokristalle. Aus diesem Grund kommen in den Messungen schmalbandige ($\Delta\lambda_{FWHM} = 10$ nm) Interferenzfilter zum Einsatz, deren spektrale Anordnung in Abbildung 4.3 (a) gezeigt wird. Damit wird nur die Emission eines Subensembles von Nanokristallen detektiert. Wird eine solche Filterung verwendet, zeigt sich deutlich der Einfluss der Nanokristallgröße, wie in Abbildung 4.3 (b) dargestellt ist. Nanokristalle mit einem Radius von 3 nm (rote Kurve) weisen einen eindeutig langsameren PL Zerfall auf als Nanopartikel mit einem Radius von 2,35 nm (blaue Kurve). Bei beiden Kurven war die eingestrahlte Laserleistung $25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Die Größe der Nanokristalle wirkt sich dabei sowohl auf Auger-Effekte als auch auf den Wellenfunktionsüberlapp und damit die strahlende Rate aus und führt hier offensichtlich zu einer schnelleren Zerfallsdynamik in kleineren Partikeln.

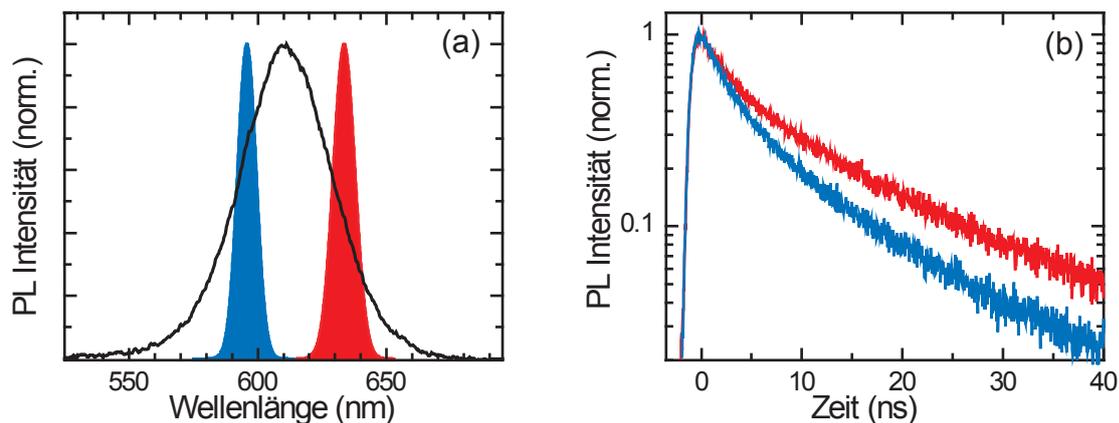


Abbildung 4.3: (a) PL Spektrum von CdSe/ZnS Nanokristallen mit einer Zentralwellenlänge von 610 nm. Die farbigen Bereiche zeigen Position und Breite der Interferenzfilter zur Auswahl von verschiedenen Größen von Nanokristallen ($Radius_{blau} = 2,35$ nm, $Radius_{rot} = 3$ nm) [126]. (b) Normierte TCSPC Messung des Fluoreszenzzerfalls der unterschiedlichen Subensembles aus (a) in logarithmischer Darstellung. Je kleiner die Partikel sind desto schneller ist ihr Fluoreszenzzerfall.

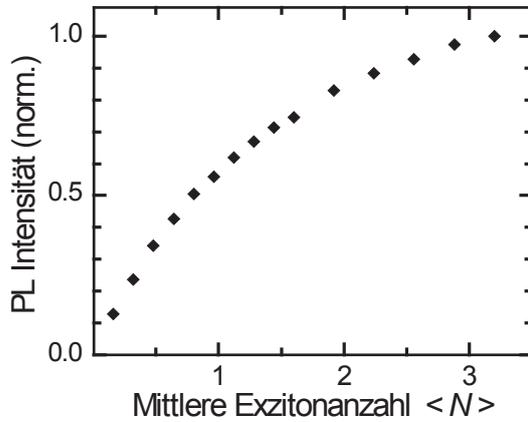


Abbildung 4.4: Darstellung der spektral integrierten PL Intensität gegenüber der mittleren Anzahl von Exzitonen und damit der Anregedichte. Der sublineare Charakter der Kurve kommt durch den Verlust von Anregungsenergie durch nicht-strahlende Auger-Effekte zustande.

Das bisher gemessene Verhalten lässt sich in einer qualitativen Sichtweise gut mit der bisher bekannten Auger-Rekombination in Einklang bringen. Unterstützt wird dies noch durch Abbildung 4.4. Hier wird der Zusammenhang zwischen der normierten, spektral integrierten PL Intensität und der mittleren Exzitonenzahl $\langle N \rangle$ gezeigt. $\langle N \rangle$ ist über den Absorptionsquerschnitt σ linear mit der Anregedichte J_p verknüpft:

$$\langle N \rangle = \sigma \cdot J_p \quad (4.1)$$

Nanokristalle weisen einen relativ hohen Absorptionsquerschnitt auf. Der Wert hängt vom Radius a des Partikels ab. Für die Umrechnung von Anregedichte in Exzitonenzahl wird die Gleichung

$$\sigma = (5,501 \cdot 10^5) \cdot a^3 \text{ cm}^{-1} \quad (4.2)$$

aus [138] benutzt. Wie in Abbildung 4.4 dargestellt, erkennt man ein sublineares Verhalten, wie es von Auger-Effekten zu erwarten ist. Mit steigender Anregedichte geht ein größerer Anteil der Energie nicht-strahlend durch eine gesteigerte Auger-Rekombination verloren.

Um nun einen quantitativen Einblick in die verschiedenen Auger-Prozesse oder andere nicht-strahlende Zerfallskanäle, die zur beobachteten PL Dynamik beitragen, zu gewinnen, ist es notwendig, die Rate des Fluoreszenzzerfalls für einen größeren Bereich von Anregedichten und damit Elektron-Loch Paaren zu bestimmen. Als Rate wird immer der reziproke Zeitwert definiert, bei dem die Intensität auf den Faktor $1/e$ vom Anfangswert abgefallen ist.

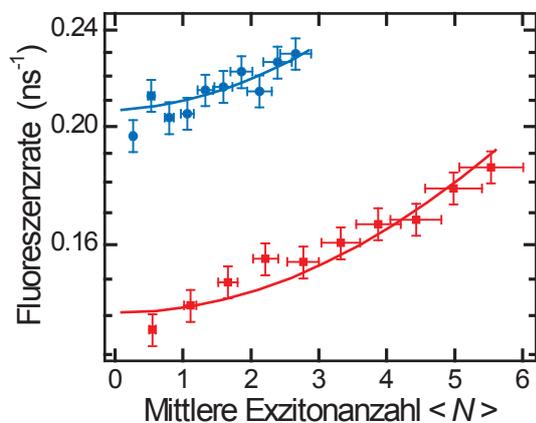


Abbildung 4.5: Fluoreszenzzerfallsrate der spektral gefilterten Emission in Abhängigkeit der durchschnittlichen Anzahl von Elektron-Loch Paaren in CdSe/ZnS Nanokristallen. Die Farben geben die Subensembles analog zu Abbildung 4.3 wieder. In beiden Fällen erkennt man eine kontinuierlich mit der Exzitonenzahl steigende Zerfallsrate. Die durchgezogenen Linien basieren auf dem in Abschnitt 4.2.2 erweiterten theoretischen Modell.

In Abbildung 4.5 ist die Fluoreszenzrate k_{fl} für zwei, analog zu Abbildung 4.3 selektierte Subensembles, in Abhängigkeit der durchschnittlichen Anzahl von Elektron-Loch Paaren dargestellt. Der mittlere Radius der zur blauen Kurve beitragenden Nanokristalle beträgt 2,35 nm, der mittlere Radius der Nanokristalle, die die rote Kurve bilden, beträgt 3 nm. In beiden Fällen erkennt man eine kontinuierlich mit der Anregedichte steigende Zerfallsrate. Die in Abbildung 4.2 und in 4.3 (b) dargestellten Zusammenhänge gelten also nicht nur für einzelne Werte, sondern sind für einen weiten Bereich von Anregedichten gültig. Der Grund für die unterschiedliche Dichte der Datenpunkte beider Kurven liegt in der Ausdehnung der Partikel: Für die großen Nanokristalle ist der Absorptionsquerschnitt größer, daher werden hier bei gleicher Anregedichte mehr Elektron-Loch Paare erzeugt.

4.2 Theoretische Beschreibung der Auger unterstützten Ionisation

Im Folgenden wird versucht, die in Abbildung 4.5 gezeigten gemessenen Kurven mit einem aus der Literatur bekannten Modell anzunähern. In diesem von Klimov *et al.* entwickelten Ansatz werden in einem Ensemble von Nanokristallen alle Partikel, die die gleiche Anzahl von Elektron-Loch Paaren tragen, zu Gruppen zusammengefasst [69]. Wenn die durchschnittliche Anzahl $\langle N \rangle$ von Elektron-Loch Paaren bekannt und klein ist, kann die Besetzung der unterschiedlichen Gruppen zum Besetzungsursprung über eine Poisson Verteilung angenähert werden:

$$n_i(t=0) \sim \frac{\langle N \rangle^i}{i!} \cdot \exp(-\langle N \rangle) \quad (4.3)$$

n_i beschreibt hierin eine Gruppe mit i Elektron-Loch Paaren. Nach der Anfangsbesetzung verändert sich die Population jeder Gruppe durch strahlende oder nicht-strahlende Rekombination der Ladungsträger. Dies kann durch ein System gekoppelter Ratengleichungen mathematisch beschrieben werden (siehe Gleichung 2.20). Mit diesem Modell konnten Klimov *et al.* für sphärische CdSe Nanokristalle einen quantisierten Zusammenhang zwischen der durchschnittlichen Anzahl von Elektron-Loch Paaren und der Rate der Auger-Rekombination für die jeweilige Gruppe aufzeigen [69]. Je mehr Elektron-Loch Paare in einem Nanokristall angeregt werden, desto stärker interagieren sie miteinander und desto schneller läuft der Auger-Rekombinationsprozess ab (vgl. Abschnitt 2.2.2).

4.2.1 Simulation des Fluoreszenzzerfalls bei hoher Exzitonendichte

Wird dieses Modell - und damit Auger-Rekombination als einziger nicht-strahlender Prozess - zur Beschreibung des Fluoreszenzzerfalls herangezogen, lässt sich jedoch das in Abbildung 4.5 dargestellte Verhalten *nicht* qualitativ bestätigen. In Abbildung 4.6 sind die mit dem System gekoppelter Ratengleichungen 2.20 (b) berechneten Fluoreszenzzerfallsraten in Abhängigkeit der durchschnittlichen Anzahl von Elektron-Loch Paaren dargestellt. Bei den verschiedenen Kurven wird die Rate k_2 der Auger-Rekombination der Gruppe mit zwei Elektron-Loch Paaren variiert. Diese wird als

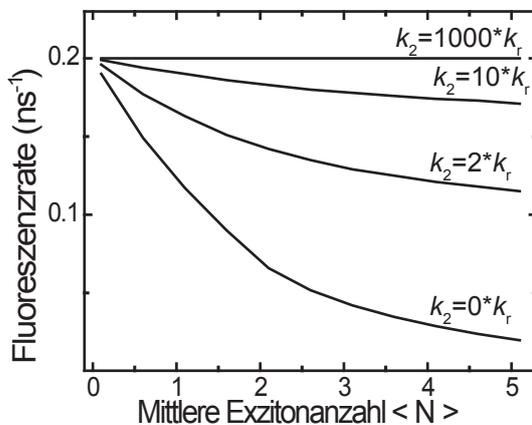


Abbildung 4.6: Simulation der Rate des Fluoreszenzzerfalls für eine variable, durchschnittliche Anzahl von Elektron-Loch Paaren mit dem aus der Literatur bekannten Modell [133]. Die einzelnen Kurven entsprechen unterschiedlichen Raten der Auger-Rekombination. Sie unterscheiden sich qualitativ von den in Abbildung 4.5 gemessenen Abhängigkeiten.

Vielfache der strahlenden Rate berechnet: $k_2 = x \cdot k_r$. Der Faktor x liegt zwischen 0 für keinerlei Auger-Rekombination und 1000 für eine sehr schnelle und damit dominante Auger-Rekombination. In [69] wurde experimentell ein Verhältnis von k_2 zu k_r von 10 bestimmt. Die Auger-Rekombinationsrate von Gruppen mit mehreren Elektron-Loch Paaren ändert sich aufgrund der verstärkten Ladungsträgerinteraktion und kann jeweils entsprechend Gleichung 2.21 berechnet werden [69].

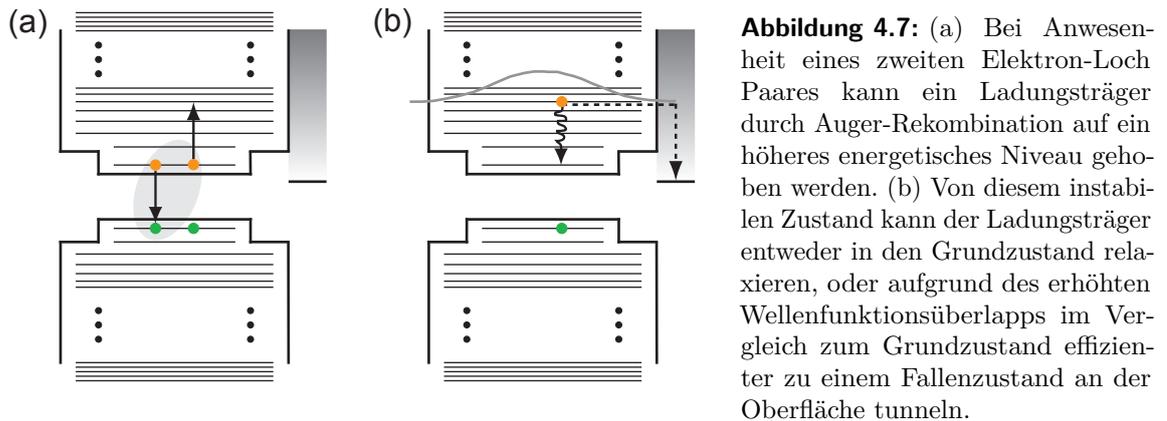
Wie in Abbildung 4.6 zu sehen ist, erhöht sich wie erwartet in einen Nanokristall mit einer bestimmten Anzahl von Elektron-Loch Paaren mit einer schnelleren Auger-Rekombination auch die nicht-strahlende Rate und damit die Fluoreszenzrate. Zu beachten ist jedoch, dass selbst im Grenzfall einer extrem dominanten Auger-Rekombination von $k_2 = 1000 \cdot k_r$ die Fluoreszenzrate bestenfalls unabhängig von der mittleren Exzitonenzahl ist, jedoch nie mit $\langle N \rangle$ ansteigt wie es die in Abbildung 4.5 dargestellten Messungen fordern.

Um dieses Verhalten zu verstehen wird in Abbildung 4.6 zuerst die Kurve betrachtet, bei der ausschließlich strahlende Rekombination auftritt ($k_2 = 0$). Die erzeugten Elektron-Loch Paare besetzen bei einer hohen Anregeintensität nicht nur den energetisch tiefsten Zustand eines Nanokristalls, sondern füllen außerdem die nächsten, energetisch höheren Niveaus auf. Strahlende Rekombination erfolgt aufgrund der höheren Oszillatorstärke jedoch immer nur vom ersten angeregten Zustand aus [28]. Erst wenn dieser entleert ist erfolgt die Relaxation eines Ladungsträgers vom nächsthöheren Energieniveau auf das strahlende Niveau. In obigem Ensemblebild entspricht dies einer laufenden Änderung der Population der Gruppen mit gleicher Anzahl von Elektron-Loch Paaren. Das laufende „nachfüllen“ des ersten angeregten Zustands in allen beteiligten Gruppen äußert sich effektiv in einer Verlängerung des Fluoreszenzzerfalls bei höheren Angedichten.

Ein zusätzlicher nicht-strahlender Kanal wie Auger-Rekombination trägt zur schnelleren Depopulation des exzitonischen Grundzustands bei und erhöht so die Fluoreszenzrate. Eine hohe Rate der Auger-Rekombination führt jedoch maximal zu einer von der Anregeintensität unabhängigen Fluoreszenzrate. Dieser Fall entspricht einem normalen Zwei-Niveau-System bei dem sich alle Ladungsträger anfänglich im angeregten Zustand befinden. Der Übergang in den Grundzustand ist dann nur durch die effektive strahlende Rate gegeben.

4.2.2 Erweiterung des Modells der quantisierten Auger-Rekombination

Um dennoch die beobachtete Erhöhung der Fluoreszenzrate zu erreichen muss noch ein weiterer, nicht-strahlender Prozess mit einbezogen werden. Ein Ladungsträger der sich nach erfolgter Auger-Rekombination in einem um ca. 2 eV energetisch erhöhten Zustand befindet relaxiert zwar mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu dem niedrigsten nicht besetzten Zustand [67, 68]. Seine Wellenfunktion erstreckt sich im höheren Zustand jedoch über den ganzen Nanokristall, einschließlich der Schale. Mit einer im Vergleich zum exzitonischen Grundzustand erhöhten Wahrscheinlichkeit kann daher ein Phonon unterstützter Tunnelprozess in einen Oberflächenzustand stattfinden und den Nanokristall ionisieren. In Abbildung 4.7 sind diese beiden konkurrierenden Prozesse nochmals dargestellt:



Das Einbinden der Auger unterstützten Ionisation in die theoretische Beschreibung erfordert eine Erweiterung von Gleichung 2.20:

$$\frac{n_i}{dt} = -(k_r + k_i)n_i + [(1 - P_a)k_{i+1} + k_r]n_{i+1} \quad (4.4)$$

Hierin beschreibt k_r die strahlende Rate, k_i die Rate der Auger-Rekombination ($i \geq 2$) und P_a mit $0 < P_a < 1$ die Wahrscheinlichkeit von Auger unterstützter Ionisation für jede Gruppe n_i von Nanokristallen mit i Elektron-Loch Paaren. i kann nur Werte ≥ 2 annehmen, da mindestens drei Ladungsträger für den Auger-Prozess Voraussetzung sind. Die Kopplung zwischen den Gruppen mit unterschiedlicher Anzahl von Elektron-

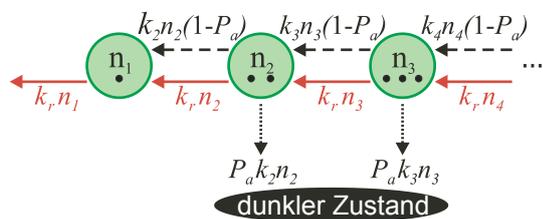


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der verschiedenen Rekombinationskanäle zwischen den ersten drei Gruppen mit unterschiedlicher Anzahl von Elektron-Loch Paaren. Durch Auger unterstützte Ionisation gelangt der Nanokristall in einem sogenannten „dunklen“ Zustand.

Loch Paaren und den verschiedenen Prozessen ist in Abbildung 4.8 schematisch dargestellt.

Hier wird angenommen, dass Nanokristalle mit einem oder zwei Elektron-Loch Paaren die gleiche effektive strahlende Rate besitzen [139]. Jede Gruppe n_i mit $i \geq 2$ kann zum einen ein Mitglied durch strahlende Rekombination verlieren, wodurch die Besetzung der nachfolgenden Gruppe n_{i-1} erhöht wird ($k_r n_i$, roter Pfeil). Zum anderen können die Mitglieder der Gruppe nicht-strahlend durch Auger-Rekombination zerfallen ($k_i n_i$). In einigen der Nanokristalle, in denen Auger-Rekombination stattgefunden hat, geschieht der oben beschriebene Prozess der Auger unterstützten Ionisation ($P_a k_i n_i$, schwarzer Pfeil), während die Restlichen die Population der nachfolgenden Gruppe erhöhen ($(1 - P_a) k_i n_i$, gestrichelter Pfeil). Die Verweildauer in einem Fallenzustand erstreckt sich üblicherweise über einen Bereich von 100 ns bis hin zu einigen 100 s [15, 91, 92]. Der in dieser Zeitspanne im Kern verbleibende Ladungsträger wirkt beim nächsten Anregezyklus als Streupartner, um wiederum Auger-Rekombination auszulösen. Auf diese Weise emittiert der Nanokristall keine Photonen und wird deshalb als sich in einem dunklen Zustand befindlich bezeichnet. Der Nanokristall trägt also auch nicht dazu bei, die Population der nachfolgenden Gruppe zu erhöhen, wodurch sich die effektive nicht-strahlende Rate auf $(1 - P_a) \cdot k_i$ verringert. Erst wenn der Fallenzustand wieder entleert wird oder der im Kern verbliebene Ladungsträger ebenfalls in einen Defektzustand gelangt ist, trägt der Nanokristall wieder zur Emission bei.

Die effektive strahlende Rate k_r wird aus Abbildung 4.5 für den Grenzfall von $\langle N \rangle \rightarrow 0$ extrahiert und beinhaltet daher alle strahlenden und nicht-strahlenden Zerfallskanäle, die von der Anregedichte unbeeinflusst sind. k_i wird über Gleichung 2.21 berechnet, wobei die Größenabhängigkeit dieser Formel vernachlässigt wird und, wie in [69], die erste Auger-Rekombinationsrate mit $k_2 = 10 \cdot k_r$ angenommen wird [140]. Die zeitliche Entwicklung der emittierten Photonen dp/dt , die zur messbaren

PL Intensität beitragen, ist durch

$$\frac{dp}{dt} = k_r \sum_{i=1}^m n_i \quad (4.5)$$

gegeben, wobei m alle beteiligten Exziton-Gruppen bezeichnet. In der Simulation werden alle Gruppen mit einer Besetzung von 0,5% der Gesamtzahl aller Elektron-Loch Paare berücksichtigt. Bei einer Poisson-Verteilung in der Anfangsbesetzung und einer durchschnittlichen Anzahl von $\langle N \rangle = 3$ wird durch diese Bedingung auch noch die Gruppe, die 15 Elektron-Loch Paare beinhaltet, verrechnet. In der Literatur wurden im Gegensatz dazu nur die ersten vier Gruppen berücksichtigt [69].

Mit diesem System von gekoppelten Ratengleichungen kann nun die experimentell gemessene Abhängigkeit der Fluoreszenzrate von der Anregedichte gut bestätigt werden. Dazu muss für die verschiedenen Radien einzig die Wahrscheinlichkeit für Auger unterstützte Ionisation, P_a , angepasst werden. Für die rote Linie in Abbildung 4.5 wird so ein Wert von $P_a = 9,8\%$, für die blaue Linie ein Wert von $P_a = 11,4\%$ ermittelt. D.h. dass ca. 10% aller Nanokristalle, in denen Auger-Rekombination stattfindet, anschließend ionisiert sind. Zudem ist die Tendenz verständlich: Je kleiner die Nanokristalle, desto größer ist die Wahrscheinlich einer Ionisation. Kleinere Nanokristalle haben eine höhere Emissionsenergie. Daher wird hier der Energie aufnehmende Ladungsträger durch die Auger-Rekombination auch auf ein energetisch höheres Niveau gehoben, von dem aus er eine kleinere Energiebarriere zu überwinden hat, um in Oberflächenzustände zu gelangen.

4.3 Bestimmung der Breite der Tunnelbarriere in Nanokristallen

Im nächsten Schritt wird die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit für Auger unterstützte Ionisation von der Emissionsenergie der Nanokristalle genauer untersucht. In Abbildung 4.9 ist diese Abhängigkeit gezeigt. Die Datenpunkte für Nanokristalle mit einem mittleren Radius von 3 nm und 2,35 nm sind durch die Anpassung der roten und blauen Linie in Abbildung 4.5 abgeleitet und von oben bekannt. Die Datenpunkte für die durchschnittlichen Partikelradien von 1,3 nm und 1,65 nm wurden auf die gleiche

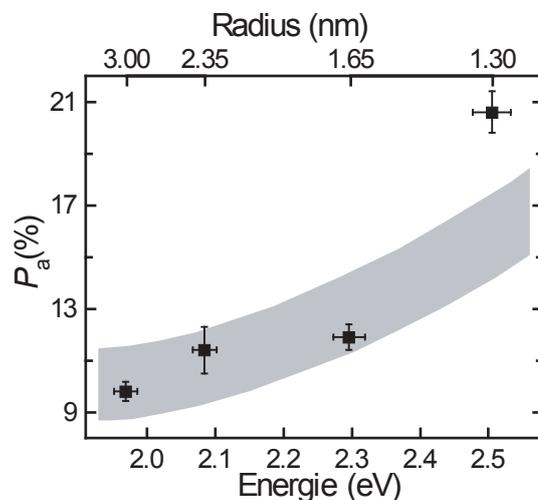


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit für Auger unterstützte Ionisation P_a vom Radius des Kerns und damit von der Emissionsenergie der CdSe/ZnS Nanokristalle. Der grau hinterlegte Bereich beschreibt die nach Gleichung 4.6 berechnete Tunnelwahrscheinlichkeit. Je kleiner die Partikel sind, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für Auger unterstützte Ionisation.

wie die vorher beschriebene Weise ermittelt. Auch hier wird ein Interferenzfilter mit einer Halbwertsbreite von ca. 10 nm zur Selektion eines Subensembles von Nanokristallen eingesetzt. Für jeden dieser „neuen“ Datenpunkte wurde eine weitere Probe angefertigt, d.h. im Gegensatz zu oben werden hier nicht zwei Subensembles einer Probe vermessen. Nach der Bestimmung der Rate der Fluoreszenz über einen weiten Bereich in der Anregedichte wird auch hier mit Gleichung 4.4 ein Wert für die Auger unterstützte Ionisation gewonnen. Es zeigt sich die im vorigen Abschnitt festgestellte Tendenz: Je kleiner die Nanokristalle sind, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation auf Grund einer vorangegangenen Auger-Rekombination. Im Fall der 1,3 nm kleinen Nanokristalle kann diese Wahrscheinlichkeit bis zu 20 % betragen.

Es stellt sich nun die Frage, ob die ermittelten Werte für P_a nachvollzogen werden können. Daher wird mit einem einfachen Modell die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons aus einem Potentialtopf berechnet und mit den gemessenen Daten verglichen. Bei einem solchen Ansatz gemäß der WKB-Näherung kann die Tunnelwahrscheinlichkeit T eines durch Auger-Rekombination angeregten Elektrons in CdSe/ZnS Nanokristallen mit einer Emissionsenergie E durch

$$T = \exp\left(-\sqrt{2 \cdot m_{e,eff}(E - V_0)} \cdot \frac{2b}{\hbar}\right) \quad (4.6)$$

angenähert werden [24]. b stellt die Breite der Tunnelbarriere dar. Für diese Berechnung wird eine Energiebarriere von $V_0 = 6 \text{ eV}$ angenommen [141]. Die effektive Masse der Elektronen $m_{e,eff}$ im gesamten Nanokristall setzt sich zusammen aus $m_{e,eff}$ im Kern und $m_{e,eff}$ in der Schale. Die beiden Anteile werden gemäß ihres Volumenanteils addiert und für die verschiedenen Partikelgrößen skaliert [25]. Der einzige nicht bekannte Parameter in Gleichung 4.6 ist daher die Breite b der Energiebarriere, welche nun angepasst wird.

Der grau hinterlegte Bereich in Abbildung 4.9 zeigt die mit Gleichung 4.6 berechnete Tunnelwahrscheinlichkeit für eine Breite der Barriere von $b = 2,52 \text{ \AA} \pm 0,21 \text{ \AA}$. Man erkennt die qualitative Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Auch hier ergibt sich eine für kleinere Nanokristalle erhöhte Transferwahrscheinlichkeit. Damit wurde ein effektiver Wert für die Tunnelbarriere für Elektronen zu Defektzuständen in sphärischen CdSe/ZnS Halbleiter-Nanokristallen bestimmt.

Um die generelle Bedeutung von Auger-Rekombination und Auger unterstützter Ionisation zu unterstreichen, werden nun numerische Simulationen durchgeführt, in denen P_a in einem größeren Bereich variiert wird. Die Resultate für den maximal möglichen Bereich von P_a sind in Abbildung 4.10 zu sehen. Wie schon oben gezeigt liefert eine Simulation ohne die Einbeziehung von Auger unterstützter Ionisation ($P_a = 0\%$) einen Abfall in der Rate des Fluoreszenzzerfalls mit steigender Anregedichte. Im Gegensatz dazu führt ein Modell, dass Auger unterstützte Ionisation als zwingende Konsequenz von Auger-Rekombination betrachtet ($P_a = 100\%$) zu einer superlinearen Abhängigkeit. Der experimentell festgestellte Bereich ist in Abbildung 4.10 schematisch grau hinterlegt. Er zeigt, dass Auger unterstützte Ionisation ein mögliches, aber nicht

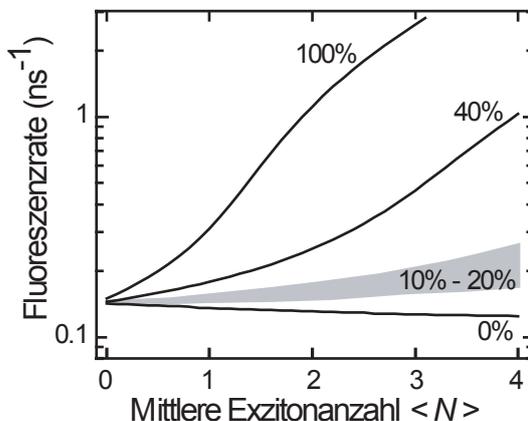


Abbildung 4.10: Numerische Simulation der Fluoreszenzrate in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Population von Elektron-Loch Paaren je Nanokristall. Die einzelnen Kurven entsprechen den unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten der Auger unterstützten Ionisation P_a . Die grau hinterlegte Region deutet den Bereich an, in dem die im Experiment ermittelten Datenpunkte liegen.

zwingendes, Resultat von Auger-Rekombination ist. Im Gegensatz zu Referenz [69] wird also eine Kombination von Auger- und Ionisationseffekten in Nanokristallen vorgeschlagen.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Zerfall der Fluoreszenz von sphärischen CdSe/ZnS Halbleiter-Nanokristallen sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Veränderungen in der Partikelgröße und in der Anregedichte gaben Aufschluss über nicht-strahlende Prozesse. Insbesondere wurde mit der *Auger unterstützten Ionisation* ein neuer, auf Auger-Rekombination basierender Zerfallskanal vorgeschlagen, dessen Wahrscheinlichkeit bei 10 % - 20 % liegt. Dies konnte durch ein theoretisches Modell unterstützt werden. Eine einfache Abschätzung zur Tunnelwahrscheinlichkeit von Elektronen in Defektzustände lieferte schließlich einen Wert von ca. $b = 2,52 \text{ \AA}$ für die effektive Breite der Tunnelbarriere an der Oberfläche der benutzten Nanokristalle.

5 Kontrolle der Ensembleemission von CdSe/CdS Nanostäbchen

In diesem Kapitel wird die Manipulation der Ensembleemission von CdSe/CdS Nanostäbchen durch ein äußeres elektrisches Feld gezeigt. Zuerst ist es notwendig, die unterschiedlichen Formen des feldfreien Fluoreszenzzerfalls elongierter Nanokristalle auf verschiedenen Zeitskalen zu betrachten. Insbesondere wird dabei die Rolle der Nanopartikelgeometrie angesprochen. Im Anschluss werden die Einflüsse des elektrischen Feldes auf die prompte Fluoreszenz erörtert. Dabei tritt neben einer Unterdrückung der Fluoreszenz auch ein Stark-Effekt in der Ensembleemission bei Raumtemperatur auf. Ursache hierfür ist eine Separation von Ladungsträgern im elongierten Nanokristall durch das elektrische Feld.

5.1 Einfluss der Partikelgeometrie auf die Dynamik der Ensembleemission

5.1.1 Fluoreszenzzerfall auf verschiedenen Zeitskalen

In Abschnitt 2.2 wurde bereits der Einfluss verschiedener Parameter auf den Fluoreszenzzerfall von Halbleiter-Nanokristallen diskutiert. Zum einen wurde dabei gezeigt, dass durch eine Änderung der Geometrie von CdSe/CdS Nanostäbchen der Wellenfunktionsüberlapp der Ladungsträger beeinflusst werden kann. Die Rate der strahlenden Rekombination und damit der Zerfall der PL Intensität hängt somit vom Aspektverhältnis ab [22]. Zum anderen ist es laut Sher *et al.* möglich, den PL Zerfall von sphärischen CdSe Nanokristallen mit und ohne passivierender Schale auf langen Zeitskalen mit einem Potenzgesetz zu beschreiben (vgl. Abschnitt 2.2.3) [74, 92]. Unklar ist bisher jedoch, ob der Fluoreszenzzerfall von *elongierten* Nanokristallen

auf langen Zeitskalen ebenfalls mit einem Potenzgesetz verknüpft ist und wie der Vergleich zur verzögerten Fluoreszenz sphärischer Nanokristalle ausfällt.

Abbildung 5.1 zeigt den normierten Fluoreszenzzerfall eines Ensembles nahezu sphärischer (rot, Aspektverhältnis 1,6) und stark elongierter (blau, Aspektverhältnis 4,0) Nanokristalle in einer Toluol Lösung. Die eingezeichneten schwarzen Kurven wurden anhand von Gleichung

$$I(t) = e^{-\frac{t}{\tau_{1/e}}} \quad (5.1)$$

berechnet und beschreiben eine exponentielle Abhängigkeit der integrierten PL Intensität I von der Zeit t mit einer Lebensdauer von $\tau_{1/e} = 5$ ns bzw. $\tau_{1/e} = 15$ ns. Die Daten wurden von Dr. Josef Müller mittels TCSPC (engl. *Time Correlated Single Photon Counting*) aufgezeichnet und bereits veröffentlicht [22]. In Abbildung 5.1 sind die Daten jedoch in einem doppel-logarithmischen Maßstab dargestellt, um die Form des verzögerten Fluoreszenzzerfalls aus beiden Nanokristallgrößen besser vergleichen zu können.

In den ersten Nanosekunden nach der Anregung folgt der Zerfall für beide Geometrien zunächst den eingezeichneten Kurven des exponentiellen Abfalls. Der Unterschied in der Zerfallszeit ist dabei auf das Maß der Ladungsträgerseparation in den räumlich unterschiedlich ausgedehnten Nanostäbchen zurückzuführen. Nach ca.

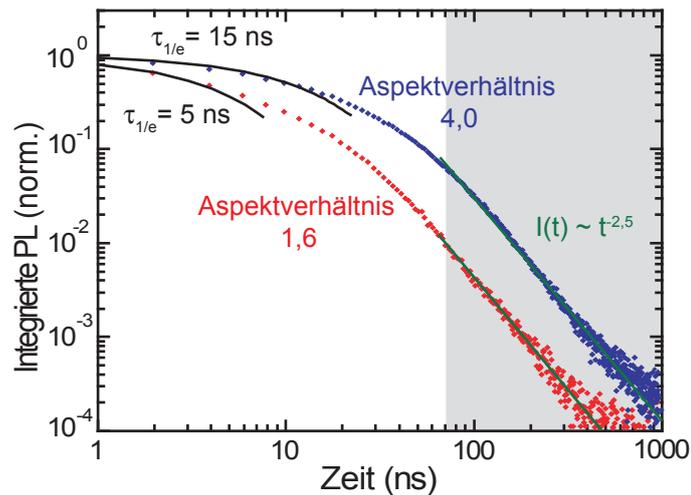


Abbildung 5.1: Normierte PL Intensität für nahezu sphärische (rot) und elongierte (blau) Nanokristalle in einem doppel-logarithmischen Diagramm. In den ersten 20 ns nach der Anregung folgt der Fluoreszenzzerfall in beiden Fällen einer exponentiellen Abhängigkeit. Ab ca. 70 ns kann der Zerfall jeweils anhand eines Potenzgesetzes beschrieben werden.

70 ns ändert sich jedoch die Charakteristik des Zerfalls der PL Intensität in beiden Fällen. Die Abhängigkeit lässt sich jetzt besser mit einem Potenzgesetz der Form

$$I(t) = A \cdot t^{-\alpha} \quad (5.2)$$

beschreiben. Der Exponent α stellt hierbei ein Maß für die Schnelligkeit des Zerfalls dar, A ist ein Vorfaktor. Auffällig ist die Vergleichbarkeit der Zerfallskurven ab ca. 70 ns: Eine Annäherung mit Gleichung 5.2 liefert in beiden Fällen einen Exponenten von $\alpha = 2, 5$.

Die Abweichung von einem exponentiellen Zerfall deutet darauf hin, dass auf langen Zeitskalen von Hunderten von Nanosekunden der strahlende Dipolübergang nicht mehr der dominante physikalische Prozess ist [85, 142]. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass die Emission hier - wie schon im Fall der sphärischen Nanokristalle - von der Wechselwirkung der angeregten Ladungsträger mit den Defektzuständen auf der Oberfläche der Nanokristalle bestimmt wird [74, 95]. Die Unabhängigkeit des Exponenten vom Aspektverhältnis unterstützt diese These und weist darauf hin, dass diese Wechselwirkung universell für alle Größen von Nanokristallen ist [94].

Ein ähnliches Verhalten kann auch für organische Halbleiter beobachtet werden [118]. Konjugierte Polymere zeigen ebenfalls einen langanhaltenden Zerfall ihrer Lumineszenz, der einem Potenzgesetz entspricht. Der Exponent liegt hier ähnlich wie im Fall der Nanokristalle bei $\alpha = 2, 3$. Im Unterschied zu den Nanokristallen ist die verzögerte Lumineszenz in einem organischen Halbleiter durch eine intermolekulare Ladungsseparation begründet. In den verdünnten Proben der Nanokristalle ist jedoch ein Transfer zwischen Partikeln unwahrscheinlich. Daher sollte der Ladungstransfer innerhalb der Partikel stattfinden.

5.1.2 Wellenfunktionsüberlapp und energetische Verschiebung

Das Emissionsverhalten von Halbleiter-Nanostäbchen lässt sich demnach in verschiedene Zeitbereiche aufteilen, denen jeweils unterschiedliche physikalische Mechanismen zugrunde liegen. Diese Prozesse wirken sich nicht nur auf die Dynamik des Fluoreszenzzerfalls, sondern auch auf die zeitliche Änderung der Emissionswellenlänge nach der Anregung eines Ensembles aus.

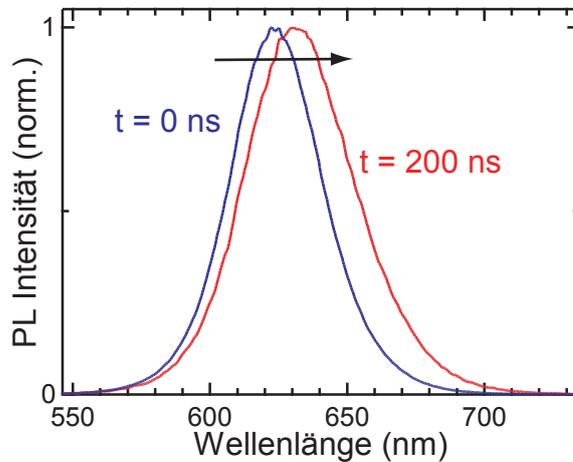


Abbildung 5.2: Normierte Ensembleemission von CdSe/CdS Nanostäbchen mit einem Aspektverhältnis (AV) von 4,0. In blau ist das Spektrum zum Zeitpunkt der optischen Anregung dargestellt. 200 ns später (rot) ist die Emission deutlich hin zu einer höheren Wellenlänge verschoben.

Abbildung 5.2 zeigt das normierte Emissionsspektrum von CdSe/CdS Nanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 4,0 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. In blau ist das Spektrum zum Zeitpunkt der Anregung zu sehen. Die rote Kurve stellt die Emission 200 ns später dar. Deutlich erkennbar ist das Spektrum zum späteren Zeitpunkt um ≈ 7 nm hin zu einer höheren Wellenlänge verschoben.

Das beobachtete Verhalten lässt sich durch die Größenverteilung der beteiligten Nanokristalle erklären. Das Emissionsspektrum eines Ensembles von Nanokristallen ist durch die verschiedenen zur Emission beitragenden Größen inhomogen verbreitert. Dabei bestimmt hauptsächlich der Durchmesser der Nanokristalle die Emissionswellenlänge [40]. Kleine Partikel emittieren bei kleinen Wellenlängen wohingegen die „rote“ Flanke des Spektrums durch die Emission größerer Nanokristalle zustande kommt. Eine genauere Analyse der TEM-Aufnahmen von Abbildung 2.7 zeigt nun, dass der Durchmesser der Nanostäbchen leicht mit dem Aspektverhältnis zunimmt. Eine Änderung in der Länge des Partikel von 5 nm auf 16 nm geht mit einer Änderung im Durchmesser von 3,5 nm bis 4,1 nm einher [10]. Daher ergibt sich innerhalb einer inhomogen verbreiterten Probe mit einem festen Aspektverhältnis ebenfalls eine Größenverteilung in der Länge der Nanostäbchen.

Nach erfolgter Anregung eines solchen Ensembles findet eine strahlende Rekombination zuerst in den kurzen Nanostäbchen statt, da diese die geringste Separation der Ladungsträger und damit den größten Wellenfunktionsüberlapp aufweisen [22]. Diese kurzen Nanostäbchen haben aber auch den kleinsten Radius und damit die kürzeste Emissionswellenlänge. Die Anregung in den zur blauen Seite des Spektrums

beitragenden kleinen Nanokristallen zerfällt daher schneller als die Anregung in den großen Nanopartikeln. Diese Ungleichheit in der Zerfallszeit wirkt sich zum beobachteten Zeitpunkt $t = 200$ ns als Verschiebung des PL Spektrums hin zu einer größeren Wellenlänge aus. Interessant ist es nun, diese energetische Verschiebung zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung und für verschiedene Aspektverhältnisse zu untersuchen.

Dynamik der Emissionswellenlänge für verschiedene Aspektverhältnisse

Abbildung 5.3 gibt einen Überblick über die zeitliche Änderung des Maximums der Ensembleemission von CdSe/CdS Nanostäbchen mit vier verschiedenen Aspektverhältnissen (AV): 1,4; 2,8; 3,6 und 4,0. Die Nanokristalle sind jeweils in Chloroform gelöst. Die Proben wurden an dem im Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Aufbau vermessen.

Deutlich sichtbar ist hier die oben angedeutete Abhängigkeit des Durchmessers vom Aspektverhältnis: Je kleiner das Aspektverhältnis ($AV \rightarrow 1,4$), desto kleiner ist der Durchmesser und damit die Emissionswellenlänge der Nanokristalle. Außerdem zeigt sich für alle Aspektverhältnisse nach der Anregung zuerst die beschriebene Verschiebung der Emission hin zu niedrigeren Energien. Allerdings kehrt sich dieser Trend zu einem für jede Größe spezifischen Zeitpunkt um, und die Emissionswellenlänge

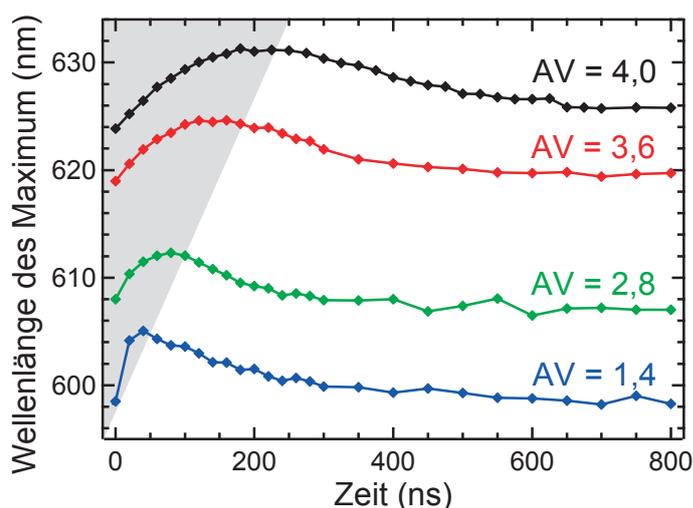


Abbildung 5.3: Zeitliche Veränderung des Emissionsmaximums von Nanostäbchen für verschiedene Aspektverhältnisse. Neben der unterschiedlichen absoluten Wellenlänge beeinflusst die Geometrie auch die zeitliche Entwicklung der energetischen Änderung. Das graue Dreieck deutet die Dauer bis zur maximalen Verschiebung für die verschiedenen Größen an.

nähert sich wieder nahezu dem Ausgangswert an. Im Folgenden soll versucht werden, dieses überraschende und bisher nicht dokumentierte Verhalten zu erklären.

Zur Lichtemission der Nanokristalle tragen zwei konkurrierende Prozesse bei: Prompte und verzögerte Fluoreszenz. Die Wellenlänge der anfänglichen Emission wird dabei durch die Größenverteilung der Nanostäbchen bestimmt. Durch die unterschiedliche Rekombinationszeit innerhalb der Größenverteilung verschiebt sich danach die Ensembleemission zuerst hin zu größeren Wellenlängen, wo die Rekombination in größeren Teilchen langsamer erfolgt [22]. Je mehr Zeit seit der Anregung vergangen ist, desto schwächer wird dieser Beitrag der prompten Fluoreszenz zur Gesamtemission im Vergleich zur verzögerten Fluoreszenz.

Die verzögerte Fluoreszenz eines Nanokristalls wird dominiert vom Übergang in Defektzuständen gefangener Ladungsträgern auf das strahlende Niveau [74, 94]. Da die Änderung der Quanteneffizienz eines elongierten Nanokristalls durch das Aspektverhältnis rein auf eine Änderung des Wellenfunktionsüberlapps zurückgeführt werden kann, kann die nicht-strahlende Rate als konstant für alle Größen angenommen werden [22]. Wie bei der anfänglichen Emission tragen daher auch zu späten Zeiten alle Größen innerhalb des Ensembles zur verzögerten Fluoreszenz bei. Aufgrund der vergleichbaren Größenverteilung ist in diesem Zeitbereich auch die Emissionswellenlänge vergleichbar. Je mehr nun die verzögerte Fluoreszenz die Emission dominiert, d.h. je mehr Zeit seit der Anregung vergangen ist, desto mehr sollte das Emissionsspektrum wieder dem Spektrum zum Zeitpunkt der Anregung gleichen. Genau dieses Verhalten zeigt sich in Abbildung 5.3.

Die maximale energetische Verschiebung in der Emission kommt durch das Wechselspiel dieser beiden Prozesse zustande. In Nanostäbchen mit einem kleinen Aspektverhältnis ist die prompte Fluoreszenz schon nach ca. 50 ns weitgehend zerfallen. Die verzögerte Fluoreszenz verschiebt das Spektrum deshalb schon früh wieder hin zur Ausgangswellenlänge. In Nanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 4,0 nimmt der Zerfall der prompten Fluoreszenz mehr Zeit in Anspruch. Dieser Trend ist in Abbildung 5.3 durch das graue Dreieck angedeutet. Die maximale Wellenlängenänderung ist in allen Proben ähnlich.

Vergleicht man die Proben mit dem niedrigsten und dem höchsten Aspektverhältnis hinsichtlich der Zeit, bis die maximale energetische Verschiebung der Ensembleemission

erreicht wurde, ergibt sich ein Faktor von ≈ 4 . Dieser Wert stimmt gut mit dem berechneten Unterschied in der strahlenden Rate ebenso ausgedehnter Nanostäbchen überein [22]. Somit ist zu vermuten, dass auch in dem gegenwärtigen Fall die Abhängigkeit des Zerfalls der prompten Fluoreszenz von der Partikelausdehnung rein auf die Änderung der strahlenden Rate zurückgeführt werden kann und auf dieser Zeitskala eine etwaige Beeinflussung von nicht-strahlenden Prozessen noch keine Rolle spielt.

Die Fluoreszenz von Nanokristallen wird also je nach der Zeit, die seit der Anregung vergangen ist, von unterschiedlichen physikalischen Prozessen dominiert. Da im Folgenden die Beeinflussung der Ensembleemission von Nanostäbchen durch ein elektrisches Feld gezeigt werden soll, ist eine Untergliederung der Effekte, je nach der Zeitskala in der diese stattfinden, sinnvoll. Im Rest von Abschnitt 5 werden daher zuerst Veränderungen der prompten Fluoreszenz unter dem Einfluss eines externen elektrischen Feldes erläutert. In Abschnitt 6 sind dessen Auswirkungen auf die verzögerte Fluoreszenz dargestellt.

5.2 Elektrische Beeinflussung der prompten Fluoreszenz

Bei den nachfolgend gezeigten Untersuchungen von feldfreier und feldmodifizierter prompter Fluoreszenz ist die zeitliche Anordnung des Detektionsfensters zum Laserpuls von entscheidender Bedeutung. Daher wird in den nachfolgenden Graphen jeweils eines der in Abschnitt 3.2.2 erklärten Detektionsschemata dargestellt. In Abbildung 5.4 ist dies exemplarisch zu sehen. Die schwarze Kurve zeigt dabei immer die vom elektrischen Feld unbeeinflusste Emission. Ist das elektrische Feld aktiviert, erscheint die entsprechende Kurve rot. Alle nachfolgenden Messungen wurden an Nanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 4,0 durchgeführt.

5.2.1 Fluoreszenzunterdrückung durch ein elektrisches Feld

Zeitgleich mit der Laseranregung wird das Emissionsspektrum einer Probe, bestehend aus der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Schichtstruktur, in einem Messfenster von 50 ns detektiert. In Abbildung 5.4 ist diese unbeeinflusste Ensembleemission als

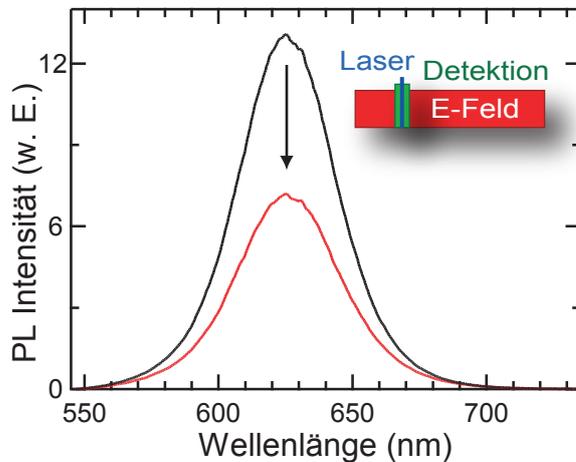


Abbildung 5.4: Prompte Fluoreszenz eines Ensembles von elongierten Nanokristallen mit (rot) und ohne (schwarz) externem elektrischen Feld (E-Feld). Durch das elektrische Feld wird die Lichtemission sichtbar unterdrückt. Im Nebenbild ist das verwendete Detektionsschema dargestellt.

schwarze Kurve dargestellt. Die rote Kurve zeigt die veränderte Emission während ein elektrisches Feld von ca. 1 MV/cm zwischen den Elektroden anliegt. Deutlich erkennbar ist die Unterdrückung der PL Intensität. Während das elektrische Feld aktiv ist, wird die Fluoreszenz um einen Faktor von ca. 40 % unterdrückt.

Eine Unterdrückung der Fluoreszenz wurde bereits von Müller *et al.* an einzelnen, parallel zum Feld ausgerichteten Halbleiter-Nanostäbchen beobachtet [22]. Im vorliegenden Fall sind die in einer Polystyrolmatrix eingebetteten Nanostäbchen jedoch zufällig orientiert. In denjenigen Nanostäbchen, die parallel (nicht antiparallel!) zum elektrischen Feld - oder zumindest mit einer ausreichend großen parallelen Komponente dazu - ausgerichtet sind, findet durch das elektrische Feld eine signifikante räumliche Trennung der optisch generierten Ladungsträger statt. Das Loch verbleibt dabei aufgrund der asymmetrischen Bandstruktur im CdSe Kern der Heterostruktur. Das über den CdSe Kern und die CdS Schale delokalisierte Elektron wird hingegen weiter vom Kern entfernt. Der Überlapp der beiden quantenmechanischen Wellenfunktionen wird somit durch das elektrische Feld verringert. Da das Quadrat des Überlapps der Wellenfunktionen proportional zur strahlenden Rate ist, verringert sich auch diese entsprechend [76, 77]. Unter der Annahme einer nahezu konstanten nicht-strahlenden Rate für die prompte Fluoreszenz (vgl. oben) folgt daraus eine Abnahme der Quanteneffizienz und damit der Emissionsintensität unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes.

Die gemessenen 40 % PL Unterdrückung sind ein überraschend hoher Wert. Bei einer Aufteilung der Orientierungen auf die drei Hauptachsen werden nur 1/6 der

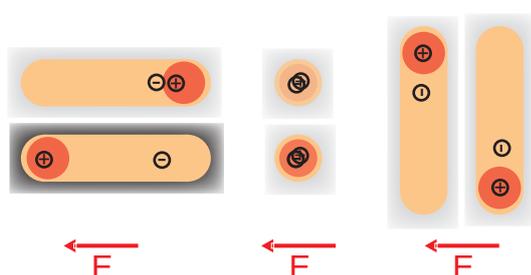


Abbildung 5.5: Geometrische Aufteilung der Orientierungen der Nanostäbchen auf die drei Hauptachsen. Nur 1/6 der Nanostäbchen kann signifikant vom elektrischen Feld beeinflusst werden (dunkler Hintergrund).

Nanostäbchen, also $\approx 17\%$, in geeigneter Weise vom Feld beeinflusst. Abbildung 5.5 zeigt schematisch die Orientierungen. Die maximale Separation wird nur für den Fall mit dunklem Hintergrund erreicht. Nur hier werden die Ladungsträger durch des elektrische Feld signifikant räumlich getrennt. Vermutlich reichen aber auch Projektionen auf diese Lage, also kleine Verkippungen der anders orientierten Nanostäbchen aus, um eine effektive Ladungsträgerseparation und damit eine wirksame Reduktion der Emission zu erreichen.

Auch in dichtgepackten Nanokristallfilmen wurde eine schwache Unterdrückung der Emission von einigen Prozent beobachtet und ursächlich Ionisation und Photo-stromgeneration zugeschrieben [143]. In solchen Filmen wurden durch Auftropfen selbststorganisierte, dreidimensionale Netzwerke von CdSe-Nanokristallen erzeugt. Im Unterschied dazu befinden sich die Nanokristalle im vorliegenden Fall jedoch in einer isolierenden Matrix aus Polystyrol, die einen Photostrom unterbindet. Außerdem verhindern die zu beiden Seiten des Polymerfilms angrenzenden dünnen Schichten aus isolierendem Siliziumoxid einen Stromfluss durch die Probe (vgl. Abbildung 3.1). Die beobachteten Effekte werden daher einem Separationsprozess innerhalb des Partikels zugeschrieben.

5.2.2 Stark-Effekt in der Ensembleemission von CdSe/CdS Nanostäbchen

Wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, führt der Einfluss eines elektrischen Feldes neben der Unterdrückung der PL Intensität auch zu einer Rotverschiebung der Emissionsenergie einzelner Nanostäbchen. Dieser Effekt ist bekannt als Stark-Effekt in quantenbeschränkten Strukturen (QCSE) [101]. An einzelnen Nanostäbchen konnte bisher bei tiefen Temperaturen (5 K) eine maximale Verschiebung von 75 meV bei

einem Feld von 600 kV/cm nachgewiesen werden [22]. Interessant für Anwendungen wie z.B. optische Lichtmodulatoren ist nun der Aspekt, ob ein signifikanter QCSE auch in der Ensembleemission von Nanostäbchen zu beobachten ist. Wenn möglich, sollte der Effekt auch bei Raumtemperatur sichtbar sein.

Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, sollte die maximale Ladungsträgerseparation in feldparallel ausgerichteten Nanostäbchen auftreten. Zusätzlich bewirkt ein elektrisches Feld durch den großen Potentialabfall in derart orientierten Nanostäbchen den maximal erreichbaren QCSE (vgl. Abschnitt 2.2.4). Da in der verwendeten Probe die Nanokristalle zufällig orientiert vorliegen, erwartet man eine wesentlich schwächere spektrale Verschiebung als in einzelnen, optimal orientierten Nanostäbchen [22].

QCSE in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Anregung

Zuerst werden nun die Spektren der Ensembleemission für den feldfreien und den feldbeeinflussten Fall zum Zeitpunkt der Anregung verglichen. Dazu sind in Abbildung 5.6 (a) die beiden PL Spektren von Abbildung 5.4 normiert dargestellt. Die zeitgleich mit der Laseranregung mittels eines 50 nm breiten Detektionsfensters aufgenommenen Spektren zeigen nahezu keinen energetischen Unterschied. Durch die effiziente Ladungsträgertrennung wird eine Rekombination in exakt den Nanostäbchen verhindert, die einen Stark-Effekt zeigen müssten. Das vom elektrischen Feld beeinflusste Spektrum setzt sich daher weitestgehend aus der strahlenden Rekombination in den

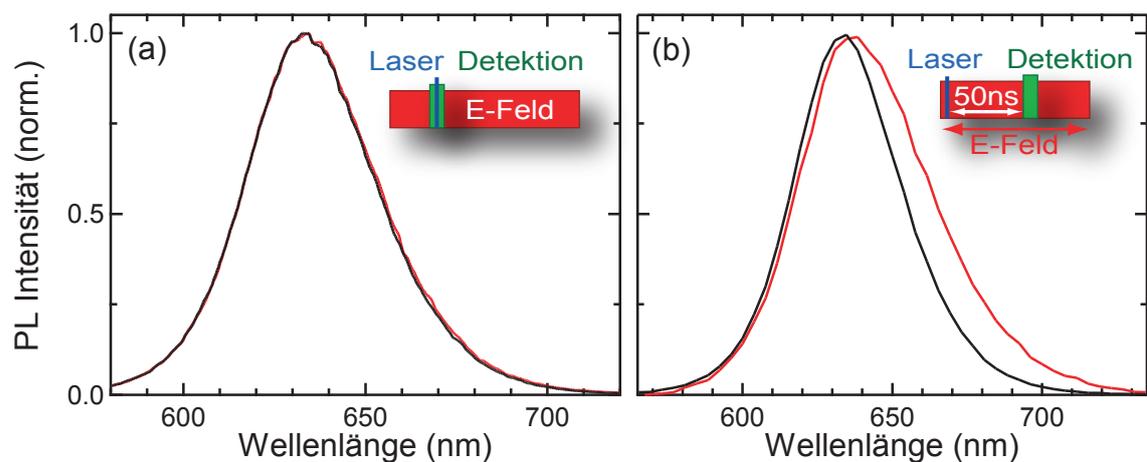


Abbildung 5.6: Unterschiedlicher Einfluss des elektrischen Feldes auf das Emissionsspektrum (a) zum Zeitpunkt des Laserpulses und (b) 50 ns später. Erst durch die zeitliche Verzögerung der Detektion lässt sich auch in der Ensembleemission ein signifikanter Stark-Effekt nachweisen.

restlichen, nicht passend orientierten Nanopartikeln zusammen. In diesen ist aber nahezu kein QCSE zu erwarten, weswegen das gemessene Spektrum mit dem feldfreien Spektrum nahezu identisch ist.

Mit der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen zeitaufgelösten Detektionstechnik lässt sich nun die zeitliche Veränderung der Fluoreszenz ausnutzen und so auch in der Ensembleemission ein signifikanter Stark-Effekt nachweisen. Die in Abbildung 5.6 (b) dargestellten, normierten Spektren sind bei einer Feldstärke von ca. 2 MV/cm mit einem zeitlichen Abstand von 50 ns zum Laserpuls aufgenommen. Deutlich ist jetzt der Einfluss des elektrischen Feldes auf das Spektrum zu erkennen. In Übereinstimmung mit Ensemblemessungen der Elektroabsorption wird das Maximum der Ensembleemission um ≈ 5 nm hin zu einer größeren Wellenlänge verschoben [144, 145]. Gleichzeitig erhöht sich die Breite des Spektrums um ca. 25 %, was hauptsächlich auf eine Beeinflussung der niederenergetischen, „roten“ Flanke des Spektrums zurückzuführen ist.

Es soll im Folgenden versucht werden, obiges Verhalten mit einer Änderung der effektiven Größenverteilung der emittierenden Nanokristalle und der daraus resultierenden Dynamik der Ensembleemission innerhalb der ersten 100 ns zu erklären:

- 1) **Abhängigkeit des QCSE von der Orientierung der Nanokristalle.** Im verwendeten Messfenster von 50 ns - 100 ns nach der Anregung sind diejenigen Nanostäbchen, die nicht oder nur wenig vom elektrischen Feld beeinflusst werden, aufgrund der typischen PL Zerfallszeit von 20 ns, bereits weitgehend wieder im Grundzustand. Andererseits wird in den feldparallel orientierten Partikeln durch die effektive Ladungsträgertrennung die strahlende Rekombination teilweise unterdrückt und daher die Fluoreszenzlebensdauer verlängert. Dies bedeutet daß zu späteren Zeiten die Ensembleemission mit größerer Wahrscheinlichkeit von feldparallelen Nanostäbchen stammt, die aber aufgrund ihrer Orientierung ebenfalls einen größeren Stark-Effekt aufweisen. Daher ist die feldmodifizierte Fluoreszenz 50 ns nach der optischen Anregung hin zu höheren Wellenlängen verschoben.
- 2) **Abhängigkeit des QCSE von der Nanopartikelgröße.** Die im Spektrum ersichtliche inhomogene Verbreiterung der Emission ist in den unterschiedlichen Durchmesser der beteiligten Nanostäbchen begründet. Damit sind auch leicht

unterschiedliche Ausdehnungen in Richtung der kristallographischen c-Achse verbunden. Nanostäbchen mit größerem Durchmesser sind auch länger [10]. Durch die erhöhte Ladungsträgerseparation in längeren Nanostäbchen ist auch der Stark-Effekt in diesen Partikeln größer als im Durchschnitt. Da die niederenergetische Seite des Spektrums mit Nanokristallen größerer Ausdehnung korreliert ist, wird diese mit erhöhter Wahrscheinlichkeit vom Feld beeinflusst.

- 3) **Abhängigkeit des Fluoreszenzzerfalls von der Nanopartikelgröße.** Wie in Abbildung 5.1 gezeigt, findet in größeren Nanostäbchen - neben der Verschiebung der Emission hin zu kleineren Energien - ein langsamerer Fluoreszenzzerfall aufgrund des verkleinerten Überlapps der Ladungsträgerwellenfunktionen statt. Daher trägt die Emission von größeren Nanostäbchen zu späteren Zeiten verstärkt zur Gesamtemission bei. Da der Grad der Ladungsträgerseparation ebenfalls von der Größe des Partikels abhängt (vgl. 2), zeigt sich in den Nanokristallen, in denen die Fluoreszenz langsamer zerfällt, zu späteren Zeiten ebenfalls ein verstärkter QCSE.

Bisherige Veröffentlichungen konnten keinen Stark-Effekt in der Ensembleemission von Nanokristallen nachweisen [88]. Obige Überlegungen weisen jedoch darauf hin, dass die Fluoreszenz mit zunehmendem zeitlichen Abstand vom Anregepuls vermehrt von vergleichsweise großen, feldparallel orientierten Nanostäbchen stammt, die auch den größten Stark-Effekt aufweisen sollten. Mit der beschriebenen Technik kann durch ein zeitlich verzögertes Detektionsfenster dieses Subensemble ausgewählt und so ein QCSE in der Ensembleemission bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Neben der Einzelpartikelspektroskopie und dem spektralen Lochbrennen, die jeweils Messungen in der Frequenzdomäne entsprechen, steht somit auch in der Zeitdomäne eine Technik zur Verfügung, um Teilgruppen eines Ensembles zu adressieren und so Effekte isoliert zu betrachten.

Semiempirisches Modell

Abbildung 5.7 (a) zeigt nun die kontinuierliche energetische Verschiebung des Maximums der Ensembleemission bei einer variablen Feldstärke von bis zu 2 MV/cm, jeweils gemessen 50 ns nach der optischen Anregung. Die Messpunkte lassen sich gut mit einer rein quadratischen Abhängigkeit beschreiben. Es wird eine Rotverschiebung

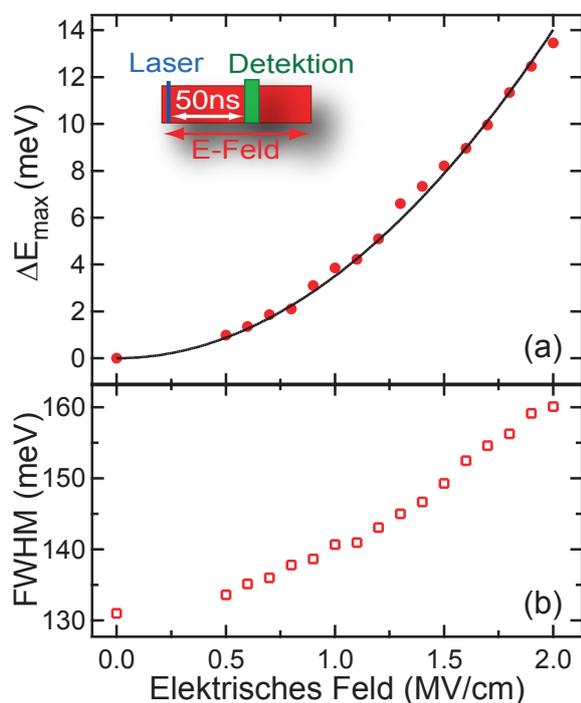


Abbildung 5.7: (a) Abhängigkeit der energetischen Verschiebung des PL Maximums vom angelegten elektrischen Feld. Die Daten können gut mit einer quadratischen Kurve beschrieben werden. Der maximale Stark-Effekt beträgt 14 meV. (b) Abhängigkeit der spektralen Halbwertsbreite FWHM vom angelegten elektrischen Feld. Bei maximaler Feldstärke erhöht sich die Halbwertsbreite um ca. 25%. Die Aufnahme der Messdaten erfolgte jeweils 50 ns nach der Anregung der Nanokristalle.

von maximal 14 meV beobachtet. Die zugehörige spektrale Verbreiterung ist anhand der Halbwertsbreite (FWHM) in Abbildung 5.7 (b) dargestellt.

In einer früheren Untersuchung von 83 einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen mit einem mittleren Aspektverhältnis von 4,0 wurde ein durchschnittlicher QCSE von 25 meV für ein elektrisches Feld von 375 kV/cm gemessen [40]. In derselben Untersuchung wurde die funktionale Abhängigkeit der energetischen Verschiebung vom angelegten Feld mit einer Gleichung beschrieben, die von Empedocles und Bawendi bei der Untersuchung einzelner sphärischer CdSe Nanokristalle als semiempirisches Modell eingeführt wurde [88]. Die Abhängigkeit der energetischen Verschiebung ΔE von der angelegten Feldstärke F wird dabei mit Hilfe eines Dipolmoments p und einer Polarisierbarkeit α ausgedrückt:

$$\Delta E = p \cdot F + \frac{\alpha}{2} \cdot F^2 \quad (5.3)$$

Wird über Gleichung 5.3 die erwartete Stark-Verschiebung mit den aus [88] bekannten Werten für α und p für eine Feldstärke von 2 MV/cm berechnet, erhält man einen Wert von $\Delta E \approx 700$ meV. In der Realität ist jedoch das elektrische Feld durch die von 1 verschiedenen Dielektrizitätskonstanten der Matrix ($2 < \epsilon_{Polystyrol} < 2,8$)

und der Nanokristalle ($\epsilon_{CdSe/CdS} = 9,9$) teilweise abgeschirmt. Um die beobachtete energetische Verschiebung von 14 meV zu erreichen, ist eine Abschwächung des Feldes um einen Faktor von ≈ 6 notwendig. Dies wiederum stimmt überein mit der Berechnung einer effektiven Dielektrizitätskonstanten, die sich aus den Volumenanteilen der beteiligten Materialien ergibt.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Ensembleemission von elongierten Halbleiter-Nanokristallen auf verschiedenen Zeitskalen untersucht. Durch Messungen der Emissionsdynamik hinsichtlich Intensität und Wellenlänge konnte der Fluoreszenzzerfall in zwei Zeitbereiche unterschieden werden, denen jeweils unterschiedliche physikalische Prozesse zugrunde liegen: prompte und verzögerte Fluoreszenz. Anschließend wurde die Manipulation der prompten Fluoreszenz durch ein externes elektrisches Feld dargestellt. Mit der verwendeten zeitaufgelösten Technik war es möglich, einen signifikanten Stark-Effekt in der Ensembleemission elongierter CdSe/CdS Nanokristalle bei Raumtemperatur sichtbar zu machen.

6 Speicherung optischer Anregungen in CdSe/CdS Nanostäbchen

Bisher wurden die Auswirkungen der elektrisch bedingten Ladungsträgerseparation in Nanostäbchen anhand von Veränderungen der prompten Fluoreszenz dargestellt. Es wurde eine Unterdrückung der anfänglichen PL Intensität und ein je nach Detektionszeitpunkt auftretender QCSE beobachtet. In jedem Fall findet dabei eine Reduzierung des Wellenfunktionsüberlapps zwischen Elektron und Loch statt, was wiederum eine Reduktion der strahlenden Rate zur Folge hat. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, in welchem Maße auch die verzögerte Fluoreszenz von einem elektrischen Feld beeinflusst wird. Es zeigt sich, dass dies, kombiniert mit der Nutzung von Defektzuständen, zur Aufspeicherung und kontrollierten Freigabe optischer Anregungen auf langen Zeitskalen genutzt werden kann. Dabei werden Aufspeicherzeiten erreicht, die um den Faktor 10^5 über der Fluoreszenzlebensdauer der verwendeten Nanokristalle liegen.

6.1 Speicherung von Exzitonen durch ein elektrisches Feld

Wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, wird durch ein elektrisches Feld die prompte Fluoreszenz eines Ensembles von CdSe/CdS Nanostäbchen zum Zeitpunkt der Anregung teilweise unterdrückt. Abbildung 6.1 zeigt nun zwei Spektren, die ca. $1 \mu\text{s}$ nach der Laseranregung mit einem Messfenster von 50 ns aufgenommen wurden. Wie anhand der schwarzen Kurve zu sehen ist, ist zu diesem Zeitpunkt die Fluoreszenz der Probe ohne Einfluss eines elektrischen Feldes bereits stark abgeklungen. Daher wurde das Messsignal zehnfach vergrößert dargestellt. Im Unterschied zu Abbildung 5.4 zeigt die rote Kurve das Spektrum eines Ensembles unmittelbar *nach* dem Abschalten

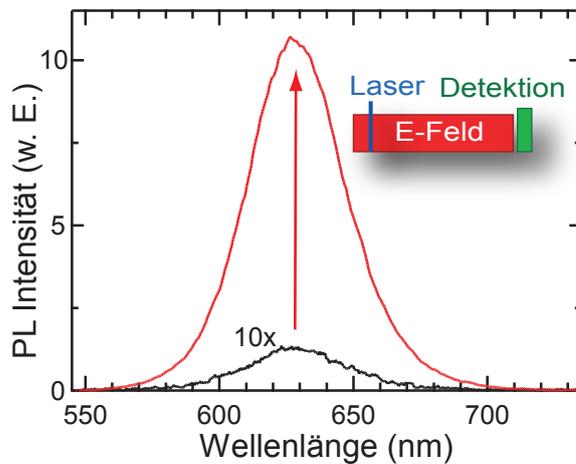


Abbildung 6.1: Verzögerte Fluoreszenz ohne (schwarz) und mit (rot) *vorher* angelegtem elektrischen Feld, gemessen $1,03 \mu\text{s}$ nach dem Laserpuls. Die Emission ohne elektrisches Feld wurde zum besseren Vergleich zehnfach vergrößert. Wurde ein elektrisches Feld angelegt, erhöht sich die Emission um den Faktor 80. Das kleine Nebenbild zeigt schematisch das Detektionsschema.

eines elektrischen Feldpulses, der für ebendiese Zeitspanne ($1 \mu\text{s}$) aktiv war. In der Nebenabbildung ist das Detektionsschema skizziert.

Deutlich erkennbar erhöht sich die Fluoreszenz signifikant, wenn ein elektrisches Feld angelegt ist. Werden beide Spektren aufintegriert und verglichen, ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von 80 durch das elektrische Feld. Es scheint somit möglich, optische Anregungsenergie in einer halbleitenden Nanostruktur durch ein elektrisches Feld mindestens 50 mal länger zu speichern, als es die $1/e$ -Zeit des entsprechenden Fluoreszenzzerfalls zulassen würde.

Abbildung 6.2 fasst die zeitliche Entwicklung der spektral integrierten Fluoreszenz bei Raumtemperatur für den Fall ohne (schwarz) und mit (rot) einem angelegten elektrischen Feld von ca. $1 \mu\text{s}$ Länge zusammen. Während die Probe dem Feld ausgesetzt ist, wird die Fluoreszenz dauerhaft unterdrückt. Ein Ausschalten des Feldes führt jedoch zu einem plötzlichen Freiwerden der gespeicherten Energie in einem signifikanten Fluoreszenzsignal. Um dies besser darzustellen, ist die y-Achse in Abbildung 6.2 logarithmisch gewählt. In den kleinen Nebenabbildungen sind schematisch die Ausdehnung beider Wellenfunktionen und die Größenverhältnisse der verwendeten Nanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 4,0 zu sehen [22].

Der Unterschied in der Energie der Bandlücke zwischen CdSe und CdS ($\Delta E = 0,76 \text{ eV}$) führt zu einer Beschränkung des Lochs im CdSe Kern, während das Elektron über den kompletten Bereich der Nanostruktur delokalisiert ist. Diese Bandstruktur, kombiniert mit der intrinsischen Asymmetrie der Nanostäbchen, ermöglicht einem elektrischen Feld die effektive Beeinflussung des Elektrons und

damit der Ladungsträgerseparation. Wird das Feld wieder ausgeschaltet, reduziert sich die Separation und die aufgespeicherte Energie wird durch Rekombination der Ladungsträger wieder freigegeben.

Ein Vergleich der Integrale unter den beiden Kurven zeigt, dass ca. 10% der innerhalb der $1\ \mu\text{s}$ fortlaufend unterdrückten Fluoreszenz in der PL Überhöhung nach dem Abschalten des elektrischen Feldes frei wird. Dies entspricht ca. 4% der gesamten PL Intensität. Dieser Wert kann als Maß für die Speichereffizienz herangezogen werden. Bedingt durch die Geometrie des Aufbaus stellt er jedoch nur eine untere Grenze für die Speichereffizienz dar. Da die Probe aus einem Ensemble verschieden orientierter Nanostäbchen besteht, reagieren nicht alle Partikel in gleicher Weise auf das Feld. Wie in Abbildung 3.9 zu sehen ist, erfolgt die Detektion der Emission senkrecht zu den Elektroden und damit parallel zum elektrischen Feld. Die parallel orientierten Nanostäbchen werden am stärksten beeinflusst und weisen daher die höchste Speichereffizienz auf. Da sich der Übergangsdipol in den Nanostäbchen jedoch

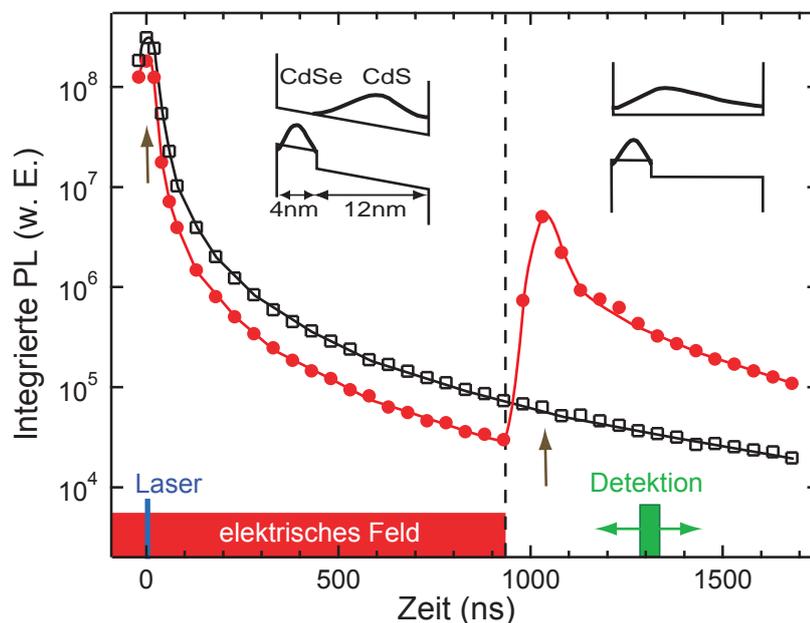


Abbildung 6.2: Elektrische Speicherung optischer Anregungen in elongierten Nanokristallen bei Raumtemperatur. Zeitaufgelöster Fluoreszenzzerfall mit (rot) und ohne (schwarz) angelegtem elektrischen Feldpuls von ca. $1\ \mu\text{s}$ Dauer. Die braunen Pfeile zeigen die zeitliche Position der Spektren von Abbildung 5.4 und Abbildung 6.1. Der Grad der Separation der Wellenfunktionen von Elektron und Loch ist schematisch in den kleinen Abbildungen dargestellt [22].

an der Richtung der kristallographischen c -Achse orientiert, emittieren diese stark beeinflussten Partikel in einer Richtung, die senkrecht zur Detektionsrichtung ist [10]. Sie tragen daher kaum zum Signal bei. Somit generiert sich das detektierte Signal hauptsächlich aus der Emission von Nanostäbchen mit einer signifikanten parallelen Komponenten in Richtung des elektrischen Feldes *und* in Richtung der Detektion.

Abhängigkeit der Speichereffizienz vom elektrischen Feld

Es stellt sich nun die Frage, in welcher funktionalen Weise die Speichereffizienz von der Stärke des elektrischen Feld kontrolliert werden kann. In Abbildung 6.3 (a) wurden deshalb Spektren der Fluoreszenzüberhöhung nach dem Abschalten des elektrischen Feldes bei verschiedenen Spannungen von 10 V - 40 V aufgenommen, was einer Feldänderung von ca. 0,3 MV/cm - 1,2 MV/cm entspricht. Deutlich erkennbar steigt das aufgespeicherte Signal mit steigender Spannung an. Eine Integration der Spektren zeigt dabei eine nahezu linearen Abhängigkeit von der Feldstärke, wie in Abbildung 6.3 (b) zu sehen ist. Eine weitere Erhöhung der Feldstärke führt zu Überschlag und Kurzschlüssen innerhalb der dünnen Polymer/Nanokristallschicht.

Das beobachtete Verhalten steht im Gegensatz zu einer quadratischen Abhängigkeit, wie sie von einem einfachen Bild mit Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und

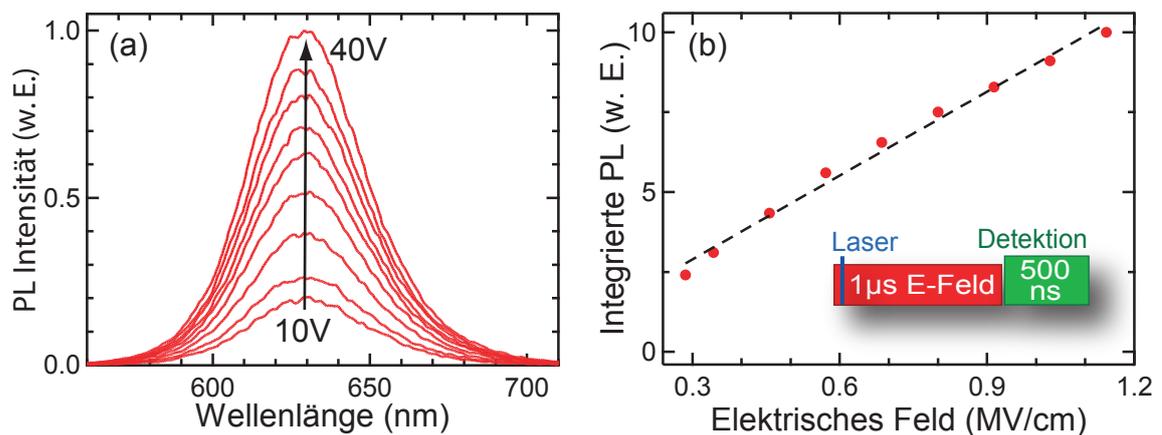


Abbildung 6.3: Spannungsabhängigkeit der aufgespeicherten Emission *nach* dem Abschalten eines elektrischen Feldpulses von 1 µs Länge. (a) Erhöhung der freiwerdenden PL Intensität durch Änderung der Spannung im Bereich von 10 V bis 40 V. (b) Bei Integration über die Spektren aus (a) ist die quasi-lineare Abhängigkeit der Fluoreszenz vom elektrischen Feld gut zu erkennen. Die gestrichelte Linie soll den Trend verdeutlichen. In der kleinen Abbildung ist das verwendete Detektionsschema gezeigt.

Loch erwartet wird. Eine solche quadratische Abhängigkeit tritt z.B. in konjugierten Polymeren auf [146, 147]. Möglicherweise zeigt sich hier eine Signatur der asymmetrischen Bandstruktur, die ausschließlich eine elektrische Beeinflussung der Elektron- und nicht der Lochwellenfunktion zulässt. Diese findet zudem innerhalb jeder Nanostruktur statt, während sich in halbleitenden Polymeren die getrennten Ladungsträger auf verschiedenen Moleküleinheiten befinden und sogenannte Polaronenpaare bilden [119].

6.2 Nutzung der verzögerten Fluoreszenz

6.2.1 Oberflächenzustände als Ursache effizienter Energiespeicherung

Die relativ hohe Speichereffizienz von ca. 4% bei einem Feld von $1\ \mu\text{s}$ Länge (vgl. Abbildung 6.2) weist darauf hin, dass eine Ionisation der Nanokristalle durch das elektrische Feld nicht signifikant erhöht wird. Die coulombische Bindung von Elektron und Loch wirkt einem Elektronentransfer in die umgebende Matrix, wie er in vergleichbaren Systemen beobachtet wurde, entgegen [19, 20, 23, 88]. Auf Grund der Ladungsträgerseparation und der damit verbundenen Verschiebung der Wellenfunktionen hin zu den Enden des Nanokristalls ist jedoch eine verstärkte Interaktion mit Defektzuständen zu erwarten. Dieser Prozess ermöglicht es, die in Abbildung 6.2 gezeigte Speicherung optischer Anregungen bis zu einer Zeit von $100\ \mu\text{s}$ auszuweiten.

Die schwarzen Datenpunkte in der doppel-logarithmischen Darstellung in Abbildung 6.4 zeigen die spektral integrierte Ensembleemission von in Polystyrol eingebetteten Nanostäbchen in einem Zeitraum von $1\ \mu\text{s}$ bis $100\ \mu\text{s}$ nach dem Laserpuls. Die Detektion erfolgte mit dem in Abschnitt 3.9 beschriebenen Aufbau, die Breite des Detektionsfensters beträgt $500\ \text{ns}$. Es ist kein elektrisches Feld angelegt.

Auch hier zeigt sich das aus Abbildung 5.1 bekannte Potenzgesetz im Zerfall der PL Intensität. Der durch die schwarze Linie angepasste, sogenannte integrale Exponent wurde nach Gleichung 5.2 ermittelt und beträgt $\alpha = 1,8$. Dieser Wert muss noch korrigiert werden, um das beschränkte Messfenster von $500\ \text{ns}$ zu berücksichtigen, das effektiv die integrale Kinematik wiedergibt. Nach [148]

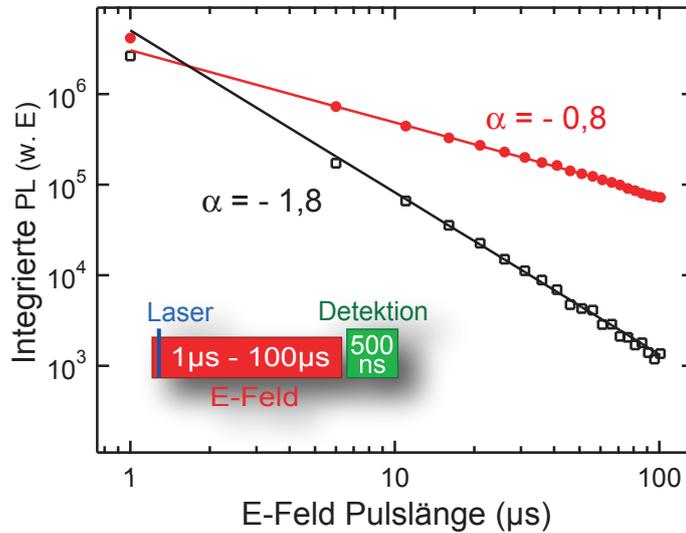


Abbildung 6.4: Aufspeicherung (rot) optischer Anregung im Vergleich zum regulären Fluoreszenzzerfall (schwarz) im Bereich von $1 \mu\text{s}$ - $100 \mu\text{s}$. Beide Fälle sind mit einem Potenzgesetz beschreibbar. Der Exponent des Potenzgesetzes wird durch das elektrische Feld verändert.

ergibt bei einem unendlich ausgedehnten Detektionsfenster die erste Ableitung des Potenzgesetzes den eigentlichen Exponenten. Der so ermittelte Exponent von $\alpha = 2,8$ liegt im Bereich des Wertes des Exponenten aus Abbildung 5.1, welcher mit einer komplett unterschiedlichen Messmethode (TCSPC-Messungen an einer Lösung von Nanostäbchen) bestimmt wurde.

Nun wird der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die verzögerte Fluoreszenz untersucht. Dafür wird das elektrische Feld ab dem Laserpuls jeweils für eine bestimmte Zeitspanne aktiviert und dann *nach* dem Abschalten die Fluoreszenzüberhöhung gemessen. Die roten Messdaten in Abbildung 6.4 zeigen jeweils die spektral integrierte Fluoreszenzüberhöhung nach dem Abschalten eines zeitlich variablen elektrischen Feldes von $1 \mu\text{s}$ bis $100 \mu\text{s}$. Das Messfenster beträgt jeweils 500 ns . Zu erkennen ist eine im Vergleich zur feldfreien Emission deutlich erhöhte Fluoreszenz. Im zeitlichen Verlauf, wie er durch die rote Linie angenähert wird, ergibt sich auch hier ein Potenzgesetz. Durch das elektrische Feld wird dessen integraler Exponent zu $\alpha = 0,8$ verändert, was im Vergleich zum feldfreien Fall einer Verlangsamung des Fluoreszenzzerfalls entspricht.

Wie in Abschnitt 2.2.3 vermutet wurde, können Defektzustände und deren Interaktion mit den Ladungsträgern des strahlenden Niveaus die Dynamik des

Fluoreszenzzerfalls auf langen Zeitskalen beeinflussen. Wird in einem Ensemble die durchschnittliche Zeit, die ein Ladungsträger in einem Fallenzustand verbringt bevor er wieder das strahlende Niveau erreicht, mit einem Potenzgesetz beschrieben, kann der beobachtete Verlauf der verzögerten Fluoreszenz gut erklärt werden [146]. Durch das elektrische Feld wird diese Verweildauer offenbar effektiv erhöht, so dass Anregungen bis zu $100 \mu\text{s}$ gespeichert werden können. Dieses Verhalten soll im folgenden kurz diskutiert werden:

In den für die Energiespeicherung optimal orientierten Nanostäbchen werden Elektron- und Lochwellenfunktion durch das elektrische Feld separiert. Durch die räumliche Umverteilung der Ladungsdichte wird die Interaktion der Elektronen mit Defektzuständen an der Oberfläche des Nanokristalls erhöht [19]. An der dem Kern abgewandten Seite des Nanostäbchens sollte sich, bedingt durch das Wachstum, eine erhöhte Anzahl von energetischen Fallenzuständen befinden. Betrachtet man ein Ensemble von Nanostäbchen, sollte sich unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes daher auch im Mittel die Transferrate in diese Fallenzustände erhöhen.

Keht nun durch Phononenunterstützung innerhalb der Zeit, in der das elektrische Feld anliegt, ein Ladungsträger auf das strahlende Niveau zurück, wird die strahlende Rekombination durch das nach wie vor vorhandene elektrische Feld wirkungsvoll unterdrückt. Der Vorgang gleicht der anfänglichen Besetzung und damit der prompten Fluoreszenz, die, wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, stark minimiert wird. Die Unterdrückung erhöht aber wiederum die Wahrscheinlichkeit für eine erneute Besetzung eines Defektzustands. Das elektrische Feld ermöglicht es somit, den Übergang zwischen direktem und indirektem Exziton zu manipulieren.

Eine Betrachtung der Übergangszeiten unterstützt diese Überlegung. Die strahlende Rekombination für Nanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 4,0 liegt im Bereich von $\tau_{1/e} = 15 \text{ ns}$. Bei einer Quanteneffizienz von 20% folgt daraus über Gleichung 2.19 eine nicht-strahlende Rate von $k_{nr} = 1/75 \text{ ns}$. Aufgrund der niedrigen Anregedichte werden im Gegensatz zu Abschnitt 4 keine Multiexzitonen erzeugt. Schließt man den Fall von in der Bandlücke liegenden Übergangsniveaus aus, können die nicht-strahlenden Prozesse auf den Transfer in Defektzustände mit obiger Rate k_{nr} beschränkt werden. Wie in Abbildung 5.1 ersichtlich ist, beginnen zurückgekehrte Ladungsträger ab spätestens 100 ns Einfluss auf die Zerfallscharakteristik zu nehmen. Die Vergleichbarkeit der Zeitbereiche unterstützt die Hypothese, dass eine

teilweise Unterdrückung der strahlenden Rate in einer verstärkten Besetzung von Fallenzuständen mündet.

Zusätzlich zu diesem Prozess muss noch die Möglichkeit einer direkten Beeinflussung der energetischen Lage eines Defektzustands betrachtet werden. Dafür ist jedoch eine Beschreibung eines Fallenzustands als Energieniveau notwendig. Wie schon in Abschnitt 2 diskutiert, suggeriert diese Sichtweise einen über den ganzen Kristall ausgedehnten Zustand, der durch die Interaktion von mehreren Atomen oder Ionen zustande kommt. Oftmals entsteht ein Defektzustand jedoch aus einer einzelnen, nicht abgesättigten Bindung und führt so zu einer eher lokalen Änderung der Energielandschaft.

Trotzdem wird ein Fallenzustand zumeist als Energieniveau beschrieben, das energetisch unter dem strahlenden Niveau liegt. So werden die Ladungsträger an der unmittelbaren strahlenden Rekombination gehindert [21, 149]. Über die Wirkung eines elektrischen Feldes auf die energetische Position des Fallenniveaus kann ebenso wie über dessen Beeinflussung durch die Partikelgröße daher nur spekuliert werden [150].

In einer Publikation von Rothenberg *et al.* wird ebenfalls der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Wechselwirkung der Anregung mit einem Fallenzustand, der sich an der Oberfläche eines *einzelnen* CdSe Nanostäbchen befindet, untersucht [23]. In dessen Modell befindet sich der Fallenzustand energetisch höherliegend als das strahlende Niveau. Eine ausgedehnte örtliche Barriere verhindert jedoch das einfache Relaxieren in dieses Niveau. Durch das Feld wird nun laut Rothenberg *et al.* die Breite der Barriere verändert. Daher ändert sich auch die Transferrate von Ladungsträgern vom Fallenzustand in den Nanokristall und zurück. Der Transfer selber wird dabei als Tunnelprozess angenommen.

6.2.2 Einfluss eines verzögerten elektrischen Feldes auf die Fluoreszenz

In Abschnitt 5.1.1 wurde der Zerfall der PL Intensität eines Ensembles von Halbleiter-Nanostäbchen auf verschiedenen Zeitskalen untersucht. Die Emission, die ab ca. 100 ns nach der Anregung detektiert wird, wird als verzögerte Fluoreszenz bezeichnet. Je mehr Zeit seit der Anregung vergangen ist, desto mehr wird diese verzögerte

Fluoreszenz von der Emission aus größeren Nanostäbchen dominiert. Aufgrund der Delokalisierung des Elektrons wird bei diesen eine Rekombination erschwert und so der Emissionszeitpunkt verzögert.

Wie ebenfalls diskutiert wurde, können Defektzustände an der Oberfläche der Nanokristalle durch Auger- und Ionisationseffekte oder mit Hilfe eines externen elektrischen Feldes besetzt werden. Elektronen, die aus einem Defektzustand auf das strahlende Niveau des Nanokristalls gelangt sind, tragen zu späten Emissionszeiten prozentual gesehen mehr zur Emission bei als zu frühen Zeiten, da hier die direkte strahlende Rekombination schon vorüber ist. Dieser Effekt des Übergangs von indirektem zu direktem Exziton lässt sich nun mit Hilfe eines zum Laserpuls verzögert aktivierten elektrischen Feldes beeinflussen.

Verschiedene Orientierungen in einem Ensemble von Nanostäbchen

In der verwendeten Ensembleprobe sind die elongierten Nanokristalle zufällig orientiert. Wird ein elektrisches Feld angelegt, werden diejenigen Nanokristalle, dessen kristallographische c-Achse parallel oder anti-parallel zum Feld ausgerichtet sind, die größte Beeinflussung erfahren. Abbildung 6.5 stellt die zwei Fälle und die feldfreie Situation nochmals dar:

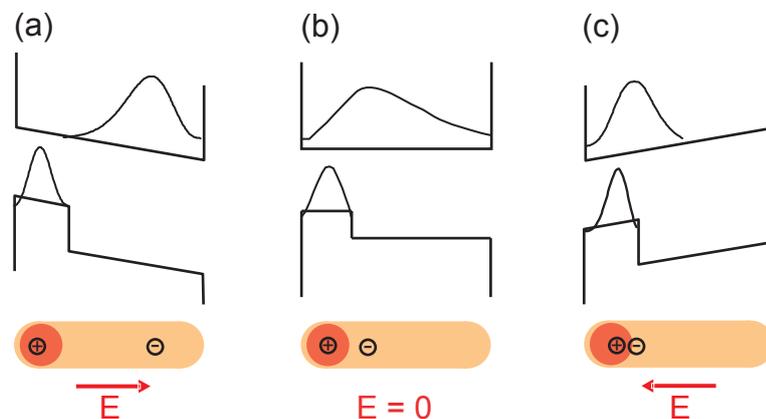


Abbildung 6.5: Einfluss der Orientierung der Nanostäbchen gegenüber dem elektrischen Feld E auf den Wellenfunktionsüberlapp und die Position der Ladungsträger im Teilchen. Im Vergleich zum feldfreien Nanostäbchen (b) führt eine Orientierung wie in (a) zu einer Fluoreszenzunterdrückung. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Ausrichtung wie in (c) eine Erhöhung der Emission.

Im Fall (a) werden die Wellenfunktionen der Ladungsträger durch das elektrische Feld maximal separiert, was zu den oben diskutierten Effekten in der prompten

Fluoreszenz führt. Gelangen Elektronen aus Defektzuständen in das strahlende Energielevel des Nanokristalls, wird deren sofortige Rekombination mit einem im CdSe Kern verbliebenen Loch ebenfalls wirkungsvoll verhindert. Im Gegensatz dazu wird, wie in Abbildung 6.5 (c) dargestellt, der Wellenfunktionsüberlapp auch im Vergleich zum feldfreien Fall 6.5 (b) erhöht. Ein aus einem Defektzustand kommendes Elektron sollte deshalb in einem so orientierten Nanokristall mit größerer Wahrscheinlichkeit als im Fall (a) bzw. (b) strahlend rekombinieren.

Durch das elektrische Feld hält sich das Elektron in den parallel oder antiparallel orientierten Nanostäbchen also näher an deren Enden auf. Aufgrund des in Abschnitt 2 dargestellten kolloidalen Wachstumsprozesses von Nanostäbchen befinden sich Fallenzustände präferentiell am Partikelende. Daher sollte die Interaktion der Wellenfunktionen mit Defektzuständen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes speziell in diesen beiden Orientierungen erhöht sein. Im Folgenden wird gezeigt, wie diese Wechselwirkung durch ein verzögertes elektrisches Feld in der Fluoreszenz sichtbar gemacht werden kann. Abhängig von der zeitlichen Startposition des elektrischen Feldes kann in der Ensembleemission eine Signatur beider in Abbildung 6.5 (a) und (c) dargestellten Orientierungen identifiziert werden.

Feldinduzierte Emission aus Defektzuständen

Im Versuch wird das elektrische Feld erst mit einer zeitlichen Verzögerung zum Laserpuls an die Probe angelegt. Nach der optischen Anregung findet daher zuerst der unbeeinflusste Zerfall der prompten und verzögerten Fluoreszenz statt. Abbildung 6.6 zeigt nun in einer einfach-logarithmischen Darstellung die Auswirkung von zwei verschiedenen zeitlichen Startpositionen des elektrischen Feldes auf den Fluoreszenzzerfall. Hier wird ein 200 ns andauerndes elektrisches Feld entweder (a) 50 ns oder (b) 300 ns nach der optischen Anregung der Nanokristalle eingeschaltet (rote Kurve). Die Aufzeichnung der integrierten PL Emission beginnt jeweils 25 ns vor dem elektrischen Feld mit einem Detektionsfenster von 25 ns und erstreckt sich über ca. 300 ns. Die schwarzen Datenpunkte kennzeichnen jeweils die normale, nicht vom Feld beeinflusste, spektral integrierte Lichtemission. Diese wird immer alternierend zu der Messung, in der das elektrische Feld aktiviert wird, an der jeweiligen zeitlichen Position aufgenommen.

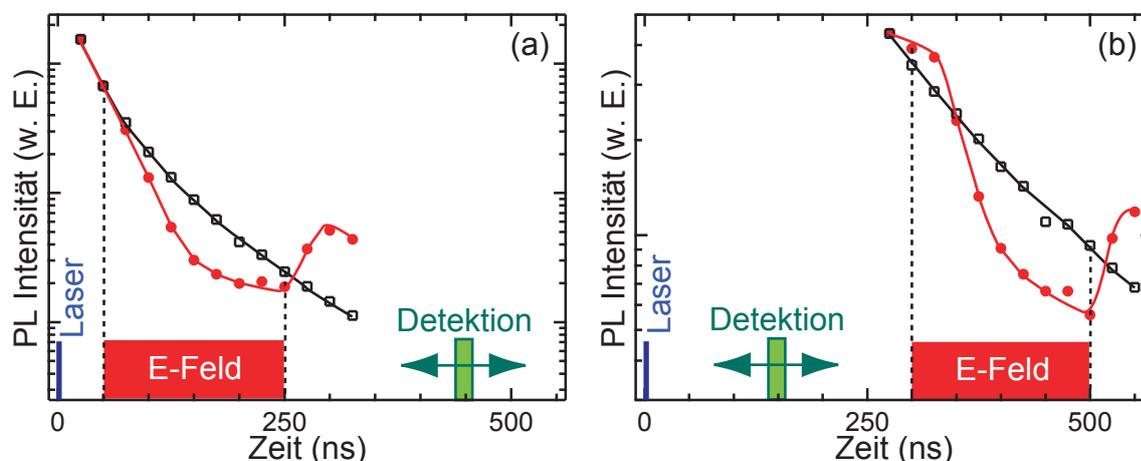


Abbildung 6.6: Einfluss eines elektrischen Feldpulses von 200 ns Dauer und unterschiedlicher zeitlicher Startposition auf die Fluoreszenz (rot). Als Vergleich dient die nicht beeinflusste PL Emission (schwarz). In beiden Fällen führt das elektrische Feld zu einer Unterdrückung der Lichtemission gefolgt von einer anschließenden Überhöhung beim Ausschalten. Wie in (b) zu sehen, bewirkt ein Einschaltzeitpunkt bei 300 ns eine Fluoreszenzüberhöhung zum Startzeitpunkt des elektrischen Feldes, die bei einer Feldverzögerung von 50 ns noch nicht sichtbar ist (a). Die absoluten Intensitäten beider Bilder wurden angeglichen.

Unabhängig vom Einschaltzeitpunkt wird in beiden Fällen analog zu Abbildung 6.2 die Fluoreszenz für den größten Teil der Zeit, in der das elektrische Feld anliegt, unterdrückt. Nach dem anschließenden Ausschalten des Feldes zeigt sich ebenfalls jeweils eine Fluoreszenzüberhöhung. Für dieses Verhalten sind, wie schon in Abschnitt 5 erklärt, die feldparallelen Nanostäbchen mit einer Orientierung gemäß Abbildung 6.5 (a) verantwortlich.

Mit steigender Verzögerung des elektrischen Feldes ist zum Einschaltzeitpunkt jedoch ein wachsender Unterschied zwischen feldfreier und feldbeeinflusster Lichtemission sichtbar. Zum Zeitpunkt 50 ns nach der Anregung ist noch keine Veränderung in der Fluoreszenz zu bemerken (Abbildung 6.6 (a)). Im Gegensatz dazu erhöht sich die Emission mit einem elektrischen Feld, das 300 ns nach dem Laser aktiv wird, zum Startzeitpunkt deutlich (Abbildung 6.6 (b)). Es wird im Folgenden versucht, dieses Verhalten zu erklären:

Mit steigendem zeitlichen Abstand zur Anregung befindet sich ein größerer prozentualer Anteil der Gesamtanregung in den Defektzuständen, da die Ladungsträger auf dem ersten angeregten Zustand des Nanokristalls bereits strahlend rekombiniert sind. Daher wird die Lichtemission zu späteren Zeiten von den Ladungsträgern dominiert,

die aus einem Defektzustand in den ersten angeregten Zustand gelangt sind (siehe Abschnitt 5.1.1). Da auch die Fluoreszenzüberhöhung beim Einschalten eines verzögerten elektrischen Feldes mit steigendem zeitlichen Abstand zur Anregung prozentual ansteigt, ist zu vermuten, dass es hier durch das Kippen des Leitungsbandes leichter gelingt, Elektronen aus Defektzuständen in das strahlende Niveau des Nanokristalls zu überführen. In diesen Nanostäbchen ist zudem der Wellenfunktionsüberlapp der Ladungsträger auf dem strahlenden Niveau erhöht (Abbildung 6.5 (c)), was im Vergleich zum feldfreien Fall zu einer erhöhten Lichtemission führen sollte.

In Abbildung 6.6 (a) und (b) sind die Intensitäten zum besseren Vergleich gleich skaliert dargestellt. In einer genaueren Analyse werden nun die absoluten Werte der Fluoreszenzüberhöhung zum Einschaltzeitpunkt des elektrischen Felds verglichen. Abbildung 6.7 zeigt die Differenz der Emission mit und ohne Feld zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Laserpuls. Das Detektionsfenster hat eine Breite von 50 ns und befindet sich immer konstant beim Einschaltzeitpunkt des Feldes.

Das Ergebnis weist wiederum auf die beiden schon oben beschriebenen Zeitbereiche hin: Wird das Feld bereits bis zu 125 ns nach der Anregung aktiviert so dient es zur sofortigen Unterdrückung der prompten Fluoreszenz. Erst nachdem die strahlende Rekombination weitgehend stattgefunden hat, ist eine signifikante Fluoreszenzüberhöhung durch das Entleeren der Defektzustände sichtbar. Diese nimmt ab ca. 200 ns wieder ab. Eine Erklärung dafür könnte die mit zunehmender Zeitspanne höhere Energiebarriere sein, die die Defektelektronen zu überwinden haben:

Im betrachteten Ensemble von Nanostäbchen entsteht durch die verschiedenen Grö-

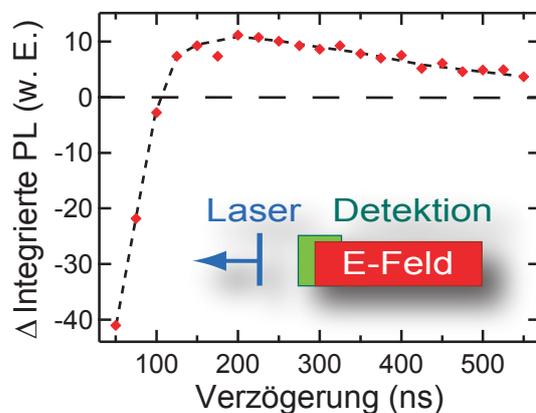


Abbildung 6.7: Differenz der absoluten PL Emission mit und ohne angelegtem elektrischen Feld. Das Detektionsfenster von 50 ns Länge befindet sich jeweils zum Zeitpunkt des Einschaltens des Feldes und wird mit diesem von 50 ns bis 550 ns verschoben. Eine positive Differenz bedeutet eine Erhöhung der PL Emission. Die gestrichelte Linie dient zur Orientierung.

ßen und Oberflächenbeschaffenheiten eine energetische Verteilung der Defektzustände. Diejenigen Ladungsträger, die in energetisch flachen Fallenzuständen gefangen sind, haben eine hohe Wahrscheinlichkeit, schnell wieder auf das strahlende Niveau zu gelangen. Daher ist zu erwarten, dass sich die Besetzung in der Verteilung von Fallenzuständen mit laufender Zeit hin zu niedrigeren Energien verschiebt. Das bedeutet für die verbleibenden Elektronen eine zunehmende zu überwindende Energiebarriere, was dann auch mit Hilfe eines elektrischen Feldes immer schwieriger gelingt. Daher fällt, wie in Abbildung 6.7 zu sehen ist, die Differenz zwischen PL Emission mit und ohne elektrischem Feld ab ca. 125 ns leicht ab.

Gleichwohl zeigt sich aber auch zu Zeiten kurz nach dem Laserpuls ein Einfluss der feldinduzierten Emission: Nach dem Anlegen des elektrischen Feldes wird die Fluoreszenz nicht sofort unterdrückt sondern geht zuerst in einen langsamen Abfall über. Dieser Zerfall (rote Kurve in Abbildung 6.6 (a)) liegt in seiner Steigung zwischen dem Zerfall der prompten Fluoreszenz (schwarze Kurve in Abbildung 6.2) und dem der feldfreien, verzögerten Fluoreszenz (schwarze Kurve in Abbildung 6.6 (a)) zum jeweiligen Zeitpunkt. Dies weist auf ein vom elektrischen Feld induziertes „Nachfüllen“ des strahlenden Niveaus mit in Defektzuständen gefangenen Elektronen hin.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie es mit Hilfe eines elektrischen Feldes gelingt, den Fluoreszenzzerfall von Halbleiter-Nanostäbchen sowohl im Bereich der prompten Fluoreszenz als auch auf den langen Zeitskalen der verzögerten Fluoreszenz effektiv zu beeinflussen. Ein zum Zeitpunkt der Anregung bereits aktiviertes Feld dient unter anderem im Zusammenspiel mit Defektzuständen an der Oberfläche zur langanhaltenden Aufspeicherung der optischen Energie, welche durch ein Abschalten des Feldes wieder kontrolliert freigegeben werden kann. Die Aufspeicherung erfolgt im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Techniken *innerhalb eines* Partikels bei *Raumtemperatur*, was interessant für Anwendungen wie z.B. optische Speicherzellen, sein könnte. Zusätzlich ermöglicht es ein verzögertes elektrisches Feld, Elektronen in Defektzuständen wieder auf das strahlende Niveau zu überführen und so eine Erhöhung der Lichtemission zu erzeugen.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanokristallen zu untersuchen und Wege zu identifizieren, diese gezielt zu beeinflussen. Insbesondere sollte die Frage geklärt werden, ob solche Nanostrukturen zur Speicherung optischer Anregungsenergie geeignet sind. Dazu wurden sphärische und elongierte Kern/Schale Nanokristalle in eine dünne Polymerschicht eingebettet und mit den Methoden der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie charakterisiert und vermessen. Zur Manipulation wurden zusätzliche leitende Schichten auf die Polymerschicht aufgebracht und die Nanokristalle einem externen elektrischen Feld ausgesetzt. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Experimente sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Zunächst wurden die Photolumineszenzeigenschaften eines Ensembles von sphärischen CdSe/ZnS Nanokristallen untersucht. Die Verwendung unterschiedlicher Partikelgrößen und die Variation der optischen Anregedichte gaben Aufschluss über stattfindende nicht-strahlende Rekombinationsprozesse. Die theoretische Beschreibung der bei hohen Anregedichten auftretenden Zerfallskinetik mit einem System gekoppelter Rategleichungen war erst möglich, nachdem mit der *Auger unterstützten Ionisation* ein zusätzlicher Rekombinationskanal eingeführt wurde. Unter hohen Anregedichten erreicht ein Ladungsträger in den verwendeten Kern/Schale Nanokristallen durch den Prozess der Auger-Rekombination ein höheres energetisches Niveau, von dem aus die Höhe und Breite der Potentialbarriere zu Oberflächenzuständen verringert ist. Abhängig von der Größe der Nanokristalle tritt daher bei bereits erfolgter Auger-Rekombination mit 10 % – 20 % Wahrscheinlichkeit eine Ionisierung der Partikel auf. Die Breite der effektiven Tunnelbarriere ließ sich mit einer einfachen Abschätzung auf ca. 2,5 Å bestimmen.

Für die weiteren Untersuchungen wurden asymmetrische Halbleiter-Nanokristalle eingesetzt, die aus einer elongierten Schale aus CdS bestehen, an deren einem Ende sich ein Kern aus CdSe befindet. Hier konnte gezeigt werden, dass sich der

zeitliche Verlauf der Ensembleemission dieser Partikel in zwei Bereiche aufteilen lässt, denen jeweils unterschiedliche physikalische Prozesse zugrunde liegen: prompte und verzögerte Fluoreszenz. Die Lebensdauer der prompten Fluoreszenz wird durch die Partikelgeometrie beeinflusst und führt zu einer schnelleren Rekombination der Ladungsträger in kleineren Nanostäbchen. Der Fluoreszenzzerfall auf langen Zeitskalen ist jedoch unabhängig von der Partikelgröße und lässt sich jeweils mit einem Potenzgesetz beschreiben. Es wurde gefolgert, dass der Zerfall auf längeren Zeitskalen von Oberflächenzuständen dominiert wird.

Das Wechselspiel von prompter und verzögerter Fluoreszenz lässt sich auch anhand der Dynamik der Wellenlänge des Maximums der Ensembleemission für verschiedene Aspektverhältnisse beobachten. Im Regime der prompten Fluoreszenz verschiebt sich die Emission zu späteren Zeiten, bedingt durch den unterschiedlich schnellen Zerfall in unterschiedlich großen Nanostäbchen, hin zu größeren Wellenlängen. Im Zeitbereich der verzögerten Fluoreszenz kehrt sie wieder zur Ausgangswellenlänge zurück. Die Zeit, die zum Erreichen des Maximums der Wellenlänge notwendig ist, wird durch das Aspektverhältnis des Nanokristalls beeinflusst.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich die optischen Eigenschaften der verwendeten elongierten Halbleiter-Nanokristalle neben der Partikelgeometrie auch mit einem externen elektrischen Feld beeinflussen lassen. Dies bietet die Möglichkeit, die optischen Eigenschaften auch noch nach dem Herstellungsprozess zu verändern. Dieser Aspekt ist für optoelektronische Bauelemente besonders interessant.

Bei der Beeinflussung durch ein elektrisches Feld kann ebenfalls zwischen Auswirkungen auf die prompte und die verzögerte Fluoreszenz unterschieden werden. Liegt das Feld zum Zeitpunkt der optischen Anregung an einem Ensemble von Nanokristallen an, so kann eine Fluoreszenzunterdrückung von ca. 40 % bei einem Feld von 2 MV/cm beobachtet werden. Durch das elektrische Feld wird der Überlapp der Ladungsträgerwellenfunktionen verringert, was zu einer Reduktion der strahlenden Rate führt. Wird das Feld nach einer gewissen Zeit ausgeschaltet, so reduziert sich die Separation der Ladungsträger und die aufgespeicherte Energie wird durch Rekombination in einer Fluoreszenzüberhöhung wieder freigegeben. Diese Überhöhung betrug bis zu 10 % der fortlaufend unterdrückten Fluoreszenz und bis zu 4 % der gesamten Fluoreszenz. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Speichereffizienz von der Stärke des elektrischen Feldes zeigte einen linearen Zusammenhang. Dies lässt, in

Verbindung mit der asymmetrischen Bandstruktur, auf eine elektrische Beeinflussung nur einer Ladungsträgerart, der Elektronen, innerhalb der Nanostruktur schließen; eine homogene interne Wirkung des Feldes sollte im Gegensatz zu einer parabolischen Abhängigkeit führen.

Außerdem konnte erstmals bei Raumtemperatur ein Stark-Effekt von bis zu 14 meV in der Emission eines Ensembles von Nanokristallen gezeigt werden. Dieser trat jedoch erst 50 ns nach der Anregung in dieser Größenordnung auf, was auf die in einem Ensemble auftretende Verteilung der Orientierungen und Größen der Partikel zurückzuführen ist. Mit der verwendeten zeitaufgelösten Technik war es möglich, das Subensemble von Nanokristallen zu extrahieren in dem der größte Stark-Effekt auftrat. Somit erlauben die hier vorgestellten Ergebnisse in der Zeitdomäne einen ähnlich tiefen Einblick in die Inhomogenität des Ensembles wie die eher üblichen Einzelpartikelexperimente in der Frequenzdomäne.

Die verwendete Technik ermöglichte es schließlich, die Aufspeicherung von optischer Anregungsenergie in Nanokristallen bis zu Zeiten von 100 μ s nach der Anregung zu verwirklichen. Solch lange Speicherzeiten lassen sich nicht ausschließlich durch eine Unterdrückung der strahlenden Rekombination erklären. Vielmehr deutet diese Beobachtung auf eine ebenfalls vorhandene Beeinflussung nicht-strahlender Prozesse hin. Durch das elektrische Feld wird offensichtlich die Wechselwirkung der Ladungsträger mit hochpolaren Oberflächenzuständen manipuliert. Ladungsträger, die sich in diesen Zuständen befinden, tragen nicht zur Lichtemission bei, sind aber offensichtlich weiterhin coulombisch mit dem im Nanokristall verbliebenen Ladungsträger verbunden. Sie können daher die optische Anregungsenergie über die beobachteten Zeiten speichern. Ein verzögert aktiviertes elektrisches Feld ermöglichte es außerdem, in Oberflächenzuständen gefangene Ladungsträger wieder gezielt auf das strahlende Niveau im Nanokristall zu überführen. Dadurch wird diese Energie wieder in einer Fluoreszenzüberhöhung frei.

Die nasschemische Synthese von Halbleiter-Nanokristallen bietet im Vergleich zu anderen Methoden neben einer günstigen Herstellung auch den Vorteil einer einfachen Prozessierbarkeit. In dieser Arbeit gelang es, die optischen Eigenschaften eines Ensembles solcher kolloidaler Halbleiter-Nanokristalle durch ein elektrisches Feld bei Raumtemperatur signifikant zu beeinflussen. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, erscheint eine Verwendung in optoelektronischen Bauelementen, insbesondere

in optischen Speicherzellen oder in optoelektrischen Lichtmodulatoren möglich. Für die weitere Realisierung solcher nanotechnologischer Systeme stellt diese Untersuchung daher einen wichtigen Ansatzpunkt dar.

Literaturverzeichnis

- [1] D. A. B. Miller. *Physical reasons for optical interconnection, Special Issue on Smart Pixels*. International Journal of Opoelectronics, **11**, 155 (1997).
- [2] J. R. Heath, P. J. Kuekes, G. Snider und R. S. Williams. *A Defect Tolerant Computer Architecture: Opportunities for Nanotechnology*. Science, **280**, 1716 (1998).
- [3] M. Welker, B. Knupfer, S. Malzer, G. H. Dohler, K. H. Gulden, M. Moser und P. Riel. *Smart pixel using a vertical cavity surface-emitting laser*. Applied Physics Letters, **71** (24), 3561 (1997).
- [4] J. P. Kotthaus. *Device physics - Toward efficient smart pixels*. Science, **286** (5448), 2286 (1999).
- [5] S. Zimmermann, A. Wixforth, J. P. Kotthaus, W. Wegscheider und M. Bichler. *A semiconductor-based photonic memory cell*. Science, **283** (5406), 1292 (1999).
- [6] T. Lundstrom, W. Schoenfeld, H. Lee und P. M. Petroff. *Exciton storage in semiconductor self-assembled quantum dots*. Science, **286** (5448), 2312 (1999).
- [7] J. J. Finley, M. Skalitz, M. Arzberger, A. Zrenner, G. Bohm und G. Abstreiter. *Electrical detection of optically induced charge storage in self-assembled InAs quantum dots*. Applied Physics Letters, **73** (18), 2618 (1998).
- [8] C. Rocke, S. Zimmermann, A. Wixforth, J. P. Kotthaus, G. Bohm und G. Weimann. *Acoustically driven storage of light in a quantum well*. Physical Review Letters, **78** (21), 4099 (1997).
- [9] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich und A. P. Alivisatos. *Shape control of CdSe nanocrystals*. Nature, **404** (6773), 59 (2000).
- [10] D. V. Talapin, R. Koeppe, S. Gotzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann und H. Weller. *Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality*. Nano Letters, **3** (12), 1677 (2003).
- [11] C. B. Murray, C. R. Kagan und M. G. Bawendi. *Self-Organization of Cdse Nanocrystallites into 3-Dimensional Quantum-Dot Superlattices*. Science, **270** (5240), 1335 (1995).

- [12] A. P. Alivisatos. *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots*. Science, **271** (5251), 933 (1996).
- [13] A. D. Yoffe. *Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems*. Advances in Physics, **50** (1), 1 (2000).
- [14] K. Becker, J. M. Lupton, J. Müller, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller und J. Feldmann. *Electrical control of Förster energy transfer*. Nature Materials, **5** (10), 777 (2006).
- [15] 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, **6320** (20), 205316 (2001).
- [16] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova und A. Mews. *Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals*. Physical Review Letters, **88** (13), 137401 (2002).
- [17] T. D. Krauss, S. O'Brien und L. E. Brus. *Charge and photoionization properties of single semiconductor nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry B, **105** (9), 1725 (2001).
- [18] R. Verberk, A. M. van Oijen und M. Orrit. *Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals*. Physical Review B, **66** (23), 233202 (2002).
- [19] 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 (2000).
- [20] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller. *Monitoring surface charge movement in single elongated semiconductor nanocrystals*. Physical Review Letters, **93** (16), (2004).
- [21] T. Franzl, T. A. Klar, S. Schietinger, A. L. Rogach und J. Feldmann. *Exciton recycling in graded gap nanocrystal structures*. Nano Letters, **4** (9), 1599 (2004).
- [22] J. Müller, J. M. Lupton, P. G. Lagoudakis, F. Schindler, R. Koeppe, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller. *Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement*. Nano Letters, **5** (10), 2044 (2005).

- [23] E. Rothenberg, M. Kazes, E. Shaviv und U. Banin. *Electric field induced switching of the fluorescence of single semiconductor quantum rods*. Nano Letters, **5** (8), 1581 (2005).
- [24] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München (1999).
- [25] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, New Series, Group III*. Springer, Berlin (1979).
- [26] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1997).
- [27] S. Gaponenko. *Optical properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press (1998).
- [28] A. L. Efros und M. Rosen. *The electronic structure of semiconductor nanocrystals*. Annual Review of Materials Science, **30**, 475 (2000).
- [29] A. L. Efros und M. Rosen. *Interband Absorption Of Light In A Semiconductor Sphere*. Soviet Physics Semiconductors-Ussr, **16** (7), 772 (1982).
- [30] U. Woggon. *Optical properties of semiconductor quantum dots*. Springer, Berlin (1997).
- [31] 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 (1984).
- [32] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko und A. L. Efros. *Quantization Of The Energy-Spectrum Of Holes In The Adiabatic Potential Of The Electron*. Jetp Letters, **43** (6), 376 (1986).
- [33] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, S. K. Shumilov und A. L. Efros. *Localization Of The Hole, Interacting With Electron In 3-Dimensional Microcrystals Of Semiconductors*. Pisma V Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, **13** (5), 281 (1987).
- [34] A. I. Ekimov, A. L. Efros, M. G. Ivanov, A. A. Onushchenko und S. K. Shumilov. *Donor-Like Exciton In Zero-Dimension Semiconductor Structures*. Solid State Communications, **69** (5), 565 (1989).
- [35] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanneklein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina und A. L. Efros. *Absorption And Intensity-Dependent Photoluminescence Measurements On Cdse Quantum Dots - Assignment Of The 1st Electronic-Transitions*. Journal Of The Optical Society Of America B-Optical Physics, **10** (1), 100 (1993).

- [36] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray und M. G. Bawendi. *Measurement Of The Size-Dependent Hole Spectrum In Cdse Quantum Dots*. Physical Review Letters, **72** (16), 2612 (1994).
- [37] 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 (1996).
- [38] A. L. Efros und M. Rosen. *Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling*. Physical Review B, **58** (11), 7120 (1998).
- [39] U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, W. Jaskolski, G. W. Bryant, A. L. Efros und M. Rosen. *Size-dependent electronic level structure of InAs nanocrystal quantum dots: Test of multiband effective mass theory*. Journal Of Chemical Physics, **109** (6), 2306 (1998).
- [40] J. Müller. *Elektrische Manipulation der Lichtemission von einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (2005).
- [41] B. Elman, E. S. Koteles, P. Melman, C. Jagannath, J. Lee und D. Dugger. *In situ Measurements Of Critical Layer Thickness And Optical Studies Of InGaAs Quantum Wells Grown On GaAs Substrates*. Applied Physics Letters, **55** (16), 1659 (1989).
- [42] M. Arzberger. *Wachstum, Eigenschaften und Anwendungen selbstorganisierter InAs-Quantenpunkte*. Dissertation, Technische Universität München (2001).
- [43] L. Chu, M. Arzberger, G. Bohm und G. Abstreiter. *Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots*. Journal Of Applied Physics, **85** (4), 2355 (1999).
- [44] J. A. Venables. *Atomic Processes In Crystal-Growth*. Surface Science, **300** (1-3), 798 (1994).
- [45] I. N. Stranski und L. v. Krastanov. *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*. Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Abteilung IIb, **146** (1-10), 797 (1937).
- [46] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi. *Synthesis And Characterization Of Nearly Monodisperse Cde ($E = S, Se, Te$) Semiconductor Nanocrystallites*. Journal Of The American Chemical Society, **115** (19), 8706 (1993).

- [47] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller und H. Weller. *Cds Nanoclusters - Synthesis, Characterization, Size-Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift Of The Excitonic-Transition Energy, And Reversible Absorbency Shift*. Journal Of Physical Chemistry, **98** (31), 7665 (1994).
- [48] A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. S. Su, A. Eychmüller und H. Weller. *Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, **100** (11), 1772 (1996).
- [49] Z. A. Peng und X. G. Peng. *Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals*. Journal Of The American Chemical Society, **123** (7), 1389 (2001).
- [50] D. V. Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller. *A novel organometallic synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals*. Journal Of Physical Chemistry B, **105** (12), 2260 (2001).
- [51] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller. *Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture*. Nano Letters, **1** (4), 207 (2001).
- [52] B. O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen und M. G. Bawendi. *(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites*. Journal Of Physical Chemistry B, **101** (46), 9463 (1997).
- [53] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller und A. Henglein. *Photochemistry Of Colloidal Semiconductors .20. Surface Modification And Stability Of Strong Luminescing Cds Particles*. Journal Of The American Chemical Society, **109** (19), 5649 (1987).
- [54] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll und L. E. Brus. *Nucleation And Growth Of Cdse On Zns Quantum Crystallite Seeds, And Vice Versa, In Inverse Micelle Media*. Journal Of The American Chemical Society, **112** (4), 1327 (1990).
- [55] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Sschooss und H. Weller. *Preparation, Characterization, And Photophysics Of The Quantum-Dot Quantum-Well System Cds/Hgs/Cds*. Journal Of Physical Chemistry, **98** (3), 934 (1994).
- [56] X. G. 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 (1998).

- [57] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase und H. Weller. *Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: Theoretical study*. Journal Of Physical Chemistry B, **105** (49), 12278 (2001).
- [58] B. J. McCoy. *Distribution kinetics modeling of nucleation, growth, and aggregation processes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **40** (23), 5147 (2001).
- [59] G. Madras und B. J. McCoy. *Distribution kinetics theory of Ostwald ripening*. Journal Of Chemical Physics, **115** (14), 6699 (2001).
- [60] T. Di Luccio, A. M. Laera, L. Tapfer, S. Kempter, R. Kraus und B. Nickel. *Controlled nucleation and growth of CdS nanoparticles in a polymer matrix*. Journal Of Physical Chemistry B, **110** (25), 12603 (2006).
- [61] D. V. Talapin, A. L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller. *Synthesis and surface modification of amino-stabilized CdSe, CdTe and InP nanocrystals*. Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects, **202** (2-3), 145 (2002).
- [62] M. A. Hines und P. Guyot-Sionnest. *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals*. Journal Of Physical Chemistry, **100** (2), 468 (1996).
- [63] X. G. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich und A. P. Alivisatos. *Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility*. Journal Of The American Chemical Society, **119** (30), 7019 (1997).
- [64] M. C. Schlamp, X. G. Peng und A. P. Alivisatos. *Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer*. Journal Of Applied Physics, **82** (11), 5837 (1997).
- [65] 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 (2002).
- [66] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale und M. G. Bawendi. *Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots*. Physical Review B, **60** (19), 13740 (1999).
- [67] P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga und M. Hines. *Intraband relaxation in CdSe quantum dots*. Physical Review B, **60** (4), R2181 (1999).

- [68] V. I. Klimov und D. W. McBranch. *Femtosecond 1P-to-1S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals*. Physical Review Letters, **80** (18), 4028 (1998).
- [69] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale und M. G. Bawendi. *Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots*. Science, **287** (5455), 1011 (2000).
- [70] A. P. Alivisatos. *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots*. Science, **271** (5251), 933 (1996).
- [71] 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 (2003).
- [72] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth und V. I. Klimov. *Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots: Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime*. Applied Physics Letters, **82** (17), 2793 (2003).
- [73] R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, J. Müller, A. L. Rogach, J. M. Lupton, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller. *Interplay between auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots*. Journal Of Physical Chemistry B, **109** (39), 18214 (2005).
- [74] J. M. Smith, P. H. Sher, S. M. Daniels, N. L. Pickett, P. O'Brien, P. A. Dalgarno und R. J. Warburton. *Power law dynamics at nanosecond time scales in the fluorescence decay of semiconductor nanocrystals*. arXiv:cond-mat, **v2**, 0604292 (2006).
- [75] R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, J. M. Lupton und J. Feldmann. *Room-temperature exciton storage in elongated semiconductor nanocrystals*. Physical Review Letters, **98** (1), 017401 (2007).
- [76] D. A. B. Miller, J. S. Weiner und D. S. Chemla. *Electric-Field Dependence of Linear Optical-Properties in Quantum-Well Structures - Wave-Guide Electroabsorption and Sum-Rules*. IEEE Journal of Quantum Electronics, **22** (9), 1816 (1986). ISSN 0018-9197.
- [77] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang und L. Esaki. *Variational Calculations on a Quantum Well in an Electric-Field*. Physical Review B, **28** (6), 3241 (1983).
- [78] B. R. Fisher, H. J. Eisler, N. E. Stott und M. G. Bawendi. *Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes*. Journal of Physical Chemistry B, **108** (1), 143 (2004).

- [79] D. I. Chepic, A. L. Efros, A. I. Ekimov, M. G. Vanov, V. A. Kharchenko, I. A. Kudriavtsev und T. V. Yazeva. *Auger Ionization of Semiconductor Quantum Drops in a Glass Matrix*. Journal of Luminescence, **47** (3), 113 (1990).
- [80] 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 (1995).
- [81] P. Auger. *The effect of a photoelectric compound*. Journal De Physique Et Le Radium, **6**, 205 (1925).
- [82] J. L. Pan. *Reduction Of The Auger Rate In Semiconductor Quantum Dots*. Physical Review B, **46** (7), 3977 (1992).
- [83] M. Ghanassi, M. C. Schanneklein, F. Hache, A. I. Ekimov, D. Ricard und C. Flytzanis. *Time-Resolved Measurements of Carrier Recombination in Experimental Semiconductor-Doped Glasses - Confirmation of the Role of Auger Recombination*. Applied Physics Letters, **62** (1), 78 (1993).
- [84] V. I. Klimov und D. W. McBranch. *Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals*. Physical Review B, **55** (19), 13173 (1997).
- [85] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros und M. Rosen. *Observation of the Dark Exciton in Cdse Quantum Dots*. Physical Review Letters, **75** (20), 3728 (1995).
- [86] T. D. Krauss und L. E. Brus. *Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals*. Physical Review Letters, **83** (23), 4840 (1999).
- [87] M. Nirmal, B. Dabbousi, M. Bawendi, J. Macklin, J. Trautman, T. Harris und L. Brus. *Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals*. Nature, **383** (6603), 802 (1996). ISSN 0028-0836.
- [88] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi. *Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots*. Science, **278** (5346), 2114 (1997).
- [89] J. Seufert, M. Obert, M. Scheibner, N. A. Gippius, G. Bacher, A. Forchel, T. Passow, K. Leonardi und D. Hommel. *Stark effect and polarizability in a single CdSe/ZnSe quantum dot*. Applied Physics Letters, **79** (7), 1033 (2001).
- [90] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi. *Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots*. Journal Of Physical Chemistry B, **103** (11), 1826 (1999).

- [91] I. H. Chung und M. G. Bawendi. *Relationship between single quantum-dot intermittency and fluorescence intensity decays from collections of dots*. Physical Review B, **70** (16), (2004).
- [92] P. H. Sher, J. M. Smith, P. A. Dalgarno, R. J. Warburton, X. Chen, P. J. Dobson, S. M. Daniels, N. L. Pickett und P. O'Brien. *Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales*. Applied Physics Letters, **92** (10), 101111 (2008).
- [93] 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 (2004).
- [94] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher und D. J. Nesbitt. *Nonexponential „blinking” kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior*. Journal Of Chemical Physics, **112** (7), 3117 (2000).
- [95] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher und D. J. Nesbitt. *„On”/„off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots*. Journal Of Chemical Physics, **115** (2), 1028 (2001).
- [96] W. Franz. *Einfluss Eines Elektrischen Feldes Auf Eine Optische Absorptionskante*. Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie, **13** (6), 484 (1958).
- [97] L. V. Keldysh. *Behavior of Non-Metallic Crystals in Strong Electric Fields*. Soviet Physics JETP-USSR, **6** (4), 763 (1958).
- [98] L. V. Keldysh. *Ionization in Field of a Strong Electromagnetic Wave*. Soviet Physics JETP-USSR, **20** (5), 1307 (1965).
- [99] R. Williams. *Electric Field Induced Light Absorption in Cds*. Physical Review, **117** (6), 1487 (1960).
- [100] J. D. Dow und D. Redfield. *Toward A Unified Theory Of Urbachs Rule And Exponential Absorption Edges*. Physical Review B, **5** (2), 594 (1972).
- [101] 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 (1984).
- [102] H. J. Polland, L. Schultheis, J. Kuhl, E. O. Göbel und C. W. Tu. *Lifetime Enhancement of Two-Dimensional Excitons by the Quantum-Confined Stark-Effect*. Physical Review Letters, **55** (23), 2610 (1985).

- [103] J. Seufert, M. Obert, M. Rambach, G. Bacher, A. Forchel, T. Passow, K. Leonardi und D. Hommel. *Manipulating single quantum dot states in a lateral electric field*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, **13** (2-4), 147 (2002).
- [104] W. Heller, U. Bockelmann und G. Abstreiter. *Electric-field effects on excitons in quantum dots*. Physical Review B, **57** (11), 6270 (1998).
- [105] S. Raymond, J. P. Reynolds, J. L. Merz, S. Fafard, Y. Feng und S. Charbonneau. *Asymmetric stark shift in AlxIn1-xAs/AlyGa1-yAs self-assembled dots*. Physical Review B, **58** (20), 13415 (1998).
- [106] P. W. Fry, I. E. Itskevich, D. J. Mowbray, M. S. Skolnick, J. J. Finley, J. A. Barker, E. P. O'Reilly, L. R. Wilson, I. A. Larkin, P. A. Maksym, M. Hopkinson, M. Al-Khafaji, J. P. R. David, A. G. Cullis, G. Hill und J. C. Clark. *Inverted electron-hole alignment in InAs-GaAs self-assembled quantum dots*. Physical Review Letters, **84** (4), 733 (2000).
- [107] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu und M. G. Bawendi. *Photoluminescence from single semiconductor nanostructures*. Advanced Materials, **11** (15), 1243 (1999).
- [108] J. M. Wu, C. B. Kuznia, B. Hoanca, C. H. Chen und A. A. Sawchuk. *Demonstration and architectural analysis of complementary metal-oxide semiconductor/multiple-quantum-well smart-pixel array cellular logic processors for single-instruction multiple-data parallel-pipeline processing*. Applied Optics, **38** (11), 2270 (1999).
- [109] A. Wixforth, C. Rocke, S. Zimmermann, J. P. Kotthaus, G. Böhm und G. Weimann. *Ultrasonic light storage in a quantum well: A photon assembly line*. Physica E, **2** (1-4), 431 (1998).
- [110] M. Rügenacht, S. Tsujino, Y. Ohno und H. Sakaki. *Delayed luminescence induced by intersubband optical excitation in a charge transfer double quantum well structure*. Applied Physics Letters, **70** (9), 1128 (1997).
- [111] A. Wixforth, C. Rocke, S. Zimmermann und J. P. Kotthaus. *Storage of photonic signals in semiconductor heterostructures*. Microelectronic Engineering, **47** (1-4), 317 (1999).
- [112] S. Zimmermann, A. O. Govorov, W. Hansen, J. P. Kotthaus, M. Bichler und W. Wegscheider. *Lateral superlattices as voltage-controlled traps for excitons*. Physical Review B, **56** (20), 13414 (1997).

- [113] S. Zimmermann, A. O. Govorov, A. Wixforth, C. Rocke, W. Hansen, J. P. Kotthaus, M. Bichler und W. Wegscheider. *Voltage-controlled trapping of excitons and storage of light in lateral superlattices*. Physica E, **2** (1-4), 35 (1998).
- [114] S. Zimmermann, G. Schedelbeck, A. O. Govorov, A. Wixforth, J. P. Kotthaus, M. Bichler, W. Wegscheider und G. Abstreiter. *Spatially resolved exciton trapping in a voltage-controlled lateral superlattice*. Applied Physics Letters, **73** (2), 154 (1998).
- [115] T. Lundstrom, W. V. Schoenfeld, T. Mankad, A. Jaeger, H. Lee und P. M. Petroff. *Splitting and storing excitons in strained coupled self-assembled quantum dots*. Physica E, **7** (3-4), 494 (2000).
- [116] W. V. Schoenfeld, T. Lundstrom, P. M. Petroff und D. Gershoni. *Charge separation in coupled InAs quantum dots and strain-induced quantum dots*. Applied Physics Letters, **74** (15), 2194 (1999).
- [117] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars und P. M. Petroff. *Direct Formation of Quantum-Sized Dots from Uniform Coherent Islands of InGaAs on GaAs-Surfaces*. Applied Physics Letters, **63** (23), 3203 (1993).
- [118] M. Reufer, M. J. Walter, P. G. Lagoudakis, B. Hummel, J. S. Kolb, H. G. Roskos, U. Scherf und J. M. Lupton. *Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers*. Nature Materials, **4** (4), 340 (2005).
- [119] M. J. Walter. *Spinkorrelationen in polymerischen Halbleitern*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2004).
- [120] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm und A. Kahn. *Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices*. Applied Physics Letters, **70** (11), 1348 (1997).
- [121] D. Meschede (Herausgeber). *Gerthsen Physik*. Springer, Berlin, Heidelberg (2002).
- [122] T. Förster. *Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie*. Zeitschrift für Naturforschung Section A-A Journal Of Physical Sciences, **4** (5), 321 (1949).
- [123] F. Saas. *Polarisierte Fluoreszenz einzelner asymmetrischer Halbleiter-Nanostäbchen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2003).
- [124] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch und H. Schmidt. *Optik für Ingenieure, 2. Auflage*. Springer, Berlin (2002).

- [125] GoodFellow. *Metalle und Materialien für den Forschungsbedarf von Wissenschaft und Industrie*. (2007).
- [126] F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin und M. G. Bawendi. *Supporting file sizing curves*. Journal of the American Chemical Society, **122** (11), 2532 (2000).
- [127] F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin und M. G. Bawendi. *Organometallic synthesis and spectroscopic characterization of manganese-doped CdSe nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society, **122** (11), 2532 (2000).
- [128] J. Gierschner, H. Mack, L. Luer und D. Oelkrug. *Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism*. Journal of Chemical Physics, **116** (19), 8596 (2002). ISSN 0021-9606.
- [129] K. Brunner, A. Tortschanoff, C. Warmuth, H. Bassler und H. Kauffmann. *Site Torsional Motion and Dispersive Excitation Hopping Transfer in π -Conjugated Polymers*. Journal of Physical Chemistry B, **104** (16), 3781 (2000). ISSN 1520-6106.
- [130] D. J. Norris und M. G. Bawendi. *Structure in the lowest absorption feature of Cdse quantum dots*. Journal of Chemical Physics, **103** (13), 5260 (1995).
- [131] M. Reufer. *Exziton- und Spindynamik in organischen Halbleiterlasern*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (2005).
- [132] PicoQuant GmbH. *TimeHarp 200 User's Manual and Technical Data* (2003).
- [133] L. W. Wang, M. Califano, A. Zunger und A. Franceschetti. *Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe quantum dots*. Physical Review Letters, **91** (5), 056404 (2003).
- [134] A. L. Efros und M. Rosen. *Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot*. Physical Review Letters, **78** (6), 1110 (1997).
- [135] M. Lomascolo, A. Creti, G. Leo, L. Vasanelli und L. Manna. *Exciton relaxation processes in colloidal core/shell ZnSe/ZnS nanocrystals*. Applied Physics Letters, **82** (3), 418 (2003).
- [136] P. Roussignol, M. Kull, D. Ricard, F. Derougemont, R. Frey und C. Flytzanis. *Time-Resolved Direct Observation of Auger Recombination in Semiconductor-Doped Glasses*. Applied Physics Letters, **51** (23), 1882 (1987).

- [137] J. P. Zheng und H. S. Kwok. *Ultrafast Carrier Dynamics in Modified Semiconductor-Doped Glass*. Applied Physics Letters, **54** (1), 1 (1989).
- [138] C. A. Leatherdale, W. K. Woo, F. V. Mikulec und M. G. Bawendi. *On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots*. Journal of Physical Chemistry B, **106** (31), 7619 (2002).
- [139] G. Bacher, R. Weigand, J. Seufert, V. D. Kulakovskii, N. A. Gippius, A. Forchel, K. Leonardi und D. Hommel. *Biexciton versus exciton lifetime in a single semiconductor quantum dot*. Physical Review Letters, **83** (21), 4417 (1999).
- [140] M. Achermann, J. A. Hollingsworth und V. I. Klimov. *Multiexcitons confined within a subexcitonic volume: Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals*. Physical Review B, **68** (24), 245302 (2003).
- [141] A. H. J. Nethercot. *Prediction of Fermi Energies and Photoelectric Thresholds Based on Electronegativity Concepts*. Physical Review Letters, **33** (18), 1088 (1974).
- [142] 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 (1996).
- [143] C. A. Leatherdale, C. R. Kagan, N. Y. Morgan, S. A. Empedocles, M. A. Kastner und M. G. Bawendi. *Photoconductivity in CdSe quantum dot solids*. Physical Review B, **62** (4), 2669 (2000).
- [144] V. L. Colvin, K. L. Cunningham und A. P. Alivisatos. *Electric-Field Modulation Studies of Optical-Absorption in Cdse Nanocrystals - Dipolar Character of the Excited-State*. Journal of Chemical Physics, **101** (8), 7122 (1994).
- [145] A. Sacra, D. J. Norris, C. B. Murray und M. G. Bawendi. *Stark Spectroscopy of Cdse Nanocrystallites - the Significance of Transition Linewidths*. Journal of Chemical Physics, **103** (13), 5236 (1995).
- [146] B. Schweitzer, V. I. Arkhipov und H. Bassler. *Field-induced delayed photoluminescence in a conjugated polymer*. Chemical Physics Letters, **304** (5-6), 365 (1999).
- [147] F. Schindler, J. M. Lupton, J. Müller, J. Feldmann und U. Scherf. *How single conjugated polymer molecules respond to electric fields*. Nature Materials, **5** (2), 141 (2006).

- [148] Y. V. Romanovskii, A. Gerhard, B. Schweitzer, U. Scherf, R. I. Personov und H. Bässler. *Phosphorescence of π -Conjugated Oligomers and Polymers*. Phys. Rev. Lett., **84** (5), 1027 (2000).
- [149] L. W. Wang. *Calculating the influence of external charges on the photoluminescence of a CdSe quantum dot*. Journal Of Physical Chemistry B, **105** (12), 2360 (2001).
- [150] M. Califano, A. Franceschetti und A. Zunger. *Temperature dependence of excitonic radiative decay in CdSe quantum dots: The role of surface hole traps*. Nano Letters, **5** (12), 2360 (2005).

Danksagung

Diese Dissertation entstand am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik der Ludwig-Maximilians-Universität in München. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle Herrn **Prof. Dr. Jochen Feldmann**. Er ermöglichte es mir, durch die aufgrund meines Werdegangs nicht selbstverständliche Aufnahme an seinen Lehrstuhl, in einem exzellent ausgestatteten Umfeld und mit sehr kompetenten Personen wissenschaftlich zusammenzuarbeiten. Durch seine immer zielgenaue Unterstützung in physikalischen Fragen wie auch durch die Möglichkeit der Teilnahme an internationalen Konferenzen habe ich sehr viel dazugelernt. Für meinen weiteren Lebensweg war dies von entscheidender Bedeutung. Nochmals vielen Dank dafür.

Des Weiteren gilt ein besonderer Dank **Prof. Dr. John Lupton**. In seiner unverwechselbar erfrischenden Art animierte und motivierte er mich immer wieder zu neuen Taten. Seine Euphorie und sein physikalisches Verständnis wirkte sich sehr positiv auf den Fortgang der Arbeit aus. Danke für die stets offene Tür und die vielen anregenden Gespräche, ich habe fachlich und persönlich stark davon profitiert.

Wenn ich an den Wochenenden des Schreibens am Lehrstuhl war, war mit Sicherheit auch **Dr. Enrico DaComo** vor Ort. Besonders in dieser Zeit, aber auch schon vorher, war er ein immer höchst kompetenter und motivierender Diskussionspartner, der mir oftmals einen neuen Weg aufgezeigt hat. Grazie mille!

Die verwendeten Nanokristalle wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horst Weller in Hamburg hergestellt. Mein Dank gilt **Prof. Dr. Dmitri Talapin** für die Synthese dieser Partikel und den nützlichen Korrekturen zu den Veröffentlichungen. Vielen Dank auch an **Dr. Andrey Rogach** für die fachliche und organisatorische Unterstützung, besonders in der ersten Zeit der Photonischen Kristalle. An dieser

Stelle möchte ich auch **Dr. Andrei Susha** für seine Hilfsbereitschaft bei allen Fragen chemischer Natur danken.

Es war eine sehr intensive Erfahrung, **Prof. Dr. Pavlos Lagoudakis** kennen zu lernen und mit ihm zusammen im und außerhalb des Lehrstuhls über Physik und die Welt zu diskutieren. Durch ihn wurde mir Wissenschaft in ihrer ganzen Faszination vermittelt. Ich werde nie den gemeinsamen emotionalen Ausbruch mitten in der Nacht vergessen, als wir (fälschlicherweise) dachten, wir hätten ein Science paper gemessen. Efkaristo poli!

Ich möchte mich außerdem bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Feldmann bedanken, die ich in meiner Zeit dort kennenlernen durfte. Die Zusammenarbeit war stets harmonisch und sehr kollegial. Das zeigt sich auch in den persönlichen Kontakten, die nach wie vor vorhanden sind. Besonders erwähnen möchte ich **Dr. Joachim Stehr** für endlose Zeiten im Labor, in denen man viel über Laser und das (Theater)Leben lernen konnte. Außerdem unterstützten mich **Dr. Josef Müller**, **Dr. Florian Schindler**, **Dr. Andreas Biebersdorf**, **Dr. Thomas Franzl**, **Dr. Martin Reufer**, **Stefan Rohrmoser** und **Prof. Dr. Thomas Klar** von der „alten Garde“. Vielen Dank an meine Bürokollegen **Dr. Moritz Ringler**, **Stephan Haneder**, **Roland Dietmüller**, **Daniel Soujon** und **Dr. Clemens Hofmann** für die immer äußerst angenehme Atmosphäre. Herzlichen Dank auch an **Dr. Federico Bürsgens**, **Guillermo Acuna** und **Sergiy Mayilo** für die vielen ermunternden Worte und an **Thomas Limmer** für das Korrekturlesen der Arbeit.

Dank schulde ich auch **Werner Stadler**, **Anna Helfrich**, **Christian Holopirek**, **Gerlinde Adam** und **Irmgard Beier** für die problemlose und immer verfügbare Hilfe in vielen vakuumtechnischen, chemischen, elektronischen, und verwaltungsbezogenen Fragen während meiner Zeit am Lehrstuhl.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei den Menschen aus meinem privatem Umfeld für die stete Unterstützung über eine lange Zeit bedanken. **Holger** und **Markus** danke ich für die unkomplizierte Bereitstellung ihrer Wohnungen, **Gloane** und **Sigi** für die vielen aufmunternden Gespräche, meinen **Eltern** für die Hilfe bei der Kinderbetreuung und für meine Existenz. Der größte Dank aber gebührt meiner **Rita** und unseren Kindern **Kilian**, **Amelie** und **Luisa** für die Möglichkeit, mir meine Träume zu erfüllen.