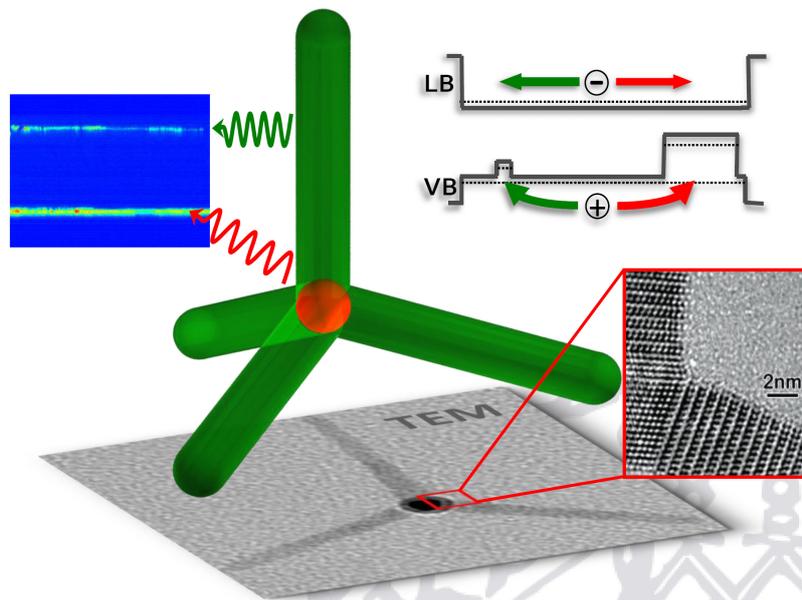


# Ladungsträgerdynamik und Coulombeffekte in Halbleiter-Tetrapods



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

vorgelegt von

**Christian Mauser**

aus  
Heidelberg

München,  
den 28. September 2010

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jörg P. Kotthaus

Tag der mündlichen Prüfung: 03.02.2011  
Vorsitzender: Prof. Dr. Ulrich Schollwöck  
Weiteres Mitglied: Prof. Dr. Lukas-Schmidt-Mende

---

## Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- C. Mauser, T. Limmer, E. Da Como, K. Becker, A. L. Rogach, und J. Feldmann  
*Anisotropic optical emission of single CdSe/CdS tetrapod heterostructures: Evidence for a wavefunction symmetry breaking*  
**Physical Review B** (Brief Report) 77, 153303 (2008)
- C. Mauser, E. Da Como, J. Baldauf, A. L. Rogach, D. V. Talapin und J. Feldmann  
*Spatio-temporal dynamics of coupled electrons and holes in nanosize CdSe-CdS semiconductor tetrapods*  
**Physical Review B(R)** 82, 081306 (2010)
- A. Lutich, C. Mauser, E. Da Como, A. L. Rogach, D. V. Talapin und J. Feldmann  
*Multi-excitonic dual emission in CdSe/CdS tetrapods and nanorods*  
**Nano Letters** 10 (11), 4646 (2010)

## Weitere Veröffentlichungen

- W. Löffler, M. Hetterich, C. Mauser, S. Li, T. Passow und H. Kalt  
*Parallel preparation of highly spin-polarized electrons in single InAs/GaAs quantum dots*  
**Applied Physical Letters** 90, 232105 (2007)
- W. Löffler, N. Höpcke, C. Mauser, J. Fallert, T. Passow, B. Daniel, S. Li, D. Litvinov, D. Gerthsen, H. Kalt und M. Hetterich  
*Spin and carrier relaxation dynamics in InAs/GaAs quantum-dot spin-LEDs*  
**J PHYS C SER** 61: 745 (2007)
- W. Löffler, M. Hetterich, C. Mauser, S. Li, J. Leuthold und H. Kalt  
*Spin-polarized excitonic emission from quantum dots*

---

*after electrical injection*

**Phys. Stat. Sol. (b)** 245, No. 6, 1102-1105 (2008)

- J. Zhang, A. Lutich, A. S. Susha, M. Döblinger, C. Mauser, A. O. Govorov, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. Feldmann  
*Thermomechanical control of electronic coupling in quantum dot solid*  
**Journal of Applied Physics** 107, 123516 (2010)
- W. Wang, C. Du, H. Bi, Y. Sun, Y. Wang, C. Mauser, E. Da Como, H. Fuchs, L. Chi  
*Tunable multicolor ordered patterns with two dye molecules*  
**Advanced Materials** 22, 2764-2769 (2010)
- D. Gross, I. Mora-Sero, T. Dittrich, C. Mauser, A. J. Houtepen, E. Da Como, A. L. Rogach, J. Feldmann  
*Charge Separation in Type II Tunneling Multilayered Structures of CdTe and CdSe Nanocrystals Directly Proven by Surface Photovoltage Spectroscopy*  
**J. Am. Chem. Soc** 132 (17), 5981-5983 (2010)

## Vorträge und Beiträge auf Konferenzen und Workshops

- C. Mauser  
*Ultrafast charge transfer in hybrid solar cells*  
Workshop „Nano for Lifescience“, Riezlern, Österreich (2007)
- C. Mauser, T. Limmer, E. Da Como, A. L. Rogach, D. V. Talapin, J. Feldmann  
*Anisotropic light emission of single CdSe/CdS tetrapods due to asymmetric electron localization* Material Research Society (MRS) Spring Meeting, San Francisco, USA (2008)
- C. Mauser, T. Limmer, E. Da Como, A. L. Rogach, D. V. Talapin, J. Feldmann

- 
- Linearly polarized light emission of single CdSe/CdS tetrapod-shaped nanocrystals* „NANAX 3 - Nanoscience with Nanocrystals International Conference“, Lecce, Italien, (2008)
- C. Mauser, J. Baldauf, E. Da Como, A. L. Rogach, D. V. Talapin, J. Feldmann  
*Light-harvesting and charge carrier relaxation in tetrapod-shaped nanocrystals* Material Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, USA (2008)
  - C. Mauser  
*CdSe/CdS tetrapod heterostructures* Workshop "New Concepts in Nanophotonics“, Garmisch-Partenkirchen (2009)
  - C. Mauser, E. Da Como, A. L. Rogach, D. V. Talapin, J. Feldmann  
*Optical observation of coupled electron hole motion by Coulomb drag in semiconductor tetrapods* „NANAX 4 - Nanoscience with Nanocrystals International Conference“, Tutzing, (2010)

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen: Kolloidale Halbleiter-Nanokristalle</b>	<b>5</b>
2.1 Synthese und strukturelle Eigenschaften heterogener Nanokristalle	5
2.1.1 Kolloidale Synthese von sphärischen Nanokristallen . . . . .	6
2.1.2 Synthese von Nanostäbchen und Tetrapods . . . . .	7
2.1.3 Geometrie, Gitterstruktur und Materialien der heterogenen Nanokristalle . . . . .	9
2.2 Elektronische Struktur und Coulombeffekte in Hetero-Nanokristallen	11
2.2.1 Exziton im Halbleiter-Nanokristall . . . . .	14
2.2.2 Bandstruktur der heterogenen Halbleiter-Nanokristalle . .	17
2.2.3 Polarisationsanisotropie . . . . .	19
2.2.4 Numerische Simulationen der Wellenfunktionen in Nano- strukturen . . . . .	21
2.3 Ladungsträgerdynamiken in Nanostrukturen . . . . .	23
2.4 Auger-Effekte und Photolumineszenzunterbrechungen . . . . .	25
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>31</b>
3.1 Nanokristall-Proben . . . . .	31
3.2 Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie . . . . .	33
3.3 Einzelpartikel-Fluoreszenz-Spektroskopie . . . . .	35
3.3.1 Einzelpartikelfluoreszenzmikroskop . . . . .	37
3.3.2 Polarisationsaufgelöste Spektroskopie an einzelnen Nano- kristallen . . . . .	40

3.4	Zeitaufgelöste Spektroskopie . . . . .	42
3.4.1	Zeitaufgelöste PL-Spektroskopie mittels Streak-Kamera . . . . .	42
3.4.2	Transiente Absorptionsspektroskopie . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Ladungsträgerlokalisierung in CdSe/CdS-Tetrapods</b>	<b>49</b>
4.1	Anisotrope optische Emission von einzelnen CdSe/CdS-Tetrapods	51
4.1.1	Temperaturabhängige Polarisationsanisotropie . . . . .	54
4.1.2	Strukturabhängige Polarisationsanisotropie: Nanostäbchen vs. Tetrapods . . . . .	55
4.1.3	Energieabhängige Polarisationsanisotropie . . . . .	56
4.1.4	Asymmetrische Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion	57
4.2	Duale Emission einzelner CdSe/CdS-Tetrapods . . . . .	61
4.2.1	Exziton-Lokalisierung in einem der Tetrapod-Arme . . . . .	64
4.2.2	Photolumineszenzunterbrechungen der dualen Emission . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Coulombeffekte in der Ladungsträgerdynamik in Tetrapods</b>	<b>77</b>
5.1	Gekoppelte Elektron-Loch Dynamik in Tetrapods . . . . .	79
5.2	Ladungsträgerdynamiken: Nanostäbchen vs. Tetrapods . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Hohe Anregungsdichten in CdSe/CdS-Heterostrukturen</b>	<b>99</b>
<b>7</b>	<b>Ladungstransfer-Exziton in Typ-II CdSe/CdTe-Tetrapods</b>	<b>109</b>
7.1	Optische Eigenschaften der Typ-II CdSe/CdTe-Tetrapods . . . . .	111
7.2	Bindungsenergien in Typ-II Tetrapods . . . . .	116
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>125</b>
9.1	Berechnung der Wellenfunktionsverteilungen in Nanokristallen . . . . .	125
9.2	Ratengleichungen: Berechnung der Ladungsträgerdynamik . . . . .	128
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
	<b>Danksagungen</b>	<b>149</b>

---

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde die Coulombwechselwirkung und ihr Einfluss auf Lokalisierungseffekte und Dynamiken von Ladungsträgern in Halbleiter-Nanokristallen untersucht. Bei den untersuchten Nanostrukturen handelt es sich um kolloidale Tetrapod-Heterostrukturen, die aus einem Cadmiumselenid- (CdSe-) Kern und vier tetraedrisch angewachsenen Cadmiumsulfid- (CdS-) bzw. Cadmiumtellurid- (CdTe-) Armen bestehen, welche einen Typ-I bzw. Typ-II Bandübergang aufweisen. Die Dynamiken und Wechselwirkungen wurden mittels Photolumineszenz- (PL-) und Absorptionsmessungen am Ensemble als auch an einzelnen Nanopartikeln, sowie zeitaufgelöster PL- und transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Zusätzlich wurden theoretische Simulationen der Wellenfunktionsverteilungen, die auf der effektiven Massennäherung beruhen, durchgeführt.

Die spezielle Bandstruktur der CdSe/CdS-Tetrapods bietet eine einzigartige Möglichkeit, die Coulombwechselwirkung zu untersuchen. Das flache Leitungsband in diesen Heterostrukturen macht das Elektron über die Coulombwechselwirkung sensitiv auf den Lokalisierungsart des Lochs innerhalb der Struktur. Das Valenzband hat dagegen ein Potentialmaximum im CdSe, welches zu einer gezielten Lokalisierung des Lochs und einer Photolumineszenz des Kerns führt. Polarisationsaufgelöste Messungen zeigten hierbei eine Anisotropie der Photolumineszenz auf, was mit Hilfe von Simulationen der Wellenfunktionsverteilung mit einer Asymmetrie am Verzweigungspunkt erklärt werden konnte. Ladungsträgerlokalisierungen treten vor allem bei längeren Strukturen auch in Fallenzuständen im CdS-Arm auf und können in Form einer dualen Emission aus einem Nanokristall demonstriert werden. Die Ladungsträgerdynamik von Elektron und Loch in Tetrapods wird durch die Coulombwechselwirkung zwar gekoppelt, allerdings kann sie nicht vollständig in einem Exzitonbild beschrieben werden. Die gekoppelte Dynamik und die Coulombwechselwirkung wurden auf einen möglichen Einfluss der Geometrie in CdSe/CdS-Nanostäbchen untersucht und mit denen der Tetrapods verglichen. Die Wechselwirkungen der Ladungsträger wurde zusätzlich bei hohen Anregungsdichten untersucht. Es konnte eine effiziente Multiexziton-Emission der CdSe/CdS-Tetrapods beobachtet werden, die auf die Exziton-Phasenraum-Füllung und einen reduzierten Auger-Effekt zurückzuführen ist. Das größere Volumen der längeren Tetrapods ermöglicht eine duale Emission aus dem CdSe und dem CdS mit vergleichbaren Intensitäten. Die auftretenden Coulombeffekte zwischen einem räumlich getrennten Elektron-Loch-Paar wurde in CdSe/CdTe-Tetrapods untersucht, welche einen Typ-II Übergang aufweisen. Es konnte eine Korrelation zwischen der Tetrapod-Armlänge und der Bindungsenergie des Ladungstransfer-Exzitons hergestellt werden, welche sich auch in den theoretischen Simulationen widerspiegelt.



# 1 Einleitung

Die Nanotechnologie hält in den letzten Jahren einen immer stärker werdenden Einzug in die verschiedensten Bereiche unseres Lebens. Nanoskalige Materialien finden hierbei vielfältige Anwendungen in Verbundwerkstoffen [1], in der Biomedizin [2, 3], als chemische Sensoren [4] sowie in der Opto- [5–7] und Nanoelektronik [8]. Kolloidale Nanokristalle sind in diesen Gebieten vielseitig einsetzbar. Durch ihre nasschemische Synthese sind sie einfach in ihrer Herstellung und Prozessierbarkeit und erlauben des Weiteren eine chemische Funktionalisierung ihrer Partikeloberfläche. Speziell Halbleiter-Nanokristalle besitzen durch ihre hohe Photostabilität und ihr kontinuierliches Absorptionsspektrum mit einer effizienten, schmalen und einstellbaren Emission ein großes Anwendungspotential in der Optoelektronik [9]. Die fortschreitende Miniaturisierung der Elektronik resultiert schon jetzt in Bauelementen auf der Mikrometer- und Nanometerskala. Das „top-down“ Verfahren, welches zur Zeit in der Industrie verwendet wird, könnte in der Nanoelektronik durch eine „bottom-up“ Herstellung mittels gewachsener kolloidaler Nanostrukturen ergänzt werden [10]. In den letzten Jahren wurde die Synthese der kolloidalen Nanokristalle von einer reinen Anpassung der Nanokristallgröße zu einer kontrollierten Einstellung der Partikelform und Zusammensetzung [11] weiterentwickelt. Durch die Ausnutzung des Polytypismus der II-VI Halbleiter können Nanokristalle mit unterschiedlichen Strukturen hergestellt werden. Die Nanostrukturen reichen dabei von länglichen Nanokristallen (Nanostäbchen) [12] bis zu verzweigten Systemen (Tetrapods) [13, 14]. Die dreidimensionale Morphologie dieser Nanokristalle bietet ein großes Potential an Einsatzmöglichkeiten in elektronischen und optoelektronischen Elementen. Mögliche Beispiele hierfür sind der Einzelquantenpunkt-Transistor [10, 15] sowie Anwendungen in der Photovoltaik [16]. Durch die Größe und Form der Nanokristalle können die optischen Eigenschaften über die quantenmechanische Beschränkung gezielt an-

gepasst werden. Die Emissionsenergie der Nanokristalle kann vom Ultravioletten bis ins Infrarote durchstimmbare eingestellt werden [17]. Durch die Kombination verschiedener Materialien innerhalb eines Nanokristalls kann des Weiteren die Energielandschaft des Leitungs- und Valenzbandes weiter beeinflusst werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten kolloidalen, tetrapodförmigen Nanokristalle, sogenannte Tetrapods, aus unterschiedlichen II-VI Halbleiter-Materialien werden mittels eines nasschemischen Verfahrens in Lösung hergestellt. Sie bestehen aus einem Cadmiumselenid- (CdSe-) Kern umgeben von vier tetraedrisch angewachsenen Cadmiumsulfid- (CdS-) [14] bzw. Cadmiumtellurid- (CdTe-) Armen [18]. Je nach Materialkomposition weisen sie in ihrer Heterostruktur einen Typ-I (CdSe/CdS) oder Typ-II (CdSe/CdTe) Übergang auf. Sphärische Nanokristalle wurden in den letzten Jahren intensiv erforscht, die Auswirkungen unterschiedlicher Nanokristall-Geometrien auf die elektronischen Strukturen und die Wechselwirkung der Ladungsträger in diesen (dreidimensionalen) Nanoobjekten sind jedoch noch wenig untersucht. Speziell der Verzweigungspunkt, an dem die Nanokristall-Arme zusammenlaufen, steht dabei im Mittelpunkt. Mit Hilfe polarisationsaufgelöster Einzelpartikelspektroskopie wurde die Polarisationsanisotropie in der Absorption und Emission der Nanostrukturen untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4 dargestellt. In Kombination mit effektiven Massen-Simulationen konnte ein tieferer Einblick in die Wellenfunktionsverteilungen der Ladungsträger ermöglicht werden. Tetrapods, mit ihrer dreidimensionalen Struktur aus vier symmetrisch angeordneten Armen in alle Raumrichtungen, weisen ein isotropes Absorptionsverhalten auf. Sie zeigen in ihrer Emission jedoch eine starke Polarisationsanisotropie, die auf eine asymmetrische Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion am Verzweigungspunkt zurückzuführen ist. Wie Lokalisierungseffekte die optischen Eigenschaften dieser Systeme beeinflussen, ist ebenfalls Bestandteil dieses Kapitels. CdSe/CdS-Tetrapods weisen für kolloidale Quantenpunkte eine sehr stabile Kern-Emission mit einem stark reduzierten Blinkverhalten (Photolumineszenzunterbrechungen) auf. Sie können aufgrund ihrer sehr großen Absorptionsquerschnitte zusammen mit einer gerichteten Ladungsträgerdynamik als künstliche Lichtsammelkomplexe angesehen werden.

Die spezielle Bandstruktur der CdSe/CdS-Tetrapods bietet eine einzigartige Möglichkeit die Dynamiken der Ladungsträger und ihre Wechselwirkung zu unter-

---

suchen. Das flache Leitungsband in diesen Heterostrukturen macht das Elektron über die Coulombwechselwirkung sensitiv auf den Lokalisierungsort des Lochs innerhalb der Struktur. Das Valenzband hat dagegen ein Potentialmaximum im CdSe, welches zu einer gezielten Lokalisierung des Lochs führt. Dabei stellt sich jedoch die Frage, ob das Loch in längeren Nanostrukturen immer den CdSe-Kern erreicht und wie die Coulombwechselwirkung die Lokalisierung des Elektrons beeinflusst. In Kapitel 5 kann durch transiente Absorptionsspektroskopie zusammen mit zeitaufgelösten PL-Messungen gezeigt werden, dass durch die Lokalisierung des Lochs das Elektron ebenfalls zu dieser Lokalisierungsstelle „gezogen“ wird (engl: *Coulomb drag*). Die gekoppelte Dynamik wurde außerdem in CdSe/CdS-Nanostäbchen verschiedener Größen untersucht und mit denen der Tetrapods verglichen, um mögliche Auswirkungen der Form und Größe der Nanokristalle auf die Coulombwechselwirkung und Dynamiken der Ladungsträger zu analysieren. Eine reduzierte Coulombwechselwirkung in den Nanostäbchen führt zu geringeren Bindungsenergien zwischen Elektron und Loch, was sich in den Dynamiken der kürzeren Heterostrukturen bemerkbar macht. Neben den Anwendungsmöglichkeiten in der Optoelektronik können CdSe/CdS-Heterostrukturen auch bei der photokatalytischen Produktion von Wasserstoff durch Sonnenenergie verwendet werden. Die mit Platin dekorierten Nanostrukturen produzieren dabei durch Trennung der erzeugten Ladungsträger in einem anschließenden Oxidation- und Reduktionsprozess Wasserstoff [19]. Bei der Trennung von Elektron und Loch ist die Coulombwechselwirkung sowie die gekoppelte Ladungsträgerdynamiken in diesen Strukturen von Bedeutung.

Über die Coulombwechselwirkungen eines einzelnen Exzitons hinaus stellt sich die Frage, wie die Wechselwirkungen vieler Ladungsträgerpaare bei hohen Anregungsdichten, zum Beispiel mögliche Auger-Effekte, in diesen länglichen und verzweigten Nanostrukturen zum Tragen kommen. Diese Wechselwirkungen spielen bei einer möglichen Anwendung der Nanokristalle in Leuchtdioden [7] oder Lasern [20] eine zentrale Rolle. In Kapitel 6 kann gezeigt werden, dass CdSe/CdS-Tetrapods eine effiziente Multiexzitonen-Emission mit vergleichbaren Intensitäten aufweisen, die bei größer werdendem Volumen der Nanopartikel durch eine Reduzierung der Auger-Wechselwirkung möglich wird. Die effiziente Multiexzitonen-Emission der Halbleiter-Tetrapods könnte für potentielle Anwendungen in La-

sern interessant sein, welche sich durch eine breitbandige optische Verstärkung bei gleichzeitiger niedriger Laserschwelle auszeichnen.

Die CdSe/CdTe-Tetrapodstrukturen ermöglichen durch ihren Typ-II Bandübergang eine Ladungstrennung innerhalb des Nanokristalls. Zusammen mit einem hohen Absorptionsquerschnitt im sichtbaren und ultravioletten Energiebereich sind diese Heterostruktur für photovoltaische Anwendungen interessant [21, 22]. In Kapitel 7 wird untersucht, inwieweit die Geometrie bzw. die Länge der Nanokristalle die Coulombwechselwirkung zwischen dem räumlich getrennten Elektron-Loch-Paar beeinflusst. Es kann eine Korrelation zwischen der Tetrapod-Armlänge und der Bindungsenergie des Ladungstransfer-Exzitons hergestellt werden, welche sich auch in den Simulationen widerspiegelt.

Zunächst wird im folgenden Kapitel 2 ein Überblick über die theoretischen Grundlagen gegeben, welche für das Verständnis der Arbeit notwendig sind. Das Kapitel umfasst die Nanokristallsynthese, die strukturellen Eigenschaften der Heterostrukturen sowie die Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern und Relaxationsprozesse. Es folgt in Kapitel 3 die Beschreibung der angewandten Messmethoden für die durchgeführten optischen und zeitaufgelösten Messungen, bevor anschließend in den Kapiteln 4 bis 7 die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt werden.

# 2 Theoretische Grundlagen: Kolloidale Halbleiter-Nanokristalle

Die untersuchten Strukturen aus verschiedenen Halbleiter-Materialien werden als Nanokristalle bezeichnet, da sie eine geordnete Gitterstruktur besitzen und ihre Größe im Nanobereich liegt [9, 17]. Ein solcher Nanokristall besteht dabei im Durchschnitt aus mehreren tausend Atomen. Die starke räumliche Begrenzung der Ladungsträger führt zu atomartigen diskreten Energieniveaus, woraus sich für jeden Kristall charakteristische Absorptions- und Emissionseigenschaften ergeben, welche durch die Geometrie und Größe der Nanokristalle gezielt beeinflusst werden können. In dieser Arbeit werden die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Strukturen sowie die Wechselwirkungen und Dynamiken der Ladungsträger untersucht. Dafür wird im Folgenden ein Überblick über die theoretischen Grundlagen gegeben, welche für das Verständnis der Arbeit notwendig sind. Dieser umfasst den Herstellungsprozess der Proben, ihre strukturellen Eigenschaften, die Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern und Relaxationsprozesse und ist dabei Ausgangspunkt für die durchgeführten optischen und zeitaufgelösten Messungen sowie den darauf folgenden Diskussionen.

## 2.1 Synthese und strukturelle Eigenschaften heterogener Nanokristalle

Die in dieser Arbeit verwendeten stäbchenförmigen und tetrapodförmigen Nanokristalle aus unterschiedlichen II-VI Halbleiter-Materialien werden mittels ei-

nes „Bottom-up“-Verfahrens hergestellt. Sie bestehen aus einem Cadmiumselenid-(CdSe-) Kern umgeben von verschiedenen langen Armen aus Cadmiumsulfid (CdS) bzw. Cadmiumtellurid (CdTe). Diese kristallinen Strukturen werden in einer chemischen Synthese durch Nuklidbildung in einer Ausgangslösung mit einem anschließenden Wachstumsprozess hergestellt und werden dadurch als „kolloidale Nanokristalle“ bezeichnet. Beginnend mit der kolloidalen Synthese einfacher, sphärischer Nanokristalle wird anschließend auf die Synthese komplexerer Heterostrukturen mit verschiedenen Geometrien eingegangen. Dabei wird von einer Vielzahl an möglichen Synthese-Verfahren für Heterostrukturen nur auf das in dieser Arbeit verwendete „seeded growth“ Verfahren eingegangen. Ein Überblick über weitere Syntheseverfahren und Materialzusammensetzungen der Nanokristalle findet sich in folgenden Referenzen [9, 17, 23]. Eine Herausforderung bei der Synthese immer komplizierterer Nanostrukturen aus unterschiedlichen Materialien mit definierten Formen und Größen ist die präzise Kontrolle der Wachstumsbedingungen [24–27]. Speziell die exakte Anpassung und Kontrolle der kubischen bzw. hexagonalen Phase in II-VI Materialien [28, 29] während des Wachstumsprozesses spielt bei der Synthese von Nanotetrapods und Nanostäbchen eine entscheidende Rolle [11, 14, 30, 31]. Ein großer Vorteil der kolloidalen Nanokristalle ist die einfache Prozessierbarkeit [12, 32–35] und die relativ homogene Größenverteilung von nur 10-20 % [12, 14].

### 2.1.1 Kolloidale Synthese von sphärischen Nanokristallen

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanostrukturen besitzen alle einen sphärischen CdSe-Kern. Dieser fungiert zudem als Nukleus im weiteren Wachstumsprozess und ist dabei der Ausgangspunkt für komplexere Nanostrukturen. Deshalb wird zuerst auf die Synthese eines sphärischen Nanokristalls eingegangen. Es wurden zwei verschiedene Arten von sphärischen Nanokristallen synthetisiert, die sich in ihrer Kristallstruktur (hexagonal oder kubisch) unterscheiden. Die Synthese kann generell in zwei Phasen eingeteilt werden: Die Nuklidbildung und das anschließende Wachstum der Nuklide. Die Vorkomponenten (engl.: *precursors*) aus Cadmium und Selenium bilden bei Temperaturen zwischen 300°C - 360°C Kristallisationskeime. Für die hexagonale Struktur werden sie dafür unter

Stickstoffatmosphäre in eine Lösung aus Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) und Hexadexylamine (HDA) gegeben, die als Lösungsmittel und gleichzeitig als Stabilisatoren dienen [12, 36, 37]. Anschließend findet bei Temperaturen um 300°C ein Wachsen der Kristallisationskeime statt. Über die Dauer des Wachstumsprozesses wird die Größe der CdSe-Nanokristalle eingestellt. Man erhält eine hexagonale (Wurtzit-) Kristallstruktur im CdSe-Nanokristall [12, 14], welche im Weiteren als *wz-CdSe* bezeichnet wird. Durch Abkühlen der Lösung wird der Wachstumsprozess beendet. Die Oberfläche der Nanokristalle ist mit TOPO/TOP/HDA Molekülen bedeckt, die den Nanokristall stabilisieren und eine Agglomeration verhindern. Für die Herstellung von CdSe-Nanokristallen mit einer kubischen (Zinkblende-) Struktur (*zb-CdSe*), die als Nuklei für Tetrapods verwendet werden, wird eine leicht veränderte Synthese benutzt. Dabei reagiert Cadmiummyristat mit in 1-Octadecene gelöstem elementarem Selen [38] und wird ebenfalls mit Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO), Tri-n-octylphosphin (TOP) bzw. Hexadexylamine (HDA) stabilisiert. Die Zinkblende CdSe-Nuklide bilden sich bei Temperaturen von 170°C und wachsen unter Verwendung von Ölsäure und Oleylamine als Stabilisatoren bei höheren Temperaturen um 240°C. Die Größe der CdSe-Nuklei wird ebenfalls durch die zeitliche Dauer der Wachstumsphase bei 240°C kontrolliert. Beide Verfahren liefern nahezu sphärische Nanokristalle mit einer Größenabweichung von unter 10 %. Die verschiedenen *wz-CdSe*- und *zb-CdSe*-Nanokristalle können bei den verwendeten Stabilisatoren in nichtpolaren Lösungsmitteln wie Hexan und Toluol gelöst werden.

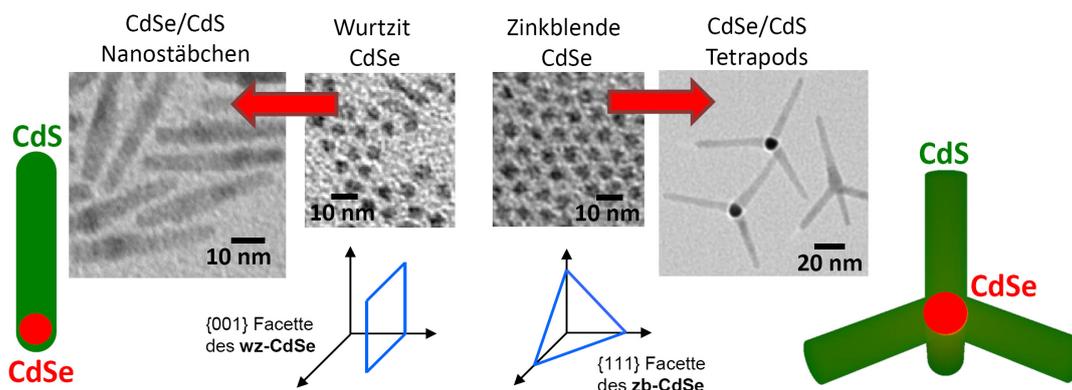
### 2.1.2 Synthese von Nanostäbchen und Tetrapods

Die sphärischen CdSe-Nanokristalle bilden den Ausgangspunkt für die weitere Synthese von Nanokristall-Heterostrukturen. Dabei können abhängig von der Kristallstruktur der CdSe-Nuklei Nanostäbchen oder Tetrapods realisiert werden. Als zweites Material für die Heterostrukturen kann je nach gewünschter Bandstrukturordnung (Typ-I bzw. Typ-II, siehe Abschnitt 2.2.2) CdS oder CdTe verwendet werden. Die zweite Synthese ist für beide Materialien relativ ähnlich, weswegen im Folgenden nur auf die Synthese von CdSe/CdS-Nanostäbchen bzw. Tetrapods näher eingegangen wird. Eine detaillierte Beschreibung der CdSe/CdTe-

Heterostruktur-Synthese findet sich in den Referenzen [18, 38].

**CdSe/CdS-Nanostäbchen** Für die Synthese von CdSe/CdS-Nanostäbchen werden wz-CdSe-Nanokristalle in eine Lösung aus Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO), Tri-n-octylphosphin (TOP), n-Octadecylphosphosäure (ODPA), n-Propylphosphonsäure (PPA), einem Cd-ODPA Komplex und Tri-n-phosphinselen (TOPS) gegeben. Diese Kombination führt zu einem bevorzugte Wachstum des CdS in einer Wurtzit-Phase (*wz-CdS*) an die CdSe-Nuklei. Die Nuklidbildung des CdS startet nach etwa 2-4 Minuten bei einer Temperatur von 320°C , woraufhin wz-CdSe-Nanokristalle injiziert werden. Das CdS lagert sich dabei bevorzugt an die polaren  $\{001\}$ - und  $\{00\bar{1}\}$ - Facetten [39] an, die strukturell identisch sind zur schnell wachsenden  $\{001\}$  und  $\{00\bar{1}\}$ -Facette des wz-CdS. Die  $\{00\bar{1}\}$ -Facette ist dabei reaktiver und wächst schneller als die  $\{001\}$ -Facette [40]. Dadurch findet ein bevorzugtes Wachstum des CdS in eine Richtung statt, wodurch der CdSe-Kern asymmetrisch in einem elongierten wz-CdS-“Arm“ lokalisiert ist (siehe Abbildung 2.1). Die Länge der CdS-Arme kann durch die Konzentration der CdSe-Kerne bzw. durch die Dauer der Wachstumsphase beeinflusst werden [14].

**CdSe/CdS-Tetrapods** Wenn bei der oben beschriebenen Synthese statt der wz-CdSe-Nanokristalle CdSe-Nuklei in einer Zinkblende-Struktur verwendet werden, bieten sich der schnell wachsenden  $\{001\}$ -Facette des wz-CdS vier gleichwertige  $\{111\}$ -Facetten des CdSe-Kerns an. An diesen vier Facetten findet wieder ein bevorzugtes Wachstum des CdS statt. Durch die tetraedrisch angeordneten Facetten erhält man nach dem zweiten Synthese-Prozess eine tetraedrische Geometrie mit einem CdSe-Kern und vier CdS-Armen. Die Armlänge eines solchen Nanotetrapods kann ebenfalls durch die Konzentration der CdSe-Nuklei und der Wachstumsdauer eingestellt werden [14]. Die Synthese von Tetrapods erfordert eine präzise Kontrolle der Reaktionstemperatur, da die zb-CdSe-Nuklei unter den Wachstumsbedingungen des CdS metastabil sind und sich in eine Wurtzit-Kristallstruktur umwandeln können. Bei Temperaturen über 340°C findet man somit einen erhöhten Anteil an Nanostäbchen, die aufgrund einer teilweisen Phasentransformation in wz-CdSe nur eine bevorzugte Wachstumsrichtung aufwei-



**Abbildung 2.1** | Ausgehend von der unterschiedlichen Struktur der CdSe-Nuklei erhält man für wz-CdSe-Kerne in der weiteren Synthese Nanostäbchen und für zb-CdSe-Kerne Tetrapods.

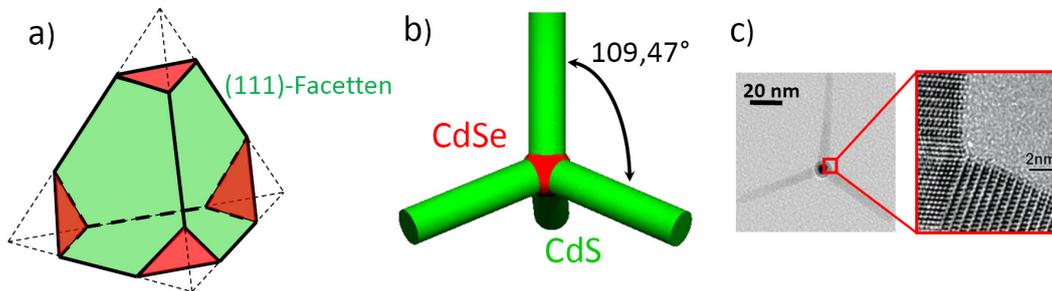
sen [14]. Die optimale Reaktionstemperatur während des Armwachstums liegt für eine hohe Tetrapod-Ausbeute bei 315°C.

Nach der Synthese werden die Nanokristalle von der Ausgangslösung und den Reaktionsnebenprodukten mittels Fällungs-Techniken getrennt und größenselektiert [14, 39].

### 2.1.3 Geometrie, Gitterstruktur und Materialien der heterogenen Nanokristalle

In diesem Abschnitt wird nun näher auf die Geometrie bzw. Struktur der Nanokristalle eingegangen. Die Abhängigkeit der Geometrie des Nanokristalls von der Kristallstruktur des Nukleus ist graphisch in Abbildung 2.1 veranschaulicht. Dabei sind TEM- (engl. *Transmission electron microscopy*) Aufnahmen der verschiedenen CdSe-Nuklei (wz-CdSe bzw. zb-CdSe) sowie der synthetisierten Nanostäbchen bzw. Tetrapods abgebildet. Zusätzlich sind die jeweils schnell wachsenden Facetten abgebildet.

Die Graphiken zeigen dabei die Materialverteilung des CdSe und CdS innerhalb der Nano-Heterostruktur. Aufgrund der relativ niedrigen Wachstumstemperaturen findet nahezu keine Diffusion bzw. Vermischung der verschiedenen Materialkomponenten statt. So zeigen energiedispersive Intensitätsmessungen der Röntgenstrahlung (engl. *EDS energy dispersive X-ray spectroscopy*), die die ver-



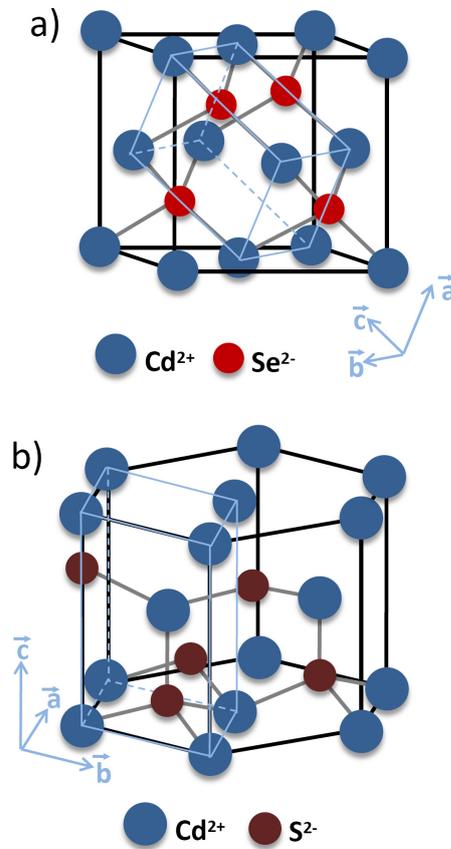
**Abbildung 2.2** | An den vier grün dargestellten Facetten eines zb-CdSe-Nuklei in a) zeigt sich ein bevorzugtes wz-CdS-Wachstum, wodurch die tetragonale Geometrie des Nanokristalls entsteht. b) Dabei schließen jeweils zwei Arme einen Winkel von  $109,47^\circ$  ein. Die Anordnung der Gitterstruktur eines Tetrapods ist in einem hochauflösenden TEM-Bild in c) dargestellt.

schiedenen Elemente Cd, S und Se auflösen können, keine Diffusion des Se in die umgebenden CdS-Arme [14]. Die Tetrapods setzen sich nach dem Auftropfen der Nanokristall-Lösung bevorzugt mit drei Armen auf das Substrat, wobei der vierte Arm dabei senkrecht zur Bildebene orientiert ist und somit in den TEM-Bildern nicht sichtbar ist. Es ist jedoch auch ein Tetrapod mit vier Armen in Abbildung 2.1 zu erkennen. Die einzelnen Facetten des Zinkblende-Nuklei, an denen ein bevorzugtes CdS-Wachstum stattfindet, sind in Abbildung 2.2 a) grün dargestellt. Daraus ergibt sich nun eine tetraedrische Geometrie, bei der jeweils zwei Tetrapod-Arme einen Winkel von  $109,47^\circ$  einschließen (Abbildung 2.2 b)). Die Gitterstrukturen können mit einer HRTEM-Aufnahme (engl. *high resolution transmission electron microscopy*) sichtbar gemacht werden (Abbildung 2.2 c)). Dort ist sehr schön die geordnete, hexagonale Gitterstruktur der umgebenden CdS-Arme um den Zinkblende-Kern zu erkennen. Der CdSe-Kern wird dabei vollständig von den Armen umschlossen. Die Tetrapods aus CdSe und CdTe können ganz analog betrachtet werden, dabei bestehen die Arme aus CdTe und haben in den meisten Fällen ebenfalls eine Wurtzit-Struktur [18].

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien Cadmiumselenid (CdSe), Cadmiumsulfid (CdS) und Cadmiumtellurid (CdTe) gehören zur Klasse der II-VI Halbleiter. Sie bilden sich aus einer Verbindung eines Übergangmetalls der II-Nebengruppe und der VI-Hauptgruppe.

Die Gitterstruktur ist exemplarisch in Abbildung 2.3 für CdSe in einer kubischen Zinkblende-Struktur und für CdS in einer hexagonalen Wurtzit-Struktur dargestellt. Die Bandlücken der Materialien liegen im Volumenmaterial für CdSe bei 1,84 eV, für CdS bei 2,6 eV und für CdTe bei 1,6 eV [41] und befinden sich somit im Energiebereich der Photonen des sichtbaren Lichts.

All diese Materialien sind direkte Halbleiter und zeigen eine Absorption des Lichts im sichtbaren und UV-Bereich mit einer anschließend möglichen Emission. Diese Emission, welche ebenfalls im sichtbaren Bereich liegt, entsteht durch eine strahlende Rekombination der angeregten Ladungsträger, die als Photolumineszenz bezeichnet wird. Dadurch sind diese Materialien bzw. die daraus bestehenden Nanokristalle für mögliche Anwendungen im Bereich der Optoelektronik interessant.



**Abbildung 2.3** | a) Kubische Elementarzelle der CdSe-Zinkblende-Struktur mit den dargestellten Kationen  $Cd^{2+}$ , Anionen  $Se^{2-}$  und den Gittervektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ . b) Elementarzelle der hexagonalen CdS-Wurtzit-Struktur mit den Kationen  $Cd^{2+}$ , Anionen  $S^{2-}$  sowie den Gittervektoren.

## 2.2 Elektronische Struktur und Coulombeffekte in Hetero-Nanokristallen

Aufgrund der starken räumlichen Beschränkung der Ladungsträger in einem Nanokristall findet eine Quantisierung der Energieniveaus statt. Diese sowie die

Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander wird von der Größe und Form der Nanokristalle beeinflusst. Dadurch unterscheiden sie sich in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften wesentlich von den jeweiligen Volumenmaterialien.

**Bändermodell im Volumenhalbleiter** Im einfachsten Fall nicht wechselwirkender Elektronen in einem periodischen Kristall mit dem Potential  $V$  ( $V(x) = V(x+a)$ ) und mit der Gitterkonstante  $a$  kann die Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung in einer Dimension wie folgt angegeben werden:

$$\Psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x), \quad (2.1)$$

auch bekannt als Blochsches Theorem mit dem gitterperiodischen Faktor  $u_k(x)$  ( $u_k(x) = u_k(x+a)$ ) und der Wellenzahl  $k$  [42]. Die Lösung wird auch als Elektron-Bloch-Welle bezeichnet. Aufgrund der Periodizität sind Bloch-Wellen, welche sich nur durch ein geradzahliges Vielfaches der Phase  $2\pi/a$  unterscheiden, identisch. Deshalb ist eine Betrachtung der Wellenzahl  $k$  von  $-\pi/a$  bis  $+\pi/a$  ausreichend. Dieser Bereich wird auch als erste Brillouin Zone bezeichnet. Für ein freies Elektron ( $V=0$ ) erhält man als Lösung der Schrödinger-Gleichung eine Parabel, die sogenannte Dispersionsrelation [43]:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (2.2)$$

mit der freien Elektronenmasse  $m_e$ . Durch Rückfaltung dieser Dispersionskurve in die erste Brillouin Zone erhält man das reduzierte Zonenschema, mit mehreren Energiewerten  $E(k)$  für jede Wellenzahl. Am Rand der Brillouin Zone spalten sich die sich ursprünglich schneidenden Parabeln im Kristall auf und es entstehen erlaubte und verbotene Energiebereiche für das Elektron, die sogenannten „Bänder“. Die Bänder in direkter Nähe zur Fermi-Energie geben durch ihre Energiedifferenz die Bandlücke  $E_g$  des Kristalls vor. Bei  $T = 0$  K ist das „Valenzband“ das höchste mit Elektronen voll besetzte Band und das darüberliegende leere Band ist das „Leitungsband“. Durch die Einstrahlung eines Photons mit einer Energie größer als die Bandlücke erfolgt eine Anregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband. Die zurückbleibende positiv geladene Defektstelle im Valenzband wird als

„Loch“ bezeichnet und kann als ein Quasiteilchen beschrieben werden [42, 44]. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Materialien haben das energetische Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes den gleichen Wellenvektor  $k$  und werden deshalb als „direkte“ Halbleiter bezeichnet.

**Effektive Masse** Die Dispersionsrelation  $E(k)$  in einem Kristall kann durch die Einführung einer effektiven Masse ebenfalls ähnlich der Dispersionsrelation des freien Elektrons beschrieben werden. Die effektive Masse  $m_e^*$  beschreibt dabei den Einfluss des Kristalls auf das sich bewegende Elektron und kann in der einfachsten Betrachtung (bei Extrema der Dispersionsrelation, zum Beispiel bei  $k=0$ ) als konstant angenommen werden [42]:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (2.3)$$

Dem Loch kann als ein Quasiteilchen ebenfalls eine effektive Masse zugeordnet werden. Die effektiven Massen (in Einheiten der freien Elektronenmasse) für Elektron und Loch der in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind in Tabelle 2.1 für  $k=0$  angegeben [41].

	CdSe	CdS	CdTe
$E_g$	1,84 eV	2,58 eV	1,60 eV
$m_e^*/m_e$	0,13	0,18	0,096
$m_h^*/m_e$	0,45	0,70	0,40

**Tabelle 2.1** | Bandlücken und effektive Massen (in Einheiten der freien Elektronenmasse für  $k=0$ ) von Elektron und Loch für CdSe, CdS und CdTe.

**Exziton im Volumenhalbleiter** Durch die Anregung eines (negativ geladenen) Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband entsteht gleichzeitig ein (positiv geladenes) Loch im Valenzband. Aufgrund der Coulombanziehung entsteht ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, welches als Exziton bezeichnet wird [42, 45]. Der Hamiltonoperator eines Exzitons kann wie folgt beschrieben werden:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}, \quad (2.4)$$

Der Hamiltonoperator entspricht somit dem des Wasserstoffatoms, was zu folgenden Energieeigenwerten  $E_X$  des Exzitons führt:

$$E_X(n, \mathbf{K}) = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar \mathbf{K}^2}{2M} \quad (2.5)$$

mit der Exziton-Rydberg-Energie  $R_y^* = \frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2 \hbar}$ , dem Impuls  $\mathbf{K}$  des Exzitons, der Schwerpunktsmasse  $M = m_e^* + m_h^*$  und der Hauptquantenzahl  $n$ . Analog zum Wasserstoffatom kann ein Bohr-Radius definiert werden, der sogenannte Exziton-Bohr-Radius [44]:

$$a_{XB} = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.6)$$

mit der reduzierten Masse  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ . Die effektiven Massen von Elektronen sind in Halbleitermaterialien geringer als die freier Elektronen. Zusammen mit einer im Vergleich zum Vakuum ebenfalls kleineren Dielektrizitätskonstante ergeben sich Exzitonradien in der Größenordnung von einigen Nanometern. Das Exziton ist somit über mehrere tausend Gitteratome delokalisiert.

### 2.2.1 Exziton im Halbleiter-Nanokristall

Bei Nanokristallen liegt der Exziton-Bohr-Radius und die Ausdehnung der Kristalle in der selben Größenordnung. Daher müssen die Effekte, die bei einer räumlichen Beschränkung auftreten, mit berücksichtigt werden. Je kleiner diese Nanostrukturen werden, desto stärker ist die Bewegung des Exzitons in ein, zwei oder drei Dimensionen eingeschränkt (engl.: *quantum confinement*). Die Impuls- und Energiewerte der Exzitonen nehmen daher in Richtung der starken räumlichen Begrenzungen diskrete Werte an. Die anfänglich kontinuierliche Zustandsdichte im Volumenmaterial erhält somit diskrete Sprünge für Beschränkungen in ein bis zwei Dimensionen (Quantenfilm bzw. Quantendraht) und für Beschränkungen in drei Dimensionen (Quantenpunkte), welche von der Größe und Form der Nanokristalle abhängen und dessen optischen und elektronischen Eigenschaften beeinflussen. Zum Beispiel kann die Emissionsenergie von CdSe-Nanokristallen ausgehend von einer Bandlücke des Volumenmaterials von 1,8 eV durch eine stär-

kere räumliche Begrenzung bis auf einen Wert von 3,0 eV verschoben werden und somit einen großen Teil des sichtbaren Spektrums abdecken.

**Starke und schwache Beschränkung** Betrachtet man den einfachen Fall eines sphärischen Nanokristalls, so kann man den Hamilton-Operator in einen winkelabhängigen und einen radialen Anteil separieren. Bei Annahme unendlich hoher Potentialwände können die diskreten Energieniveaus des Elektrons und Lochs wie folgt angegeben werden:

$$E_{n,l}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2m_{e,h}^*} \cdot \frac{1}{R^2}, \quad (2.7)$$

dabei bezeichnet  $\beta_{n,l}$  die n-te Nullstelle der sphärischen Besselfunktion. Der Index  $l$  gibt die Bahndrehimpulsquantenzahl an und  $m_{e,h}^*$  die jeweilige effektive Masse.  $R$  ist der Radius des Nanokristalls [43, 46]. Dabei wurde jedoch die Coulombwechselwirkung noch nicht berücksichtigt. Anhand Gleichung (2.7) erkennt man eine  $1/R^2$ -Abhängigkeit der Quantisierungsenergie, während die Coulombenergie eine  $1/R$ -Abhängigkeit zeigt. Man kann folgende drei Fälle für die Berechnung der Energieeigenwerte unterscheiden: 1)  $R \gg a_{XB}$ , 2)  $R \approx a_{XB}$  und 3)  $R \ll a_{XB}$  mit dem Exziton-Bohr-Radius  $a_{XB}$  (siehe Gleichung (2.6)).

### 1) Schwache Beschränkung

Im Falle  $R \gg a_{XB}$  ist die Bindungsenergie des Exzitons größer als die Quantisierungsenergien des Elektrons und Lochs. Deshalb ist die Exziton-Schwerpunkt-bewegung quantisiert, während die relative Bewegung von Elektron und Loch kaum beeinflusst wird [44]. Somit kann die Energie des ersten möglichen optischen Übergangs im Nanokristall wie folgt beschrieben werden:

$$\hbar\omega = E_g - R_y^* + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2}, \quad (2.8)$$

mit  $M = m_e^* + m_h^*$  und dem Wert  $\pi$  für die erste Nullstelle der sphärischen Besselfunktion [46].

### 2) Moderate Beschränkung

Wenn für den Nanokristallradius  $R \approx a_{XB}$  gilt, ist ebenfalls eine analytische Lösung möglich, sofern die effektiven Massen von Elektron und Loch stark unterschiedlich sind [46]. Die effektive Masse des Lochs ist meist viel größer, und damit sein „Bohr-Radius“ (Loch-Bahn um den gemeinsamen Massenschwerpunkt von Elektron und Loch,  $a_h = 4\pi\epsilon\hbar^2/m_h e^2$ ) kleiner als der Nanokristallradius. In diesem Fall ist der Elektronen-Zustand quantisiert und das Loch bewegt sich im Potential des Nanokristalls und im Raumladungspotential des quantisierten Elektrons [44]. Das Loch spürt die räumliche Begrenzung des Nanokristalls kaum und die Energieniveaus sind hauptsächlich durch die Quantisierung des Elektrons und der Coulombwechselwirkung bestimmt [47, 48].

### 3) Starke Beschränkung

Für  $R \ll a_{XB}$ , also für den Bereich der starken Beschränkung, wird die Quantisierung durch die räumliche Beschränkung separat für Elektron und Loch berechnet und nicht für das Exziton als Ganzes. Dabei wird zunächst die Coulombwechselwirkung vernachlässigt. Die Gesamtenergie ergibt sich somit aus der Bandlücke und den Quantisierungsenergien für Elektron und Loch:

$$E_{n,l}^{e,h} = E_g + \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2m_e^* R^2} + \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2m_h^* R^2} = E_g + \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2\mu R^2}, \quad (2.9)$$

mit der reduzierten Masse  $\mu$ . Die Auswahlregeln ergeben sich aus der Energie- und Drehimpulserhaltung. Optische Übergänge zwischen den Elektron- und Lochzuständen sind hierbei nur für gleiche Haupt- und Drehimpulsquantenzahlen möglich. Eine starke räumlichen Begrenzung der Ladungsträger hat jedoch eine starke Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch zur Folge. Der Beitrag dieser Coulombwechselwirkung zur Quantisierungsenergie ist zwar kleiner als die Beiträge der räumlichen Beschränkung, muss für eine quantitative Beschreibung bei den Berechnungen aber mitberücksichtigt werden. Dafür wird ein externes Potential eingeführt und der optische Übergang zwischen erstem angeregten Zustand und Grundzustand mittels Variationsrechnung (Störungstheorie 1. Ordnung) über

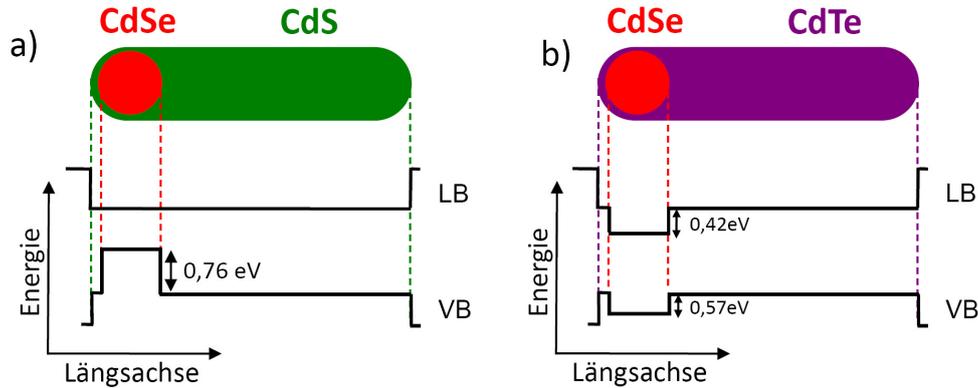
$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R}, \quad (2.10)$$

berechnet [49, 50]. Der Anteil der Coulombwechselwirkung an der Exzitonenenergie beträgt selbst in kleinen sphärischen Nanokristallen etwa 20 Prozent [50] und kann bei der Beschreibung der optischen und elektronischen Eigenschaften der Nanostrukturen somit nicht vernachlässigt werden. Eine vollständig analytische Berechnung ist durch das zusätzliche Wechselwirkungspotential nicht mehr möglich und die Lösung muss mittels Variationsrechnung ermittelt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten nicht-sphärischen Heterostrukturen mit der Berücksichtigung der Ladungsträger-Wechselwirkungen wird ein numerisches Lösungsverfahren verwendet. Im nächsten Abschnitt wird nun auf die Bandstruktur der heterogenen Halbleiter-Nanokristalle eingegangen.

### 2.2.2 Bandstruktur der heterogenen Halbleiter-Nanokristalle

Bei einer Kombination aus verschiedenen Halbleiter-Materialien können sich die optischen und elektronischen Eigenschaften stark verändern und werden im Wesentlichen von der Anordnung der Bandschemata des Leitungs- und Valenzbandes bestimmt. Dabei spielen nicht nur die Unterschiede in den Bandlücken der Materialien eine Rolle, sondern auch die relative Lage der Bänder zueinander. Die Bandlücken der II-VI Halbleiter, wie CdSe, CdS und CdTe sind gut bekannt und sind in Tabelle 2.1 angegeben [41].

Die relative Lage der Bänder zueinander und der genaue Verlauf an der Schnittstelle zwischen den Materialien wurde in den letzten Jahren speziell für das Materialsystem CdSe/CdS intensiv erforscht [51–55]. Dabei ist der Übergang im Leitungsband zwischen dem CdSe und dem CdS vom Durchmesser und somit von der quantenmechanischen Beschränkung des CdSe-Kerns abhängig [55]. Eine Illustration des Bandschemas (Typ-I Übergang) für ein elongiertes CdSe/CdS-Nanostäbchen mit einem 4 nm großen CdSe-Kern wird in Abbildung 2.4 a) gegeben und steht exemplarisch für alle CdSe/CdS-Heterostrukturen. Dabei zeigt das Valenzband einen großen Potentialunterschied von etwa 0,76 eV mit einem Potentialmaximum im CdSe. Im Leitungsband kann hingegen kein signifikanter Unterschied beobachtet werden [51, 54, 56]. Durch das Bandschema ist das Loch im CdSe beschränkt [56] und die Verteilung der Elektron-Wellenfunktion ist



**Abbildung 2.4** | Das Bandschema eines CdSe/CdS-Nanostäbchens (Typ-I Übergang) entlang der Längsachse ist in a) exemplarisch für die CdSe/CdS-Heterostrukturen angegeben. In b) ist der Typ-II Übergang eines CdSe/CdTe-Nanostäbchens dargestellt.

im Wesentlichen von der Geometrie und der Coulombwechselwirkung bestimmt. Somit bieten diese CdSe/CdS-Heterostrukturen eine gute Möglichkeit, die Coulombwechselwirkungen in Nanostrukturen zu untersuchen. Die Lokalisierung des Lochs in diesen Strukturen könnte dabei einen Lokalisierungsprozess des Elektrons bestimmen.

Die CdSe/CdTe-Heterostrukturen weisen dagegen einen Typ-II Übergang auf, der zu einer räumlichen Trennung von Elektron und Loch führt. In Abbildung 2.4 b) ist dieser Übergang ebenfalls für ein Nanostäbchen dargestellt. Dabei findet sich ein Potentialminimum im CdSe des Leitungsbandes und eine Potentialstufe im Valenzband mit einer Lokalisierung des Lochs im CdTe [57, 58]. Durch numerische Simulationen werden die Energieniveaus und Wellenfunktionsverteilungen der Ladungsträger in den verschiedenen Nano-Heterostrukturen berechnet.

**Valenzbandstruktur des CdSe** Im CdSe wird das Leitungsband durch die 5s-Orbitale des Cadmiums gebildet und hat daher einen resultierenden Drehimpuls von  $L = 0$ . Somit ist es räumlich isotrop, wobei es durch den Elektronenspin zweifach entartet ist. Das Valenzband ergibt sich aus den  $4p_{(x,y,z)}$ -Orbitalen des Selen und zeigt eine Energieaufspaltung [41, 59, 60]. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich für den Gesamtdrehimpuls  $J = L - s, \dots, L + s = 3/2, 1/2$ . Man unterscheidet für  $J = 3/2$  zwischen den z-Komponenten  $j_z = \pm 3/2$  (auch als A-Exziton bezeichnet) und  $j_z = \pm 1/2$  (B-Exziton), welche unterschiedliche

Valenzbandkrümmungen aufweisen und somit verschiedene effektive Massen haben [61]. Diese Bänder werden auch schweres und leichtes Loch-Band genannt (*hh*- heavy hole und *lh*- light hole). Im Gegensatz zur kubischen Struktur wird die Entartung dieser Bänder in einer hexagonalen Wurtzit-Struktur aufgrund des Kristallfeldes (etwa 25 meV bei  $k=0$ ) [59, 60] aufgehoben. Eine zusätzliche Aufspaltung dieser Bänder kann durch eine Elliptizität des Nanokristalls (z.B. Nanostäbchen) verursacht werden [62]. Die Aufspaltung des niedrigsten bzw. bandkantenahen Zustandes in verschiedene optisch aktive Zustände wird als exzitonische Feinstruktur bezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung dieser exzitonischen Feinstruktur für CdSe-Nanokristalle findet sich in folgenden Referenzen [60, 63].

### 2.2.3 Polarisationsanisotropie

Die Wechselwirkung zwischen Materie und Licht erfolgt in der Elektrodynamik über Dipole. Das Dipolmoment  $\vec{\mu}$  beschreibt die räumliche Separation der Ladungen ( $\vec{\mu} = e \cdot \vec{r}$ ). In der quantenmechanischen Beschreibung stellt sich das Dipolmoment für einen Übergang von  $A \Rightarrow E$  wie folgt dar:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = e \Psi_A^* \vec{r} \Psi_E, \quad (2.11)$$

wobei  $e$  die Elementarladung und  $\Psi_{A/E}$  die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes bezeichnet. Für die Symmetrie des Übergangsdipolmoments sind somit die am optischen Übergang beteiligten Zustände bzw. Wellenfunktionen entscheidend.

Die optischen Eigenschaften der Nanostäbchen unterscheiden sich stark von denen sphärischer Nanokristalle. Die Nanostäbchen haben dabei im Allgemeinen eine höhere Quanteneffizienz (Verhältnis zwischen absorbierten und emittierten Photonen) und eine stark linear polarisierte Photolumineszenz. Sphärische CdSe-Nanokristalle haben ein zweidimensionales, isotropes Übergangsdipolmoment senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls, wobei überwiegend die  $p_{x,y}$ -Orbitale ( $p^\sigma$ -Band) beteiligt sind. Der niedrigste angeregte Zustand in einem sphärischen Wurtzit-Nanokristall ist im Allgemeinen ein A-Exziton, welches aufgrund eines Übergangsdipolmoments entlang der  $c$ -Achse optisch verboten ist. Eine Emission erfolgt überwiegend durch das höherliegende B-Exziton, mit Übergangsdipolmo-

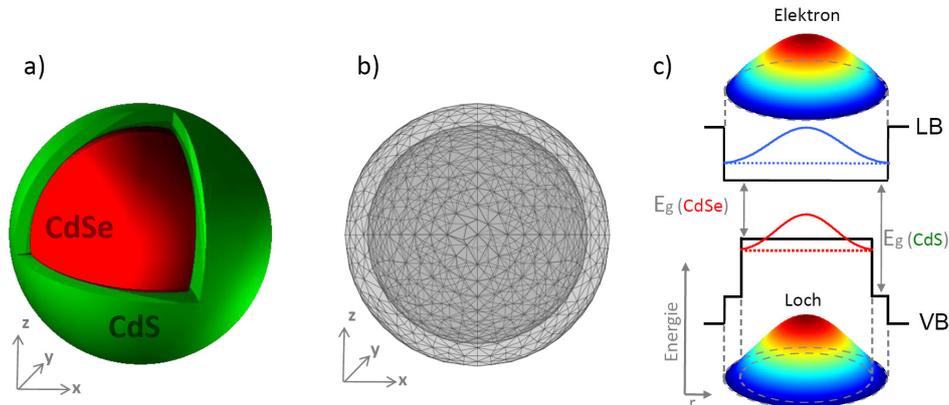
menten senkrecht zur  $c$ -Achse [29]. Dadurch detektiert man elliptisch polarisiertes Licht, je nach der räumlichen Orientierung der  $c$ -Achse [64, 65]. Bei Nanostäbchen findet durch die Verlängerung des Wurtzit-Kristalls entlang der kristallinen  $c$ -Achse ab einer bestimmten Länge ein Wechsel zwischen dem  $p^\sigma$ -Band und dem  $p^\pi$ -Band ( $p_z$ -Orbital) statt. Durch den beschriebenen Wechsel dieser Zustände entsteht ein optisch erlaubter Übergang mit einem linearen Übergangsdipolmoment entlang der  $c$ -Achse, was zu einer linear polarisierten Photolumineszenz führt [60, 63, 66]. Dieser Wechsel der Bänder ist experimentell durch die Abhängigkeit der Stokes-Verschiebung von der Länge des elongierten Nanokristalls beobachtbar und kann die hohen Quanteneffizienzen in diesen elongierten Nanostrukturen erklären [66]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Heterostrukturen ist die Situation durch die zwei unterschiedlichen Materialien komplexer. Zwar beobachtet man für CdSe/CdS-Nanostäbchen mit einem sphärischen CdSe-Kern und einem CdS-Arm ebenfalls eine linear polarisierte Emission [66] sowie eine starke Stokes-Verschiebung, jedoch sind die Wellenfunktionsverteilungen für Elektron und Loch stark unterschiedlich. Das Loch ist im CdSe-Kern eingeschlossen (siehe Abschnitt 2.2.2) und hat somit einen 0-dimensionalen (0-D) Charakter, während das Elektron einen 1-D Charakter besitzt, da es aufgrund der Bandstruktur entlang des CdS-Armes delokalisiert ist. Für eine Beschreibung der Polarisationsanisotropie von heterogenen Nanokristallen ist daher eine genaue Betrachtung der räumliche Beschränkung sowie der Bandstruktur mit der daraus resultierenden Ladungsträgerverteilungen in den Nanostrukturen notwendig. Numerische Simulationen der Wellenfunktionsverteilungen und der Energieniveaus liefern hierbei wertvolle Einblicke in die Ursachen der beobachteten Polarisationsanisotropien. Diese Polarisationsanisotropie kann zusätzlich durch eine dielektrische Beschränkung (engl: *dielectric confinement*) verursacht bzw. verstärkt werden, welche durch die unterschiedlichen dielektrischen Konstanten zwischen dem Halbleiter-Nanokristall und dem umgebenden Medium des Nanokristalls entsteht [67, 68].

### 2.2.4 Numerische Simulationen der Wellenfunktionen in Nanostrukturen

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, verhindert im Falle der starken Beschränkung die Coulombwechselwirkung zwischen den Ladungsträgern eine analytische Berechnung der Energie-Eigenwerte und Wellenfunktionen in Nanokristallen. Die Notwendigkeit einer numerischen Lösung des Systems wird durch die unterschiedlichen, komplexen Geometrien der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Heterostrukturen verstärkt, welche Berechnungen, die über das Modell der effektiven Massennäherung hinausgehen, extrem aufwendig [69, 70] machen. Deswegen beschränken sich in dieser Arbeit die durchgeführten Simulationen auf eine Kombination aus der effektiven Massennäherung und der finiten Elemente Methode. Bei der Schrödingergleichung

$$E\Psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) \quad (2.12)$$

handelt es sich um eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Die Eigenfunktionen und Eigenwerte dieser Gleichung lassen sich selbst für komplexe Strukturen über die finite Elemente Methode numerisch berechnen [71, 72]. Dafür wird das Berechnungsgebiet bzw. die Nanokristall-Struktur zunächst in eine beliebig Anzahl von Elementen unterteilt. Die endliche (finite) Anzahl an Elementen, die sich mit einer endlichen Zahl an Parametern beschreiben lassen, gibt der „finite Elemente Methode“ ihren Namen [73]. Dem System müssen noch Rand- und Übergangsbedingungen vorgegeben werden. Anschließend werden Ansatzfunktionen innerhalb der Elemente definiert und in die Differentialgleichung eingesetzt. Das daraus entstehende Gleichungssystem wird über numerische Verfahren so gelöst, dass in allen Elementen die Gleichung (2.12) erfüllt ist. Die Erstellung der Gleichungen und Strukturen sowie die Zerlegung der Geometrie in ein Gitter aus finiten Elementen mit einer anschließenden Lösung des Systems wurde mit Hilfe der Software „Comsol“ (COMSOL Multiphysics GmbH [74]) durchgeführt. Auch das iterative Lösungsverfahren für die Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung wurde mit dieser Software realisiert.



**Abbildung 2.5** | In a) ist ein sphärischer CdSe-Nanokristall ( $R = 2 \text{ nm}$ ) mit einer  $0,2 \text{ nm}$  dicken CdS-Schale illustriert. Die Zerlegung der Nanostruktur in das Gitternetz der finiten Elemente ist in b) dargestellt. c) Die damit berechneten Eigenwerte bzw. Quantisierungsenergien sind für Elektron und Loch im Potential des Nanokristalls eingezeichnet. Die Wellenfunktionen sind als Falschfarbendarstellung abgebildet

Die Coulombwechselwirkung zwischen dem angeregten Elektron und Loch wird mit einem selbstkonsistenten, iterativen Hartree-Ansatz berechnet [75]. Dabei wird ein effektives Potential eingeführt, welches die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch darstellt. Dieses Potential wird aus der Wellenfunktionsverteilung des jeweiligen Ladungsträgers mit Hilfe der Poissongleichung ermittelt. Anschließend muss in einem iterativen und alternierenden Verfahren die Schrödinger- und Poissongleichung für beide Ladungsträger gelöst werden. Dieses Verfahren wird jeweils so lange durchgeführt, bis sich die Wellenfunktionen bzw. Eigenwerte nicht mehr ändern. Die Wellenfunktionen sind somit selbstkonsistent, stehen also im Einklang mit dem von ihnen erzeugten Feld. Eine detaillierte Beschreibung dieses iterativen Hartree-Ansatzes findet sich im Anhang in Abschnitt 9.1.

Die Größe des zu lösenden Gleichungssystems und damit auch die benötigte Rechenzeit hängt stark von der Anzahl der finiten Elemente ab. Je komplexer die Nanostruktur ist, desto mehr finite Elemente werden gebraucht, um die Struktur zu beschreiben. Speziell die dreidimensionale Struktur der Tetrapods benötigt dabei eine hohe Anzahl an Elementen. Im einfachsten Fall unendlich hoher Potentialbarrieren muss die Wellenfunktion am Rand der Nanostruktur verschwinden. Bei endlich hohen Barrieren kann auch die Umgebung des Nanokristalls berücksichtigt und somit ein mögliches Tunneln simuliert werden. Oberflächenladungen

und externe elektrische Felder können mit der finite Elemente Methode ebenfalls im Modell implementiert und simuliert werden [56].

Als einfachstes Beispiel wird in Abbildung 2.5 ein sphärischer Nanokristall mit einem CdSe-Kern ( $R = 2 \text{ nm}$ ) und einer CdS-Schale (0,2 nm Dicke) betrachtet. Die Nanostruktur wird in Abbildung 2.5 b) in ein dreidimensionales Gitternetz aus finiten Elementen zerlegt und anschließend die Wellenfunktionsverteilungen für Elektron und Loch berechnet. Bei dieser einfachen, rotationssymmetrischen Geometrie würde im Gegensatz zu komplexeren Strukturen auch eine zweidimensionale Betrachtung ausreichen. Die Wellenfunktionsverteilungen des Elektrons und Lochs werden in einem Falschfarbenbild dargestellt (Abbildung 2.5 c)).

## 2.3 Ladungsträgerdynamiken in Nanostrukturen

Bei der Absorption eines Photons mit einer Energie größer als die Bandlücken-Energie wird im Nanokristall ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Die beiden angeregten Ladungsträger relaxieren sukzessive in einem sehr schnellen Prozess zur jeweiligen Bandkante des Materials und rekombinieren [76–78] dort anschließend wieder in einem strahlenden oder nicht strahlenden Prozess [9]. Dieser Rekombinationsprozess ist üblicherweise deutlich langsamer als die Relaxation. Deswegen beobachtet man fast ausschließlich die Emission der relaxierten Ladungsträger von der Bandkante. Die räumliche Beschränkung der Ladungsträger und die damit verbundenen diskreten Energieniveaus beeinflussen die Relaxationsdynamik. Das angeregte Elektron muss bei einer Relaxation in den Grundzustand die überschüssige Energie an seine Umgebung abgeben. Normalerweise findet ein Energieübertrag durch die Fröhlich-Kopplung in polaren Kristallen mittels einer Emission longitudinal optischer Phononen statt [79]. Dabei kann die Energie durch die diskrete elektronische Struktur jedoch nur in diskreten Anteilen abgegeben werden und muss mit der Energie der beteiligten Phononen übereinstimmen. Im Allgemeinen sind die Energieabstände für ein Elektron um ein Vielfaches größer als die Phononenenergien und es wurde theoretisch eine langsamere Relaxation in Quantenpunkten bzw. Nanokristallen vorhergesagt (engl: *phonon bottleneck*) [80, 81]. In den meisten Fällen wird jedoch ebenfalls eine sehr schnelle Relaxation in Quan-

tenpunkten beobachtet [82]. Für einzelne Elektron-Loch-Paare wurde eine „Auger“ ähnliche Elektron-Loch-Wechselwirkung vorgeschlagen [83]. Dabei überträgt das Elektron seine Energie auf das Loch, welches aufgrund der höheren effektiven Masse geringere Energieabstände im Valenzband hat und somit seine Energie leichter an die Umgebung abgeben kann (siehe auch Abbildung 2.6). Bei den Relaxationsprozessen unterscheidet man zwischen der Relaxation bzw. Rekombination eines einzelnen Exzitons und mehrerer Ladungsträger oder Exzitonen [84], da sich die Dynamiken je nach Anzahl der Ladungsträger stark ändern kann.

Je nach Geometrie und Bandschema der Nanokristall-Heterostrukturen können sich die Ladungsträger in Diffusionsprozessen zu den jeweiligen Potentialminima der Strukturen bewegen. Dabei spielen mögliche Fehl- bzw. Störstellen eine wichtige Rolle, da an diesen Ladungsträger zusätzlich eingefangen werden können. Diese unterschiedlichen Dynamiken können durch weitere Effekte, wie zum Beispiel externe Felder oder hohe Anregungsdichten beeinflusst werden [85–87].

Die Relaxation der angeregten Ladungsträger zu den energetisch niedrigsten Niveaus der jeweiligen Subbänder findet üblicherweise in Nanokristallen in einem Sub-Pikosekunden-Bereich statt [76, 88]. Dadurch sind diese sehr schnellen Relaxationsprozesse schwer aufzulösen und werden überwiegend mit der transienten Absorptionsspektroskopie gemessen [76]. Die Verweildauer der Ladungsträger in den untersten elektronischen Zuständen wird durch die Rekombinationsraten bestimmt, welche ein exponentielles Verhalten zeigen. Die strahlende und nicht strahlende Rekombination in Nanokristallen findet üblicherweise in einem Pikosekunden- bis Nanosekunden-Bereich statt. Die experimentell bestimmten Rekombinationsraten ergeben sich aus der Summe der strahlenden und nicht strahlenden Raten:

$$k_{\text{Rekombination}} = k_{\text{strahlend}} + k_{\text{nicht strahlend}}, \quad (2.13)$$

Die Ursachen nicht strahlender Prozesse in Nanokristallen können vielfältiger Natur sein und spielen eine wichtige Rolle, da für mögliche Anwendungen der Nanokristalle im Bereich der Optoelektronik eine Vermeidung effizienter nicht strahlender Rekombinationspfade essentiell ist. Im Folgenden werden die wichtigsten Ursachen erläutert. Die Energie kann statt in ein Photon in Gitterschwin-

gungen und somit in einen thermischen Verlust umgesetzt werden. Des Weiteren kann sie über einen sogenannten „Auger“-Effekt an einen dritten Ladungsträger übertragen werden. Dieser Prozess ist in Nanokristallen meist deutlich schneller als die strahlende Rekombination und bildet somit einen der Hauptverlustkanäle und ist mitverantwortlich für geringe Quanteneffizienzen speziell bei hohen Anregungsdichten. In einem Nanokristall-Ensemble kann die Energie auch auf weitere Nanopartikel übertragen werden. Bei mehreren beteiligten Prozessen summieren sich ebenfalls die Beiträge zur nicht strahlenden Rate.

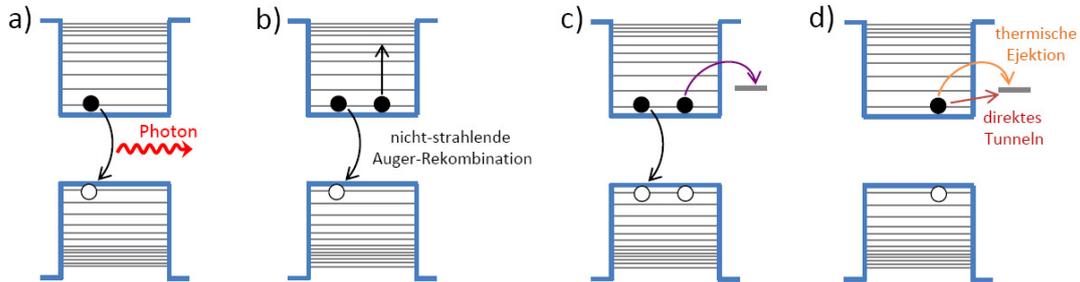
Die strahlende Rate hängt im Wesentlichen von der Überlappung der Ladungsträger-Wellenfunktionen ab und ist proportional zum Quadrat des Überlapps zwischen Elektron- und Loch-Wellenfunktion [89]. Wie schon erwähnt folgt die Rekombination einem exponentiellen Verhalten. Bei zeitaufgelösten Messungen an einem Nanokristall-Ensemble zeigt sich jedoch in fast allen Fällen ein nicht monoexponentieller Zerfall. Die Ursachen hierfür sind neben der Größenverteilung der Nanokristalle die unterschiedlichen beteiligten Prozesse an den einzelnen Nanokristall-Emissionen. Es wird deswegen oft für einen Vergleich der verschiedenen Zerfallskurven die Dauer angegeben, bei der die Emissionsintensität auf den  $e$ -ten Teil der Anfangsintensität abgefallen ist. Die Quanteneffizienz kann über die strahlende und nicht strahlende Raten  $k$  wie folgt ausgedrückt werden (siehe Abschnitt 3.2):

$$QE = \frac{k_{\text{strahlend}}}{k_{\text{strahlend}} + k_{\text{nicht strahlend}}} \quad (2.14)$$

Nanokristalle mit einer Quanteneffizienz von 100% haben somit keine nicht strahlenden Verlustkanäle. Typische Werte für Quanteneffizienzen in CdSe/CdS-Nanokristallen liegen zwischen 40% und 80% [9, 17].

## 2.4 Auger-Effekte und Photolumineszenzunterbrechungen

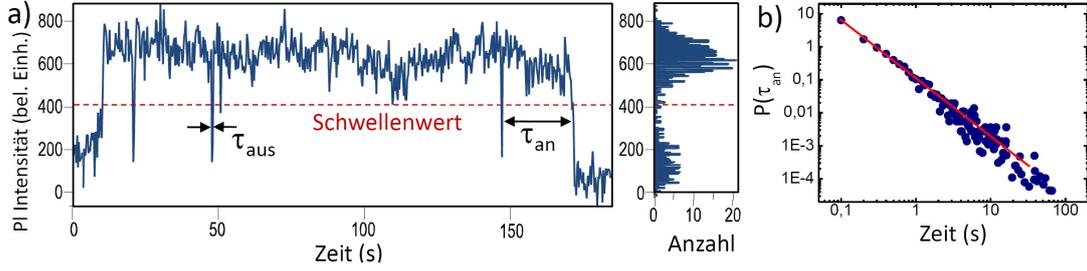
Der Auger-Effekt in Halbleiter-Nanokristallen ist einer der wichtigsten Ursachen für nicht strahlende Prozesse. Die Wechselwirkung zwischen mindestens drei La-



**Abbildung 2.6** | In a) ist die strahlende Rekombination dargestellt, bei der die Energie in Form eines Photons abgegeben wird. Die nichtstrahlende Auger-Rekombination ist in b) dargestellt, bei der ein dritter Ladungsträger auf ein höheres Energieniveau angeregt wird. In c) und d) sind mögliche Prozesse für die Ionisation von Nanokristallen abgebildet, die für Photolumineszenzunterbrechungen verantwortlich sind.

ungsträgern bildet dabei die Grundlage für diesen schnellen Prozess [90]. Daher tritt er entweder bei hohen Anregungsdichten aufgrund der Erzeugung mehrerer Elektron-Loch-Paare oder bei niedrigen Anregungsdichten in ionisierten (geladenen) Nanokristallen auf. Dabei wird die freiwerdende Rekombinationsenergie eines Elektron-Loch-Paares auf einen dritten Ladungsträger übertragen. Dieser Ladungsträger kann auf ein höheres Energieniveau im Leitungsband bzw. im Valenzband angehoben werden, je nachdem ob es sich um ein Elektron oder ein Loch handelt. Die zugeführte Energie wird üblicherweise in einer anschließenden Relaxation des Ladungsträgers an die Bandkante über eine Phonon-Wechselwirkung wieder abgegeben. Somit rekombiniert ein Elektron-Loch-Paar strahlungsfrei. In Abbildung 2.6 a) ist der Prozess der strahlenden Rekombination illustriert, während in b) die nicht strahlende Auger-Rekombination veranschaulicht ist.

**Photolumineszenzunterbrechungen** Untersucht man die Emissionseigenschaften einzelner Nanokristalle, beobachtet man neben stärker und schwächer leuchtenden Nanokristallen auch „blinkende“ Nanokristalle (engl. *blinking*). Bei diesen spontanen Photolumineszenzunterbrechungen geht der Nanokristall von einem leuchtenden („an“) in einen dunklen („aus“) Zustand über [91]. In Abbildung 2.7 a) ist ein typischer zeitlicher Verlauf der PL-Intensität eines Nanokristalls dargestellt. Man erkennt über die Intensitätsverteilung die zwei wechselnden an/aus-Zustände. Statistische Untersuchungen dieser Photolumineszenzunterbrechungen



**Abbildung 2.7** | In a) ist der zeitliche Verlauf der PL-Intensität eines Nanokristalls dargestellt. Man erkennt die typische an/aus-Charakteristik, das sogenannte Blinken der Emission. Man kann einen Schwellenwert definieren und erhält damit die Dauer der an- bzw. aus-Perioden. b) Die Wahrscheinlichkeit dieser Dauer über die Zeit aufgetragen ergibt das charakteristische Potenzgesetz-Verhalten.

haben gezeigt, dass die Zeitintervalle der Hell- bzw. Dunkel-Perioden mit einem Potenzgesetz über viele Größenordnungen hinweg beschrieben werden können. Ein Beispiel der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die an-Perioden über die Zeit aufgetragen ist in Abbildung 2.7 b) dargestellt. Es wird eine gewichtete Wahrscheinlichkeitsverteilung verwendet, bei der die Ereignisse mit dem mittleren Zeitabstand der benachbarten Ereignisse gewichtet werden [91], um einen möglichen Einfluss der endlichen Messzeit zu reduzieren. Die rote Linie in Abbildung 2.7 b) gibt die Anpassung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen an folgendes Potenzgesetz an:

$$P(\tau_{\text{an/aus}}) \propto \tau_{\text{an/aus}}^{-m}. \quad (2.15)$$

Der Exponent  $m$  liegt hierbei üblicherweise zwischen 1 und 2 [92]. Der aus-Zustand tritt auf, wenn der Nanokristall ionisiert wird und deswegen ein weiterer Ladungsträger im Valenz- bzw. Leitungsband vorhanden ist, so dass das erzeugte Elektron-Loch-Paar über die oben beschriebene Auger-Rekombination nicht strahlend rekombinieren kann [93].

Dieser sehr viel schnellere Prozess dominiert den Zerfallsprozess und der Nanokristall kehrt erst wieder in seinen leuchtenden Zustand zurück, wenn eine elektrische Neutralisation stattgefunden hat. Die Ursachen der Ionisation und der Neutralisation der Nanokristalle, die das Blinken bestimmen, sind noch nicht vollständig verstanden. Es existieren mehrere mögliche Erklärungsansätze: Ein geladener

Nanokristall kann wie in Abbildung 2.6 c) dargestellt durch den Auger-Effekt selbst entstehen. Dabei wird die Rekombinationsenergie eines Exzitons auf einen Ladungsträger übertragen, der nicht nur energetisch angehoben wird, sondern aus dem Nanokristall in mögliche Fallenzustände befördert wird. Der zurückbleibende Ladungsträger bietet über die Auger-Rekombination einen nicht strahlenden Zerfallskanal an. Dieser Prozess wird auch Auger-Auto-Ionisation genannt und wurde von Efros und Rosen vorgeschlagen und theoretisch berechnet [94]. Des Weiteren kann über einen quantenmechanischen Tunnelprozess bzw. über thermische Ejektion ein photo-angeregter Ladungsträger den Nanokristall verlassen und in einem Fallenzustand lokalisiert werden (siehe Abbildung 2.6 d)) [95]. Dieser Fallenzustand kann sich in der näheren Umgebung oder direkt auf der Oberfläche des Nanokristalls befinden [96, 97]. In einem dynamischen Fallenzustands-Modell kann man dabei die Potenzgesetzverteilung für die an- bzw. aus-Zeiten erhalten [98]. Die Ionisationsenergie würde über den Tunnelkoeffizient aber direkt den Exponente  $m$  (Gleichung (2.15)) bestimmen. Da viele experimentell gefundenen Exponenten im Bereich  $3/2$  liegen, wurde versucht durch eine Zufallsbewegung das Blinkverhalten zu beschreiben. Für die eindimensionale Zufallsbewegung in einem Phasenraum, der aus hellen und dunklen Zuständen besteht, erhält man für die Verteilung der Zeit, wann man sich wieder am Startpunkt befindet, ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von  $3/2$  [99]. Mit diesem Modell ist es möglich, viele der gefundenen Potenzgesetzverteilung der an- und aus-Zeitintervalle zu beschreiben. Die physikalischen Prozesse werden aber nicht näher analysiert und eine dreidimensionale Zufallsbewegung würde durch die geringe Wahrscheinlichkeit, wieder in den Ausgangszustand zu kommen, für extrem lange aus-Zeiten des Nanokristalls sorgen. Unabhängig von den Versuchen konsistente theoretische Modelle für das Blinkverhalten von Nanokristallen zu entwickeln wird versucht, über die Synthese und das gezielte Design der Nanokristallstrukturen die nicht strahlenden Prozesse und somit das Blinken zu reduzieren. Für die Anwendung von Nanokristallen in der Optoelektronik ist es wichtig die Quanteneffizienz zu steigern und mögliche Verlustkanäle zu beseitigen. Ein Versuch dabei ist den Nanokristall möglichst stark von seiner Umgebung abzuschirmen, indem ein Hüllenmaterial mit einer energetisch höheren Bandlücke um den Nanokristallkern gewachsen wird [100]. Je dicker diese Schalenstruktur ist, desto stabiler sind die

Emissionseigenschaften. Es muss aber darauf geachtet werden, dass bei diesen größeren Strukturen die quantenmechanische Beschränkung nicht aufgehoben wird und somit die Möglichkeit der Anpassung der optischen Eigenschaften verloren geht.

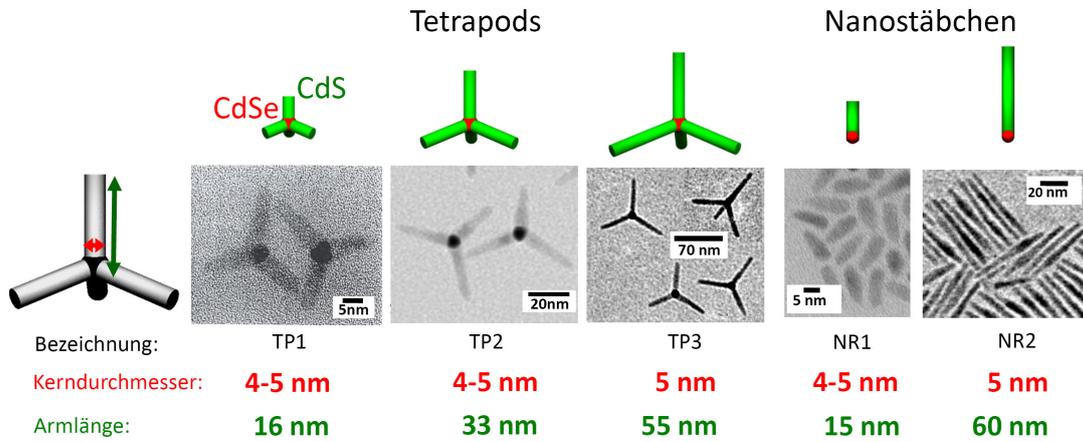


## 3 Experimentelle Methoden

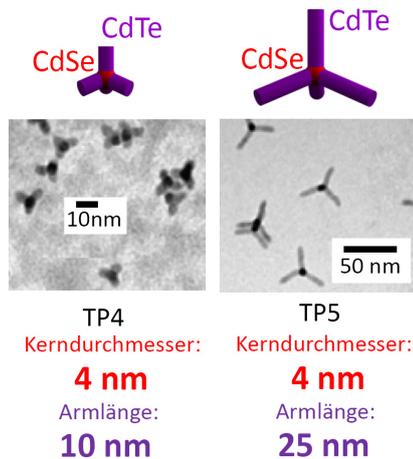
In diesem Kapitel werden neben den verwendeten Proben die experimentellen Methoden und Aufbauten vorgestellt, mit Hilfe derer die Nanokristallstrukturen charakterisiert wurden. Dabei wurden zwei Arten von Messungen durchgeführt: Ensemblemessungen und Einzelpartikelmessungen. Durch das gleichzeitige Sammeln vieler Nanokristallsignale, können bei Ensemblemessungen allgemeine Eigenschaften untersucht werden. Der Vorteil ist eine hohe Signalstärke, wodurch auch sehr schwache Effekte bemerkbar werden. Durch die Mittelung über eine große Anzahl von Nanokristallen gehen jedoch auch wertvolle Informationen verloren, wie zum Beispiel die charakteristischen Linienbreiten, das Blink- und Polarisationsverhalten sowie der quantenbeschränkte Stark-Effekt einzelner Nanokristalle. Deswegen wurden neben den Ensemblemessungen auch eine Vielzahl an Einzelpartikelmessungen durchgeführt. Im Folgenden werden die Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie, die beide zu den Ensemblemessungen gehören, sowie die Einzelpartikelspektroskopie beschrieben, um anschließend näher auf die zeitaufgelösten Messungen einzugehen. Der Streak-Kamera-Aufbau für Fluoreszenz-Lebensdauer-messungen und der Pump-Probe-Aufbau für die transiente Absorptionsspektroskopie werden dabei erläutert.

### 3.1 Nanokristall-Proben

Folgender Abschnitt gibt einen Überblick über die verschiedenen Geometrien und Materialkombinationen der verwendeten Nanokristalle. Für die Heterostrukturen werden drei unterschiedliche Materialien verwendet, wobei die Kombination aus CdSe/CdS zu einem Typ-I Übergang in der Bandstruktur führt und die CdSe/CdTe-Nanokristalle einen Typ-II Übergang haben.



**Abbildung 3.1** | Schematische Darstellung und TEM-Aufnahmen der verschiedenen CdSe/CdS-Tetrapods und Nanostäbchen. Die einzelnen Proben unterscheiden sich dabei nur durch die Anzahl und Länge der CdS-Arme.



**Abbildung 3.2** | Schematische Darstellung und TEM-Aufnahmen der verschiedenen großen CdSe/CdTe-Tetrapods. Die Tetrapods unterscheiden sich dabei nur durch die Länge der CdTe-Arme.

Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen CdSe/CdS-Nanokristalle, welche alle in der Gruppe von Prof. Dmitri V. Talapin (Department of Chemistry - The University of Chicago, USA) synthetisiert wurden. Neben einer schematischen Darstellung der Struktur zeigt Abbildung 3.1 auch die Probenamen, die im Folgenden verwendet werden, zusammen mit charakteristischen TEM-Aufnahmen und den Kerndurchmessern und Armlängen der Nanopartikel. Alle Proben besitzen einen nahezu gleich großen Kern

und unterscheiden sich geometrisch nur durch die Anzahl und Länge der Arme. Dabei reichen die CdS-Armlängen von 16 nm bis etwa 60 nm für Tetrapods und Nanostäbchen. Die Tetrapods bestehen wie in Abschnitt 2.1 erläutert aus einem kubischen zb-CdSe-Kern und hexagonalen wz-CdS-Armen. Die Nanostäb-

chen unterscheiden sich in der Gitterstruktur von Tetrapods nur durch den wz-CdSe-Kern.

In Abbildung 3.2 sind die unterschiedlichen CdSe/CdTe-Tetrapod Proben ebenfalls mit einer schematischen Skizze, TEM-Bildern und geometrischen Abmessungen dargestellt. Diese Nanokristall-Proben wurden in der Gruppe von Dr. Liberato Manna (National Nanotechnology Lab - Lecce, Italien) hergestellt. Der zb-CdSe-Kern ist für beide Tetrapods gleich groß und die Proben unterscheiden sich somit ebenfalls nur in der Länge der CdTe-Arme. Diese können neben einer Wurtzit-Struktur auch in wenigen Fällen eine Zinkblende-Struktur besitzen [18].

Die Proben sind alle in Toluol gelöst und werden mit TOPO-Liganden stabilisiert (siehe Abschnitt 2.1). Die geometrische Stabilität wurde regelmäßig durch TEM-Aufnahmen kontrolliert. Ihre optischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Absorptions- und Photolumineszenz-Spektrometern untersucht und regelmäßig auf eine mögliche Degradation hin kontrolliert. Die verwendeten spektroskopischen Methoden werden im nächsten Abschnitt erläutert. Eine zusätzliche Größenselektion der Nanopartikel fand durch Filtern und Zentrifugieren statt.

## 3.2 Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie

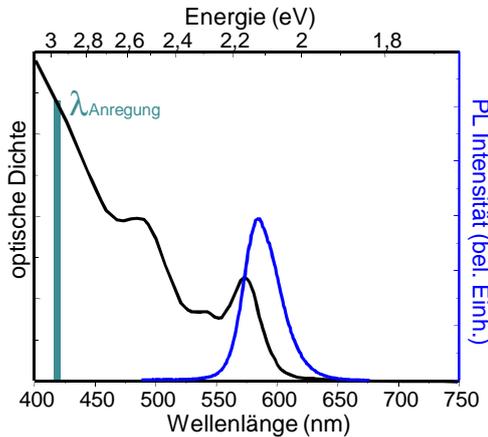
In der Absorptionsspektroskopie wird in der Regel die Transmission von Licht durch eine Probe in Abhängigkeit von der Energie bzw. der Wellenlänge bestimmt. Die optische Dichte bzw. die Extinktion gibt dabei die Absorptionsstärke eines Mediums an. In Abbildung 3.3 ist eine typische Absorptionskurve (schwarze Kurve) für Nanokristalle zu sehen, deren Form Aufschluss über die elektronische Struktur der Probe gibt. Den Absorptionsmaxima können dabei die unterschiedlichen Anregungszustände des Exzitons zugeordnet werden, mit dem ersten angeregten Zustand bei ca. 570 nm. Die Zunahme der Absorption mit steigender Energie ist auf die Zunahme der Zustandsdichte bis zu einer nahezu kontinuierlichen Absorption im ultravioletten Bereich zurückzuführen [101].

Über das Lambert-Beer'sche Gesetz und dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\sigma_{abs}$  kann man die Partikelkonzentration  $n$  berechnen [102]:

$$I = I_0 e^{-\sigma_{abs} n d}, \quad (3.1)$$

wobei  $I$  die Intensität des transmittierten Lichts,  $I_0$  die Intensität des einfallenden Lichts und  $d$  die Länge des zurückgelegten Weges im zu untersuchenden Medium ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Nanokristall-Konzentrationen lagen im Bereich von  $n \approx 10^{-6} \frac{mol}{l}$ .

Die Photolumineszenz (PL) der untersuchten Nanokristalle ist in Abbildung 3.3 blau dargestellt. Dabei wurde mit monochromatischem Licht bei ca. 420 nm angeregt. Durch die schnelle Relaxation der Ladungsträger detektiert man nur ein PL-Emissionsmaximum, welches den niederenergetischsten optisch aktiven Zustand der Nanokristallprobe darstellt. Die Rotverschiebung dieses Maximums im Vergleich zum ersten Absorptionsmaximum ist als Stokes-



**Abbildung 3.3** | Absorptions- (schwarze Kurve) und Photolumineszenzspektrum (PL, blaue Kurve) einer Ensemblemessung von CdSe-Nanokristallen in Lösung. Die Anregungswellenlänge für die PL-Messungen ist im Graphen angezeichnet. Die Messkurven wurden mit einem Cary 50 Absorptionsspektrometer und einem Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian aufgenommen.

Verschiebung (engl.: *stokes-shift*) in vielen fluoreszierenden Molekülen bekannt [103].

**Bestimmung der Quanteneffizienz** Die Quanteneffizienz  $QE$  gibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der emittierten Photonen und der Anzahl der absorbierten Photonen an. Man beschreibt sie auch durch den Quotienten der strahlenden Rate  $k_{strahlend}$  und der Summe aller Zerfallskanäle:

$$QE = \frac{k_{strahlend}}{k_{strahlend} + k_{nichtstrahlend}} \quad (3.2)$$

mit  $k_{\text{nichtstrahlend}}$  für die nicht strahlenden Zerfallskanäle.

Durch Absorptions- und Photolumineszenzmessungen kann die Quanteneffizienz mit folgender Formel bestimmt werden:

$$I_{em} = I_{abs} \cdot QE = I_0(1 - e^{-OD(\lambda_{ext})}) \cdot QE \quad (3.3)$$

dabei ist  $I_{em}$  die spektral integrierte Intensität der detektierten Emission und  $I_{abs}$  die absorbierte Intensität, die durch die optische Dichte  $OD$  bei einer Anregungswellenlänge  $\lambda_{ext}$  und der einfallenden Lichtintensität  $I_0$  bestimmt wird.

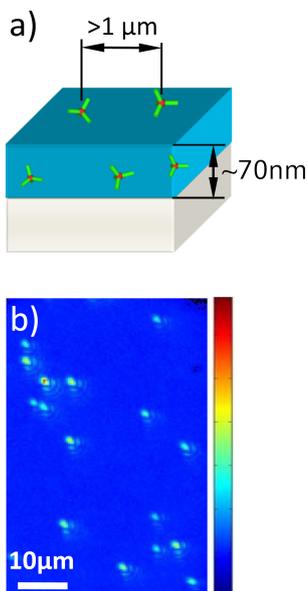
Es wird bei der Bestimmung der Quantenausbeuten zwischen relativen und absoluten Effizienzen unterschieden. Relative Quanteneffizienzen erhält man durch den direkten Vergleich der integrierten PL-Spektren verschiedener Proben, wobei zunächst die Absorption bzw. die Anzahl der absorbierten Photonen angepasst werden muss. Absolute Quanteneffizienzen können durch Fluoreszenzmessungen von Farbstoffen mit bekannter Quanteneffizienz bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde dafür Rhodamin 6G (QE=95% in Ethanol [104]) verwendet.

## 3.3 Einzelpartikel-Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Einzelpartikelspektroskopie ist eine seit Jahrzehnten erfolgreiche Messmethode, um inhomogene Verbreiterungen des elektronischen Übergangs im Ensemble zu umgehen und intrinsische Eigenschaften einzelner Moleküle oder Nanopartikel sichtbar zu machen. Voraussetzung hierfür ist ein Aufbau mit einer hohen Ortsauflösung und einer hohen Photonendetektionseffizienz sowie einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Durch die begrenzte Ortsauflösung muss darauf geachtet werden, dass der Abstand zwischen den Partikeln groß genug ist, um einzelne isolierte Nanokristalle sicher detektieren zu können. Die zu untersuchenden Nanostrukturen werden für die Einzelpartikelspektroskopie zunächst stark verdünnt und auf ein Substrat aufgebracht.

**Probenpräparation** Durch eine sorgfältige Probenpräparation garantiert man zum einen eine geringe Anzahl von fluoreszierenden Partikeln in einem definierten Probenvolumen und zum anderen ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dabei

muss auf höchste Reinheit der verwendeten Substrate, Chemikalien, Pipetten und Probenfläschchen geachtet werden.



**Abbildung 3.4** | a) Tetrapods in einer dünnen Polymermatrix, die durch Aufschleudern (engl.: *spin coating*) auf ein Substrat aufgebracht werden. b) Falschfarbenbild der Photolumineszenz wohl separierter Tetrapods in einer Matrix.

Infolge der Anregung der Nanokristalle im Bereich zwischen 400 nm und 514 nm ist es wichtig, dass die verwendeten Substrate und Substanzen keine störenden Eigenfluoreszenzen aufweisen. Deshalb wurde mit zwei verschiedenen Substraten gearbeitet: Siliziumsubstrate (Wafer) sowie Quarzglas (Suprasil) [105]. Die 500  $\mu\text{m}$  dicken Siliziumsubstrate besitzen zusätzlich eine 300 nm dicke Beschichtung thermisch oxidierten Siliziumdioxids, um einen Ladungstransfer vom Nanokristall ins Silizium zu vermeiden. Die Substrate werden im Ultraschallbad in mehreren Schritten gereinigt (15 min in Aceton, 15 min in Isopropanol, 15 min in einer zweiprozentigen Hellmanex-Lösung und 2x15 min in Milli-Pore Reinstwasser) und abschließend im Stickstoffstrom getrocknet. Vor dem Aufbringen der Nanokristalle werden die Substrate in einem Plasmareiniger nochmals von möglichen Verunreinigungen befreit und gleichzeitig die Benetzbarkeit der Oberfläche verbessert.

Die Nanokristalle werden bei einer Ausgangskonzentration von etwa  $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  um weitere drei bis vier Größenordnungen in Toluol oder Chloroform verdünnt und anschließend mit einer Polymer-Matrixlösung vermischt. Bei der Polymermatrix handelt es sich um Zeonex (Cycloolefin-Copolymer der Firma Zeonex Europe GmbH) für Nanokristalle, die in Toluol gelöst sind und Polystyrol für Chloroform-Lösungen. Dabei werden typischerweise Matrix-Konzentrationen von 15 mg/ml verwendet. Die weitgehend optisch inaktiven Matrix-Materialien sorgen für eine geschützte Nanokristallumgebung und ermöglichen beim Aufschleudern (engl.: *spin-coaten*) der Polymermatrix auf das Substrat eine homogene Schicht mit einer konstanten Partikel-

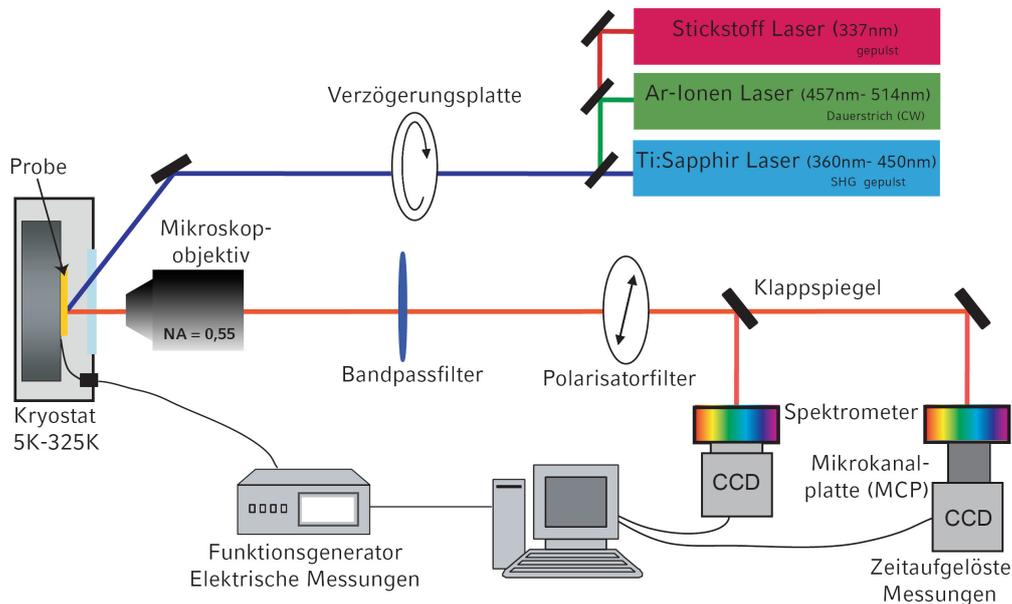
dichte, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Bei Umdrehungszahlen von 5000 rpm (engl: *rounds per minute*) mit der genannten Matrix-Konzentration erhält man Schichtdicken von 70 nm. Die Schichtdicke wurde dabei mittels eines Dektak Profilometers (Veeco Dektak 6M, Stylus Profiler) bestimmt.

Für temperaturabhängige Messungen wird das Substrat mittels Silberleitlack am Kühlfinger des Kryostaten befestigt, um einen guten thermischen Kontakt zu garantieren.

#### 3.3.1 Einzelpartikelfluoreszenzmikroskop

Das Einzelpartikelfluoreszenzmikroskop ist in der Weitfeldmethode aufgebaut, um gleichzeitig mehrere Nanokristalle untersuchen zu können. In Abbildung 3.5 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Die Anregung der Probe erfolgt durch einen Laser in einer Dunkelfeldkonfiguration und das emittierte Licht wird über ein Mikroskopobjektiv gesammelt und mittels eines Spektrometers und einer CCD-Kamera (engl.: *charged coupled device*) analysiert.

Für die Anregung stehen dabei verschiedene Laser mit unterschiedlichen Wellenlängen zur Verfügung. Zum einen kann ein Argon-Ionen Dauerstrichlaser (Modell 2020, Spectra Physics Lasers GmbH) mit einer Emission zwischen 457 nm und 514 nm genutzt werden. Zum anderen steht ein gepulster und frequenzverdoppelter Titan-Saphir Laser (Spectra Physics, Modell Tsunami) mit einer durchstimmbaren Wellenlänge zwischen 360 nm und 450 nm zur Verfügung, der von einem Nd:YVO<sub>4</sub> Laser (Spectra Physics, Modell Millenia V) gepumpt wird. Die Pulsdauer beträgt 100 fs bei einer Repetitionsrate von 74 MHz. Für zeitaufgelöste Messungen kann außerdem ein 337 nm Stickstofflaser (MNL 100, LTB Lasertechnik Berlin GmbH) mit einer Repetitionsrate von 50 Hz und einer Pulslänge von 2 ns verwendet werden. Die Polarisation der Anregelaser wird durch Verzögerungspplatten ( $\lambda/2$  oder  $\lambda/4$ ) eingestellt. Die Probe befindet sich für die Messungen im Vakuum auf einem Kühlfinger eines Helium-Durchfluss-Kryostaten (Cryo Vac GmbH und CoKG, Modell Konti Kryostat Micro). Über eine Temperatursteuerung können im Kryostaten Temperaturen zwischen 300 K und 5 K eingestellt werden. Elektrische Kontaktierungen am Probenhalter erlauben es, Spannungen an die Probe anzulegen, dabei erfolgt die Ansteuerung über eine compu-



**Abbildung 3.5** | Schematische Darstellung des Einzelpartikelfluoreszenzmikroskops. Einzelne Nanopartikel können mit verschiedenen Lasern und Photonenenergien angeregt werden. Die hohe Ortsauflösung wird durch ein Mikroskopobjektiv erreicht. Die Emission einzelner Partikel kann spektral und zeitlich mit verschiedenen Spektrometern und CCD-Kameras untersucht werden.

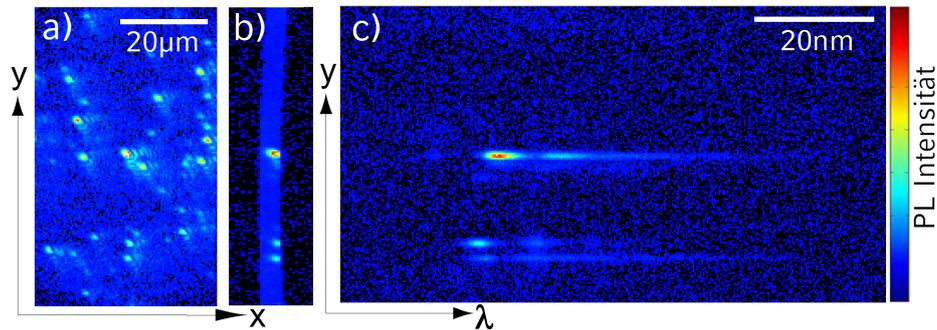
tergestützte Strom-Spannungsquelle (Model 2410, Keithley Instruments GmbH). Verschiedene Positionen auf der Probe können über einen x-y-Verschiebetisch angefahren werden, auf dem der Kryostat montiert ist. Das Laserlicht der Anregung wird über eine Linse in einem Winkel von  $60^\circ$  zur Probennormalen auf die Probe fokussiert. Für einen elliptischen Laserpunkt von  $120 \mu\text{m}$  auf  $150 \mu\text{m}$ , verursacht durch die seitliche Anregung, betragen typische Anregedichten etwa  $10\text{-}75 \text{ W/cm}^2$ . Das Fluoreszenzlicht der Nanokristalle wird von einem Mikroskopobjektiv (Olympus, Modell PlanFC, 40-fache Vergrößerung) mit einer numerischen Apertur von  $\text{NA} = 0,55$  in einem Abstand von etwa  $8 \text{ mm}$  zur Probe aufgesammelt. Langpass- und Bandpassfilter im Emissionsstrahlengang filtern das gestreute Laserlicht heraus und mit einem motorisierter Polarisationsfilter in der Detektion kann ebenfalls computergesteuert das Polarisationsverhalten der Emission analysiert werden (siehe auch Abschnitt 3.3.2). Das vom Mikroskopobjektiv

aufgesammelte Probenbild wird mit einer Vergrößerung von ca. 70:1 über einen Klappspiegel auf den Eingangsspalt einer der Spektrometer abgebildet. Es kann zum einen ein Spektrometer (Cromex, Modell 250) mit zwei Gittern (1200 Linien/mm und 300 Linien/mm, Auflösung 0,1 nm bzw. 0,4 nm) zusammen mit einer CCD-Kamera (1376 × 1040 Pixel von LaVision, Modell Imager QE) verwendet werden. Zum anderen kann das Signal für Emissionen bis zu 1100 nm über ein Spektrometer (Spectra Pro-300i, Acton Research Corp.) in einer schaltbaren Mikrokanalplatte (engl.: *micro-channel plate MCP*) verstärkt und mit einer CCD-Kamera (iStar, Andor) detektiert werden. Dabei können über die sukzessive Verschiebung des Detektionsfensters der MCP relativ zum Laserpuls auch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen realisiert werden (kleinste Zeitauflösung 2 ns).

Die Detektionseffizienz für dieses Einzelpartikelfluoreszenzmikroskop kann auf  $\eta_{\text{Gesamt}} = 2\%$  [106] abgeschätzt werden.

**Datenerfassung und -auswertung** Das Fluoreszenzsignal wird über ein Spektrometer mit einer CCD-Kamera detektiert. Dabei wird zunächst über einen Spiegel im Spektrometer ein Falschfarbenbild der Probenoberfläche aufgenommen (Abbildung 3.6 a)). In diesem bildgebenden Modus (engl.: *image mode*) erkennt man Fluoreszenzpunkte eines Nanokristallfilms, bei denen es sich, durch die Airyringe sichtbar, um beugungsbegrenzte Abbildungen handelt. Um auch spektrale Informationen über die Nanostrukturen zu erhalten, wird über den Eingangsspalt und über den Verschiebetisch des Kryostaten ein relevanter Bereich der Probe ausgewählt (Abbildung 3.6 b)). Anschließend wird durch ein Gitter das Fluoreszenzsignal auf der CCD-Kamera in x-Richtung spektral aufgespalten. Die Ortsauflösung entlang der y-Achse bleibt erhalten und somit können gleichzeitig mehrere Nanokristalle untersucht werden (Abbildung 3.6 c)).

Eine genaue Analyse der Spektren erfolgt anschließend mit einer von Dr. Josef Müller geschriebenen Auswertesoftware (*Extreme Fun Imager*) [56]. Dadurch ist es möglich, den zeitlichen Verlauf der Spektren zu verfolgen sowie das Fitten der Spektren automatisiert vorzunehmen. Dabei können relevante Informationen wie die Emissionsenergie, die Linienbreite und die PL-Intensität aus einer Vielzahl an Spektren einfach extrahiert werden.

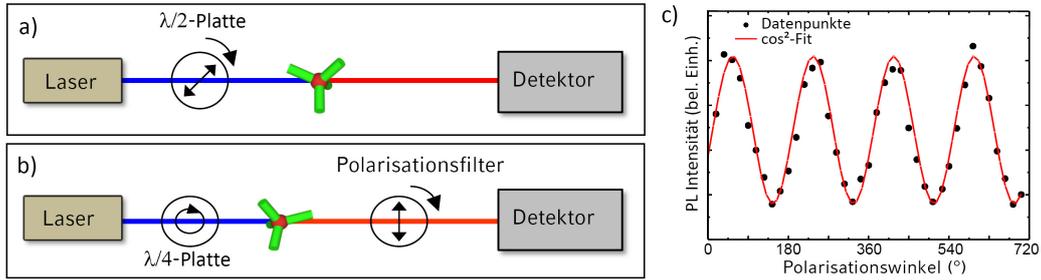


**Abbildung 3.6** | In (a) ist die Fluoreszenzintensität einzelner Nanokristalle in Falschfarben dargestellt. b) Durch Verkleinern des Eingangsspalts im Spektrometer können einzelne Nanokristalle selektiert werden und über ein Gitter im Spektrometer spektral untersucht werden. c) Die Ortsauflösung in y-Richtung bleibt dabei erhalten, wodurch mehrere Nanokristalle gleichzeitig untersucht werden können.

### 3.3.2 Polarisationsaufgelöste Spektroskopie an einzelnen Nanokristallen

Mittels polarisationsaufgelöster Spektroskopie an einzelnen Nanokristallen können die Ausrichtung und die relative Lage der Übergangsdipolmomente in den Strukturen sichtbar gemacht werden [107]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei das Absorptions- und Emissionsverhalten verschieden geformter Nanokristalle polarisationsaufgelöst untersucht. Um mögliche Anisotropien in Emission und Absorption im detektierten Signal zu erkennen, wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt. Die Absorptionsanisotropie wird durch unterschiedliche Polarisierungen des Anregelichts und anschließender Detektion der Photolumineszenzintensität gemessen (Abbildung 3.7 a)). Eine  $\lambda/2$ -Platte im Strahlengang vor der Probe dreht hierfür automatisiert die Polarisation des Anregelasers (in  $18^\circ$ -Schritten). Für die polarisationsabhängige Emissionsmessung wird das Anregelicht zunächst mit einer  $\lambda/4$ -Platte zirkular polarisiert. Anschließend wird automatisiert die PL-Intensität in Abhängigkeit des Polarisationswinkels eines Polarisationsfilters im Detektionsstrahlengang aufgenommen (Abbildung 3.7 b)).

Ein Beispiel für eine solche polarisationsabhängige Messung ist in Abbildung 3.7 c) dargestellt. Die PL-Intensität ist dabei über den Winkel des Polarisationsfilters aufgetragen. Die periodischen PL-Intensitätsmodulationen sind ein Maß für die Anisotropie der Polarisation. Aus der Phasenverschiebung kann die Orientierung



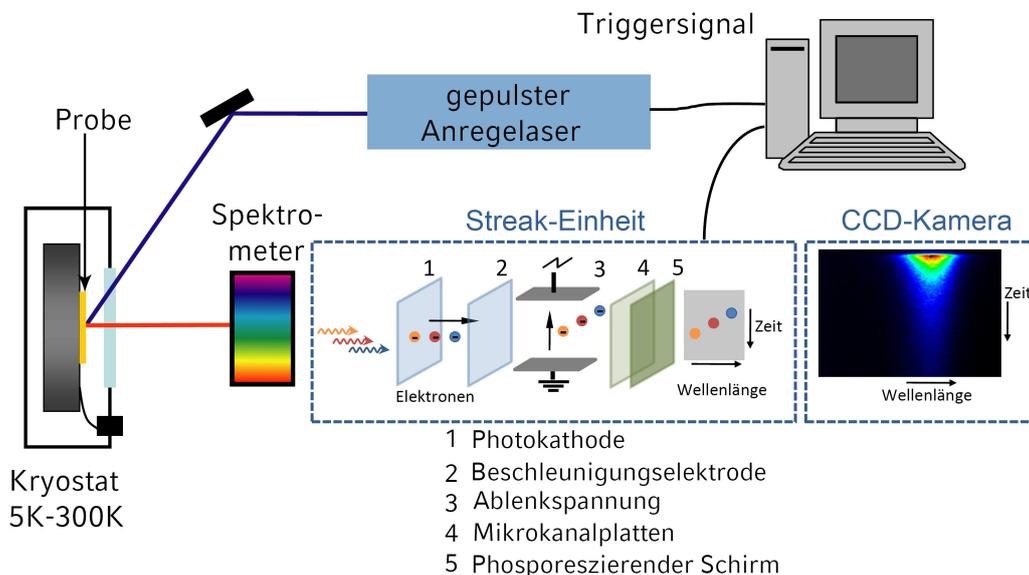
**Abbildung 3.7** | Schematische Skizze des polarisationsaufgelösten Messaufbaus. In a) kann das Absorptionsverhalten polarisationsaufgelöst gemessen werden, indem die lineare Polarisation der Anregung gedreht und die Emissionsintensität detektiert wird. In b) wird mit Hilfe eines  $\lambda/4$ -Plättchens mit zirkular polarisiertem Licht angeregt und die Emission polarisationsabhängig gemessen. Dabei wird ein Polarisationsfilter im Detektionsstrahl in  $18^\circ$ -Schritten gedreht. Anisotropes Emissionsverhalten mit einem Polarisationsgrad von  $P = 0.6$  ist in c) dargestellt, wobei die PL-Intensität über den Winkel des Polarisationsfilters aufgetragen ist.

des Dipolmoments bestimmt werden. Die Datenpunkte wurden mit einer  $\cos^2$ -Funktion angefitet, die für ein linear polarisiertes Emissionsverhalten erwartet wird [107]. Um eine quantitative Aussage über die Polarisationsanisotropie treffen zu können, wird wie folgt ein Polarisationsgrad  $P$  definiert:

$$P = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}, \quad (3.4)$$

wobei  $I_{max}$  die maximale Intensität und  $I_{min}$  die minimale Intensität der Photolumineszenz darstellt.

Ein isotropes Verhalten würde keine Intensitätsmodulation hervorrufen und somit wäre  $P = 0$ . Bei großen Polarisationsanisotropien ergeben sich hingegen Werte bis zu  $P = 1$ . Das Blinken der Nanokristalle bzw. andere störende Effekte können die Intensitätsmodulationen überlagern. Durch mehrmalige Umläufe des Polarisationsfilters können diese jedoch herausgemittelt werden und außerdem eventuell vorhandene Phasensprünge in der Modulation beobachtet werden.



**Abbildung 3.8** | Schematische Darstellung des Streak-Kamera-Aufbaus, mit der illustrierten Funktionsweise der Streak-Einheit. Die Photonen lösen Elektronen aus einer Kathode, die in einem zeitlich veränderlichen elektrischen Feld abgelenkt werden und sich damit die zeitliche Auflösung in eine Örtliche umwandelt. Zur Detektion mit einer CCD-Kamera wird das Signal wieder in ein Optisches zurück konvertiert.

## 3.4 Zeitaufgelöste Spektroskopie

### 3.4.1 Zeitaufgelöste PL-Spektroskopie mittels Streak-Kamera

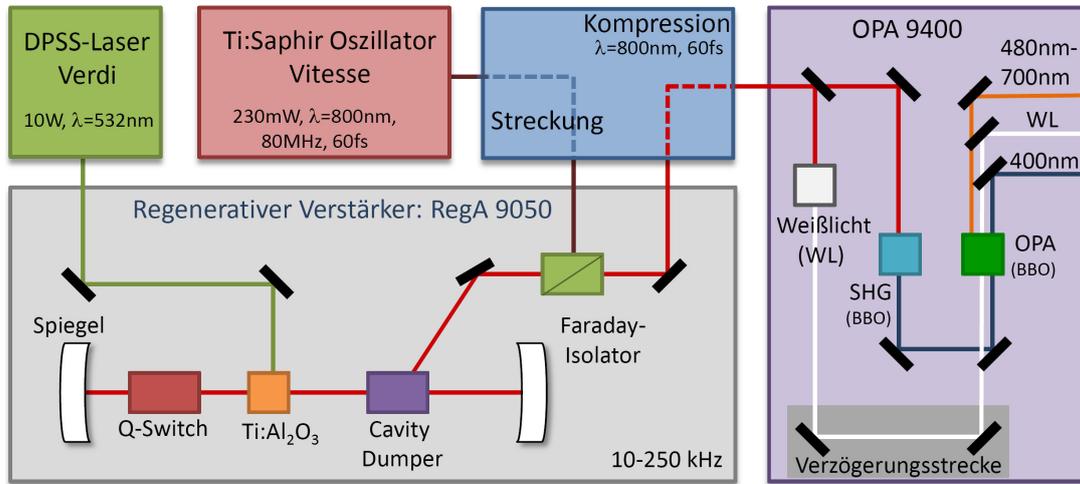
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die optischen Prozesse in heterostrukturierten Nanokristallen zeitaufgelöst untersucht, die von wenigen Pikosekunden bis vielen Nanosekunden reichen. Die zeitaufgelöste Spektroskopie mit einer maximalen Zeitauflösung von etwa 2-3 ps wurde durch ein Streak-Kamera-System (Model C5680) der Firma Hamamatsu realisiert. In Abbildung 3.8 ist schematisch der Aufbau und die Funktionsweise der Streak-Kamera dargestellt. Als Anregelaser stehen ein Femtosekunden-Lasersystem mit einem Oszillator (MIRA 900, Coherent GmbH) und einem optisch-parametrischen Oszillator (OPO, APE GmbH Berlin) zur Verfügung. Der Oszillator ist ein passiv modengekoppelter Titan-Saphir-Laser und kann über Frequenzverdopplung oder kombiniert mit dem OPO durchstimm-

bare Pulse von etwa 100 fs Dauer in einem Wellenlängenbereich von 360 nm bis über 1000 nm erzeugen. Die Repetitionsrate beträgt 75,6 MHz ( $\approx 13$  ns) und eignet sich somit nur für kürzere Zerfälle. Für lange Lebensdauern wurde ein regeneratives Verstärkersystem (RegA 9050, Coherent GmbH) mit einem optisch-parametrischen Verstärker (OPA 9400, Coherent GmbH) verwendet mit durchstimmbarer Repetitionsrate zwischen 10-250 kHz und 60 fs Pulsdauer. Das Verstärkersystem wird im nächsten Abschnitt genauer beschrieben.

Der Aufbau besteht außerdem aus einem Spektrometer, der Streak-Einheit und einer CCD-Kamera, die das zeitlich und spektral aufgelöste Signal detektiert. Die emittierten zeitlich versetzten Photonen treffen nach dem Spektrometer auf eine Photokathode der Streak-Kamera und lösen dort Elektronen aus. Diese werden beschleunigt und in einem zeitabhängigen elektrischen Feld abgelenkt, wobei ein verschmiertes (engl.: *streak*) Abbild der Zerfallsdynamik entsteht (siehe Streak-Einheit in Abbildung 3.8). Die zeitabhängige Intensität wird somit in eine ortsabhängige umgewandelt. Eine Mikrokanalplatte vervielfacht die Elektronen, welche durch einen Leuchtschirm in ein optisches Signal umgewandelt werden, das anschließend von einer CCD-Kamera detektiert wird. Die spektral aufgelöste Zerfallsdynamik kann nun gefittet werden und charakteristische Lebensdauern der untersuchten Strukturen extrahiert werden.

#### 3.4.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die meisten Relaxationsprozesse in Halbleitern verlaufen auf einer sub-ps bis ps Zeitskala und stellen aufgrund der notwendigen Empfindlichkeit und Zeitauflösung hohe Anforderungen an den experimentellen Aufbau. Eine der gängigsten Untersuchungsmethoden in der Ultrakurzzeitspektroskopie ist die sogenannte Pump-Probe Technik. Bei dieser transienten Absorptionsspektroskopie können Besetzungsänderungen der verschiedenen Energieniveaus in einem Material mit einer sehr hohen Zeitauflösung beobachtet werden. Es ist auch möglich, einzelne Ladungsträger zu verfolgen, während bei Photolumineszenzmessungen das detektierte Signal immer über die Rekombination eines Ladungsträgerpaares zustande kommt. Ehe genauer auf die Pump-Probe Technik eingegangen wird, wird im Folgenden das verwendete Lasersystem vorgestellt. Eine detaillierte Beschreibung



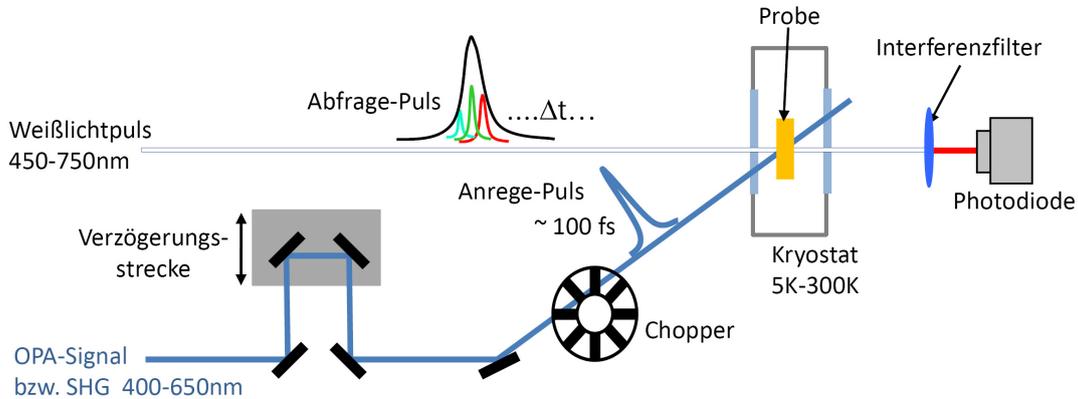
**Abbildung 3.9** | Schematische Darstellung des regenerativen Verstärkersystems. Die Anordnung besteht aus einem Pump Laser (Verdi), welcher den RegA-Verstärker optisch pumpt. Die Femtosekunden-Pulse des Seed-Lasers werden im RegA um mehrere Größenordnungen verstärkt. Im optisch-parametrischen Verstärker (OPA) werden die verschiedenen Pulszüge mit unterschiedlichen Photonenenergien erzeugt, die für die Pump-Probe Technik notwendig sind.

der Pump-Probe Technik sowie der Grundlagen der Lasertechnik finden sich in folgenden Referenzen [108–110].

**Das regenerative Verstärkersystem** Das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem der Firma Coherent GmbH zur Erzeugung von Femtosekundenpulsen mit durchstimmbaren Photonenenergien besteht im Wesentlichen aus vier Teilen. In Abbildung 3.9 ist schematisch der Aufbau des Lasersystems mit den wichtigsten optischen Komponenten dargestellt. Zum optischen Pumpen des regenerativen Verstärkers (RegA 9050) wird ein diodengepumpter (engl.: *diode pumped solid state*) und frequenzverdoppelter Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser (Verdi 10W) bei 532 nm verwendet. Die im Titan-Saphir-Oszillator (Vitesse) erzeugten 60 fs Pulse werden im RegA verstärkt und anschließend im optisch-parametrischen Verstärker (OPA 9400) in mehrere, für die Pump-Probe Technik notwendigen, Pulszüge gespalten. Dabei werden im OPA auch die unterschiedlichen durchstimmbaren Photonenenergien realisiert.

**Regenerativer Verstärker** Der Ti:Sa-Kristall (Abk. für Titan dotiertes Aluminiumoxid:  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ) im RegA wird optisch gepumpt (10W, Verdi). Mit Hilfe einer Güteschaltung (engl.: *Q-switch*) wird der Resonator kurz unterhalb der Laserschwelle gehalten (siehe RegA in Abbildung 3.9). Einzelne Pulse des sogenannten „Seed“-Lasers (Vitesse) werden nun in den Resonator des RegA eingekoppelt und durch die starke Besetzungsinversion innerhalb von etwa 22 Umläufen um etwa 4-5 Größenordnungen verstärkt. Dabei müssen die 60 fs Pulse des Seed-Lasers vor dem Eintritt in den RegA-Resonator gestreckt werden, um eine Zerstörung der optischen Komponenten zu vermeiden. Bei einer eingestellten Repetitionsrate von 100 kHz des Verstärkersystems wird nur etwa jeder 800. Puls des Seed-Lasers (80 MHz) über einen sogenannten „cavity-dumper“ (einem elektronisch gesteuerten akustooptischen Modulator) in den RegA eingekoppelt, anschließend verstärkt und wieder ausgekoppelt. Die ein- und auslaufenden Pulse werden hierbei über einen Faraday-Isolator getrennt. Die verstärkten Pulse werden anschließend wieder auf etwa 60 fs komprimiert und in einen optisch parametrischen Verstärker eingekoppelt.

**Optisch-parametrischer Verstärker (OPA)** Die hohen Pulsenergien erlauben es über nichtlineare optische Prozesse im OPA effizient Pulse in einem großen Wellenlängenbereich zu erzeugen. Hierbei wird der verstärkte und komprimierte Puls zunächst über einen Strahlteiler im Verhältnis 1:3 in zwei Pulszüge geteilt (siehe OPA in Abbildung 3.9). Der kleinere Teil wird für die Erzeugung eines Weißlichtspektrums (480 nm - 750 nm) verwendet. Dafür wird die Bandbreite des Pulses in einem Saphir-Plättchen über Selbstphasenmodulation sehr stark aufgeweitet, wobei das Spektrum dabei einen starken positiven Chirp bekommt (d.h. die spektralen Anteile sind über den Puls aufgefächert und somit zeitlich verschieden mit dem „roten“ Anteil beginnend). Der größere Anteil wird dagegen in einem BBO-Kristall (Abk. für  $\beta$ -Barium-Borat) auf 400 nm frequenzverdoppelt (SHG, engl.: *second harmonic generation*) und anschließend zusammen mit dem Weißlicht auf einen weiteren nichtlinearen Kristall (ebenfalls BBO) fokussiert. Durch die Anpassung der örtlichen und zeitlichen Überlagerung der beiden Pulse findet die eigentliche optisch parametrische Verstärkung statt. Über den Anstellwinkel (engl.: *phasematching angle*) des Kristalls und die Anpassung des



**Abbildung 3.10** | Der Pump-Probe Messaufbau ist schematisch dargestellt. Die Probe wird über einen Anrege-Puls auf einer sub-ps Zeitskala angeregt. Die Änderung der Transmission und damit die Besetzung der beteiligten Zustände wird über ein Abfrage-Puls (Weißlicht) nach einer variablen Zeitdifferenz  $\Delta t$  mit einer Photodiode bestimmt.

zeitlichen Überlapps durch die Verzögerungsstrecke kann selektiv ein Teil des Spektrums verstärkt werden. Um eine höhere Ausbeute zu erreichen, werden im OPA der Weißlicht- und SHG-Puls zweimal durch den BBO-Kristall geführt. Neben dem durch den Pumpuls ( $\omega_0 = c/400 \text{ nm}$ ) verstärkten Anteil (Signal) mit der Frequenz  $\omega_1$ , wird auch der sogenannte Idler, mit der Differenzfrequenz  $\omega_{Idler} = \omega_0 - \omega_1$  erzeugt. Für die transiente Absorptionsspektroskopie stehen somit der Weißlichtpuls (WL) und Pumpuls (400 nm) sowie der Signal- (480-700 nm) und Idlerpuls (930-2300 nm) zur Verfügung (siehe Abbildung 3.9, der Idler wurde aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen).

**Pump-Probe Technik** Bei den transienten Absorptionsmessungen wird zunächst mit einem Pump-Puls die Nanostrukturen auf einer sub-ps Zeitskala angeregt, wodurch Ladungsträger in höhere Zustände befördert werden. Die Änderung der Transmission und damit die Besetzung der beteiligten Zustände kann mit einem zweiten (deutlich schwächeren) Abfragepuls (Probe) nach einer einstellbaren Zeitdifferenz  $\Delta t$  bestimmt werden. Eine schematische Darstellung der Messanordnung ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

Die variable Zeitdifferenz kann über eine optische Verzögerungsstrecke in einem Messfenster von etwa 1 ns mit hoher Genauigkeit eingestellt werden. In den

durchgeführten Experimenten zur transienten Absorption wurden die Nanokristallproben mit dem Pump-Puls bei 400 nm und mit dem Signal-Puls des OPA zwischen 480 nm und 650 nm angeregt. Als Abfrage-Puls wurde ein Bereich des Weißlichtspektrums (420 nm-750 nm) bei geringer Intensität verwendet. Die induzierte Transmissionsänderung für eine bestimmten Wellenlänge wird mit einer Photodiode detektiert. Für die Wahl der zu untersuchenden Wellenlängen werden schmalbandige Interferenzfilter direkt vor der Photodiode benutzt. Bei dieser Messmethode hängt die mögliche Zeitauflösung im Wesentlichen von der Pulsdauer des Lasersystems ab und beträgt für den verwendete Messaufbau etwa 100-150 fs. Um die durch den Anrege-Puls induzierte Transmissionsänderung  $\Delta T(\lambda, t)/T(\lambda)$  zu messen, wird der Pump-Strahl durch einen mechanischen Chopper sequentiell geblockt und die Transmission der Probe mit und ohne Anrege-Puls detektiert. Die induzierte Transmissionsänderung wird meist in folgender Form als differentielle Transmission dargestellt bzw. angegeben:

$$\frac{\Delta T(\lambda, \Delta t)}{T(\lambda)} = \frac{T(\lambda, \Delta t)_{\text{mit Pump-Puls}} - T(\lambda)_{\text{ohne Pump-Puls}}}{T(\lambda)_{\text{ohne Pump-Puls}}} \approx -\Delta\alpha(\lambda, \Delta t), \quad (3.5)$$

wobei  $T(\lambda)_{\text{mit/ohne Pump-Puls}}$  die transmittierte Intensität des Probe-Pulses bei der Wellenlänge  $\lambda$  mit bzw. ohne Pump-Puls ist. Für kleine Transmissionsänderungen ist die differentielle Transmission näherungsweise proportional zur Änderung des Absorptionskoeffizienten  $\Delta\alpha(\lambda, \Delta t)$  [109].

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten transienten Absorptionmessungen wurden die Nanokristalle wie bei den Einzelpartikelmessungen in einer Polymermatrix eingebettet. Damit können Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ausgeschlossen werden und temperaturabhängige Messungen einfacher realisiert werden.



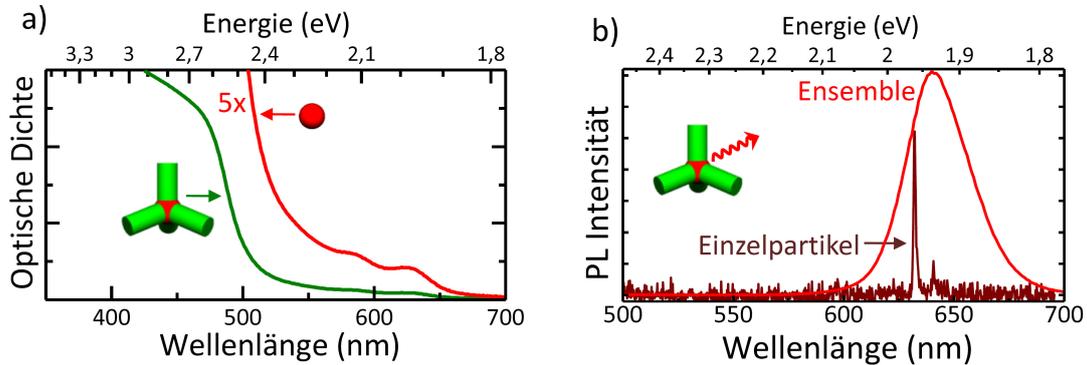
## 4 Ladungsträgerlokalisierung in CdSe/CdS-Tetrapods

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften einzelner Tetrapods und deren Abhängigkeit von Lokalisierungseffekten untersucht. Speziell der Verzweigungspunkt, an dem die Nanokristall-Arme zusammenlaufen, steht hierbei im Fokus. Des Weiteren werden die Unterschiede zu immer länger werdenden Tetrapods analysiert, in denen zusätzlich eine Exziton-Lokalisierung in den Armen auftreten kann. Informationen über die Lokalisierung der Ladungsträger können mit Hilfe von Polarisationsmessungen in Erfahrung gebracht werden. Hierfür wird die Polarisationsanisotropie in der Absorption und Emission verschiedener Nanokristalle untersucht, um in Kombination mit effektiven Masse-Simulationen einen tieferen Einblick in die Wellenfunktionsverteilungen der Ladungsträger v.a. an den Verzweigungspunkten zu erhalten. Die experimentellen Methoden für die polarisationsaufgelösten Spektren wurden bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Es wurden zwei Arten von Messungen der Absorptionsanisotropie durchgeführt: einmal wird der Nanokristall polarisationsabhängig angeregt und anschließend die Emission detektiert, ein andermal wird isotrop (zirkular polarisiert) angeregt und die Emission polarisationsabhängig detektiert. Die Polarisationsanisotropie kann in quantitativer Weise zusätzlich zur Phase aus den Intensitätsmodulationen entsprechend Gleichung (3.4) extrahiert werden, was einen Vergleich mit anderen Nanokristallen ermöglicht. Folgender Abschnitt stellt eine kurze Zusammenfassung der optischen Eigenschaften der Tetrapods dar, während im Anschluss im Detail auf die Ergebnisse der durchgeführten Polarisationsmessungen eingegangen wird.

**Optische Eigenschaften der Tetrapods** Die Struktur und Geometrie der Tetrapods sowie exemplarische TEM-Bilder wurden bereits in Abbildung 3.1 gezeigt. In Abbildung 4.1 a) sind nun die Absorptionsspektren des CdSe-Kerns sowie eines kurzen Tetrapods *TP1* (16 nm Armlänge) zu sehen. Man erkennt das erste Absorptionsmaximum des CdSe-Kerns (rote Kurve) bei ca. 630 nm und weitere Maxima, die die elektronische Struktur des Kerns widerspiegeln. Das Absorptionsspektrum des CdSe/CdS-Tetrapods (grüne Kurve) wird durch die Absorptionsbande des CdS bei 500 nm dominiert, während die Absorption des Kerns aufgrund des viel geringeren Absorptionsquerschnitts in dieser Tetrapod-Struktur vernachlässigbar ist.

Die Photolumineszenz (PL) der CdSe/CdS-Tetrapods ist in Abbildung 4.1 b) für niedrige Anregungsdichten (im Einzel-Exzitonen-Regime) und einer Anregungswellenlänge von 400 nm dargestellt. Man beobachtet ein starkes Emissionsmaximum bei ca. 640 nm (1,93 eV), welches energetisch mit der Bandkantenemission des CdSe übereinstimmt. Obwohl die Absorption vorwiegend in den CdS-Armen stattfindet und somit die angeregten Ladungsträger fast ausschließlich dort erzeugt werden, kommt die Emission demnach aus dem CdSe-Kern. Dies liegt an der Lokalisierung des Lochs im CdSe-Kern aufgrund des Potentialmaximums im Valenzband (siehe Abbildung 2.4). Die Ladungsträger relaxieren an die Bandkante des Leitungs- bzw. Valenzbandes und rekombinieren strahlend mit einer Energie, die 40 meV geringer als die des Absorptionsmaximums des CdSe-Kerns ist. Diese Energiedifferenz zwischen der PL und der ersten Absorptionsbande des CdSe-Kerns wird als Stokesverschiebung bezeichnet (siehe Abschnitt 3.2).

Die Halbwertsbreite der PL-Emission beträgt etwa 30 nm (95 meV). Abbildung 4.1 b) zeigt außerdem das Spektrum eines einzelnen Tetrapods, welches wie in Abschnitt 3.3 beschrieben bei tiefen Temperaturen ( $T = 5$  K) aufgenommen wurde. Man erkennt ein schmales PL-Maximum mit einer Halbwertsbreite von 2 meV und einem weiteren, schwächeren Nebenmaximum 27 meV unterhalb des ersten. Dieses Nebenmaximum stellt eine Kopplung mit einem longitudinal optischen Phonon dar. Diese sogenannte Fröhlich-Kopplung tritt in ionischen Kristallen auf und beschreibt die Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem elektrischen Feld der überwiegend longitudinal optischen Phononen [44]. Die Energie der



**Abbildung 4.1** | In a) ist das Absorptionsspektrum eines CdSe-Kerns (rote Kurve) und einer CdSe/CdS-Tetrapod-Struktur (grüne Kurve) dargestellt. Das Absorptionsspektrum des Tetrapods wird dabei durch die Absorptionsbande des CdS dominiert. In b) ist das dazugehörige PL-Spektrum des Tetrapod-Ensembles und eines einzelnen Tetrapods abgebildet.

longitudinal optischen Phononen im CdSe (27 meV) und CdS (38 meV) sind unterschiedlich [41], wodurch das Nebenmaximum in Abbildung 4.1 b) eindeutig einer Schwingung im CdSe-Kern zugewiesen werden kann. Das deutlich breitere Emissionsspektrum des Ensembles, welche eine Gaußverteilung darstellt, wird durch die statistische Größenverteilung der Nanokristalle verursacht. Diese Größenverteilung führt über die quantenmechanische Beschränkung zu einer Variation der Emissionswellenlänge. Die Linienbreite einzelner kolloidaler Nanokristalle wird dagegen im Wesentlichen durch die sogenannte spektrale Diffusion verursacht. Dabei können zum Beispiel zeitlich veränderbare, lokale elektrische Felder über den quantenbeschränkten Stark-Effekt die Emissionsenergie verschieben [56, 111–113]. Die Linienbreite ist somit sensitiv gegenüber der Anregungsintensität und der Integrationszeit [56].

## 4.1 Anisotrope optische Emission von einzelnen CdSe/CdS-Tetrapods

Durch polarisationsaufgelöste Messungen an einzelnen Tetrapods kann gezeigt werden, dass Tetrapods ein nahezu isotropes Absorptionsverhalten besitzen. Die vier symmetrisch um den Kern verteilten Armen absorbieren dabei das meiste

Licht. In der Emission hingegen zeigt sich ein gänzlich unterschiedliches Bild. Man beobachtet, dass etwa 80 % der Tetrapods Licht mit einer bevorzugten Polarisation emittieren. Dieses unerwartete Resultat für eine symmetrische Struktur kann durch eine genaue Analyse als asymmetrische Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion am Knotenpunkt der Nanostruktur interpretiert werden. Dabei zeigt sich, dass schon minimalste Brechungen der Symmetrie einen großen Einfluss auf die Emissionseigenschaften besitzen. Effektive Masse-Simulationen zeigen, dass die Hauptursache für diese Symmetriebrechung Unterschiede in den Durchmessern der Tetrapodarme sind. Durch die asymmetrische Lokalisierung des Elektrons ergeben sich unterschiedliche Wellenfunktionsüberlappungen zwischen Elektron und Loch, welche sich außerdem in einer Reduzierung der Emissionsintensität widerspiegeln.

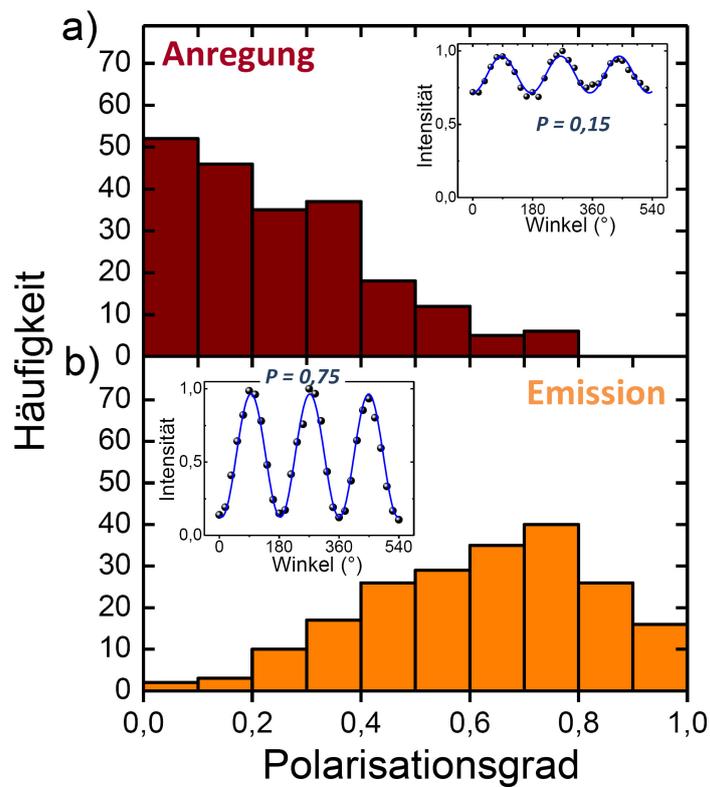
**Absorptions- und Emissionsanisotropie** Es wurden ca. 200 kurze *TP1*-Tetrapods untersucht. Ein Vergleich mit zusätzlich durchgeführten Messungen an längeren Tetrapods konnte keine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Armlänge erkennen lassen. Im Folgenden werden daher nur die Ergebnisse für die *TP1*-Proben beschrieben.

Die aus den Intensitätsmodulationen extrahierten Polarisationsanisotropien der Absorptions- und Emissionsmessungen wurden jeweils in einem Histogramm zusammengefasst. Dabei ist die Häufigkeit der Nanokristalle, die einen bestimmten Polarisationsgrad aufweisen, über die Polarisationsanisotropie aufgetragen (siehe Abbildung 4.2). Des Weiteren sind die jeweils typischen Intensitätsmodulationen für die gemessenen Verteilungen mit den extrahierten Polarisationsgraden in a) und b) dargestellt.

Der Häufigkeitsverteilung in Abbildung 4.2 a) ist zu entnehmen, dass etwa 50 % aller gemessenen Tetrapods in der Absorption einen kleineren Polarisationsgrad als 0,2 aufweisen. Die Häufigkeit nimmt mit höheren Anisotropien deutlich ab. Der überwiegende Anteil der Tetrapods zeigt somit ein isotropes Absorptionsverhalten. Da das einfallende Licht vornehmlich durch die vier CdS-Arme absorbiert wird, spielt die relative Lage der Arme zur Einfallsebene der Anregung eine Rolle. Die Anisotropie konnte dabei in einem einfachen Modell mehrerer Dipole durch die asymmetrische Orientierung der Arme bzgl. der Einfallsebene auf  $P \leq 0,2$

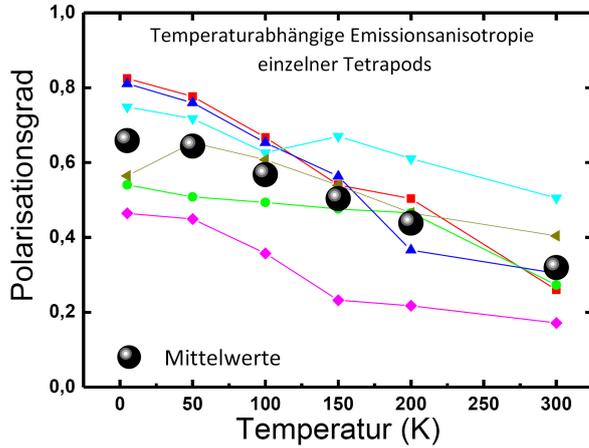
abgeschätzt werden. Die Beiträge von höheren Anisotropien können durch „defekte“ Tetrapods (mit weniger als vier Armen) bzw. durch Nanostäbchen (mit nur einem Arm) entstehen. Die Nanostäbchen zeigen aufgrund (nur) einer ausgeprägten Dipolachse eine hohe Anisotropie. Durch eine sorgfältige Analyse der TEM-Aufnahmen konnte die Anzahl der „defekten“ Tetrapods auf etwa 5% abgeschätzt werden.

Im Histogramm der Emission Abbildung 4.2 b) ist eine stark verschobene Verteilung zu höheren Anisotropien hin sichtbar, wobei 50% der Tetrapods einen Polarisationsgrad von  $P \geq 0,5$  zeigen. Das Maximum liegt dabei bei etwa  $P = 0,8$  und man erhält annähernd ein Spiegelbild des Anrege-Ergebnisses. Die hohe Polarisationsanisotropie zeigt dabei keinerlei Phasensprünge während der Meßdauer und unterstreicht damit das wohldefinierte anisotrope Polarisationsverhalten bei der Elektron-Loch-Rekombination. Das anisotrope Verhalten der Emission unterscheidet sich somit grundlegend von dem isotropen der Absorption.



**Abbildung 4.2** | Polarisationsanisotropie-Histogramme in a) der Anregung und b) der Emission bei tiefen Temperaturen ( $T=5K$ ). Zusätzlich sind jeweils typische Intensitätsmodulationen mit den Polarisationsgraden der beiden Verteilungen dargestellt. In a) ist ein nahezu isotropes Absorptionsverhalten der Nanokristalle zu beobachten, wohingegen in b) eine starke Emissionsanisotropie mit einem Maximum bei  $P = 0,8$  auftritt.

### 4.1.1 Temperaturabhängige Polarisationsanisotropie



**Abbildung 4.3** | Temperaturabhängige Polarisationsanisotropie der einzelnen Tetrapods (6 verschiedene Tetrapods sind im Graph dargestellt). Die schwarzen Kugeln bilden dabei den Mittelwert der Polarisationsgrade für die verschiedenen Temperaturen.

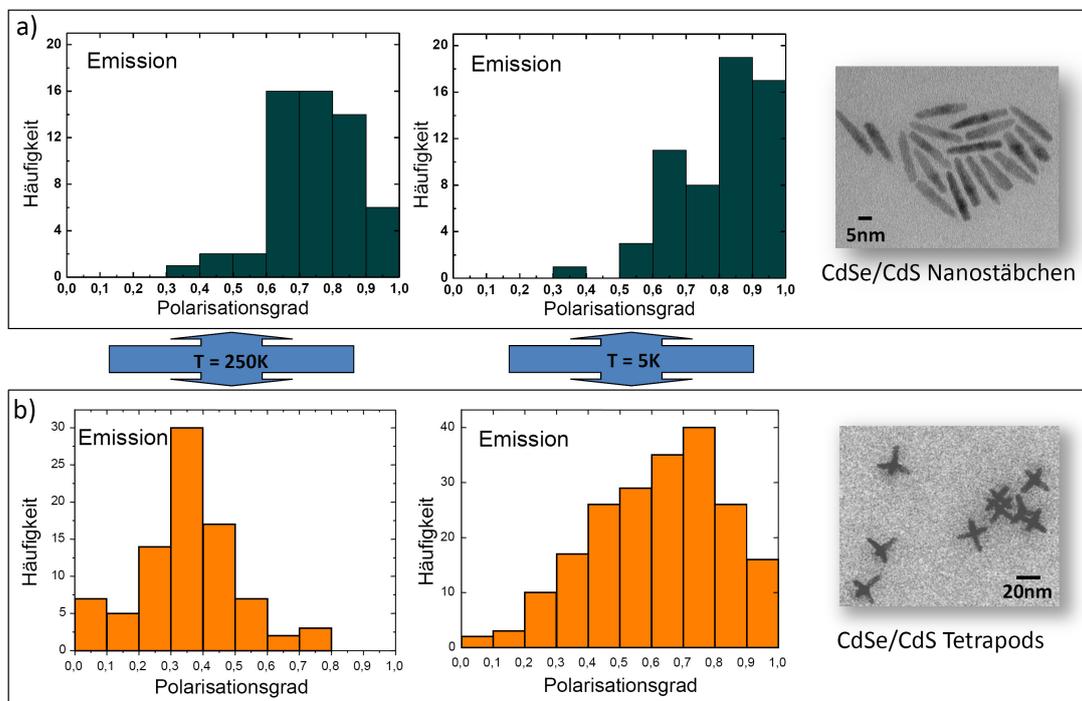
Um die Emissionspolarisation näher zu verstehen, wird der Einfluss der Temperatur auf die optischen Polarisations-eigenschaften untersucht. In Abbildung 4.3 sind die Polarisationsanisotropien für Temperaturen zwischen 5K und 300K für sechs verschiedene *TP1*-Tetrapods dargestellt. Die großen schwarzen Kugeln bilden dabei den Mittelwert der untersuchten Tetrapods für die verschiedenen Temperaturstufen. Der Mittelwert nimmt dabei von  $P \approx 0,7$  bei einer Temperatur von 5 K auf einen Wert von  $P \approx 0,3$  bei Raumtemperatur ab. Der Polarisationsgrad aller einzelnen Tetrapods reduziert sich stark ( $\geq 50\%$ ) mit steigender Temperatur. Das Histogramm der Emissionsanisotropie in Abbildung 4.4 b) (etwa 90 Tetrapods) zeigt bei einer Temperatur von 250 K ein Maximum bei  $P \approx 0,3$  mit stark reduzierten Beiträgen von höheren Polarisationsgraden. In der Anregung bzw. Absorption konnte hingegen keine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden.

Die Reduzierung der Polarisationsanisotropie in Tetrapods mit steigender Temperatur könnte durch eine thermische Besetzung höherenergetischer Niveaus verursacht werden, deren Emission unterschiedliche Polarisierungen aufweisen. Die dreidimensionale Morphologie der Tetrapods ermöglicht eine unterschiedliche Lokalisierung der Ladungsträger in höheren Niveaus bzw. in verschiedenen Tetrapod-Armen, welche im Vergleich zur Emission bei tiefen Temperaturen (5 K) ein unterschiedliches Polarisationsverhalten haben könnten.

Um die Emissionspolarisation näher zu verstehen, wird der Einfluss der Temperatur auf die optischen Polarisations-eigenschaften untersucht. In Abbildung 4.3 sind die Polarisationsanisotropien für Temperaturen zwischen 5K und 300K für sechs verschiedene *TP1*-Tetrapods dargestellt. Die großen schwarzen Kugeln bilden dabei den Mittelwert der untersuchten Tetrapods für die verschiedenen Temperaturstufen. Der Mittelwert nimmt dabei von  $P \approx 0,7$  bei einer Temperatur von 5 K auf einen Wert

### 4.1.2 Strukturabhängige Polarisationsanisotropie: Nanostäbchen vs. Tetrapods

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Struktur auf die anisotropen optischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden die gleichen wie im vorherigen Abschnitt beschriebenen experimentellen Untersuchungen ebenfalls an Nanostäbchen der Länge 25 nm durchgeführt. Die erhaltenen Histogramme für die Emissionsanisotropie werden in Abbildung 4.4 a) für zwei verschiedene Temperaturen von 5 K und 250 K gezeigt.

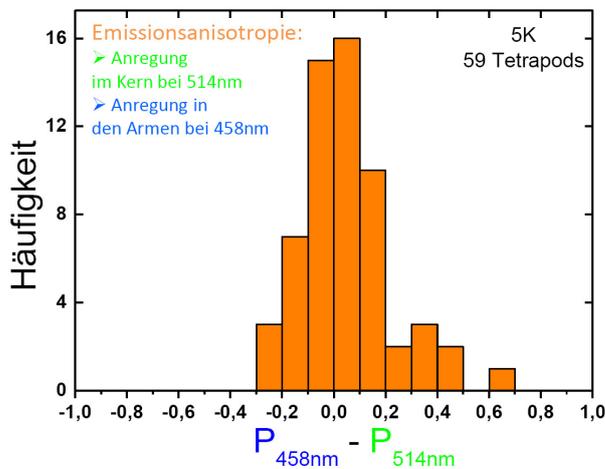


**Abbildung 4.4** | a) Polarisationsanisotropie-Histogramme in der Emission für Nanostäbchen bei tiefen Temperaturen ( $T=5\text{ K}$ ) und höheren Temperaturen ( $T=250\text{ K}$ ). In b) sind zum Vergleich die identischen Messungen für Tetrapods dargestellt. Man erkennt den deutlichen Unterschied der Polarisationsanisotropien bei höheren Temperaturen aufgrund der unterschiedlichen Nanokristallformen.

Die Nanostäbchen zeigen eine sehr hohe Polarisationsanisotropie mit einem Maximum zwischen  $P = 0,9$  und  $P = 1,0$ . Selbst bei Temperaturen um 250 K bleibt die hohe Polarisationsanisotropie bestehen. Dieses Verhalten unterscheidet sich

deutlich von dem Polarisationsverhalten der Tetrapods, welche eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Polarisation zeigen. Für einen direkten Vergleich wurden die Histogramme der Tetrapods in der gleichen Abbildung dargestellt (Abbildung 4.4 b)). Theoretische Berechnungen des Temperatureinflusses auf die Polarisation in reinen Nanostäbchen weisen ebenfalls nahezu keinen Einfluss der Temperatur auf [114]. Die Nanostäbchen besitzen nur eine Dipolachse entlang der *c*-Achse bzw. des CdS-Arms. Diese geometrische Struktur lässt keine Veränderung der Elektron-Wellenfunktion in andere Raumrichtungen zu, wodurch eine Umorientierung der Dipolachse und damit eine Veränderung der Anisotropie verhindert wird. Die dennoch zu erkennende leichte Temperaturabhängigkeit kann durch mögliche Abweichungen einzelner Nanostrukturformen im Ensemble erklärt werden.

### 4.1.3 Energieabhängige Polarisationsanisotropie



**Abbildung 4.5** | Die Polarisationsanisotropie einzelner Tetrapods wurde jeweils bei tiefen Temperaturen ( $T = 5\text{K}$ ) für die Anregung in den CdS-Armen bzw. für die Kernanregung untersucht. Die Häufigkeit wurde dabei über die Differenz der jeweils gemessenen Polarisationsgrade aufgetragen.

$\lambda_{\text{Laser}} = 514\text{nm}$  hingegen unterhalb der Bandlücke der CdS-Arme ( $\approx 470\text{nm}$ )

Zusätzlich zu dem Einfluss der Temperatur wurde untersucht, wie sich das Absorptionsverhalten der CdS-Arme bzw. des CdSe-Kerns auf die Emissionsanisotropie auswirkt.

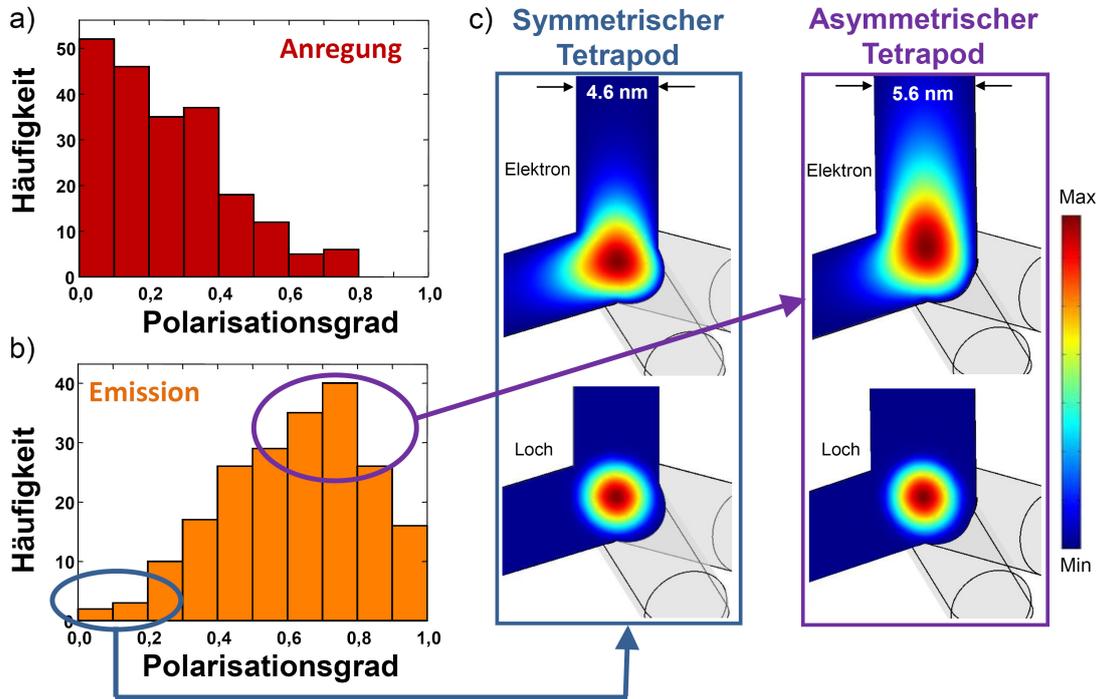
Dafür wurde erneut die Polarisationsmessung einzelner Tetrapods mit jeweils zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen bei  $T = 5\text{K}$  durchgeführt. Die erste Wellenlänge mit  $\lambda_{\text{Laser}} = 458\text{nm}$  wird durch den großen Absorptionsquerschnitt der Arme zu über 95% im CdS absorbiert. Die zweite Anregungswellenlänge liegt mit

und wird somit direkt vom CdSe-Kern absorbiert. Um nun den Unterschied im Emissionsverhalten am einfachsten sichtbar zu machen, wurde die Häufigkeit über die Differenz der beiden Polarisationsgrade in Abbildung 4.5 aufgetragen. Man sieht neben dem statistischen Fehler keine signifikante Abweichung zwischen der Arm- und Kernanregung.

#### 4.1.4 Asymmetrische Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion

Um einen Einblick in die Lokalisierung des Elektrons und Lochs an der Bandkante zu erhalten, wurden Simulationen der Wellenfunktionsverteilungen in Nanokristallen mit Hilfe des effektiven Massemodells unter Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Simulationen findet sich im Anhang. Die Elektron- und Loch-Wellenfunktionsverteilung kann Aufschluss über mögliche resultierende Dipole in diesen dreidimensionalen Strukturen geben [14, 39].

In Abbildung 4.6 sind auf der rechten Seite die Falschfarbenbilder der Wellenfunktionen für zwei unterschiedliche Tetrapods an der Bandkante dargestellt. Dabei ist jeweils in einer Querschnittsebene entlang zweier Arme und durch den Kern des Tetrapods die Wellenfunktionsverteilung für das Elektron und das Loch farblich dargestellt. Im ersten Fall wurden die Simulationen für einen symmetrischen Tetrapod berechnet. Das Loch ist wie erwartet im CdSe-Kern lokalisiert, das Elektron hingegen zeigt ein symmetrisches Eindringen in alle CdS-Arme. Die gleiche Wahrscheinlichkeit der Elektron-Loch-Rekombination in allen vier Armen führt bei einem perfekt symmetrischen Tetrapod zu einer unpolarisierten Emission, welche den linken Bereich des Histogramms in Abbildung 4.6 b) widerspiegelt. In den Simulationen wird nun bewusst die perfekte Symmetrie der Tetrapod-Struktur gebrochen, wie zum Beispiel durch die Verlängerung eines oder mehrerer Arme oder die Veränderung der einzelnen Armdurchmesser. Diese Asymmetrien können beide während der Nanokristallsynthese auftreten [11, 14]. Die Simulationen zeigen jedoch nur bei einer Veränderung der Armdurchmesser eine signifikante Symmetriebrechung der Elektron-Wellenfunktionsverteilung. Dabei reichen schon kleinste Unterschiede in den einzelnen Armdurchmessern um



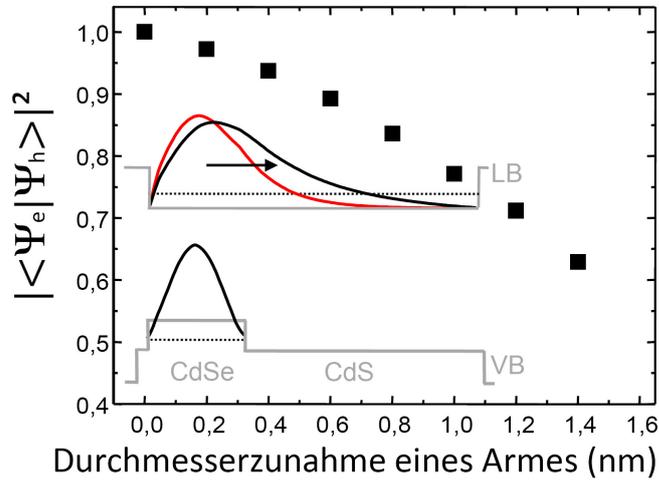
**Abbildung 4.6** | Polarisationsanisotropie-Histogramme in a) Anregung und b) Emission bei tiefen Temperaturen ( $T = 5\text{K}$ ). In c) ist ein Falschfarbenbild der Wellenfunktionen von Elektron und Loch für einen symmetrischen und einen asymmetrischen Tetrapod gezeigt. In diesem Beispiel wird die Asymmetrie durch die Vergrößerung des Durchmessers eines Tetrapod-Armes erreicht. Die Zeichenebene verläuft entlang des dickeren Armes durch das Zentrum des Kerns.

eine asymmetrische Lokalisierung zu erzeugen. In Abbildung 4.6 sind die Wellenfunktionsverteilungen für einen asymmetrischen Tetrapod dargestellt, bei dem (als Beispiel) ein Armdurchmesser um 1 nm vergrößert wurde, was in etwa dem doppelten Gitterabstand entspricht [41, 115]. Man beobachtet eine asymmetrische Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion entlang des dickeren Armes, wohingegen das Loch nur eine kleine Verschiebung innerhalb des Kerns aufweist. Durch die Simulationen kann also als wesentliche Ursache für eine asymmetrische Lokalisierung der Wellenfunktion Unterschiede in den einzelnen Armdurchmessern aufgezeigt werden. Schon durch kleinste Änderungen bestimmen sie maßgeblich die quantenmechanische Beschränkung (engl: *quantum confinement*) und somit die Lokalisierung der Wellenfunktion.

Die Emission leicht asymmetrischer Tetrapods könnte eine einfache und direkte Erklärung für die beobachtete linear polarisierte Emission in Abbildung 4.6 b) liefern. Abbildung 4.6 beschränkt sich auf die Darstellung des einfachsten Falles nur eines modifizierten Armes. Kompliziertere Strukturen oder Veränderungen mehrerer Arme können natürlich nicht ausgeschlossen werden und könnten für die breite Verteilung der Polarisationsanisotropie verantwortlich sein. Größere Asymmetrien in der Geometrie bzw. der Struktur der Tetrapods stehen jedoch im Widerspruch zu ihrer nahezu isotropen Absorption (Abbildung 4.6 a)) und zu den TEM-Aufnahmen. Es gibt noch andere, nicht geometrische Effekte, die für die Emissionsanisotropie verantwortlich sein könnten, wie z.B. die dielektrische Beschränkung oder Oberflächenladungen. Erstere kann jedoch aus zwei Gründen ausgeschlossen werden: zum einen liegen alle Tetrapods in der gleichen Polymermatrix und somit in der gleichen dielektrischen Umgebung vor, weswegen eine für alle untersuchten Tetrapods ähnliche Polarisationsanisotropie zu erwarten wäre. Das Histogramm in Abbildung 4.6 b) weist jedoch einen sehr breiten Bereich der Anisotropie auf. Zweitens sollte aufgrund der Temperaturunabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Polarisationsgrad nicht von der Temperatur abhängen, was jedoch den in Abschnitt 4.1.1 gezeigten Ergebnissen widerspricht. Oberflächenladungen, die bei hohen Anregungsdichten entstehen können [113, 116], können ebenfalls als mögliche Ursache für eine linear polarisierte Emission ausgeschlossen werden. Wie in Nanostäbchen und Nanodrähten beobachtet [113, 117], sollten die Oberflächenladungen auf der Oberfläche der vier Arme umher diffundieren. Das polarisierende elektrische Feld der diffundierenden Oberflächenladungen müsste die Phase während den Anisotropiemessungen in den Polarisationskurven ändern. Dieses Verhalten wurde bei keinem der untersuchten Tetrapods (mehr als 500) beobachtet. Außerdem wurden alle Experimente bei niedrigen Anregungsdichten ( $2 \text{ W/cm}^2$ ) durchgeführt.

Zusätzlich zur Polarisationsanisotropie hat die asymmetrische Lokalisierung der Wellenfunktionsverteilung noch einen weiteren Effekt: Sie reduziert die Intensität der emittierten Photolumineszenz. In quantenbeschränkten Nanostrukturen ist die strahlende Rate der Photolumineszenz proportional zum Elektron-Loch-Wellenfunktionsüberlapp [51, 89]. Im Fall der Tetrapods sollte die asymmetrische Lokalisierung des Elektrons entlang eines Armes den Wellenfunktionsüberlapp

mit dem Loch, welches im Kern gefangen bleibt (Abbildung 4.6 c) und d)), reduzieren.



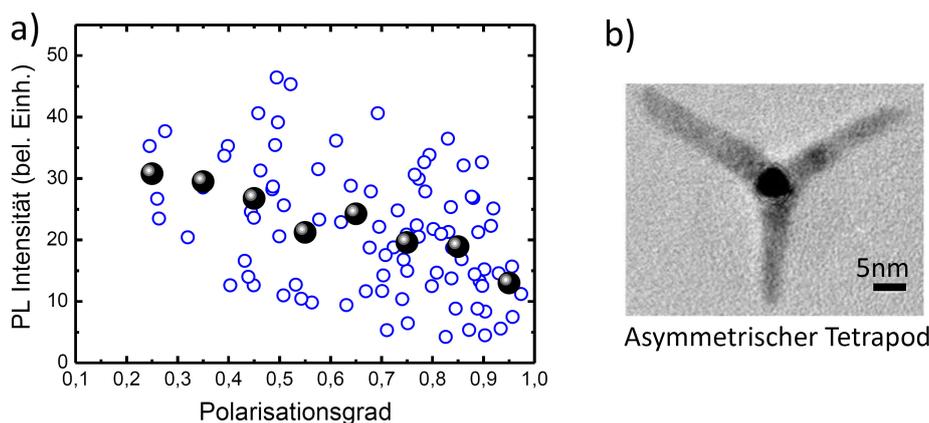
**Abbildung 4.7** | Das berechnete quadrierte Wellenfunktionsüberlapp-Integral  $|\langle \Psi_e | \Psi_h \rangle|^2$  ist in Abhängigkeit von der Durchmesserzunahme einer der Tetrapod-Arme dargestellt. Zusätzlich ist der Querschnitt der Elektron- und Loch-Wellenfunktion entlang eines Armes mit einer Durchmesserzunahme von 0 nm (rote Kurve) und 1 nm (schwarze Kurve) abgebildet.

Abbildung 4.7 zeigt simulierte Überlappintegrale in Abhängigkeit von der Armdurchmesserzunahme. Man erkennt, wie das normierte Überlappintegral  $|\langle \Psi_e | \Psi_h \rangle|^2$  mit einem größer werdenden Armdurchmesser abnimmt. Zusätzlich sind die Elektron-Wellenfunktionsverteilungen für einen symmetrischen Tetrapod (rote Kurve) und einen asymmetrischen Tetrapod (schwarze Kurve) mit einem um 1 nm vergrößerten Armdurchmesser abgebildet. Die theoretischen Berechnungen sagen somit eine geringere Emissionseffizienz der PL für asymmetrische Tetrapods

voraus.

In Abbildung 4.8 ist die integrierte PL-Emission von etwa 100 gemessenen Tetrapods (blaue Kreise) über deren Polarisationsgrad aufgetragen. Obwohl die experimentellen Daten eine starke Streuung aufweisen, gibt es - wie in den Simulationen vorhergesagt - eine klare Korrelation zwischen der PL-Intensität und der Polarisationsanisotropie. Die Einteilung und die Zusammenfassung der Intensitäten über Anisotropie-Intervalle von 0,1 (schwarze Kugeln in Abbildung 4.8 a)) lässt einen klaren Trend mit einem Abfall der Emissionsintensität von etwa 50 % erkennen, der aufzeigt wie die Elektron-Wellenfunktionslokalisierung die PL-Intensität kontrolliert. Unter der Annahme, dass die PL-Intensität hauptsächlich durch die strahlende Rate kontrolliert wird, kann man die Modulation in den Armdurchmessern für eine bestimmte Polarisationsanisotropie abschätzen. Die

Variationen in den Armdurchmessern liegen in einem Bereich, der in guter Übereinstimmung zu den Durchmesservariationen bei der Nanokristallsynthese [14] und den beobachteten TEM Bildern liegt. Ein Beispiel für einen asymmetrischen Tetrapod mit einem dickeren Arm ist in Abbildung 4.8 b) dargestellt.

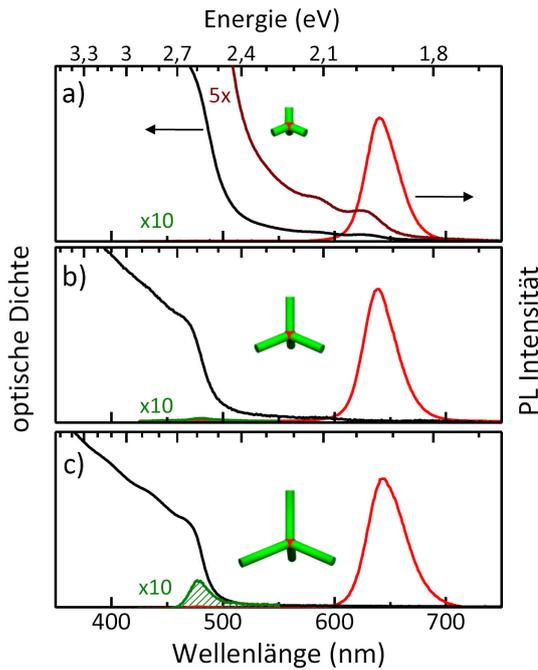


**Abbildung 4.8** | a) Die PL-Intensität für 90 einzelne Tetrapods (blaue Kreise) ist über die Polarisationsanisotropie aufgetragen. Die schwarzen Punkte sind die durchschnittliche PL-Intensität der einzelnen Tetrapods für jeweilige Intervalle von 0,1 Polarisationsanisotropie. Man erkennt eine Abnahme der PL-Intensität um 50% zu hohen Polarisationsgraden hin. b) Es ist exemplarisch ein asymmetrischer Tetrapod in einer TEM-Aufnahme dargestellt. Das Bild zeigt dabei einen dickeren Tetrapod-Arm.

## 4.2 Duale Emission einzelner CdSe/CdS-Tetrapods

In diesem Abschnitt werden die optischen Eigenschaften verschieden langer Tetrapod-Strukturen ( $TP1$ ,  $TP2$ ,  $TP3$ ) untersucht und mögliche Lokalisierungen der Exzitonen außerhalb des CdSe-Kerns beschrieben. Mit Einzelfluoreszenz-Messungen konnte zum ersten Mal eine duale Emission einzelner CdSe/CdS-Nanokristalle nachgewiesen werden. Dabei wurde eine Intensitätsabhängigkeit der beiden Emissionen für unterschiedliche Partikelgrößen beobachtet. Mittels polarisationsaufgelösten Messungen kann die Ursache der unterschiedlichen PL-Emissionen näher bestimmt werden. Auch Emissionen verschiedener CdS-Arme der Tetrapods können dadurch identifiziert werden. Somit bietet die polarisationsaufgelö-

te Einzelpartikelspektroskopie die Möglichkeit, Lokalisierungsprozesse in diesen dreidimensionalen Nanostrukturen beobachten zu können. Um eine mögliche Korrelation zwischen diesen beiden Emissionen aufzudecken, wird das Blinkverhalten (siehe Abschnitt 2.4) der zwei unterschiedlichen Regionen ein und desselben Nanokristalls untersucht.



**Abbildung 4.9** | Die Absorptions- und Photolumineszenzspektren sind für verschieden lange Tetrapods dargestellt. In a) Tetrapods *TP1* ist zusätzlich die Absorption des CdSe-Kerns dargestellt, welche für alle Proben gleich ist. Neben der unveränderten CdSe-Emission wird für längere Tetrapods b) *TP2* und c) *TP3* eine zusätzliche PL-Emission bei 470 nm sichtbar.

energie. In Abbildung 4.9 a) ist zusätzlich die Absorption des CdSe-Kerns dargestellt und ist aufgrund der gleichen CdSe-Kerne für alle Tetrapods gleich. Zu längeren CdS-Armen hin beobachtet man ein weiteres, schwächeres PL-Maximum bei etwa 470 nm (2,63 eV), welches in Abbildung 4.9 jeweils verstärkt angezeigt wird. Dieses PL-Maximum kann mit der Bandkanten-Emission der CdS-Arme

Zu Beginn werden die optischen Eigenschaften der verschiedenen Tetrapod-Proben in Abbildung 4.9 verglichen. Die Proben unterscheiden sich nur in ihren jeweiligen CdS-Armlängen. Der Durchmesser des CdSe-Kerns sowie die Durchmesser der CdS-Arme sind konstant gehalten. Es sind die Absorptions- und PL-Spektren für Tetrapods mit Armlängen von 16 nm (*TP1*) in a), 33 nm (*TP2*) in b) und 55 nm (*TP3*) in c) dargestellt. Man beobachtet, wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, eine dominante Absorptionsbande ( $\approx 500$  nm) der CdS-Arme, die zu größeren Strukturen hin immer ausgeprägter wird. Die Photolumineszenz des CdSe-Kerns verändert sich hingegen nicht und hat für alle Proben die gleiche Emissions-

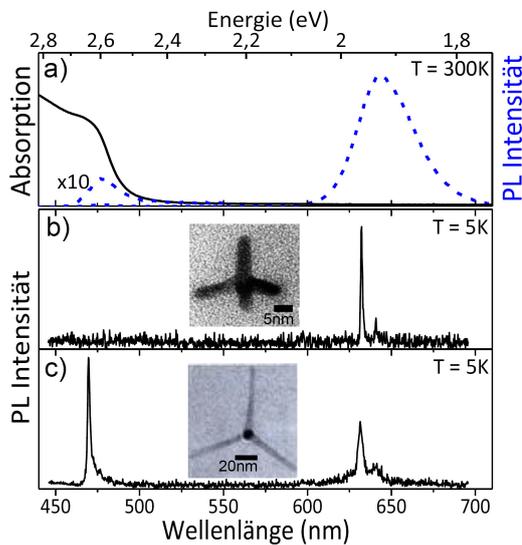
identifiziert werden und ist in den Ensemble-Messungen nur bei Strukturen mit langen Armen deutlich sichtbar. Diese Emission deutet auf eine mögliche Lokalisierung des Exzitons in den CdS-Armen hin. Dabei erreichen eventuell nicht alle angeregten Ladungsträger im CdS den CdSe-Kern und rekombinieren strahlend in den Tetrapod-Armen. Bevor näher auf die Einzelpartikel-Messungen eingegangen wird, werden zunächst die Quanteneffizienzen der Tetrapods betrachtet.

### **Photolumineszenz-Quanteneffizienz der Tetrapods**

Betrachtet man die Quanteneffizienz der Photolumineszenz (PL-QE) so zeigen sich Unterschiede bzgl. der verschiedenen langen Tetrapod-Strukturen sowie bzgl. ihrer Umgebung. Die experimentelle Bestimmung der Quanteneffizienz ist in Abschnitt 3.2 beschrieben. Dabei wurde die Quanteneffizienz der CdSe-Kern-Emission der Nanokristall-Proben bestimmt. In Lösungen zeigen alle untersuchten Nanokristalle eine höhere Quanteneffizienz als in Filmen. Die bessere Oberflächenpassivierung (Passivierung möglicher Fallenzustände an der Nanokristalloberfläche) bzw. der kontinuierliche Austausch der TOPO-Liganden in Lösungen könnte hierbei für eine effizientere Photolumineszenz mit weniger Verlustkanälen sorgen. Die Werte der PL-QE für Tetrapods in Toluol gelöst liegen zwischen 35 % und 60 % und zeigen bei Raumtemperatur keine ausgeprägte Längenabhängigkeit [14]. Für Tetrapods eingebettet in Polymerfilme wurden Werte zwischen 26% und 36% gemessen. Die PL-QE liegt für kurze Tetrapods *TP1* bei 36% und nimmt für lange Tetrapods *TP3* ab (um 10%). Die geringere Quanteneffizienz der langen Tetrapods kann mit Verlustprozessen während des Transfers der Ladungsträger aus den CdS-Armen in den CdSe-Kern erklärt werden und wird im Folgenden näher betrachtet. Für mögliche Anwendungen der Tetrapods als Lichtsammelkomplexe (engl.: *light harvesting*) in der Optoelektronik ist ein effizienter Transfer der Ladungsträger aus den Armen in den Kern notwendig. Die Tetrapod-Strukturen bieten dabei die Möglichkeit den Absorptionsquerschnitt aufgrund der längeren Tetrapod-Arme zu erhöhen und gleichzeitig die quantenmechanische Beschränkung aufrecht zu erhalten.

### 4.2.1 Exziton-Lokalisierung in einem der Tetrapod-Arme

Um zu untersuchen, ob die duale Emission des CdSe-Kerns und der CdS-Arme aus dem gleichen Nanokristall stammt und nicht durch einzelne isolierte CdS-Verunreinigungen herrühren, wurden Einzelpartikeluntersuchungen durchgeführt. Die Proben wurden dafür wie in Abschnitt 3.3 beschrieben in einer etwa 100 nm dicken Polymermatrix verdünnt und eingebettet und auf tiefe Temperaturen ( $T = 5\text{ K}$ ) abgekühlt.



**Abbildung 4.10** | In a) ist das Absorptions- und PL-Spektrum des  $TP3$  Tetrapod-Ensembles zum Vergleich mit den PL-Spektren einzelner Tetrapods b)  $TP1$  und c)  $TP3$  angegeben. Man beobachtet in c) eine zusätzliche schmale Emissionslinie bei 470 nm des CdS, welche in einem PL-Spektrum des  $TP1$  Tetrapods b) nicht zu beobachten ist.

ebensfalls ein PL-Signal des CdS bei 470 nm auf. Diese CdS-Emission in einzelnen Nanokristallen wurde überwiegend für Tetrapods mit einer Armlänge von über 30 nm beobachtet. Eine statistische Analyse zeigt eine klare Zunahme der dualen Emission für längere Tetrapods ( $\geq 30\text{ nm}$ ). Man beobachtet bei den CdS-Maxima ebenfalls eine schwache Kopplung an ein longitudinales Phonon, welches

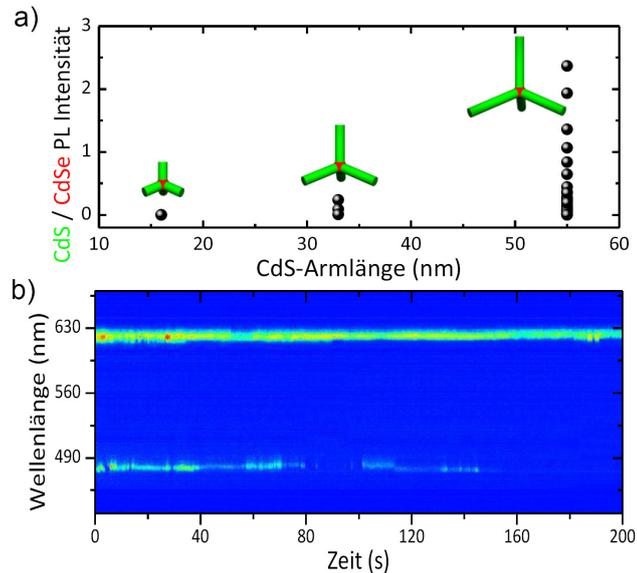
In Abbildung 4.10 sind zusammen mit dem Ensemble-Spektrum der PL und der Absorption für lange Tetrapods  $TP3$  a) zwei typische Einzelpartikelspektren für kurze  $TP1$  b) und lange  $TP3$  Tetrapods c) dargestellt. Die beobachteten Linienbreiten zwischen 2-8 meV ergeben sich hauptsächlich durch spektrale Diffusion während der Integrationszeit von 3 s. Das Nebenmaximum 27 meV unterhalb des Hauptmaximums des CdSe (1,9 eV) ist auf die Kopplung an ein longitudinales optisches Phonon des CdSe zurückzuführen [41]. Im PL-Spektrum eines einzelnen langen Tetrapods  $TP3$  in Abbildung 4.10 c) tritt in vielen Fällen neben dem CdSe-Maximum eben-

eine Energieverschiebung von 38 meV aufweist und mit dem typischen Wert für das CdS übereinstimmt [41].

Aufgrund der längeren CdS-Arme haben die Ladungsträger eine höhere Wahrscheinlichkeit an Fehl- bzw. Störstellen (engl.: *trapping site*) im CdS eingefangen zu werden mit einer anschließenden möglichen strahlenden Rekombination. In früheren Experimenten konnte gezeigt werden, dass im CdS die Löcher durch ihre deutlich schwerere effektive Lochmasse viel sensitiver gegenüber Lokalisierungsstellen bzw. Störstellen sind als Elektronen [118, 119]. Die spektrale Position der CdS-Emission deutet auf energetisch relativ flache Lokalisierungsstellen in den CdS-Armen hin.

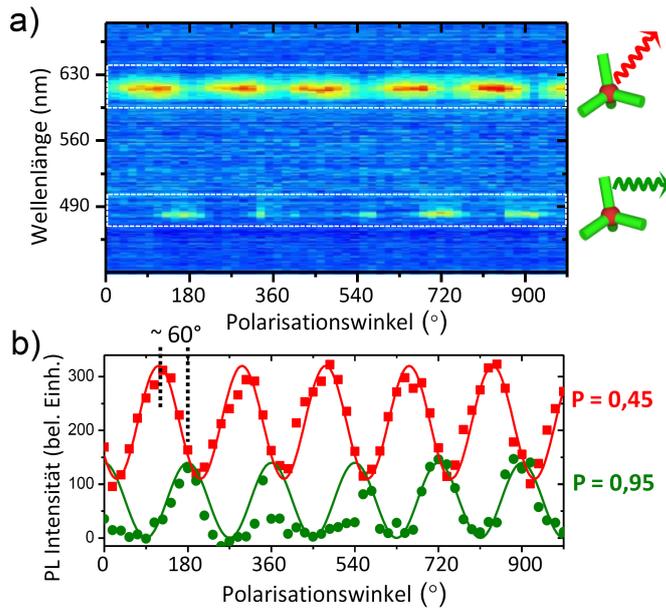
Betrachtet man nur einzelne Nanokristalle, die eine duale Emission zeigen, beobachtet man eine klare Korrelation zwischen dem Intensitätsverhältnis beider Emissionen (PL-Intensität (CdS)/PL-Intensität (CdSe)) und längeren CdS-Armen (Abbildung 4.11 a)). Dabei repräsentiert jeder Datenpunkt einen einzelnen Tetrapod mit einem bestimmten gemessenen Intensitätsverhältnis zwischen CdS und CdSe (Integrationszeit 1 s). Man beobachtet eine deutliche Zunahme der CdS-Emissionsintensität mit längeren Armen. In den Ensemblemessungen in Abbildung 4.9 wird jedoch gegenüber dem CdSe nur eine schwache CdS-Emission beobachtet. Dies liegt

an der Tatsache, dass nicht alle Tetrapods eine CdS-Emission zeigen und die CdS-



**Abbildung 4.11** | Das Verhältnis zwischen der PL-Intensitäten des CdS und des CdSe ist jeweils für eine Vielzahl einzelner Tetrapods mit unterschiedlichen Armlängen in a) dargestellt. In b) ist die zeitliche Entwicklung eines PL-Spektrums eines einzelnen *TP3* Tetrapods in einer Falschfarbendarstellung abgebildet. Man erkennt deutlich das unterschiedliche Blinkverhalten der beiden Emissionen.

Emission zudem durch lange Photolumineszenzunterbrechungen dominiert wird. Wie man in Abbildung 4.11 b) sieht und wie später genauer erörtert wird (siehe Abschnitt 4.2.2), ist die CdS-Emission durch ein starkes Blinkverhalten geprägt, welches im Ensemble und auf längeren Zeitskalen für eine deutlich reduzierte CdS-Intensität sorgt.



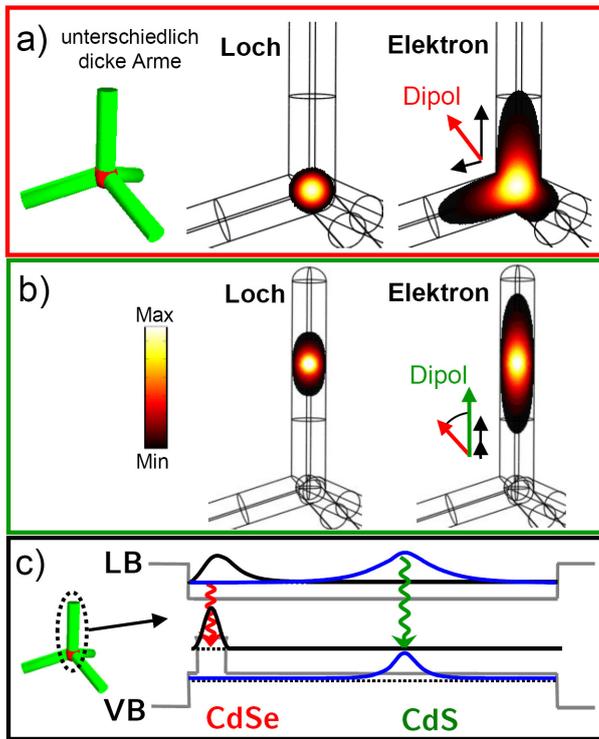
**Abbildung 4.12** | Das polarisationsabhängige PL-Spektrum eines einzelnen Tetrapod mit dualer Emission ist in a) in einer Falschfarbendarstellung abgebildet. Die extrahierten PL-Intensitäten der CdSe (rote Punkte) und der CdS-Emission (grüne Punkte) sind in b) dargestellt. Neben dem Polarisationsgrad ist für linear polarisierte Emission die erwartete  $\cos^2$ -Abhängigkeit durch die jeweiligen Kurven angegeben.

Photolumineszenz eine Intensitätsmodulation (siehe Abschnitt 3.3.2). In Abbildung 4.12 a) ist das PL-Spektrum eines einzelnen *TP3* Tetrapods in einer Falschfarbendarstellung über den Winkel des Polarisationsfilters aufgetragen. Die obere Emissionslinie des CdSe-Kerns zeigt eine lineare Polarisationsanisotropie aufgrund der asymmetrischen Lokalisierung der Elektronwellenfunktion, welche durch die unterschiedlichen Armdurchmesser des Tetrapods verursacht wird (sie-

Mit polarisationsabhängigen Messungen ist es möglich, die Ursprungsorte der Emission näher zu untersuchen und zu überprüfen, ob alle Tetrapod-Arme zu einer CdS-Emission beitragen. Des Weiteren ist es möglich zwischen verschiedenen Arm-Emissionen zu unterscheiden. Aufgrund der linear polarisierten Emission entlang der Achse der länglichen CdS-Arme werden die unterschiedlichen Dipole in polarisationsaufgelösten Messungen an einzelnen Tetrapods sichtbar. Durch die Anregung der Tetrapods mit unpolarisiertem Licht und gleichzeitigem Drehen des Polarisationsfilters im Emissionsstrahlengang erhält man für eine polarisierte

he Abschnitt 4.1.4). Die untere Emissionslinie bei etwa 475 nm, die die PL aus den CdS-Armen darstellt, zeigt ebenfalls eine polarisierte Emission begleitet von Photolumineszenzunterbrechungen (siehe Abschnitt 2.4). In Abbildung 4.12 b) sind die PL-Intensitäten dargestellt, die jeweils aus den weiß umrandeten Bereichen des Spektrums in Abbildung 4.12 a) extrahiert wurden. Dabei geben die roten Quadrate die Intensitätsmodulation der CdSe- und die grünen Punkte die der CdS-Emission wieder. Die jeweilige Kurve, in der gleichen Farbe, stellt den  $\cos^2(\Theta)$ -Fit für eine linear polarisierte Emission dar. Beide Intensitätsmodulationen sind in guter Übereinstimmung mit dem Fit und unterscheiden sich durch den Polarisationsgrad und durch eine Phasenverschiebung von etwa  $60^\circ$ . Bemerkenswert ist die Tatsache, dass kein Sprung in den Phasen beobachtet wird. Selbst nach längeren Photolumineszenzunterbrechungen, sogenannten „aus“-Zeiten, behält die PL-Emission die gleiche Intensitätsmodulation und Phase.

Die große Polarisationsanisotropie der CdS-Emission kann mit einer Lokalisierung des Exzitons in einem der vier Tetrapod-Arme erklärt werden. Aufgrund des eindimensionalen Charakters des Armes beobachtet man eine polarisierte Emission, die durch die dielektrische Beschränkung verstärkt wird. In den meisten untersuchten Tetrapods wurde eine linear polarisierte Kern- und Arm-Emission beobachtet, wobei die jeweiligen Intensitätsmodulationen eine Phasenverschiebung aufweisen. Die stark linear polarisierte Emission des CdS deutet darauf hin, dass nur ein Arm des Tetrapods zur CdS-Emission beiträgt. Durch die stabile Phase der Intensitätsmodulation des CdS über eine längere Zeit findet die Emission immer aus dem gleichen Tetrapod-Arm statt, selbst nach längeren Photolumineszenzunterbrechungen. Die unterschiedlichen Dipolachsen der Kern- und Arm-Emissionen heben zudem hervor, dass es sich tatsächlich um Emissionen aus Tetrapods handelt, da Nanostäbchen nur eine Polarisationsrichtung aufweisen. Um die Ursachen der polarisierten Emissionen in diesen Tetrapod-Strukturen besser zu verstehen und ein besseres Bild der möglichen Ladungsträger-Lokalisierungen zu bekommen, wurden zusätzlich die Wellenfunktionsverteilungen simuliert. In Abbildung 4.13 sind die Elektron- und Loch-Wellenfunktionsverteilungen der verschiedenen emittierenden Zustände dargestellt.



**Abbildung 4.13** | In a) sind die Elektron- und Loch-Wellenfunktionsverteilung des Grundzustandes in einem Tetrapod mit unterschiedlich dicken Armen abgebildet. b) zeigt die Wellenfunktionsverteilungen für den gleichen Tetrapod mit einem eingefangenen Loch in einem Fallenzustand in einem der CdS-Arme. Das Elektron wird nur durch die Coulombanziehung in den gleichen CdS-Arm gezogen. c) Querschnitt der verschiedenen Wellenfunktionen aus a) und b) entlang eines CdS-Armes

In Abbildung 4.13 a) ist die jeweilige Wellenfunktion des Grundzustandes für Elektron und Loch in einem leicht asymmetrischen Tetrapod abgebildet. Das Loch ist dabei im CdSe-Kern lokalisiert und die Elektron-Wellenfunktion zeigt eine klar asymmetrische Verteilung entlang der dickeren CdS-Arme. Die angegebenen Dipolachsen entlang der Arme summieren sich zu einem resultierenden Dipol, welcher für die polarisierte Emission des CdSe-Kerns verantwortlich ist.

Für die Simulation der CdS-Emission, wird ein Fallenzustand für das Loch in einem der CdS-Arme eingeführt. Wie schon erwähnt ist das Loch aufgrund der höheren effektiven Masse sehr viel

anfälliger für mögliche Fallenzustände als das Elektron [118, 119]. Für die leicht asymmetrische Tetrapod-Struktur aus Abbildung 4.13 a) ist in b) die Wellenfunktionsverteilung des Elektrons und Lochs mit einem möglichen Fallenzustand in einem der CdS-Arme dargestellt. Die Wellenfunktion des Lochs ist somit vollständig in einem der Tetrapod-Arme lokalisiert. Für das Elektron wurde kein Fallenzustand im Leitungsband angenommen. Die Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion im gleichen Arm erfolgt nur durch die Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch. Der dadurch entstehende Wellenfunktionsüberlapp

ermöglicht eine Emission aus einem der CdS-Arme. Die Querschnitte der jeweiligen Wellenfunktionen aus a) und b) sind in Abbildung 4.13 c) dargestellt. Der rote bzw. grüne Pfeil illustriert dabei die mögliche strahlende Rekombination im CdSe-Kern und CdS-Arm. Der resultierende Dipol der CdS-Emission in Abbildung 4.13 b) hat verglichen mit der Dipolachse des CdSe aus a) eine unterschiedliche Orientierung. Die simulierten Wellenfunktionsverteilungen könnten somit eine Phasenverschiebung zwischen den beiden PL-Emissionen in einem einzelnen Tetrapod erklären. Die berechneten Elektron- und Loch-Wellenfunktionen können die optischen Eigenschaften und das Polarisationsverhalten dieser dreidimensionalen Nanostrukturen beschreiben und heben zudem eine mögliche Lokalisierung der Ladungsträger in einem der CdS-Arme des Tetrapods hervor.

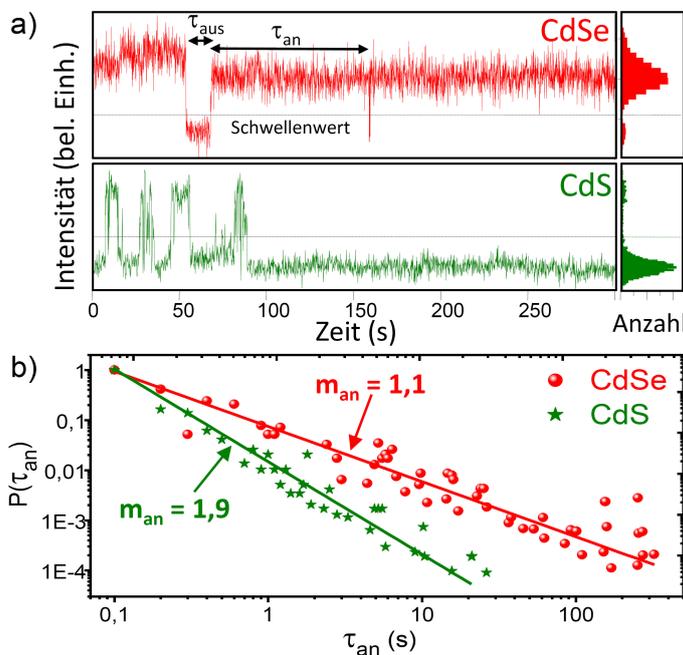
### 4.2.2 Photolumineszenzunterbrechungen der dualen Emission

Die langen Tetrapods *TP3*, welche ein duales Emissionsverhalten zeigen, bieten ein ideales System, um das Blinkverhalten zweier unterschiedlicher Emissionszustände im gleichen Nanokristall zu beobachten und näher zu verstehen. Dabei werden die Exzitonen, die für die CdS-Emission verantwortlich sind, durch kein zusätzliches Potential wie im CdSe-Kern abgeschirmt. Sie können dadurch eventuell stärker mit der Umgebung bzw. den Oberflächenzuständen des Partikels wechselwirken (bzw. von ihnen beeinflusst werden) als die Exzitonen des CdSe-Kerns.

Der CdSe-Kern ist im Nanokristall eingebettet und durch die CdS-Arme umschlossen. Somit findet eine Beeinflussung der Exzitonen im CdSe eher durch mögliche Grenzflächenzustände zwischen dem CdSe/CdS-Übergang (engl.: *heterojunction*) statt. Die genauen Mechanismen des Blinkens in der Emission von Nanokristallen sind immer noch nicht genau verstanden und werden kontrovers diskutiert.

In den meisten Erklärungsansätzen wird der allgemeine Ursprung von Emissionsunterbrechungen einem photounterstützten Auger-Ionisierungsprozess zugeordnet (siehe Abschnitt 2.4). Bei diesem Prozess wird ein Ladungsträger an der Oberfläche oder im umgebenden Medium des Nanokristalls eingefangen und hin-

terlässt einen geladenen Nanokristall. Der zurückbleibende Ladungsträger kann über den Auger-Prozess mit weiteren erzeugten bzw. nachfolgenden Exzitonen einen nicht strahlenden Prozess eingehen. Wertvolle Einblicke könnte in diesem Fall die simultane Beobachtung beider PL-Emissionen und deren Blinkverhalten liefern, um mögliche Korrelationen zwischen den Photolumineszenzunterbrechungen und den Einfluss von Oberfläche und Grenzflächen aufzudecken. In Abbildung 4.11 b) sind typische Zeitverläufe der PL-Intensität für beide Emissionen (Integrationszeit 1 s,  $T = 5$  K) dargestellt. Die Verläufe zeigen auf dieser Zeitskala keine Korrelation zwischen den CdS- und CdSe-Emissionsunterbrechungen.



**Abbildung 4.14** | a) Die PL-Intensitäten des CdSe und CdS sind für einen einzelnen Tetrapod über die Zeit aufgetragen. Man sieht das unterschiedliche Blinkverhalten der beiden Emissionen mit der typischen an/aus-Zustandscharakteristik der PL. In b) ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die jeweilige Dauer der an-Perioden über der Zeit aufgetragen. Die roten bzw. grünen Punkte geben das Blinkverhalten des CdSe bzw. des CdS wieder und zeigen das typische Potenzgesetz-Verhalten.

Das „an“- und „aus“-Schalten der beiden Emissionen scheint komplett unabhängig voneinander zu sein. Selbst für Integrationszeiten von 100 ms konnte keine Abhängigkeit festgestellt werden. In kürzlich veröffentlichten Untersuchungen an sphärischen CdSe/ZnS/CdSe-Nanokristallen (Kern/Barriere/Schale) wurde ebenfalls keine Korrelation zwischen zwei PL-Emissionen aus einem Nanokristall beobachtet [120]. Im Allgemeinen ist in den CdSe/CdS-Tetrapods die Kern-Emission äußerst stabil und zeigt nur ein sehr geringes Blinkverhalten im Gegensatz zur CdS-Emission, welche von langen „Aus“-

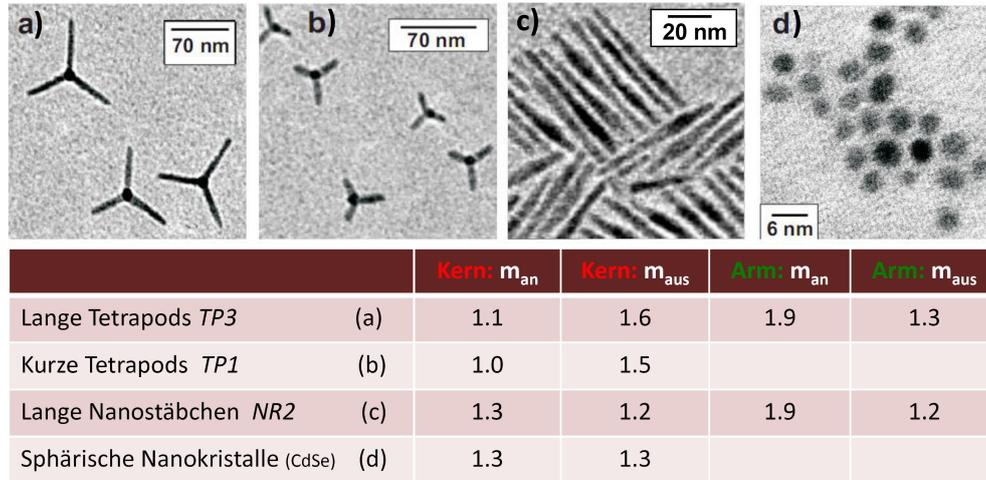
Zeiten geprägt ist. In Abbildung 4.14 a) sind die Zeitverläufe beider Emissions-Intensitäten (Integrationszeit von 100 ms) zusammen mit der typischen An/Aus-Zustandsverteilung des Blinkens dargestellt. Durch das Setzen eines Schwellenwerts (gepunktete Linie) zur Unterscheidung des an- und aus-Zustandes, ist es möglich, eine quantitative Aussage über die verschiedenen Blinkverhalten zu machen (siehe Abschnitt 2.4). In Abbildung 4.14 b) ist in einer log-log-Auftragung die gewichtete Wahrscheinlichkeitsdichte der An-Zeit  $P(\tau_{an})$  des CdSe-Kerns und der CdS-Arme dargestellt. Das typische Potenzgesetz-Verhalten bei Blinkprozessen wird für beide Verläufe beobachtet und kann jeweils durch die Funktion  $\tau^{-m(an)}$  gefittet werden [91]. Es werden für jede Emission jeweils die Exponenten für die an- und aus-Perioden extrahiert, welche einen Vergleich der verschiedenen Blinkverhalten ermöglichen [92]. Die Exponenten unterscheiden sich relativ stark zwischen dem Kern ( $m_{an} = 1,1; m_{aus} = 1,6$ ) und den CdS-Armen ( $m_{an} = 1,9; m_{aus} = 1,3$ ) und deuten auf eine stark unterschiedliche Beeinflussung der beiden strahlenden Übergänge hin. Die Daten zeigen im Wesentlichen sehr lange an- und kurze aus-Zeiten für den Kern und das gegenteilige Verhalten für die CdS-Arme.

**Stabile Kern-Emission** Die stark unterschiedlichen Photolumineszenzunterbrechungen beider Emissionen in ein und dem selben Nanokristall deuten darauf hin, dass hauptsächlich lokale Effekte bei diesen Blinkprozessen eine Rolle spielen. Der Kern besitzt gegenüber der CdS-Emission ein stark unterdrücktes Blinkverhalten. Diese stabile Kern-Emission könnte durch geringere Wechselwirkung der Exzitonen mit Oberflächenzuständen erklärt werden. Die Resultate einer stabilen Kern-Emission sind im Einklang mit kürzlich veröffentlichten Messungen an Riesenschalen-Nanokristallen, welche ebenfalls ein stark unterdrücktes Blinken zeigen [121, 122]. Diese CdSe-Nanokristalle wurden dabei mit einer dicken ZnS- bzw. CdS-Schicht überwachsen, um Wechselwirkungen mit der Oberfläche und der Umgebung des Nanokristalls zu minimieren [123]. Im Falle der CdSe/CdS-Tetrapods ist aufgrund der Bandstruktur (siehe Abschnitt 2.2.2) nur das Loch im CdSe-Kern eingeschlossen und sieht ein abschirmendes Potential. Das Elektron hingegen ist im flachen Leitungsband delokalisiert und hat eine stärkere Wechselwirkung mit der Nanokristallumgebung. Die stabile Kern-Emission aufgrund

eines abschirmenden Potentials der CdS-Arme im Valenzband hebt die Rolle des Lochs im Blinkverhalten hervor. Auch bei einem Wechsel der Nanokristallumgebung, von einer Polymermatrix zu Vakuum, ändert sich das Blinkverhalten der Kern-Emission nicht ( $m_{an} = 1, 0$ ;  $m_{aus} = 1, 5$ ). Dabei wurden die Nanokristalle direkt auf ein Substrat aufgebracht. Durch die dreidimensionale tetraedrische Struktur der untersuchten Tetrapods sind nur die Armspitzen in direktem Kontakt mit dem Substrat. Dadurch wird ein möglicher Einfluss des Substrats auf die Kern-Emission minimiert. Das Blinkverhalten der Arm-Emission verändert sich dabei zu längeren an-Zeiten und kürzeren aus-Zeiten ( $m_{an} = 1, 6$ ;  $m_{aus} = 1, 5$ ). Das gleich bleibende Blinkverhalten des CdSe unterstreicht eine vernachlässigbare Beeinflussung der Kern-Emission durch die Nanokristall-Umgebung. Mehrere Veröffentlichungen machen für das Blinken einen Einfangmechanismus an der Grenzfläche der unterschiedlichen Materialien (CdSe/CdS) verantwortlich und motivieren dies mit einem unveränderten Blinkverhalten bzw. spektralen Diffusion bei unterschiedlichen dielektrischen Umgebungen des Nanokristalls [124, 125].

**Tetrapod-Struktur gewährleistet stabile Emission** Die Photolumineszenzunterbrechungen des CdSe sind für Tetrapod-Strukturen stark unterdrückt, was für Anwendungen im Bereich der Optoelektronik wichtig ist. Dabei wird die Abschirmung des Kerns von der direkten Nanokristall-Umgebung bzw. von Oberflächenzuständen des Nanokristalls als wichtigster Grund für eine stabile Emission betrachtet. Die Frage stellt sich, inwieweit das Blinken des Kerns von der Geometrie der unterschiedlichen Nanostrukturen abhängt. Beeinflusst die Anzahl oder Länge der CdS-Arme die Abschirmung des CdSe-Kerns und somit die Emission? Um diese Frage zu klären, wurde das Blinkverhalten des CdSe und CdS für unterschiedlich lange Tetrapods und Nanostäbchen sowie für sphärische CdSe-Nanokristalle untersucht. Dabei wurden alle Nanokristall-Proben in einer Polymermatrix eingebettet und bei tiefen Temperaturen ( $T = 5$  K) gemessen. In Abbildung 4.15 ist eine Tabelle mit den extrahierten Exponenten  $m_{an/aus}$  der verschiedenen Nanostrukturen abgebildet.

Die sphärischen CdSe-Nanokristalle sind mit einer sehr dünnen CdS-Schale (1-2 Monolagen  $\approx 0.5$  nm) umhüllt und dienen als Vergleich für einen nahezu ungeschützten CdSe-Kern. Um den Einfluss der Armlänge auf das Blinkverhalten



**Abbildung 4.15** | Die verschiedenen aus den Messdaten extrahierten Exponenten für die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der an- und aus-Perioden. Dabei werden kurze *TP1* und lange *TP3* Tetrapods mit langen *NR2* Nanostäbchen und sphärischen Nanokristallen verglichen.

zu überprüfen wurden ebenfalls Tetrapods *TP1* mit kurzen Armen untersucht. Die Tabelle in Abbildung 4.15 zeigt deutlich, dass das Blinkverhalten der CdSe-Kern Emissionen für beide Tetrapods a) *TP3* und b) *TP1* nahezu identisch ist und die Armlänge somit keinen wesentlichen Einfluss auf die Photolumineszenzunterbrechungen hat. Nanostäbchen zeigen dagegen ein stärkeres Blinkverhalten mit kürzeren An- und längeren Aus-Zeiten. Sie verhalten sich nahezu wie ungeschützte CdSe-Kerne, wie ein Vergleich der Nanostäbchen *NR2* c) mit den sphärischen CdSe-Nanokristallen d) zeigt. Der CdSe-Kern wird in Nanostäbchen nur von einem CdS-Arm umhüllt, wodurch eine stärkere Wechselwirkung des Exzitons mit der Nanokristall-Umgebung möglich ist. Tetrapods mit ihren vier Kern umhüllenden Armen haben somit die stabilste CdSe-Emission der untersuchten Nanostrukturen. Eine CdS-Arm-Emission konnte nur für lange Nanostrukturen *TP3* und *NR2* beobachtet werden. Beide Proben zeigen unabhängig von der Anzahl der CdS-Arme ein nahezu identisches Blinkverhalten der Photolumineszenz. Diese Beobachtung mag anfangs überraschen, da aber im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, dass die CdS-Emission der Tetrapods fast ausschließlich aus einem Arm erfolgt, verwundert das Ergebnis nicht.

**Zusammenfassung** In diesem Kapitel wurden mögliche Lokalisierungen der Ladungsträger im CdSe-Kern (am Verzweigungspunkt) oder in den CdS-Armen von CdSe/CdS-Tetrapods und deren Einfluss auf die optischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurde zunächst mit Hilfe polarisationsaufgelöster Messungen die Polarisationsanisotropie von CdSe/CdS-Tetrapods in Absorption und Emission untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Absorption vornehmlich in den Armen stattfindet, während die Emission aufgrund der Lokalisierung des Lochs im CdSe-Kern aus dem Kern stammt. Während die Tetrapods in der Absorption aufgrund der symmetrischen Anordnung ihrer Arme ein nahezu isotropes Verhalten zeigen, offenbarte die statistische Analyse der Emissionsanisotropie eine große Anzahl an einzelnen Tetrapods, die linear polarisiertes Licht emittieren. Diese Anisotropie nimmt mit ansteigender Temperatur ab. Besonders ausgeprägt ist sie bei Strukturen mit nur einem Arm, sogenannten Nanostäbchen und hängt bei diesen nicht von der Temperatur ab. Mit Hilfe von Simulationen, die das effektive Massenmodell verwenden, wurden die Elektron- und Loch-Wellenfunktionen in den CdSe/CdS-Tetrapods theoretisch berechnet und graphisch veranschaulicht. Es stellte sich heraus, dass bereits kleinste Symmetriebrechungen der Tetrapod-Geometrie die Elektron-Wellenfunktion beeinflussen. So führt eine Asymmetrie aufgrund eines im Durchmesser vergrößerten Armes zu einer asymmetrischen Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion am Verzweigungspunkt, während die Loch-Wellenfunktion nur gering innerhalb des Kerns verschoben wird. Diese Eigenschaft zusammen mit dem sehr hohen Absorptionsquerschnitt [14] regt eine mögliche Nutzung in photonischen Bauteilen an, in denen diffuses Licht in den Armen aufgesammelt wird und anschließend in eine bestimmte Richtung gebündelt werden kann. Zusätzlich zeigen diese Untersuchungen, wie man die anisotrope Eigenschaft der Tetrapods durch eine Feinabstimmung der quantenmechanischen Beschränkung durch die Veränderung eines oder mehrerer Armdurchmesser verstärken kann. Darüber hinaus haben die asymmetrischen Eigenschaften bei einem Großteil der Tetrapods auch wichtigen Auswirkungen und Folgen auf eine mögliche Implementierung solcher Nanostrukturen in optoelektronischen und nanoelektronischen Bauteilen. Zum Beispiel könnte eine asymmetrische Wellenfunktionslokalisierung kritisch für einen Transport von Elektronen oder Exzitonen über den Verzweigungspunkt hinweg sein. Neben den Lokalisierungseffekten an

den Verzweigungspunkten können längere Strukturen auch eine Lokalisierung des Exzitons in den CdS-Armen aufweisen, die experimentell zum ersten Mal bei einzelnen Tetrapods in Form von einer dualen Emission nachgewiesen wurden. Neben der CdSe-Kern-Emission wurde eine von der Armlänge abhängige CdS-Emission detektiert. Diese ist auf eine Lokalisierung des Lochs in einem Fallenzustand des Armes zurückzuführen, was eine durch die Coulombwechselwirkung verursachte Lokalisierung des Elektrons im selben Arm zur Folge hat. Sowohl Kern- als auch Arm-Emission weisen eine hohe Anisotropie auf. Nähere Untersuchungen des Blinkverhaltens beider Emissionen zeigten, dass die Kern-Emission stabil und die Photolumineszenzunterbrechungen stark unterdrückt sind, was auf die reduzierte Wechselwirkung der Ladungsträger mit Oberflächenzuständen aufgrund der abschirmenden Tetrapod-Arme zurückzuführen ist. Die CdS-Arm-Emission hingegen ist durch starkes Blinken charakterisiert.

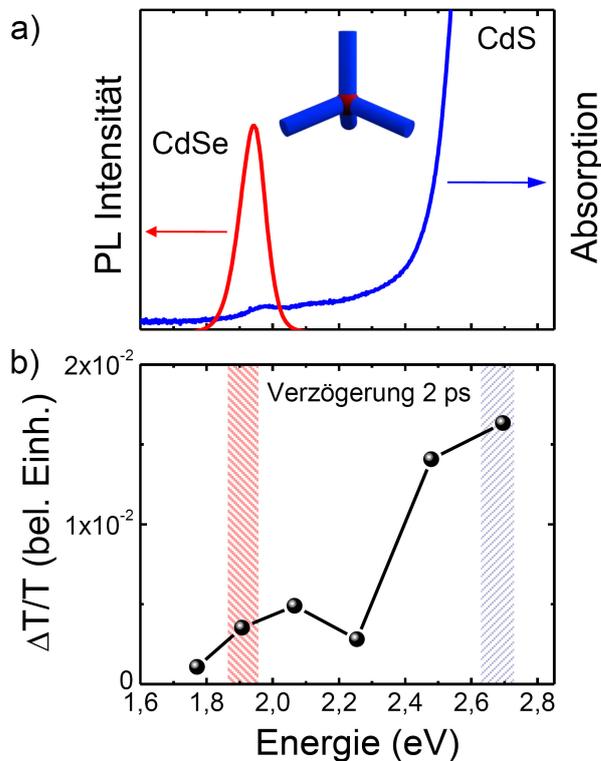


# 5 Coulombeffekte in der Ladungsträgerdynamik in Tetrapods

Dieses Kapitel widmet sich den in dieser Arbeit durchgeführten transienten Absorptionsmessungen. Dabei wurden die allgemeinen Dynamiken der Halbleiter-Nanokristalle untersucht, im Speziellen die gekoppelte Dynamik zwischen Elektron und Loch in diesen Strukturen. Es wurden dafür Nanostäbchen und Nanotetrapods verschiedener Größen untersucht und miteinander verglichen. Zusammen mit zeitaufgelösten PL-Messungen kann im nächsten Abschnitt gezeigt werden, dass die Ladungsträgerdynamiken von Elektron und Loch in Tetrapods durch die Coulombwechselwirkung zwar gekoppelt sind, allerdings nicht vollständig in einem Exzitonenzustand beschrieben werden können. In dem darauf folgenden Abschnitt 5.2 werden die Auswirkungen der Form der Nanokristalle auf diese Kopplung untersucht.

Zunächst werden die allgemeinen linearen optischen Eigenschaften mit den transienten (nichtlinearen) Absorptionsspektren verglichen. Die lineare Absorption von CdS/CdSe-Tetrapods mit 16 nm langen Armen (*TP1*) ist in Abbildung 5.1 a) dargestellt. Der große Absorptionsquerschnitt wird vor allem durch die bei 2,5 eV startende Absorptionsbande verursacht und wird den delokalisierten Zuständen in den vier CdS-Armen zugeschrieben [12, 14, 17]. Die Absorption des CdSe-Kerns startet bei 1,93 eV und überlappt in diesem Bereich nicht mit der Absorption des CdS. Der Anteil des CdSe-Kerns für *TP1* Tetrapods an der gesamten Absorption des Lichts bei 3,1 eV (400 nm) kann auf einen Faktor  $\approx 50$  kleiner als die des CdS abgeschätzt werden. Für die Tetrapods *TP2* mit einer

Armlänge von 33 nm und gleichem Kern beträgt der Faktor  $\approx 100$  und bei *TP3* Tetrapods mit 55 nm Armlänge etwa  $\approx 200$ . Somit werden die Ladungsträger bei 3,1 eV fast ausschließlich in den CdS-Armen angeregt.



**Abbildung 5.1** | a) Absorptionsspektrum (blau) und PL-Spektrum (rot) eines Tetrapods mit 16 nm langen CdS-Armen *TP1* bei Raumtemperatur. b) Transientes Absorptionsspektrum von *TP1* Tetrapods gemessen 2 ps nach der Laseranregung bei 3,1 eV

Der große energetische Abstand zwischen den charakteristischen spektralen Merkmalen erlaubt es somit, die Dynamik und die Relaxation der Ladungsträger aus den CdS-Armen in den im Zentrum liegenden CdSe-Kern zu untersuchen.

In Abbildung 5.1 b) ist das transiente Absorptionsspektrum 2 ps nach der (Pump-)Anregung für die Probe *TP1* dargestellt (vgl. Abbildung 4.1). Die positive Pump induzierte Änderung in der differentiellen Transmission  $\Delta T/T$  (siehe Abschnitt 3.4.2 und Gleichung (3.5)) wird auch als Bleichen (engl: *bleaching*) der Zustände bezeichnet und wird allgemein in Halbleiter-Nanokristallen beobachtet [54, 76]. Im Spektrum in Abbildung 5.1 b) wurden zwei Bereiche bei 1,93 eV und bei 2,7 eV mit einer roten bzw. blau gefärbten Flächen hervorgehoben. Diese Bereiche werden durch einen Vergleich mit dem linearen Absorptionsspektrum in Abbildung 5.1 a) den optischen Übergängen in den CdS-Armen und dem CdSe-Kern zugeordnet.

## 5.1 Gekoppelte Elektron-Loch Dynamik in Tetrapods

In diesem Abschnitt wird ein gekoppelter Elektron-Loch-Transfer (engl: *Coulomb drag*) auf der Nanometerskala in CdSe/CdS-Halbleiter-Tetrapods demonstriert und beschrieben. Photogenerierte Löcher in den Tetrapods können dabei entweder in den CdSe-Kern transferiert werden oder werden in den CdS-Armen gefangen. Durch die Kombination von zeitaufgelösten transienten Absorptionsmessungen und Photolumineszenz-Messungen ist es möglich zu beobachten, wie das Elektron zur Lokalisierungsstelle des Lochs gezogen wird. Des Weiteren kann mit Hilfe von effektive Masse-Simulationen, die Coulombwechselwirkungen berücksichtigen, gezeigt werden, dass die Lochdynamik das Verhalten des Elektrons bestimmt.

Coulombwechselwirkungen spielen eine wichtige Rolle bei der Bestimmung und Charakterisierung der elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern. Abgesehen von der Tatsache, dass sie für die Formierung von Exzitonen verantwortlich sind, beeinflussen sie auch den Ladungsträgertransport. Beeindruckende Beispiele für eine gekoppelte Dynamik sind der „Coulomb Drag“ [126, 127] und der ambipolare Transport [128], bei denen die Elektron- und Lochbewegung durch das Coulombpotential beeinflusst und bestimmt wird. In Halbleiterquantenpunkten, wie Nanokristall-Quantenpunkte, Nanostäbchen und Tetrapods, mit ihrer starken quantenmechanischen Beschränkung (engl: *strong confinement regime*) sind die Ladungen örtlich begrenzt und eingeschlossen und interagieren somit über das Coulombpotential miteinander [129–131]. Während mehrere Phänomene wie die Exziton-Rekombination, Elektron-Loch-Separation oder der quantenbeschränkte Stark-Effekt (engl: *QCSE*) von Coulombwechselwirkungen abhängen [51, 56, 76], ist wenig bekannt über den Effekt auf die Dynamik. Für „Coulomb drag“-Messungen in gekoppelten Quantentrögen (engl: *quantum wells*) wurden isolierende Barrieren benutzt, um eine Elektron-Loch-Rekombination zu vermeiden [127]. In Anbetracht getrennter Elektronen und Löcher begrenzt der Rekombinationsprozess natürlich die Zeit für die Beobachtung von Coulomb beeinflussten Effekten. Optische Spektroskopietechniken mit einer Zeitauflösung im

Femtosekundenbereich sollte wertvolle Informationen über die Prozesse nach der Elektron-Loch-Erzeugung und vor der Rekombination liefern. Über eine optische Anregung mittels eines Femtosekundenpulses werden dabei „heiße“ Elektronen und Löcher erzeugt, welche nach und nach zur Bandkante der Nanostruktur relaxieren. Es bleibt die Frage, wie die Coulombwechselwirkung das Verhalten der photogenerierten Ladungsträger beeinflusst.

Die meisten optischen Untersuchungen wurden bisher an sphärischen Nanokristallen durchgeführt, bei denen durch die sehr starke Beschränkung eine Unterscheidung zu Coulomb beeinflussten Effekten schwierig ist [76]. Tetrapod-Heterostrukturen bieten durch ihre spezielle Bandstrukturanordnung lokalisierte Valenzbandniveaus im CdSe-Kern und im Leitungsband eine Mischung aus CdSe/CdS-Bändern, die zu einer delokalisierten Elektronwellenfunktion führen [132, 133]. Solch eine elektronische Struktur bietet ideale Möglichkeit für die Untersuchungen von Coulombwechselwirkungen, da sie eine Energie-Landschaft mit Gradienten für das Loch bietet und einen Bandkantenzustand für das Elektron. Außerdem bieten sie durch ihre dreidimensionale, symmetrische Struktur eine Möglichkeit für eine isotrope Coulombwechselwirkung und mit den räumlich und energetisch getrennten Bereichen die Chance, räumliche Dynamiken optisch zu studieren. Ein besonderer Aspekt dieser Nanokristalle sind die verschiedenen Energieniveaus für das relaxierte Loch im CdSe und CdS und nur einem Leitungsbandniveau für das relaxierte Elektron mit einer delokalisierten Wellenfunktion.

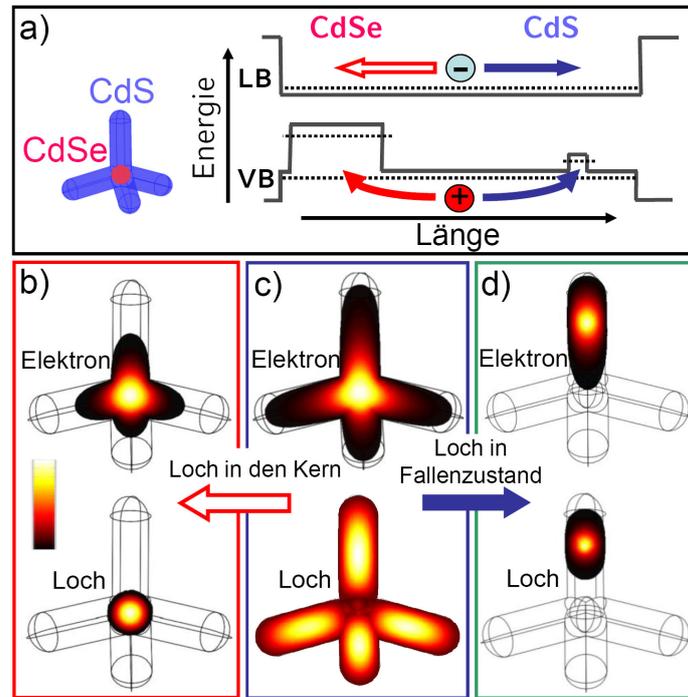
Die Ladungsträgerdynamik wurde durch den Vergleich der Femtosekunden Pump-Probe-Messungen und der Pikosekunden Photolumineszenzmessungen untersucht. Diese Kombination erlaubt es, die Ladungsträgerdynamik in den außenliegenden CdS-Armen und dem zentralen CdSe-Kern zu beobachten. Bevor jedoch mit den experimentellen Beobachtungen begonnen wird, werden zunächst die simulierten Wellenfunktionsverteilungen der angeregten und relaxierten Ladungsträger betrachtet.

**Simulationen der Wellenfunktionsverteilungen** Abbildung 5.2 zeigt die simulierten Elektron- und Loch-Wellenfunktionen für verschiedene Zustände in einem CdSe/CdS-Tetrapod. Die mittlere Abbildung 5.2 c) stellt die Wellenfunktionsverteilung nach der Anregung bei 3.1 eV an der CdS-Bandkante dar. Das

Loch ist im angeregten Zustand, welcher sich ins CdS erstreckt und über den ganzen Tetrapod delokalisiert ist. Aus diesem Zustand kann das Loch weiter in die Subband-Zustände des CdSe-Kerns relaxieren.

Das Elektron ist im niedrigsten Subband-Zustand des Leitungsbandes und seine Wellenfunktionsverteilung ist im Tetrapod-Kern zentriert. Diese Konfiguration beschreibt im Wesentlichen die Wellenfunktionsverteilung der Ladungsträger in den Zuständen, die an den CdS-Bandkanten-Übergängen beteiligt sind. Löcher können Energie durch die Lokalisierung im Kern verlieren, wie in Abbildung 5.2 a) durch den roten Pfeil angedeutet ist. Innerhalb des Kerns relaxiert das Loch im Sub-Pikosekundenbereich zur Bandkante [76, 88]. Als Folge der Loch-Lokalisierung im Kern wird die Elektron-Wellenfunktion durch das Coulombpotential des Kerns, leicht ins Zentrum geschoben, während es im Bandkanten-

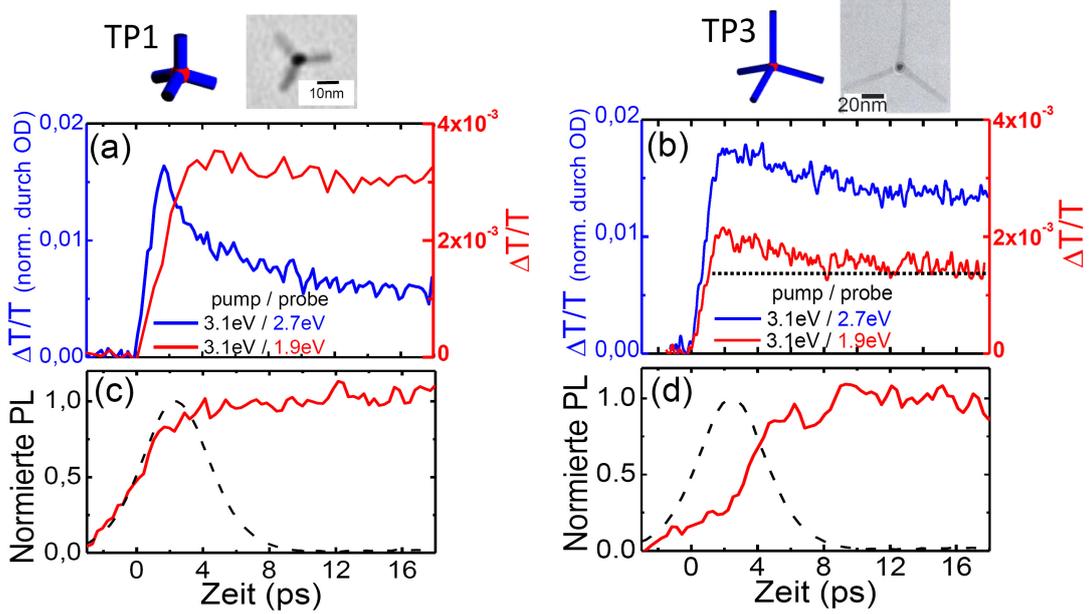
Zustand des Leitungsbandes bleibt. Zusätzlich zur oben beschriebenen Loch-



**Abbildung 5.2** | Simulierte Elektron- und Loch-Wellenfunktion der CdSe/CdS-Tetrapods unter Berücksichtigung von Coulombwechselwirkungen für verschiedene Zustände des Lochs. In a) ist das Energiediagramm über die räumliche Achse entlang eines Armes zu sehen. Die Pfeile geben die Dynamik für Elektron und Loch an, der rote Pfeil repräsentiert den Transfer des Lochs in den Kern bzw. der blaue den Einfang des Lochs im CdS. b) Elektron- und Loch-Wellenfunktion an der Bandkante mit dem Loch eingeschlossen im CdSe-Kern. c) Elektron und Loch in den Bandkanten-Zuständen des CdS vor der Relaxation des Lochs in den Kern. d) Die Loch-Wellenfunktion ist lokalisiert in einem Fallenzustand in einem der CdS-Arme, was zu einer Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion im selben Arm führt.

Lokalisierung im Kern besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass das Loch in den CdS-Armen gefangen und lokalisiert wird (blauer Pfeil in Abbildung 5.2 a)). Im CdS sind Fallenzustände dafür bekannt, aufgrund der größeren effektiven Masse hauptsächlich die Loch-Dynamik zu beeinflussen [118, 119]. Der Fallenzustand wurde in den Simulationen als lokalisiertes, flaches Maximum im Valenzband eines der CdS-Arme dargestellt, an dem die Loch-Wellenfunktion lokalisiert wird (Abbildung 5.2 d)). Die Elektron-Wellenfunktion wird gestört durch diese Konfiguration und lokalisiert aufgrund der Coulombwechselwirkung im selben Arm. Die Elektron-Wellenfunktionslokalisierung im CdS wird nur durch das Coulombpotential des Lochs verursacht und benötigt kein extra Lokalisierungsniveau im Leitungsband.

**Experimentelle Bestimmung der Ladungsträgerdynamiken** Die Kombination von Pump-Probe- und PL-Experimenten wurde durchgeführt, um Signaturen einer Coulombwechselwirkung in der Ladungsträgerdynamik zu finden und zu identifizieren. Für die Messungen wurden zwei verschiedene Tetrapods untersucht, beide haben dabei einen CdSe-Kern mit 4 nm und einer CdS-Armlänge von 16 nm (*TP1*) und 55 nm (*TP3*). Die Tetrapods wurden in einer Polymermatrix eingebettet und für die Pump-Probe- und PL-Messungen auf ein Quarzsubstrat aufgebracht. Die Messungen fanden bei tiefen Temperaturen ( $T = 5\text{ K}$ ) statt. Eine genaue Beschreibung der Pump-Probe-Messungen befindet sich in Abschnitt 3.4.2. Die Nanokristalle wurden bei 3.1 eV (400 nm) angeregt und die relativen Änderungen in der Transmission mit einem Weißlicht-Spektrum (Zeitauflösung von  $\approx 150\text{ fs}$ ) detektiert. Die durchschnittliche Anzahl an Exzitonen betrug dabei  $\approx 0,1$  für beide Proben. Diese Anregungsdichten begrenzen die Wechselwirkungen mehrerer Partikel, wie zum Beispiel bei Auger-Prozessen. Für die zeitaufgelösten PL-Messungen wurde eine Streak-Kamera verwendet (Abschnitt 3.4.1). Abbildung 5.3 a) zeigt die differentielle Transmission ( $\Delta T/T$ ) als Funktion der Verzögerung zwischen des Anrege- und Abfrage-Pulses für die Probe *TP1* bei zwei unterschiedlichen Abfrage-Energien. In rot ist das Signal für die CdSe- (1,9 eV) und in blau für die CdS- (2,7 eV) Bandkanten-Übergänge dargestellt. Für einen direkten Vergleich der  $\Delta T/T$ -Daten mit der Probe *TP3* wurde das CdS-Bleichen ( $\Delta T/T \geq 0$ ) über die lineare optische Dichte bei 2,7 eV normiert, welche für die



**Abbildung 5.3** | Transiente Absorptions- a) und b) und Photolumineszenz-Messungen c) und d) für Tetrapods *TP1* (linke Spalte) und *TP3* (rechte Spalte) bei  $T = 5$  K. (a, b) Anstieg und Abfall der Ladungsträger-Population aufgezeichnet durch das (normierte) Bleichen der CdS-Zustände (blau) und das Bleichen des CdSe-Kerns (rot). (c, d) Normierte, zeitaufgelöste PL des Kerns (1,9 eV) jeweils für *TP1* und *TP3*. Die gestrichelte Linie in (c, d) zeigt die Antwortfunktion der Streak-Kamera-Messungen.

Probe *TP3* deutlich größer ist als bei *TP1*. Es wird allgemein für Nanokristalle angenommen [54, 76], dass das Signal  $\Delta T/T$  proportional zu

$$\Delta T(\hbar\omega) \propto a_{\hbar\omega}(n_e(\hbar\omega) + n_h(\hbar\omega)) \quad (5.1)$$

ist. Dabei ist  $a$  der Absorptionsquerschnitt des gebleichten Übergangs bei einer bestimmten Energie  $\hbar\omega$  und  $n_e, n_h$  die Besetzungszahl der Elektron- und Lochzustände, die am gebleichten Übergang beteiligt sind. Dabei wird hier von einem gleichen Beitrag von Elektronen und Löchern am Signal ausgegangen, welches durch einen ähnlichen Abstand der Intrabandniveaus im Valenz- und Leitungsband der CdSe/CdS-Heterostrukturen gestützt wird [132].

Die blaue Kurve in Abbildung 5.3 a) repräsentiert die Bevölkerung der CdS-Zustände, die in Abbildung 5.2 c) bzw. d) berechnet sind, zum Beispiel der Bandkanten-Übergang im CdS. Das Bleichen bei 2,7 eV setzt innerhalb von 700 fs

ein, und setzt eine vorangehende Relaxation der bei 3,1 eV angeregten Ladungsträger an die CdS-Bandkante voraus. Diesem Anstieg folgt ein Zerfall mit einer Zeitkonstanten von 2 ps, der die Entvölkerung der CdS-Zustände durch den Ladungsträgertransfer in den CdSe-Kern widerspiegelt, was zu einem Anstieg des CdSe-Signals (rote Kurve) führt. Dieser Anstieg entspricht der steigenden Bevölkerung des Valenzbandes des Kerns (dargestellt in Abbildung 5.2 b)) und gibt im Wesentlichen die Relaxation des Lochs aus dem CdS in den CdSe-Kern wieder. Die Zeitskalen sind in guter Übereinstimmung mit kürzlich veröffentlichten Pump-Probe-Messungen an CdSe/CdS-Nanostäbchen [54]. Nach dem ersten Anstieg, welcher innerhalb von 4 ps abgeschlossen ist, zerfällt das CdSe-Signal auf einer viel längeren Zeitskala, da dieser Zerfall auf den sehr viel langsamer ablaufenden Rekombinationsprozess der Ladungsträger zurückzuführen ist. Die Resultate werden nun mit der zeitaufgelösten Photolumineszenz verglichen, die nicht proportional zur Summe der Besetzungszahlen (Elektron und Loch) ist, sondern zum Produkt

$$PL(\hbar\omega) \propto n_e(\hbar\omega) \bullet n_h(\hbar\omega). \quad (5.2)$$

Das PL-Signal benötigt deshalb eine Bevölkerung von beiden Ladungsträgern, Elektronen und Löchern, in den an der Emission beteiligten Zuständen. Die Anstiegszeit der PL des CdSe-Kerns (Abbildung 5.3 c)) folgt der Antwortfunktion (engl: *IRF: instrument response function*) der Streak-Kamera ( $\approx 5$  ps) und spiegelt die Anwesenheit beider Ladungsträger im Kern innerhalb der Zeitauflösung wider. Das Ergebnis wird auch durch die beobachtete Dynamik in den  $\Delta T/T$ -Experimenten bestätigt, in denen das Bleichen des Kerns sein Maximum innerhalb von 4 ps erreicht.

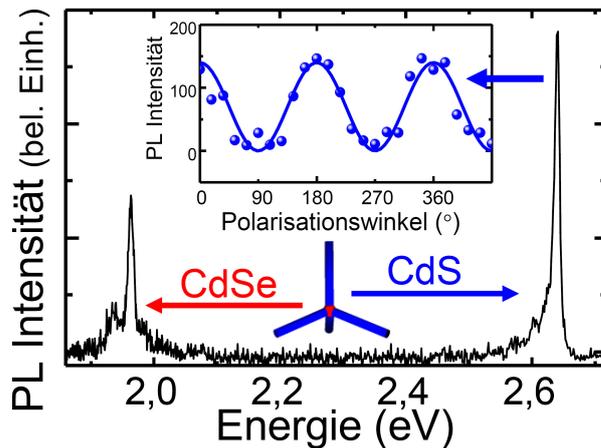
Für die zweite Probe *TP3* wird wegen der deutlich längeren CdS-Arme (55 nm) erwartet, dass die Wahrscheinlichkeit für das Loch, in einem Fallenzustand im CdS gefangen und lokalisiert zu werden, deutlich größer ist als für Probe *TP1*. Ein Einfangen des Lochs im Kern hingegen ist aufgrund des großen Abstandes zum Kern unwahrscheinlicher. Die blaue  $\Delta T/T$ -Kurve in Abbildung 5.3 b), die die Ladungsträgerbesetzung in den Armen angibt, zeigt im Gegensatz zu den Tetrapods *TP1* keine schnelle Entvölkerung des CdS. Dieses Ergebnis lässt eine

längere Verweildauer der Ladungen im CdS vermuten. Eine Bestätigung erhält man durch die rote Kurve in Abbildung 5.3 b), die die Bevölkerung des Kerns abfragt. Der anfängliche Anstieg des CdSe-Signals erreicht sein Maximum etwa bei der Hälfte der bei Probe *TP1* gemessenen Intensität (Abbildung 5.3 a)). Dabei ist es wichtig zu betonen, dass die Kurven des CdSe-Bleichens nicht normiert wurden, da die Kerne der beiden Tetrapod-Strukturen (*TP1* und *TP3*) die gleiche Größe und somit auch den gleichen Absorptionsquerschnitt besitzen. Ein weiterer Beweis für die lange Verweildauer einer der beiden Ladungsträger in den CdS-Armen wird durch die Anstiegszeit der Photolumineszenz gegeben (Abbildung 5.3 d)). Im Gegensatz zum auflösungsbegrenzten Anstieg der PL der Probe *TP1* (Abbildung 5.3 c)), beobachtet man bei den Tetrapods *TP3* eine verzögerte Anstiegszeit mit einem verschobenen PL-Intensitätsmaximum bei etwa 12 ps.

Beide Experimente, PL und  $\Delta T/T$ , zeigen bei den Tetrapods *TP3* auf, dass eine Ladung im Kern anfänglich fehlt (rote Kurven in Abbildung 5.3 b) und d)). Da das PL-Signal proportional zum Produkt der Ladungsträgerbesetzung ist, wird durch das Fehlen einer Loch-Population im Kern in den ersten Piko-sekunden nach der Anregung ein verzögertes PL-Signal mit einer langsameren Anstiegszeit beobachtet. Das unmittelbar nach der Anregung detektierte  $\Delta T/T$ -Signal im Kern, mit einer um die Hälfte reduzierten Intensität, zeigt hierbei die Anwesenheit von nahezu nur Elektronen im Kern direkt nach der Anregung auf. Die durchgeführten Berechnungen belegen des Weiteren eine sofortige Relaxation der Elektronen in den niedrigsten gebleichten Zustand des Kern-Übergangs (Abbildung 5.2 c)). Durch den Vergleich der PL und der  $\Delta T/T$ -Transienten der Tetrapods *TP3* kann man auf ein Fehlen des Lochs im Kern in den ersten Piko-sekunden nach der Anregung schließen und beobachtet stattdessen eine Lokalisierung in Fallenzuständen in den CdS-Armen. Wenn die Löcher zusammen mit den Elektronen instantan im CdSe-Kern präsent wären, würde der Transient des CdSe-Kerns die gleiche Amplitude wie für *TP1* aufweisen und die PL innerhalb von 5 ps ansteigen. Diese Beobachtung unterstützt außerdem die Beschreibung der Dynamiken mit Elektron und Löchern und nicht die Beschreibung in einem reinen Exzitonenbild. Um die Annahme eines Fallenzustandes in einem der CdS-Arme, welche in den Simulationen angenommen wurde (Abbildung 5.2 d)), zu untermauern, wurden Einzelpartikelmessungen an einzelnen *TP3* Tetrapods

durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Einzelpartikelspektroskopie findet sich in Abschnitt 3.3. Elektron- und Loch-Lokalisierung, wie in Abbildung 5.2 d) dargestellt, sollte zu einer Rekombination und zu einer PL im CdS führen.

Das PL-Spektrum eines einzelnen *TP3* Tetrapods ist in Abbildung 5.4 dargestellt und zeigt schmale Maxima, die von einer Emission des CdS (2,63 eV) und des CdSe (1,96 eV) herrühren. Diese Beobachtung wird durch die Kopplung an niederenergetische optische Phononen bestätigt, die sich je nach Material durch ihrer Energiedifferenz zum PL-Maximum unterscheiden (CdSe = 27,5 meV; CdS = 38 meV) [41]. Beide Übergänge wurden an einem einzelnen Tetrapod beobachtet und bestätigen eine Rekombination von Elektron und Loch im CdS-Arm (siehe Abschnitt 4.2).



**Abbildung 5.4** | Photolumineszenz-Spektrum eines einzelnen Tetrapods *TP3* bei tiefen Temperaturen mit einer Emission des CdSe (1,9 eV) und des CdS (2,64 eV). Die dargestellte Polarisationsanisotropie ist als Funktion des Polarisationswinkels aufgetragen und wurde für die PL des CdS gemessen.

(rote Kurve in Abbildung 5.3 b)) eingegangen. Es finden zwei unterschiedliche Prozesse statt, zum einen eine Bevölkung, welche durch die verzögerte Relaxation der Löcher in den CdSe-Kern verursacht wird und eine Entvölkung durch die Elektronen, die aufgrund der Coulombwechselwirkung zu dem lokalisierten

Die Intensitätsmodulation der CdS-PL in Abbildung 5.4 ist als Funktion des Winkels eines Polarisationsfilters im Detektionspfad dargestellt (Abschnitt 3.3.2). Die extrahierte Polarisationsanisotropie  $P$  hat einen Wert von 0,9 und betont, dass die Emission von einem einzelnen Dipol stammt [134]. Alle untersuchten *TP3* Tetrapods zeigten eine Polarisationsgrad für die CdS-Emission von  $P \geq 0,7$  und heben somit eine Lokalisierung beider Ladungsträger in nur einem der vier CdS-Arme hervor.

Nun wird noch etwas genauer auf den Zerfall der Elektronbesetzung im Kern in *TP3* Tetrapods

Loch im CdS-Arm gezogen werden. Es ist wichtig anzumerken, dass die Ladungsträgerbesetzung im Kern der *TP3* zu späteren Zeiten nicht zunimmt, was durch eine langsamere Loch-Relaxation in den CdSe-Kern zu erwarten wäre und durch die verzögerte Photolumineszenz in Abbildung 5.3 d) bestätigt wird. Viele Löcher werden in Fallenzuständen gefangen und erreichen somit nicht den CdSe-Kern. Sie rekombinieren in einem Fallenzustand des CdS mit einem Elektron. Effektive strahlende Rekombination im CdS, wie in Abbildung 5.4 gezeigt, erfordert einen guten Wellenfunktionsüberlapp zwischen Elektron und Loch. Deshalb muss das ursprünglich im Kern lokalisierte Elektron sich räumlich umgruppieren (Abbildung 5.2 d)). Dieses Ziehen der Wellenfunktion des Elektrons in einen Arm erscheint im Kern als ein Abnahme der Besetzungszahl  $n_e$  bzw. als Abnahme des  $\Delta T$ . Der rote  $\Delta T/T$ -Transient in Abbildung 5.3 b) zeigt einen anfänglichen Zerfall mit einer Zeitkonstanten von etwa 3 ps. Da der „Coulomb drag“-Effekt in der Größenordnung der Zeitauflösung des Pump-Probe-Experiments liegt, ist es vorstellbar, dass die 3 ps Zerfallskonstante des  $\Delta T/T$  des Kerns der Einfangzeit des Lochs im CdS entspricht. Wenn die Löcher nicht in einem der Tetrapod-Arme lokalisiert wären, wäre keine PL-Emission des CdS sichtbar und das Bleichen des Kern-Signals würde keinen Zerfall von 3 ps zeigen.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt die gekoppelten Dynamiken zwischen Elektron und Loch in Halbleiternanokristallen mit einer Tetraederstruktur experimentell untersucht. In Tetrapods mit kurzen Armen (*TP1*) wurde bei einer Anregung der Ladungsträger in den CdS-Armen eine schnelle Entvölkerung der Bandkanten-Zustände des CdS aufgrund einer Lochlokalisierung im CdSe-Kern beobachtet. In Tetrapods mit längeren Armen besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen Locheinfang im CdS mit einer Lokalisierung des Lochs in einem der vier Arme. In diesem Fall zieht das Loch aufgrund des Coulombpotentials das Elektron, welches ursprünglich im Kern lokalisiert war, in den Arm (engl: *Coulomb drag*), in dem beide lokalisieren und rekombinieren. Diese Rekombination wird in einer polarisierten Emission des CdS sichtbar. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass Coulomb-Effekte eine wichtige Rolle bei Ladungsträgerdynamiken und Relaxationsprozessen spielen. Die Dynamiken können in länglichen Halbleiter-Nanokristallen jedoch nicht in einem reinen Exzitonbild beschrieben werden.

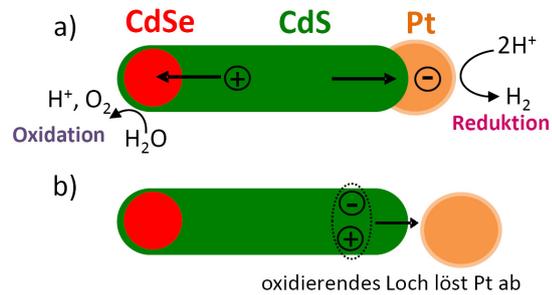
## 5.2 Ladungsträgerdynamiken: Nanostäbchen vs. Tetrapods

Die im vorherigen Kapitel beschriebene gekoppelte Dynamik von Elektron und Loch wird nun in Nanokristallen unterschiedlicher Form untersucht. Dabei wird in diesem Kapitel die gekoppelte Dynamik in Tetrapods mit der in Nanostäbchen verglichen und somit der Unterschied zwischen eindimensionalen und dreidimensionalen Strukturen erörtert. Die Ladungsträgerdynamiken in Halbleiternanokristallen können stark durch den quantenmechanischen Größeneffekt beeinflusst werden, welcher zu bemerkenswerten optischen Eigenschaften führt [76, 135, 136]. Weniger untersucht ist dabei der Einfluss der Partikelform auf die Relaxationsdynamiken in Heterostrukturen. Nanostäbchen und Tetrapods haben einen sphärischen CdSe-Kern, der die photoangeregten Ladungsträger aus den anhängenden CdS-Armen einfängt, die somit als eine Art künstliche Lichtsammelkomplexe wirken. Anwendungsmöglichkeiten finden sich z.B. in der Wasserstoffproduktion.

### **Motivation: Wasserstoffproduktion mit Heterostrukturen**

CdSe/CdS-Heterostrukturen können bei der photokatalytischen Produktion von Wasserstoff durch Sonnenenergie verwendet werden. Sie produzieren dabei durch Trennung der erzeugten Ladungsträger in einem anschließenden Oxidation- und Reduktionsprozess Wasserstoff. Dabei werden die Nano-Heterostrukturen für die Ladungstrennung und den Reduktionsprozess mit einem Metallpartikel (z.B. Platin) dekoriert. Eine vereinfachte Darstellung der Prozesse ist in Abbildung 5.5 a) illustriert. Für eine effiziente Photokatalyse ist hierbei die räumliche Trennung der Reaktionszentren für Wasserstoff- und Sauerstoff-Bildung maßgeblich [137], wofür das in Abbildung 5.5 a) dargestellte System die idealen Voraussetzungen bietet. Kürzlich konnte mit einer solchen Anordnung eine effiziente Wasserstoffproduktion mit einer Quanteneffizienz von 20% bei 450 nm demonstriert werden [19]. Die höchste Effizienz zeigten 60 nm lange CdSe/CdS-Nanostäbchen, wobei kürzere sowie reine CdS-Nanostäbchen deutlich geringere Effizienzen aufwiesen. In den Heterostrukturen relaxiert das Loch in den CdSe-Kern und das Elektron wird an das Platin transferiert.

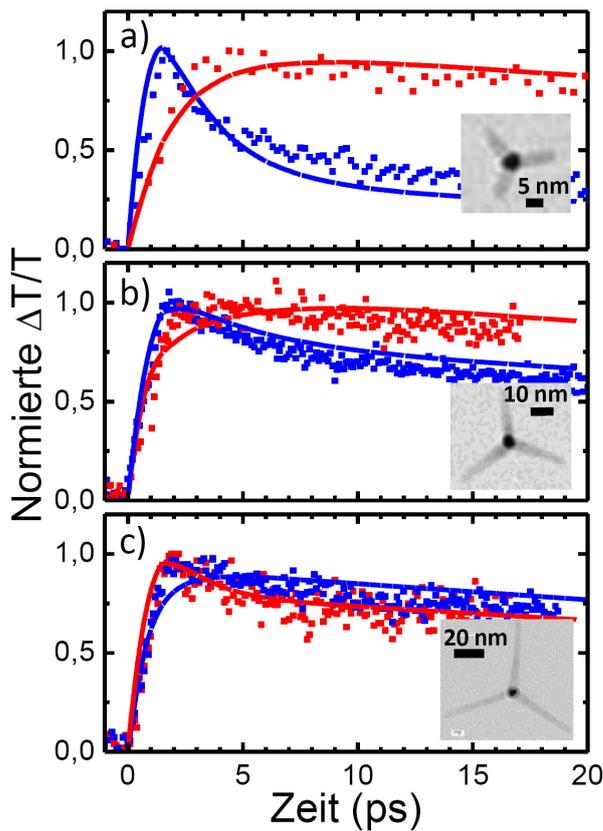
Hierbei ist es wichtig, das Loch von der sensitiven Grenzschicht zwischen CdS und Platin fernzuhalten, da der Platin-Partikel durch das oxidierende Loch abgelöst werden kann (siehe Abbildung 5.5 b)). Die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch und mögliche Lokalisierungsprozesse in diesen Strukturen sind somit von zentraler Bedeutung. Es sollen in diesem Abschnitt die Relaxationsdynamiken für reine CdSe/CdS-Heterostrukturen ohne Platinspitze aufgenommen und für unterschiedliche Strukturen diskutiert werden. Tetrapods könnten sich ebenfalls als ein geeignetes System für eine effiziente Wasserstoffproduktion durch Photokatalyse erweisen.



**Abbildung 5.5** | a) CdSe/CdS-Heterostrukturen mit einem Platinpartikel (Pt) dekoriert können in einem photokatalytischen Prozess Wasserstoff produzieren [19]. Es findet eine Ladungstrennung statt mit einem anschließenden Reduktions- und Oxidationsprozess. b) Das oxidierende Loch kann jedoch den Pt-Partikel ablösen und somit eine Wasserstoffproduktion unterbinden. Deshalb sind Strukturen mit einem Locheinfang durch einen CdSe-Kern vorteilhaft.

**Relaxationsdynamiken unterschiedlicher CdSe/CdS-Heterostrukturen** Die gemessenen Relaxationsdynamiken zeigen für Tetrapods wie Nanostäbchen einen Einfang der Ladungsträger in den CdSe-Kern. Heterostrukturen mit kürzeren Armen weisen dabei einen schnelleren und effizienteren Ladungsträgereinfang in den Kern auf. Für kurze Nanostäbchen und Tetrapods beobachtet man unterschiedliche transiente Absorptionsspektren, was durch eine stärkere Delokalisierung des Elektrons in Nanostäbchen erklärt werden kann. Dieser strukturabhängige Effekt wird durch die unterschiedliche effektive Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch in diesen beiden Nanostrukturen verursacht. Während eine Längenabhängigkeit der Dynamiken erwartet wird, ist der Einfluss der Form der Nanokristalle noch unklar. Die Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch ist in Tetrapods besonders effektiv, da die dreidimensionale Struktur mit einer dielektrischen Beschränkung aufgrund einer deutlich kleineren dielektrischen

Konstanten des umgebenden Mediums für eine effiziente Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern sorgt. Die berechneten Wellenfunktionsverteilungen mit Hilfe von effektiver Massennäherung zusammen mit gekoppelten Ratengleichungen bestätigen diese Annahme und geben weitere Einblicke in die Dynamiken auf der Nanoebene.



**Abbildung 5.6** | Dynamik der Ladungsträger-Besetzungen beobachtet durch das gebleichte  $\Delta T/T$ -Signal der CdS-Arme (blau) und des CdSe-Kerns (rot) für die Tetrapods a) *TP1*, b) *TP2* und c) *TP3*. Die Punkte repräsentieren dabei die Messungen und die Linien stellen die Zerfälle, die durch die Berechnungen von gekoppelten Ratengleichungen erhalten wurden, dar. In jedem Diagramm wird jeweils ein TEM-Bild der Struktur gezeigt.

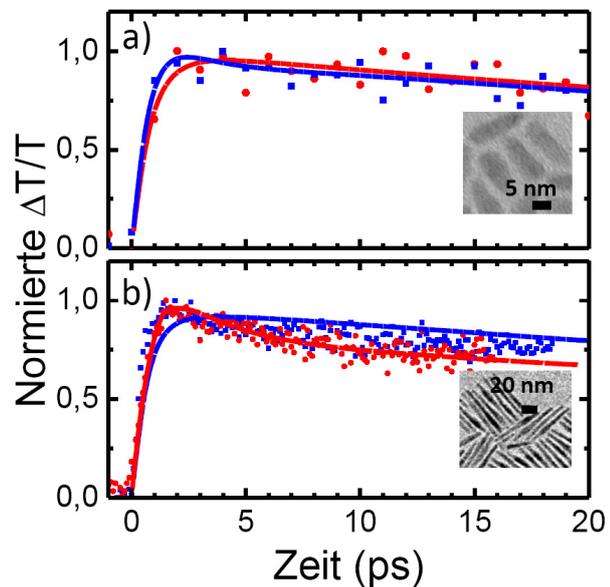
Die Rolle der Nanopartikelgrößen für den Einfangprozess wurde durch Vergleichsmessungen verschieden langer CdSe/CdS-Nanostrukturen untersucht. Dabei wurden die CdSe-Kerne in ihrer Größe beibehalten und die CdS-Arme zwischen 15 nm und 60 nm variiert. Die Nanokristalle wurden, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, in einer Polymermatrix gelöst und die transiente Absorption (Abschnitt 3.4.2) jeweils für die verschiedenen Proben bei tiefen Temperaturen  $T = 5\text{ K}$  aufgenommen. Die durchschnittliche Anzahl an Exzitonen pro Partikel wurde für die größten Strukturen auf  $\approx 0,1$  abgeschätzt und liegt für alle anderen untersuchten Proben unter 0,1. In Abbildung 5.6 (a, b, c) ist jeweils der normierte Zerfall des CdS-Bleichens (blaue Quadrate, 2,7 eV) für drei Tetrapod Proben mit unterschiedlichen Armlängen dargestellt (*TP1*: 16 nm, *TP2*: 33 nm, *TP3*: 55 nm). Zusammen mit dem Bleichen der Arme

sind die Dynamiken des jeweiligen CdSe-Kerns (rote Quadrate, 1,9 eV) ebenfalls normiert abgebildet. Für die Tetrapod Probe *TP1* mit den kürzesten Armen (Abbildung 5.6 a)) beobachtet man nach einem nahezu instantanen Anstieg des CdS-Signals (0,7 ps) einen schnellen Zerfall, der anschließend in einen deutlich langsameren übergeht. Dem ersten schnellen Zerfall des CdS folgt ein Bleichen (Anstieg) des CdSe-Signals. Das Maximum des CdSe-Bleichens wird dabei 4 ps nach dem Pump-Puls erreicht. Diese Dynamik kann mit einem schnellen Ladungstransfer aus den Armen in den Kern erklärt werden.

Das CdSe-Signal zeigt nach dem anfänglichen Anstieg einen Zerfall auf einer sehr viel längeren Zeitskala (im Bereich von 100 ps), der wahrscheinlich durch die Rekombination der Ladungsträger bestimmt wird. Der langsamere Zerfall des CdS nach 4 ps wird einem langsameren Ladungsträgertransfer zugeschrieben und durch einen möglichen Einfang der Ladungen im CdS behindert (siehe auch vorherigen Abschnitt 5.1).

Die gleichen Messungen wurden an den Proben *TP2* und *TP3* mit längeren Armen durchgeführt. Man beobachtet jedoch ein etwas anderes Verhalten. Für Tetrapods mit mittlerer Armlänge (*TP2*, 33 nm) beobachtet man einen langsameren anfänglichen Zerfall des CdS (blaue Quadrate) zusammen mit einem stärkeren

Bleichen der langlebigeren Komponente. Der Transient, der die CdSe-Zustände repräsentiert, ähnelt dem der Tetrapods *TP1*. In den längsten Tetrapod-Strukturen



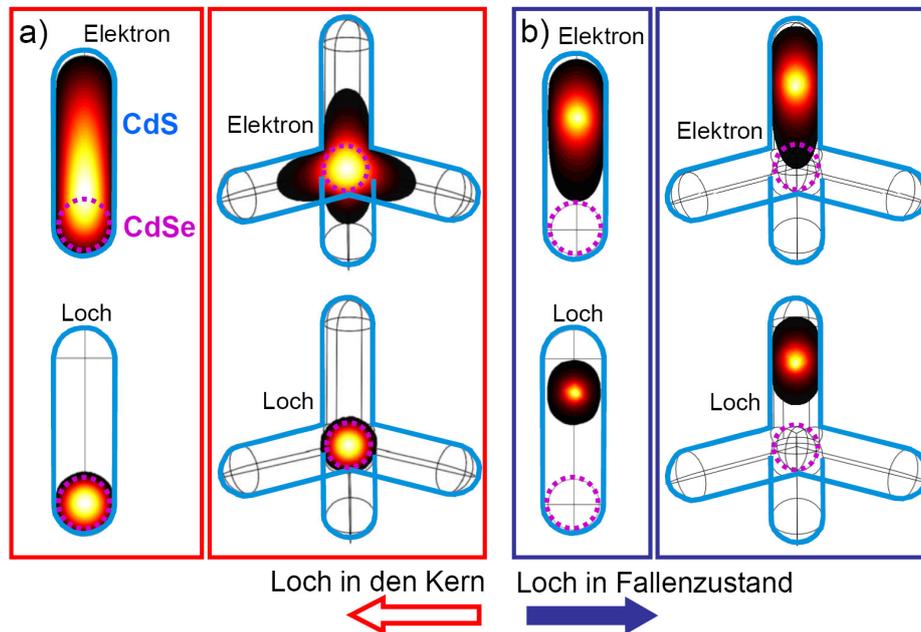
**Abbildung 5.7** | Dynamik der Ladungsträgerbesetzungen beobachtet durch das gebleichte  $\Delta T/T$ -Signal des CdS-Arms (blau) und des CdSe-Kerns (rot) für die Nanostäbchen a) *NR1* und b) *NR2*. Die Punkte repräsentieren dabei die Messungen und die Linien stellen die Zerfälle, die durch die Berechnungen von gekoppelten Rategleichungen erhalten wurden, dar. In jedem Diagramm wird jeweils ein TEM-Bild der Struktur gezeigt.

$TP3$  in Abbildung 5.6 c) ist kein schneller Zerfall des CdS mehr sichtbar und nur der langlebige Anteil wird beobachtet. Der Anstieg des CdSe-Bleichens ist für alle Proben vergleichbar und beträgt weniger als 2 ps. Jedoch erreicht das CdSe-Signal der  $TP3$  Tetrapods nur noch etwa die Hälfte des  $TP1$  Signals, wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist und deutet für längere Tetrapods auf einen Verlustmechanismus im Ladungstransfer von den Armen in den Kern hin. Die Relaxation der Ladungsträger reicht somit von wenigen Pikosekunden für  $TP1$  zu mehreren Dutzend Pikosekunden für  $TP3$ .

In Abbildung 5.7 a) und b) sind die gleichen Messungen für Nanostäbchen mit unterschiedlichen Längen ( $NR1$ : 15 nm,  $NR2$ : 60 nm) dargestellt. Die Nanostäbchen zeigen Dynamiken mit einer weniger ausgeprägten Längenabhängigkeit des CdS-Signals. Im Allgemeinen sind die Transienten relativ ähnlich zu denen der Probe  $TP3$  und deuten somit auf eine langsame Entvölkerung der CdS-Zustände hin. Verglichen mit den Dynamiken der  $TP1$  Tetrapods (Abbildung 5.6 a)) erkennt man für  $NR1$  Nanostäbchen praktisch keine schnelle Zerfallskomponente des CdS-Signals.

**Simulation der Wellenfunktionsverteilungen** Um einen eventuellen Unterschied in der Ladungsträgerverteilung aufgrund der unterschiedlichen Strukturen zwischen Tetrapods und Nanostäbchen zu untersuchen, wurden effektive Masse-Simulationen durchgeführt. Dabei wurde wie schon im vorherigen Abschnitt 5.1 die Wellenfunktionsverteilung für die verschiedenen Lochzustände berechnet und über die Coulombwechselwirkung die Auswirkung auf die Elektron-Wellenfunktion simuliert (siehe Abbildung 5.4).

Eine genaue Beschreibung der Simulationen findet sich im Anhang. In diesem Abschnitt wurde dabei ein besonderes Augenmerk auf die Unterschiede zwischen den Verteilungen in Nanostäbchen und Tetrapods gerichtet. In Abbildung 5.8 sind jeweils die Elektron- und Loch-Wellenfunktionsverteilung an der Bandkante der beiden Strukturen für (a) ein relaxiertes Loch in den CdSe-Kern und für (b) ein eingefangenes Loch im CdS dargestellt. In Abbildung 5.8 a) sind die Loch-Wellenfunktionen für Nanostäbchen und Tetrapod im CdSe-Kern eingeschlossen und haben eine nahezu identische Verteilung. Die Elektron-Wellenfunktionen hingegen zeigen eine unterschiedliche Verteilung. Im Nanostäbchen ist das Elektron



**Abbildung 5.8** | Berechnete Elektron- und Loch-Wellenfunktionen an der Bandkante in CdSe/CdS-Nanostäbchen und Tetrapods unter Berücksichtigung von Coulombwechselwirkungen für verschiedene Zustände des Lochs. Die Pfeile markieren den Relaxationsprozess des Lochs zum Kern (roter Pfeil) bzw. zum Fallenzustand (blauer Pfeil).

weiterhin nahezu komplett über die ganze Länge delokalisiert, selbst nach dem Einfang des Lochs im Kern. Die Wellenfunktion des Elektrons im Tetrapod ist direkt nach der Anregung ebenfalls delokalisiert, jedoch mit einer höheren Wahrscheinlichkeit im Kern aufgrund der symmetrischen Struktur. Im Gegensatz zum Nanostäbchen zeigt die Elektron-Wellenfunktion anschließend eine deutlich stärkere Lokalisierung im Zentrum, nachdem das Loch im Kern eingefangen wurde. Dabei macht sich eine stärkere Coulombwechselwirkung in Tetrapods bemerkbar.

Das elektrostatische Potential, welches durch das Loch im Zentrum des Tetrapods verursacht wird, hat hierbei einen stärkeren Einfluss auf die symmetrisch verteilten CdS-Arme. Diese effizientere Wechselwirkung in Tetrapods resultiert in einer höheren Exzitonen-Bindungsenergie. In Tetrapods beträgt die Exziton-Bindungsenergie 75 meV und in Nanostäbchen 39 meV und ist somit in einer Tetrapod-Struktur nahezu doppelt so hoch. Der Verbleib der Elektron-Wellenfunktion im CdS des Nanostäbchen könnte somit den langsameren Zerfall des CdS-Signals erklären.

In Abbildung 5.8 b) erreicht das Loch nicht den CdSe-Kern und wird in einem Fallenzustand in einem der Arme gefangen. Wie im vorherigen Abschnitt 5.1 gezeigt, lokalisiert das Loch in einem der Arme des Tetrapods und zieht aufgrund der Coulombwechselwirkung das Elektron in diesen Arm hinein (siehe Abbildung 5.4). In diesem Fall zeigen Nanostäbchen und Tetrapods vergleichbare Wellenfunktionsverteilungen. Der Prozess des Loch-Einfangs wird ausgeprägter je länger die jeweilige Struktur wird. Deshalb ähneln sich die Dynamiken der Ladungsträger langer Tetrapods *TP3* und Nanostäbchen *NR2*. Die Annahme einer Loch-Lokalisierung in einem der Arme wird auch durch zeitaufgelöste PL-Messungen und Einzelpartikelmessungen der CdS-Arme bestätigt (siehe Abschnitt 5.1 und Abschnitt 4.2).

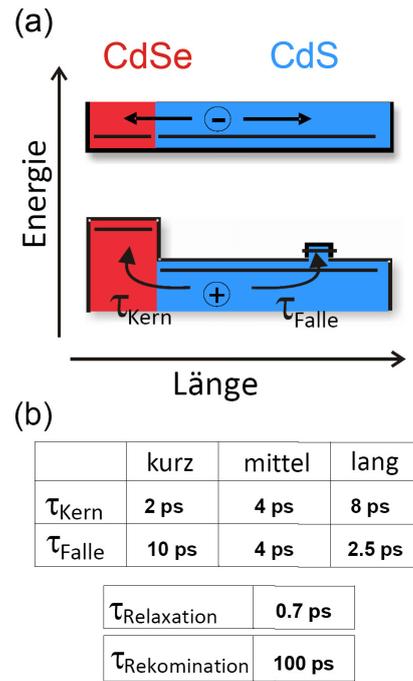
**Simulation der Relaxationsdynamiken** Eine quantitative Beschreibung der obigen Ladungsträgerdynamiken wurde durch ein System von gekoppelten Differentialgleichungen versucht. Die Be- und Entvölkerungen der untersuchten Zustände kann hierbei durch ein System von Ratengleichungen beschrieben werden. Das  $\Delta T/T$ -Signal ist dabei proportional zur Population der Zustände und wurde im vorherigen Abschnitt 5.1 in Gleichung (5.1) eingeführt. Die Annahme eines gleichen Beitrags von Elektron und Loch wird dabei durch den vergleichbaren Abstand zwischen den Energieniveaus des Leitungs- und Valenzbandes gestützt [132].

In Abbildung 5.9 a) ist ein vereinfachtes Schema der Energieniveaus entlang eines Armes dargestellt, welches für das Modell der Ratengleichungen verwendet wurde.  $\tau_{Kern}$  und  $\tau_{Falle}$  sind die Zeitkonstanten, die im Modell als Fit-Parameter benutzt werden. Die anfängliche Relaxationszeit und die Rekombination wurde für alle Nanostäbchen und Tetrapods konstant gehalten. Nur die zwei Zeitkonstanten  $\tau_{Kern}$  und  $\tau_{Falle}$  wurden im Modell unabhängig voneinander an die verschiedenen Proben angepasst (Abbildung 5.9 b)). Eine genaue Beschreibung der gekoppelten Differentialgleichungen wird im Anhang (siehe Abschnitt 9.2) gegeben. Die zwei Konstanten zeigen eine Korrelation mit einem entgegengesetzten Trend. Die Einfangzeit  $\tau_{Kern}$  erhöht sich von 2 ps auf 8 ps mit länger werdendem Weg und einer vermutlich höheren Anzahl an Fallenzuständen zu größeren Tetrapod-Strukturen hin. Als Konsequenz daraus erniedrigt sich die Einfangzeit

des Lochs für einen Fallenzustand  $\tau_{Falle}$  von 10 ps auf 2,5 ps. Die verschiedenen Dynamiken der unterschiedlichen Tetrapods können durch das Modell mit nur zwei sich verändernden Parametern in relativ guter Übereinstimmung wiedergegeben werden.

Interessanterweise können die Dynamiken der Nanostäbchen ebenfalls mit den gleichen Zeitkonstanten angepasst werden. Dabei wird im Modell die Entvölkerung des Elektronenzustandes im CdS durch eine Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion im CdSe-Kern nicht berücksichtigt. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Berechnungen der Wellenfunktionsverteilungen, bei denen die Elektron-Wellenfunktion immer im CdS delokalisiert bleibt (Abbildung 5.8).

Die experimentellen Ergebnisse zeigen für Tetrapods und Nanostäbchen relativ ähnliche Relaxationsdynamiken. Die Zerfalldynamiken des CdS weisen bei den kürzeren Strukturen *TP1* und *NR1* allerdings eine langsamere Entvölkerung des CdS für Nanostäbchen auf (Abbildung 5.7). Der Unterschied kann mit einem reduzierten Elektroneneinfang in den Kern für Nanostäbchen erklärt werden. Aus den Berechnungen kann als Grund hierfür ein delokalisiertes Elektron angegeben werden, welches eine schnelle Entvölkerung des CdS begrenzt. Die Unterschiede in der Partikelform, die die Coulombwechselwirkung beeinflussen, führen zu deutlich größeren Exzitonen-Bindungsenergien in Tetrapods. Das elektrostatische Potential, welches vom Loch im Kern erzeugt wird, interagiert dabei stärker mit dem Elektron in einem Tetrapod. Der Kern ist dabei im Zen-

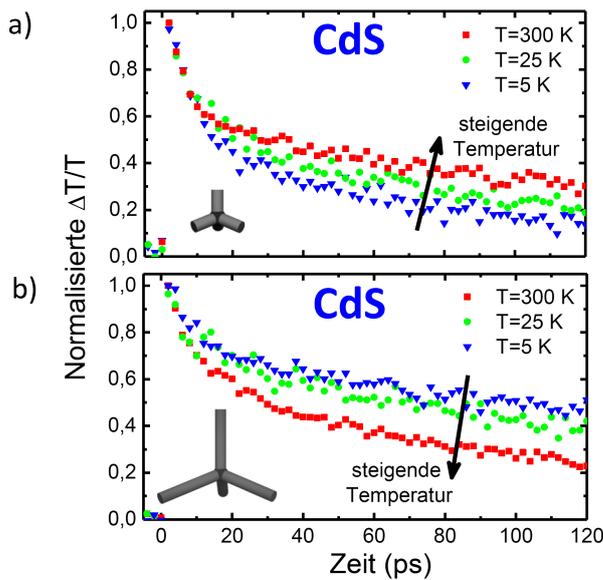


**Abbildung 5.9** | a) Ein vereinfachtes Energieschema zeigt die Niveaus, die für die Ratengleichungen verwendet wurden. Die im Modell angepassten Zeitkonstanten für den Locheinfang und das folgende Elektron sind ebenfalls angegeben. In b) sind die aus dem Modell erhaltenen Werte in einer Tabelle angegeben.

trum der Struktur und wird durch vier Arme umgeben, in denen das Elektron delokalisiert ist. Eine dielektrische Beschränkung, aufgrund des umgebenden Mediums mit einer im Allgemeinen niedrigeren dielektrischen Konstanten, führt zu einer sehr effizient Wechselwirkung.

### Temperaturabhängige Relaxationsdynamiken

In Abbildung 5.10 a) und b) sind die transienten Absorptionskurven des CdS von *TP1* und *TP3* für verschiedene Temperaturen dargestellt. Während der schnelle Entvölkerungsprozess kaum durch die Temperatur beeinflusst wird, ändert sich im langlebigeren Anteil die Amplitude (in Abbildung 5.10 auf einer längeren Skala gezeigt). In Abbildung 5.10 a) steigt dabei die Amplitude des langlebigeren Anteils mit höherer Temperatur.



**Abbildung 5.10** |  $\Delta T/T$ -Signale der CdS-Arme (2,7 eV; mit einem Pump-Puls bei 3,1 eV) für verschiedene Temperaturen ( $T = 5$  K, 25 K und 300 K) für a) kurze *TP1* und b) lange *TP3* Tetrapods.

Dies könnte mit einer thermischen Aktivierung der Elektronen in höhere Zustände zusammenhängen, die eine stärkere Delokalisierung zeigen und somit das Signal im CdS erhöhen. Das beobachtete Aktivierungspotential ist dabei relativ klein, da schon kleine Temperaturerhöhungen (wenige meV) zu Veränderungen in den Amplituden führen. Ein ähnlicher Effekt wurde in epitaktischen Quantenpunkten beobachtet, in denen eine Wiederbevölkerung von Barrierenzuständen thermisch aktiviert ist und ebenfalls ein langlebiges

Bleichen zeigen [138].

In Abbildung 5.10 b) sind die  $\Delta T/T$ -Signale des CdS für lange *TP3* Tetrapods dargestellt. Sie zeigen eine Amplitudenabnahme für den langlebigen Anteil

mit steigender Temperatur und damit ein entgegengesetztes Temperaturverhalten verglichen mit kurzen *TP1* Tetrapods. Die Relaxationsdynamiken der lange Tetrapods sind bei tiefen Temperaturen wie im letzten Kapitel beschrieben durch einen Einfang der Ladungsträger in Fallenzuständen beeinflusst. Durch eine Temperaturerhöhung kann eine thermische Reaktivierung der Ladungsträger aus den Fallenzuständen erfolgen, welche anschließend in den Kern relaxieren können. Dadurch findet eine Entvölkerung der CdS-Armen statt, welche auf einer längeren Zeitskala das CdS-Signal reduziert. Die Fallenzustände sind wie schon in Abschnitt 4.2 beschrieben energetisch relativ flach und können thermisch entvölkert werden. Dadurch können sie auch in den transienten Absorptionsmessungen nicht von den intrinsischen Bandkantenzuständen unterschieden werden.

Es wird im Folgenden nochmals Bezug auf den in der Motivation beschriebene Photokatalyse-Prozess (siehe Abschnitt 5.2) genommen, bei dem mittels Platin dekorierte CdSe/CdS-Heterostrukturen Wasserstoff produziert werden kann. Dort wurde für 60 nm lange CdSe/CdS-Nanostäbchen eine effiziente Wasserstoffproduktion mit einer Quanteneffizienz von 20% demonstriert. Kürzere Nanostäbchen zeigten dagegen eine geringere Effizienz [19]. Der effiziente Einfang des Lochs und damit die starke räumliche Trennung der Reduktions- und Oxidationszentren scheint hierbei von zentraler Bedeutung zu sein. Die in diesem Kapitel untersuchten längenabhängigen Relaxationsprozesse in Nanostäbchen bzw. Tetrapods geben einen Einblick in die Zeitskalen der Lokalisierungsprozesse. Beide Heterostrukturen weisen eine effiziente und schnelle Relaxation des Lochs in den CdSe-Kern für kurze CdS-Armlängen auf. In größeren Strukturen ergeben sich dagegen längere Einfangzeiten für den CdSe-Kern, wobei für das Loch eine höhere Wahrscheinlichkeit besteht in Fallenzuständen der CdS-Arme gefangen zu werden. Das Elektron wird hierbei über die Coulombanziehung an das lokalisierte Loch gebunden. Bei Raumtemperatur findet eine thermische Reaktivierung der Ladungsträger aus den Fallenzuständen statt, welche anschließend in den Kern relaxieren können. Dadurch wird eine Entvölkerung der CdS-Armen beobachtet, die auf einer längeren Zeitskala das CdS-Signal reduziert. Nanostäbchen und Tetrapods verhalten sich in ihren Relaxationsdynamiken sehr ähnlich, wodurch auch Tetrapods als potentielle Kandidaten für eine effiziente Wasserstoffproduktion in Frage kommen. Die Wechselwirkungen zwischen Elektron und Loch unterscheiden

sich jedoch für die beiden Strukturen. Aufgrund der dreidimensionalen Geometrie der Tetrapods findet eine stärkere Coulombanziehung zwischen Elektron und Loch statt, welche in einer stärkeren Elektron-Lokalisierung am CdSe-Kern und in einer doppelt so großen Bindungsenergie resultiert. Die Elektron-Wellenfunktion ist in Nanostäbchen delokalisiert, wodurch eine langsamere Entvölkerung des Leitungsbandes im CdS stattfindet. Die höhere Coulombwechselwirkung zwischen dem Loch im CdSe-Kern und dem Elektron könnte sich deshalb für eine effiziente Wasserstoffproduktion als hinderlich erweisen. Demgegenüber steht ein höherer Absorptionsquerschnitt der Tetrapods mit einer isotropen Absorption der vier symmetrisch verteilten Arme.

**Zusammenfassung** In diesem Abschnitt wurden die Anregungsdynamiken in Tetrapods und Nanostäbchen untersucht. Durch die gemessene Entvölkerung der CdS-Zustände sowie einer Bevölkung der CdSe-Zustände konnten verschiedene Einfangzeiten der Ladungsträger in den CdSe-Kern beobachtet werden. Diese Zeiten hängen von der Länge der Struktur ab und sind durch eine Relaxation in den CdSe-Kern und einen Einfang in Fallenzuständen der CdS-Arme dominiert. Wellenfunktionsberechnungen und Ratengleichungen weisen auf eine gekoppelte Bewegung von Elektron und Loch hin. Die Bewegung kann jedoch nicht völlig in einem Exzitonbild beschrieben werden. Das Loch, welches schwerer und langsamer als das Elektron ist, entscheidet über den Ort der Lokalisierung des Elektrons innerhalb der Struktur. Einen weiteren Beweis für die Dominanz der Coulombwechselwirkung liefert der Vergleich von kurzen Tetrapods und Nanostäbchen, in denen der Einfang in Fallenzuständen eine untergeordnete Rolle spielt und die intrinsischen Eigenschaften beobachtet werden können. In einem Tetrapod kann das Loch im Kern über Coulombwechselwirkungen stärker mit dem Elektron in den vier CdS-Armen, die symmetrisch um den Kern angeordnet sind, interagieren. Dies trifft nicht für ein Nanostäbchen mit nur einem Arm zu und resultiert in einer kleineren Coulombwechselwirkung und in einer Reduzierung der Exzitonbindungsenergie um etwa die Hälfte im Vergleich zu Tetrapods. Der Elektroneneinfang ist somit in Tetrapods effektiver und zeigt die Beeinflussung der Ladungsträgerwechselwirkungen durch die Partikelform der Nanostrukturen.

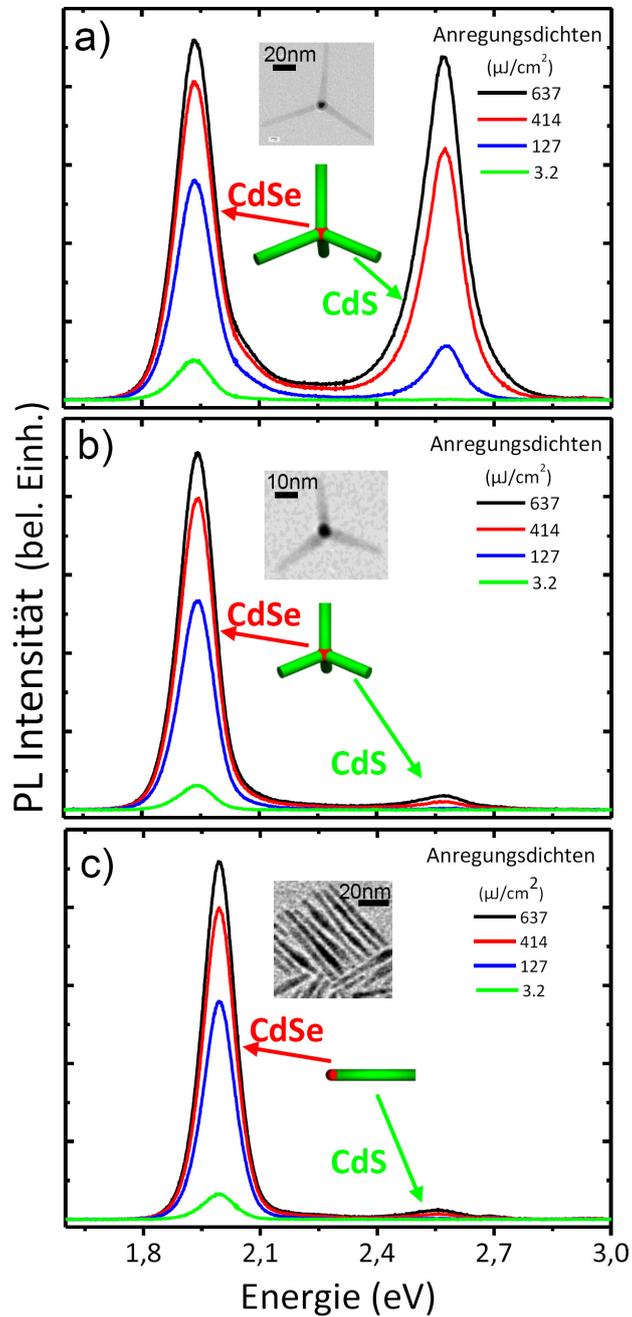
## 6 Hohe Anregungsdichten in CdSe/CdS-Heterostrukturen

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften der CdSe/CdS-Heterostrukturen bei hohen Anregungsdichten untersucht und die dabei auftretenden Ladungsträgerwechselwirkungen für die verschiedenen Nanostrukturen miteinander verglichen. Es wird gezeigt, dass CdSe/CdS-Tetrapods eine effiziente Multiexzitonen-Emission haben, die bei größer werdendem Volumen der Nanopartikel optimiert werden kann. Tetrapods mit Armlängen von 55 nm haben bei gleichen Emissionsenergien ein viel größeres Volumen als Nanostäbchen, wodurch eine duale Emission aus dem CdSe und dem CdS mit vergleichbaren Intensitäten möglich ist. Die relativen Intensitäten der dualen Emission, welche durch die Exziton-Phasenraum-Füllung und die Auger-Rekombination beeinflusst werden, können durch die Anregungsdichten des Pump-Lasers effektiv eingestellt werden. Die effiziente Multiexzitonen-Emission mit einer reduzierten Auger-Wechselwirkung in Tetrapods hebt dabei die Rolle der Partikelform für die duale Emission hervor und präsentiert ein neues Materialsystem für effiziente Zweifarben-Emission sowie für mögliche Laseranwendungen. Beispiele für Zweifarben-Emission finden sich in ratiometrischen Techniken [139] und in der hochauflösenden (engl.: *super-resolution*) Mikroskopie [140], wo mehr als ein emittierender elektronischer Zustand benötigt wird, um gleichzeitig Farbkontrast und Abbildungen unterhalb der Beugungsgrenze zu erreichen. Essentiell hierfür ist eine präzise Kontrolle der Intensitätsverhältnisse verschiedener Emissionszustände, was jedoch durch die Tatsache erschwert wird, dass in den meisten Fällen ein Zustand weniger photostabil ist [141]. Halbleitende Nanokristalle haben im Vergleich zu organischen Farbstoffen eine deutlich höhere Photostabilität und bieten durch Heterostrukturen die Möglichkeit, mehrere Zustände mit emittierenden Übergängen

bei verschiedenen Energien in einem Nanokristall zu realisieren. Zum anderen können diese in Lösung hergestellten Nanokristalle für optoelektronische Anwendungen wie optisch gepumpte Laser [142], Leuchtdioden [143] oder Lichtkonverter verwendet werden [144]. Wie kürzlich gezeigt wurde, kann in sphärischen CdSe/CdS-Riesenschalen-Nanokristallen eine breitbandige Verstärkung der spontanen Emission erreicht werden mit verschiedenen emittierenden Niveaus für Laseranwendungen [145]. Der Einfluss der Partikelform auf verschiedene emittierende Zustände in einem heterostrukturierten Nanokristall wurde bis jetzt noch nicht untersucht.

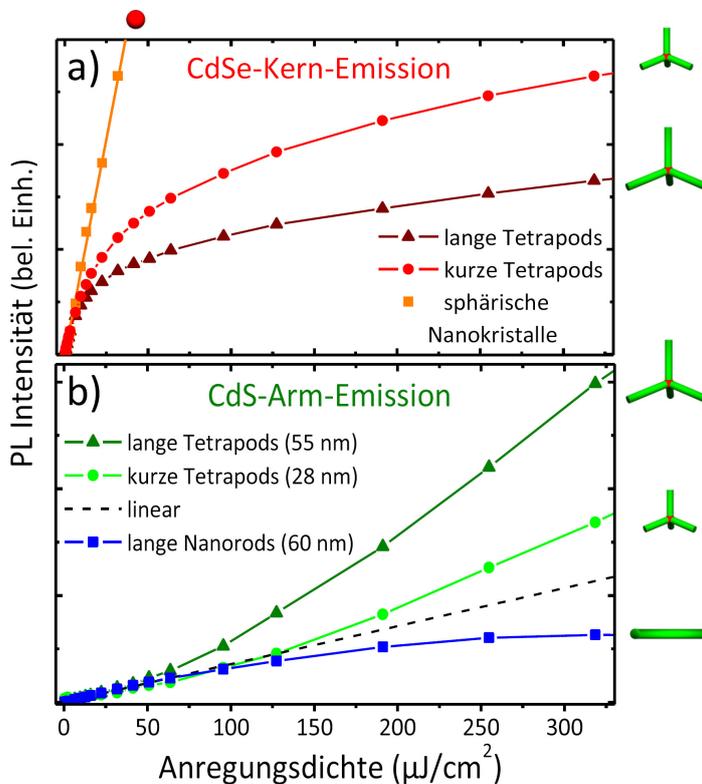
Abbildung 6.1 zeigt die Photolumineszenz-Spektren für drei CdSe/CdS-Nanokristall-Proben mit unterschiedlichen Partikelformen und Größen. Die Proben wurden dabei in Toluol verdünnt, um eine optische Dichte von etwa 0,2 bei 3,1 eV in einer 1 cm dicken Küvette zu erhalten. Eine Photodegradation wurde während den Messungen nicht beobachtet. Die Messungen für die verschiedenen Proben wurden in der exakt gleichen Weise durchgeführt. Die Anregung fand dabei bei 3,1 eV mit 150 fs Laserpulsen und einer Repetitionsrate von 100 kHz (RegA-Verstärker, Coherent) statt. Der Laserpuls wurde auf einen 200  $\mu\text{m}$  großen Durchmesser im Zentrum der Küvette fokussiert und die exakte Größe in der Toluol-Lösung vermessen. Die Anregungsdichten wurden mit einem Grau-Gradientenfilter angepasst und mit einem Referenz-Photodetektor kontrolliert. Die PL wurde in einer 90 Grad-Anordnung zum Laserstrahl mit einem Spektrometer (Ocean Optics) detektiert. Im oberen Graph von Abbildung 6.1 ist das PL-Spektrum für Tetrapods mit langen CdS-Armen (*TP3*: 55 nm lange Arme) dargestellt und zeigt zwei starke Emissionsmaxima, welche den Bandlücken des CdSe (1,93 eV) und des CdS (2,65 eV) entsprechen. Die Anregungsdichte bei 400 nm (3,1 eV) wurde dabei variiert.

Die relative Intensität der beiden Photolumineszenzen hängt dabei von der Anregungsdichte des Pump-Lasers ab, wobei bei niedrigen Anregungsdichten nur eine Emission des CdSe-Kerns (1,93 eV) sichtbar ist. Jedoch werden bei Anregungsdichten von etwa 640  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  beiden Emissionsmaxima mit einer vergleichbaren PL-Intensität beobachtet. Dieses Verhalten überrascht, da die Emission in diesen Nanostrukturen normalerweise ausschließlich aus den niederenergetischen Zuständen im CdSe-Kern [14, 146] erfolgt. In Abbildung 6.1 b) und c) sind die



**Abbildung 6.1** | PL-Spektren bei verschiedene Anregungsdichten für a) *TP3* Tetrapods, b) *TP2* Tetrapods und c) *NR2* Nanorods. Eine schematische Darstellung der Nanokristalle mit den jeweiligen TEM-Bildern ist in jedem Graphen angegeben.

gleichen Experimente für kürzere Tetrapods *TP2* mit 28 nm langen Armen und für CdSe/CdS-Nanostäbchen *NR2* mit einer Armlänge von 60 nm gezeigt. Die Nanostäbchen besitzen die nahezu gleiche Armlänge wie die langen Tetrapods *TP3*, wobei sie aber nur einen CdS-Arm haben. In beiden PL-Spektren (Abbildung 6.1 b) und c)) wird bei gleichen Anregungsdichten wie in a) jedoch nur ein sehr schwaches Emissionsmaximum des CdS beobachtet. Aus diesen Experimenten erscheint eine duale Emission mit vergleichbaren Intensitäten nur in langen Tetrapods *TP3* möglich, wohingegen die Intensitätsabhängigkeit des CdSe für alle hier dargestellten Proben ähnlich erscheint.



**Abbildung 6.2** | Für eine bessere Vergleichbarkeit sind die PL-Intensitäten der CdSe-Kern-Emission in a) und der CdS-Arm-Emission in b) für die verschiedenen Nanokristalle über die Anregungsdichte aufgetragen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Intensitäten ist in Abbildung 6.2 die integrierte PL-Intensität der verschiedenen Emissionsbanden in Abhängigkeit von der Anregungsdichte dargestellt. Dabei werden in Abbildung 6.2 a) die CdSe- und in b) die CdS-Emissionen der Nanostrukturen betrachtet. Als Referenzproben sind jeweils die Emission sphärischer CdSe-Nanokristalle in a) und reine CdS-Nanostäbchen in b) dargestellt. Die PL-Intensität des CdSe-Kerns steigt zunächst linear und zeigt bei Anregungsdichten über  $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  ein sublineares Verhalten. Tetrapods mit kürzeren Armen *TP2* zeigen eine ähnliche Abhängigkeit, aber mit einem leicht unterschied-

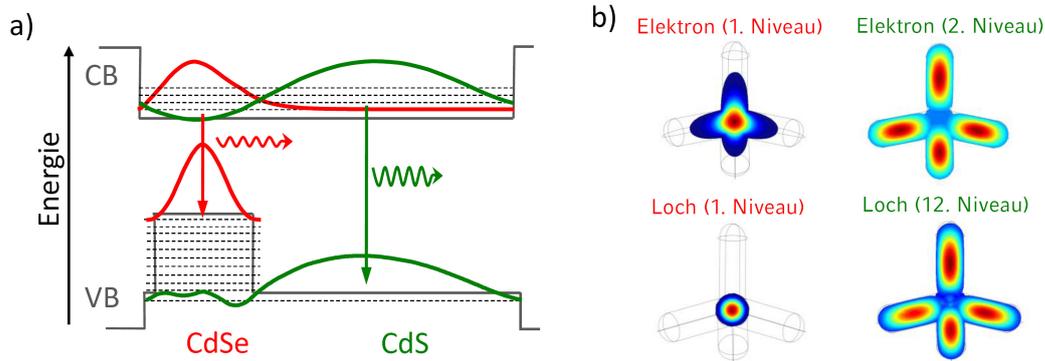
---

lichen Schwellenwert für den sublinearen Intensitätsanstieg. Es werden bei höheren Anregungsdichten mehr und mehr Photonen durch die Nanokristalle absorbiert. Dadurch werden vermehrt Ladungsträgerpaare angeregt, welche für den Anstieg der PL-Intensität verantwortlich sind. Bei hohen Anregungsdichten werden über die Absorption mehrerer Photonen mehrere Ladungsträgerpaare bzw. Multiexzitonen generiert. Der lineare Anstieg der PL-Intensität gefolgt von einem sublinearen Verlauf, welcher für kleinere Strukturen zu höheren Anregungsdichten verschoben ist, deutet auf stärker werdende nichtstrahlende Auger-Prozesse durch Multiexzitonen hin. Die langen Tetrapods *TP3* haben im Vergleich zu den kürzeren Tetrapods oder sphärischen CdSe-Nanokristallen (Abbildung 6.1 a)) einen deutlich größeren Absorptionsquerschnitt, wodurch Multiexziton Auger-Prozesse schon bei kleineren Anregungsdichten zum Tragen kommen. Die Annahme von Multiexzitonen in einem Nanokristall wird durch eine zusätzlich auftretende Schulter im PL-Spektrum in Abbildung 6.1 a) bei einer leicht höheren Energie von 2,05 eV gestützt, welche auf eine Kopplung mit Multiexzitonen hindeutet.

Betrachtet man die CdS-Emission in Abbildung 6.1 b), so stellt man ein ähnliches Verhalten für reine Nanostäbchen fest, die einen linearen Anstieg bei niedrigen Anregungsdichten und ein Sättigungsverhalten ab ca.  $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  zeigen. Beide Tetrapod-Strukturen (*TP3* und *TP2*) weisen zwar auch einen anfänglichen linearen Anstieg bis zu Anregungsdichten von  $40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  auf, jedoch setzt anstelle einer Sättigung ein superlinearer Anstieg für größere Anregungsdichten ein. Dieser superlineare Verlauf überrascht und steht in Kontrast zu dem Sättigungsverhalten, das für viele Halbleiter-Nanokristalle beobachtet wird. Er kann auf eine Exziton-Phasenraumfüllung zusammen mit reduzierten Auger-Effekten zurück geführt werden, und wird im Folgenden näher erklärt. Dafür werden zunächst die Energieniveaus und die Wellenfunktionen der beteiligten Zustände berechnet.

### **Berechnung der Energieniveaus und Wellenfunktionsverteilungen**

Um einen tieferen Einblick in die räumliche Lokalisierung der Ladungsträger bzw. die elektronischen Zustände der dualen Emission zu erhalten, sind in Abbildung 6.3 die berechneten Wellenfunktionsverteilungen der verschiedenen Niveaus

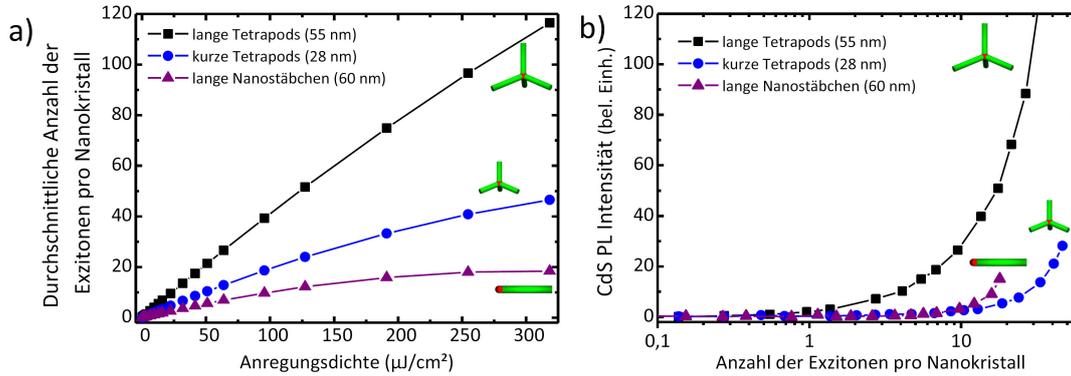


**Abbildung 6.3** | a) Die Elektron- und Loch-Wellenfunktion entlang eines Tetrapod-Armes. Die Wellenfunktionen, die an der CdSe-Emission bzw. an der CdS-Emission beteiligt sind, sind jeweils rot bzw. grün dargestellt. Das Valenzband zeigt 11 Subbänder, die im CdSe-Kern lokalisiert sind und das 12., welches als erstes im CdS delokalisiert ist. b) Falschfarbendarstellung der Wellenfunktionsverteilung für Elektron und Loch für die verschiedenen Subband-Niveaus.

dargestellt. Eine genaue Beschreibung der effektive Masse-Simulationen findet sich im Anhang (siehe Abschnitt 9.1). Das Energieschema in a) ist dabei ausgehend vom Kern entlang eines der Tetrapod-Arme angegeben. Die Elektron- und Loch-Wellenfunktionen, die für die CdSe-Emission verantwortlich sind, sind in Abbildung 6.3 a) in rot gezeigt und befinden sich im Wesentlichen im Kern der Struktur. Die Wellenfunktionen, die an der CdS-Emission beteiligt sind, wurden grün dargestellt. In Abbildung 6.3 b) sind die gleichen Wellenfunktionsverteilungen in einer Falschfarbendarstellung für eine Tetrapod-Heterostruktur illustriert. Die Berechnungen zeigen dabei Elektron-Loch-Paare im CdSe und CdS mit räumlich separierten Verteilungen im gleichen Nanokristall.

**Anzahl der Exzitonen pro Nanokristall** Die PL-Intensität der Nanokristalle ist durch die Wechselwirkungen der Ladungsträger untereinander limitiert, da bei zu hohen Ladungsträgerdichten nicht strahlende Prozesse wie der Auger-Effekt zum Tragen kommen. Die Effizienz dieser Prozesse hängt von Form und Größe des Nanokristalls ab.

Um eine quantitative Analyse zu ermöglichen, wird zuerst die durchschnittliche Anzahl an Exzitonen bzw. Elektron und Löchern pro Nanokristall mit Hilfe der Anregungsdichte und des Absorptionsquerschnitts bei einer Anregungsenergie



**Abbildung 6.4** | a) Anzahl der erzeugten Exzitonen pro Nanokristall in Abhängigkeit von der Anregungsdichte für die verschiedenen Nanokristalle. b) PL-Intensität des CdS für die verschiedenen Heterostrukturen in Abhängigkeit von der Anzahl der erzeugten Ladungsträgerpaare.

von  $3,1\text{ eV}$  berechnet. Multiexzitonen werden bei hohen Anregungsdichten über die Absorption mehrerer Photonen in den Nanokristallen generiert. Die durchschnittliche Anzahl an Exzitonen pro Nanokristall  $\langle N \rangle$  ist dabei proportional zur Photonendichte pro Puls  $j_P$  [82]:

$$\langle N \rangle = j_P \cdot \sigma_{abs}, \quad (6.1)$$

mit dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{abs}$  bei einer bestimmten Wellenlänge. Der Absorptionsquerschnitt pro Teilchen kann aus dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_\lambda$  berechnet werden:  $\sigma_{abs} = 2303 \cdot \epsilon_\lambda / N_A$ , mit der Avogadrozahl  $N_A$  [147]. Der Extinktionskoeffizient wird über das Lambert-Beer'schen Gesetz ( $\epsilon_\lambda = A_\lambda / cd$ , mit der Konzentration  $c$  und der Länge  $d$  des zurückgelegten Weges im zu untersuchenden Medium) und der gemessenen Extinktion  $A_\lambda$  bei einer bestimmten Wellenlänge bestimmt (siehe Gleichung (3.1) in Abschnitt 3.2) [148]. Die Photonendichte  $j_P$  wird aus der gemessenen Anregungsdichte berechnet.

Bei hohen Anregungsdichten kann es je nach Anregungsenergie des PumpLasers zu einem Bleichen des absorbierenden Zustandes kommen, wodurch sich der Absorptionsquerschnitt bei dieser Wellenlänge ändert und der lineare Zusammenhang somit verloren geht. Abbildung 6.4 a) stellt den Anstieg der photogenerierten Ladungsträger als Anzahl der Exzitonen pro Nanokristall in Abhängigkeit

von der Anregungsdichte für die verschiedenen Proben dar. Die Absorption der Nanokristall-Lösungen bei einer Energie von 3,1 eV wurde dabei durch  $1 - I/I_0$  berechnet, wobei  $I$  die transmittierte Intensität und  $I_0$  die Intensität des einfallenden Strahls ist. Die Verluste durch Streuung wurden bei den geringen Konzentrationen an Nanokristallen in der Lösung vernachlässigt. Während die Nanostäbchen *NR2* und die kürzeren Tetrapods *TP2* in Abbildung 6.4 a) eine Sättigung in der Anzahl der angeregten Ladungsträger ab etwa  $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bzw.  $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  zeigen, steigt für die Tetrapods *TP3* die Anzahl der angeregten Ladungsträger für alle untersuchten Anregungsdichten fast linear an. Dies zeigt, dass die langen Tetrapods aufgrund ihres größeren Partikelvolumens mehr Exzitonen aufnehmen können. Die Sättigung der aufgenommenen Anzahl der Exzitonen kann durch die Füllung des Exziton-Phasenraums erklärt werden und resultiert in dem oben genannten Bleichen der Absorption der beteiligten Zustände [82].

**Exziton-Phasenraumfüllung und reduzierte Auger-Rekombination** Entsprechend den Wellenfunktion-Simulationen in Abbildung 6.3 befinden sich die höchsten Energieniveaus des Valenzbandes im CdSe-Kern, während im Leitungsband die Energieniveaus im CdSe und CdS delokalisiert sind. Ein Auffüllen der CdSe-Zustände könnte zu einer Art Blockade für weitere Ladungsträger führen und sie an einer Relaxation in den Kern hindern. Somit wird eine effiziente strahlende Rekombination in den CdS-Armen ermöglicht, sobald die CdSe-Kern-Niveaus aufgefüllt sind. Die Simulationen zeigen in Abbildung 6.3, dass die Löcher im CdS von der Bandkante des CdSe durch 11 quantisierte Zustände separiert sind. Die Energieniveaus sind aufgrund des Spins jeweils zweifach entartet. Dieses Auffüllen des CdSe-Kerns mit einem anschließenden Intensitätsanstieg der CdS-Emission müsste im Experiment beobachtet werden können, sofern nicht strahlende Prozesse eine effiziente dualen Emission zulassen. Die Korrelation der Anregungsdichten mit der durchschnittlichen Anzahl der erzeugten Exzitonen pro Nanokristall in Abbildung 6.4 a) ermöglicht einen Vergleich der PL-Intensität mit der Anzahl der Exzitonen pro Nanokristall. In Abbildung 6.4 b) ist die integrierte PL-Intensität der CdS-Emission für die verschiedenen Nanostrukturen über die durchschnittliche Anzahl der Exzitonen pro Nanokristall aufgetragen. Es kann ein starker Anstieg der CdS-Emission für die Tetrapods *TP3* in Abbildung 6.4 b) bei etwa

---

20 Exzitonen pro Nanokristall beobachtet werden. Auch in den kürzeren Tetrapods *TP2* ist ein schwächerer Anstieg der PL-Intensität des CdS bei etwa 20-30 Exzitonen pro Nanokristall zu beobachten. In den langen Nanostäbchen *NR2* ist ein Anstieg nur sehr schwach ausgeprägt. Alle Nanostrukturen haben den gleichen CdSe-Kern-Durchmesser und somit eine ähnliche Anzahl an Energieniveaus im CdSe-Kern. Es muss jedoch beachtet werden, dass es sich in Abbildung 6.4 nur um die durchschnittliche Anzahl an Exzitonen pro Nanokristall handelt. Die tatsächliche Anzahl der Exzitonen pro Nanokristall folgt einer Poisson-Verteilung. Deshalb kann in manchen Partikeln auch eine höhere Anzahl an Exzitonen vorliegen, welche über die Zahl der Zustände im Valenzband des CdSe-Kern hinausgeht und somit zur CdS-Emission beiträgt, obwohl die durchschnittliche Anzahl darunter liegt. Die Wahrscheinlichkeit  $N$  Elektron-Loch-Paare in einem ausgewählten Nanokristall zu finden, wenn die durchschnittliche Bevölkerung der Nanokristalle  $\langle N \rangle$  ist, wird durch eine Poisson-Verteilung wie folgt beschrieben [82]:

$$P(N) = \frac{\langle N \rangle^N}{N!} \cdot e^{-\langle N \rangle}. \quad (6.2)$$

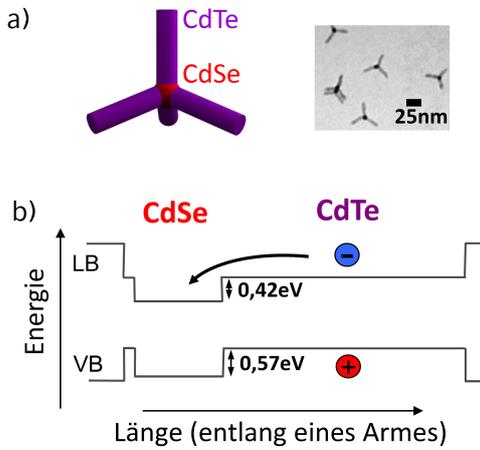
Die Probe *TP3* zeigt schon für eine niedrigere Anzahl an Ladungsträgerpaaren eine stärkere CdS-Emission und hat über alle Anregungsdichten hinweg die höchste Intensität verglichen mit Proben *TP2* und *NR2*. Wie schon erwähnt beeinflussen nicht strahlende Auger-Prozesse die Emission im Multi-Exzitonen-Regime. Deswegen sind die in Abbildung 6.1 abgebildeten PL-Intensitäten nicht nur durch die Anzahl der erzeugten Ladungsträger pro Nanokristall zu erklären. Der Vergleich zwischen *TP3* und *TP2* Tetrapods zeigt, dass das Partikelvolumen dabei eine wichtige Rolle spielt. *TP3* Tetrapods haben bei gleicher Anzahl an Ladungsträgern eine deutlich effizientere CdS-Emission (siehe Abbildung 6.4 b)). Als Konsequenz des größeren Partikelvolumens für *TP3* ist die Auger-Rekombination weniger ausgeprägt als in anderen, kürzeren Nanokristallen. In elongierten Strukturen wie zum Beispiel Nanostäbchen konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der Auger-Prozess durch das größere Volumen weniger dominant ist, da eher Exzitonen als einzelne Ladungsträger miteinander wechselwirken [149]. Die langen Tetrapod-Strukturen *TP3* weisen jedoch noch eine weitaus effizientere Multiexzitonen-Emission auf.

**Zusammenfassung** Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel eine effiziente duale Emission der langen CdSe/CdS-Tetrapods gezeigt. Der Einfluss der Partikelform von Tetrapods gegenüber Nanostäbchen wurde dabei näher untersucht. Tetrapods sind viel effizientere Lichtabsorber und können eine große Anzahl an Exzitonen aufnehmen bevor die Bedingungen für eine optisch induzierte Transparenz (engl.: *bleaching*) erreicht werden. In Bezug auf die Emissionseigenschaften hat die Partikelform einen geringeren Effekt als die des Partikelvolumens, welches die relative Effizienz der Multiexzitonen-Emission bestimmt. Das Volumen hat einen starken Einfluss auf die nicht strahlenden Augerprozesse und kontrolliert somit die duale Emission. Das über die Anregungsintensität einstellbare Verhältnis der beiden PL-Intensitäten innerhalb eines Nanokristalls könnte Anwendung bei Bio-Markern [140] und in Licht emittierenden Bauteilen finden [142, 143].

## 7 Ladungstransfer-Exziton in Typ-II CdSe/CdTe-Tetrapods

Halbleiter-Nanokristalle sind vielversprechende Bausteine für künftige Generationen von Solarzellen. Sie finden Anwendung in inorganischen Nanokristall-Solarzellen [21, 150, 151], in hybriden Nanokristall-Polymer Solarzellen [16, 22, 152–155] sowie in Grätzel-Zellen [156, 157]. Kolloidale inorganische Nanokristalle könnten Prozessierungs-, Skalierungs- und Kosten-Vorteile zu organischen Solarzellen bieten und gleichzeitig die breitbandige Absorption und die hervorragenden Transporteigenschaften traditioneller Halbleiter-Solarzellen erhalten [158–160]. Bei der Synthese von Heterostrukturen ist es möglich, einen Typ-II Übergang mit einer räumlichen Trennung der photogenerierten Ladungsträger in einem Nanokristall zu realisieren. Eine detaillierte Beschreibung der Nanokristallsynthese findet sich in Abschnitt 2.1 und [153]. Die Möglichkeit einer intrinsischen Auftrennung von photogenerierten Exzitonen in CdSe/CdTe-Nanokristallen, zusammen mit einer breiten Absorption über einen großen Bereich des solaren Spektrums, machen diese Heterostrukturen interessant für die Photovoltaik. In zeitaufgelösten Messungen konnte nachgewiesen werden, dass eine Ladungstrennung und eine Lokalisierung der Ladungsträger in den unterschiedlichen Regionen bzw. Materialien der Heterostruktur stattfindet [161].

Weniger untersucht ist die Wechselwirkung zwischen den getrennten Ladungsträgern. Durch die Coulombwechselwirkung kann es trotz einer räumlichen Trennung zu einer Bindung der Ladungsträger, einem sogenannten Ladungstransfer-Exziton kommen. Diese Bindungsenergie muss für eine vollständige Trennung der Ladungsträger in photovoltaischen Anwendungen überwunden werden.



**Abbildung 7.1** | a) Die schematische Darstellung eines CdSe/CdTe-Tetrapods mit dem dazugehörigen TEM-Bild. b) Das Energieschema des Leitungs- und Valenzbandes entlang eines Tetrapod-Armes. Man erkennt den Typ-II Übergang zwischen den Materialien und die Trennung der im CdTe erzeugten Ladungsträger.

Eine effektive Trennung der Ladungsträger bzw. die Minimierung der Coulombwechselwirkung ist dabei ein wichtiger Schritt. In sphärischen Kern-Schale-Nanokristallen ist zum Beispiel die räumliche Trennung aufgrund der Geometrie relativ gering und somit die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch groß. Zudem ist die Extraktion der getrennten Ladungsträger aus den Nanostrukturen für eine photovoltaische Anwendung schwierig. Einen Ausweg könnten elongierte Nanokristalle bzw. Tetrapods bieten, die zum einen die quantenmechanische Beschränkung erhalten und zum anderen aufgrund ihrer Geometrie eine einfachere Kontaktierung ermöglichen. Dabei wurde noch

nicht untersucht, wie sich die Bindungsenergie des indirekten Exzitons in diesen verzweigten Strukturen verhält. Im Folgenden werden neben den optischen Eigenschaften der Typ-II Heterostrukturen die Coulombwechselwirkung zwischen dem räumlich getrennten Elektron-Loch-Paar untersucht.

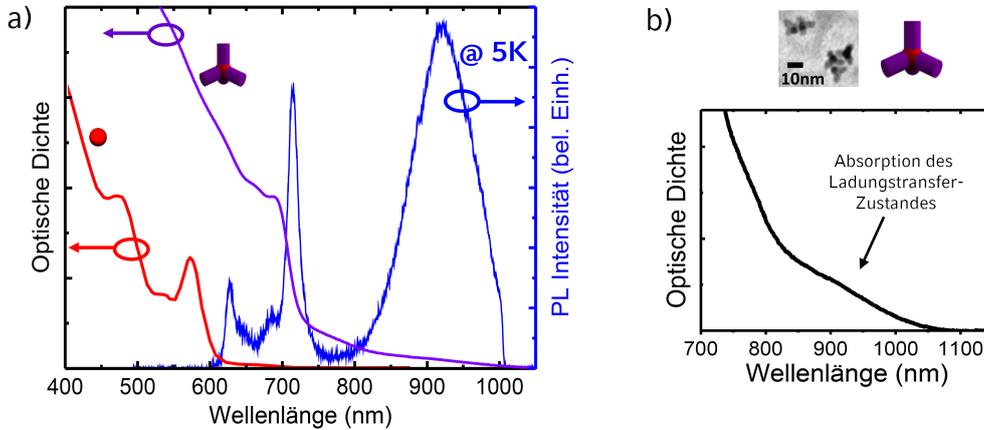
Die Tetrapods bestehen, wie in Abbildung 7.1 a) dargestellt, aus einem CdSe-Kern und vier CdTe-Armen. Durch einen Typ-II Übergang zwischen den Materialien findet eine intrinsische Ladungstrennung in diesen Strukturen statt (siehe Abbildung 7.1 b)). Die überwiegend in den CdTe-Armen erzeugten Ladungsträgerpaare werden dabei durch die Relaxation des Elektrons in den CdSe-Kern und den Verbleib des Lochs in den CdTe-Armen räumlich voneinander getrennt. Dabei soll geklärt werden, inwieweit die Geometrie bzw. die Länge der Nanokristalle die Coulombwechselwirkung der getrennten Ladungsträger beeinflusst. Durch die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie des (indirekten) „Ladungstransfer“-Exzitons erhält man Rückschlüsse auf die Bindungsenergie in diesen Strukturen. Durch einen Vergleich der Aktivierungsenergie bzw. Bindungsenergie

gie des Ladungstransfer-Exzitons für unterschiedlich lange Tetrapod-Strukturen kann eine Korrelation mit der CdTe-Armlänge hergestellt werden. Diese Korrelation lässt sich auch in den berechneten Bindungsenergien zeigen.

## 7.1 Optische Eigenschaften der Typ-II CdSe/CdTe-Tetrapods

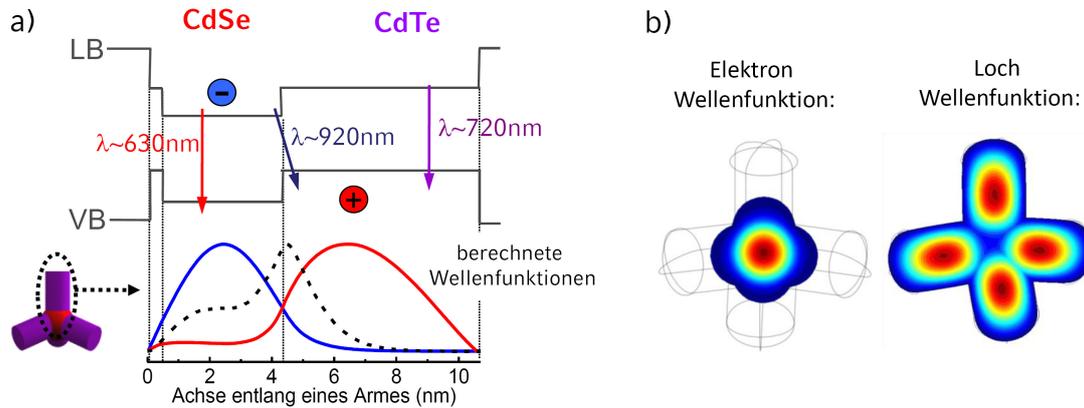
In Abbildung 7.2 a) sind die Absorptionsspektren des reinen CdSe-Kerns (Durchmesser 4 nm) und des CdSe/CdTe-Tetrapods  $TP_4$  mit einer CdTe-Armlänge von 10 nm dargestellt. Die Absorptionsbande des CdSe-Kerns (rote Kurve) startet bei etwa 600 nm mit einem ersten Absorptionsmaximum bei 580 nm. Die einzelnen Maxima repräsentieren dabei die elektronische Struktur des Kerns. In Violett ist das Absorptionsspektrum des CdSe/CdTe-Tetrapods dargestellt und wird von der beginnenden Absorptionsbande des CdTe bei 700 nm dominiert. In der gleichen Abbildung 7.2 a) ist das Photolumineszenz-Spektrum der  $TP_4$  Tetrapods bei  $T = 5$  K (blaue Kurve) dargestellt. Die Anregung der Probe fand bei 514 nm mittels eines Dauerstrichlasers (Argon-Ionen-Laser) statt. Bei der Anregung wurde im Durchschnitt nur ein Elektron-Loch-Paar pro Tetrapod erzeugt. Die PL wurde über ein Spektrometer und eine im Nahinfraroten sensitiven CCD Kamera (iStar, Andor) detektiert (siehe Abschnitt 3.3).

Man erkennt drei charakteristische Emissionsmaxima, welche den einzelnen Absorptionsbanden zugeordnet werden können. Das Maximum bei 620 nm ist die Photolumineszenz des CdSe-Kerns. Die Rotverschiebung der Emission gegenüber der Absorptionsbande des reinen CdSe-Kerns kann durch die geringere quantenmechanische Beschränkung des Kerns aufgrund der CdTe-Arme, die den Kern in einem Tetrapod umschließen, erklärt werden. Die Emission bei 700 nm kommt aus den CdTe-Armen und weist neben dem Hauptmaximum ein deutlich schwächeres Nebenmaximum bei 680 nm auf. Die CdTe-Arme wachsen üblicherweise in einer Wurtzit-Struktur entlang der vier bevorzugten Richtungen des CdSe-Zinkblende-Kerns. In hochauflösenden TEM-Bildern und Röntgendiffraktometrie-Messungen wurde jedoch vereinzelt ein Wechsel innerhalb der CdTe-Arme von einer Wurtzit-Struktur hin zu einer Zinkblende-Struktur beobachtet [18]. Diese vereinzelt



**Abbildung 7.2** | In a) sind die Absorptionsspektren des reinen CdSe-Kerns (rot) und des CdSe/CdTe-Tetrapods (violett) abgebildet. Zudem ist die Photolumineszenz der Tetrapods (blau) mit den Übergängen des CdSe, CdTe und dem Übergang bei 920 nm, zwischen dem Elektron des CdSe-Kerns und dem Loch im CdTe, bei  $T = 5$  K dargestellt. Die Emission bei 920 nm liegt weit unterhalb der Bandlücken des CdSe bzw. CdTe. Eine vergrößerte Darstellung der Absorption in diesem Wellenlängenbereich ist in b) abgebildet. Es kann ebenfalls eine schwache Absorption dieses indirekten Übergangs im Absorptionsspektrum beobachtet werden.

Regionen sind für die schwache Emission bei 680 nm verantwortlich. Das dritte Maximum um 920 nm ist unterhalb der Bandlücke beider Materialien (CdSe und CdTe) und entspricht energetisch einer Rekombination zwischen dem Elektron im CdSe und dem Loch im CdTe. Bei tiefen Temperaturen ( $T = 5$  K) ist diese Emissionsintensität des „Ladungstransfer-Exzitons“ bei kurzen Tetrapods  $TP_4$  am stärksten. Auch in der Absorptionskurve ist eine direkte Absorption dieses Übergangs zwischen 900 nm-950 nm zu sehen. Eine vergrößerte Ansicht dieser Absorption ist in Abbildung 7.2 b) dargestellt. In Solarzellen könnten somit auch Photonen unterhalb der Bandkante der verwendeten Materialien absorbiert werden und somit einen noch größeren Bereich des solaren Spektrums abdecken [162–164]. Durch den großen Absorptionsquerschnitt der CdTe-Arme werden nahezu alle angeregten Ladungsträger im CdTe erzeugt. Anschließend erfolgt eine Ladungstrennung des Elektrons und Lochs, wodurch eine effiziente Photolumineszenz der Tetrapods verhindert wird. Zeitaufgelöste Messungen in CdSe/CdTe-Heterostrukturen zeigen, dass eine sehr schnelle Ladungstrennung auf einer sub-Pikosekunden Skala stattfindet [161] und somit weitaus schneller

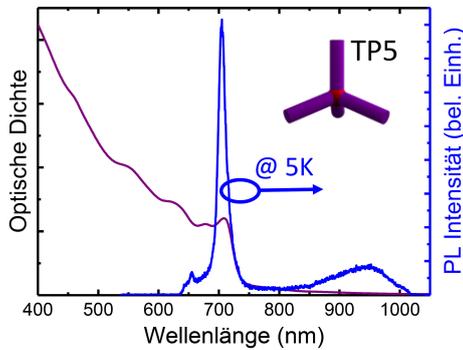


**Abbildung 7.3** | a) Die Querschnitte der berechneten Wellenfunktionsverteilung für Elektron und Loch entlang eines Tetrapod-Arms sind zusammen mit der dazugehörigen Bandstruktur und den möglichen optischen Übergängen dargestellt. Zusätzlich ist der Wellenfunktionsüberlapp zwischen der Elektron- und Loch-Wellenfunktion als gestrichelte Linie angegeben. In b) wird die Wellenfunktionsverteilung für Elektron und Loch in einem CdSe/CdTe-Tetrapod gezeigt.

ist, als eine strahlende Rekombination. Es kann jedoch, wie in Abbildung 7.2 a) gezeigt, eine schwache Photolumineszenz beobachtet werden, wobei im Spektrum alle drei Übergänge aus dem CdSe, CdTe und dem indirekten Übergang zwischen den Materialien sichtbar sind.

Um die Emissionseigenschaften besser zu verstehen, wurden die Lokalisierungen bzw. Wellenfunktionsverteilungen der Ladungsträger in diesen Strukturen mittels effektiver Masse-Simulationen berechnet. Die Betrachtung der Wellenfunktionsverteilung an der Bandkante dieser Heterostrukturen könnte Aufschluss über die Wahrscheinlichkeit und Intensität möglicher optischer Übergänge geben. Durch die Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung zwischen dem Elektron im CdSe-Kern und dem Loch im CdTe kann die Bindungsenergie des Exzitons in diesen Typ-II Heterostrukturen berechnet werden. Eine genaue Beschreibung der Simulationen findet sich in Abschnitt 9.1. Die Querschnitte der berechneten Wellenfunktionsverteilung für Elektron und Loch entlang eines Tetrapod-Arms sind in Abbildung 7.3 a) dargestellt. Die Lokalisierung des Elektrons im CdSe-Kern und des Lochs in den CdTe-Armen wird hierbei sichtbar. Wobei die Wellenfunktionen des Elektrons und Lochs auch in das jeweils andere Material tunneln können und somit ein Wellenfunktionsüberlapp zwischen den Ladungsträgern ent-

steht. Dieser Überlapp zwischen der Elektron- und Loch-Wellenfunktion ist ebenfalls als Querschnitt (gestrichelt) abgebildet. In der schematischen Darstellung der dazugehörigen Bandstruktur sind zusätzlich die möglichen optischen Übergänge mit Pfeilen und den jeweiligen Wellenlängen angegeben. Man erkennt, dass der stärkste Überlapp der Wellenfunktionen am indirekten Übergang zwischen den Materialien herrscht. Jedoch ist auch ein Wellenfunktionsüberlapp im CdSe und CdTe in den Simulationen zu beobachten und ermöglicht somit prinzipiell eine Emission aus dem CdSe und CdTe. Die dreidimensionalen Wellenfunktionsverteilungen von Elektron und Loch in dieser Tetrapod-Struktur sind in Abbildung 7.3 b) dargestellt.

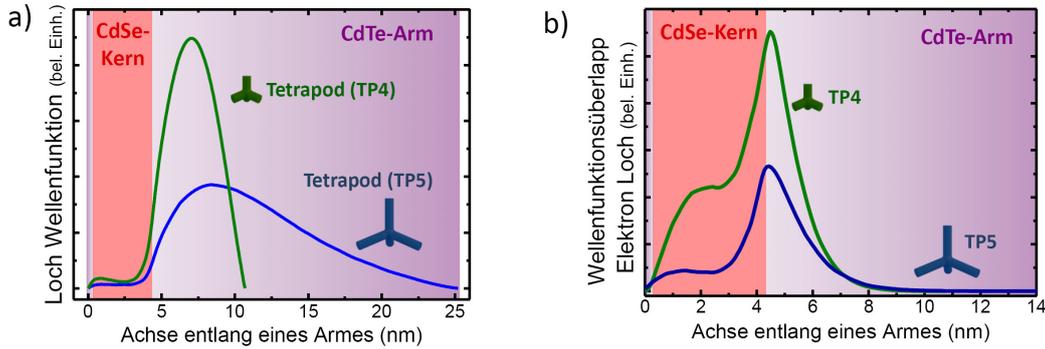


**Abbildung 7.4** | Das Absorptions- und PL-Spektrum ist für Tetrapods  $TP5$  (25 nm Armlänge) dargestellt. Es wird eine im Vergleich zur CdTe-Emission deutlich schwächere PL-Intensität des indirekten Exzitons beobachtet.

Emission ist in den  $TP5$  Tetrapods aufgrund der zweieinhalb mal längeren CdTe Arme deutlich stärker ausgeprägt. Die dort angeregten Elektron-Loch-Paare erreichen eventuell nicht alle den CdSe/CdTe-Übergang und rekombinieren strahlend in den CdTe-Armen.

Eine schwächere Emission des indirekten Exzitons in den  $TP5$  Tetrapods könnte durch einen geringeren Wellenfunktionsüberlapp zwischen Elektron und Loch erklärt werden. Betrachtet man die berechneten Wellenfunktionsverteilungen in diesen längeren Nanostrukturen, so kann eine deutlich stärker delokalisierte Loch-

In Abbildung 7.4 ist das Absorptions- und PL-Spektrum eines längeren CdSe/CdTe-Tetrapods  $TP5$  (25 nm Armlänge) dargestellt. Die Größe des CdSe-Kern wurde in den unterschiedlich langen Tetrapods  $TP4$  und  $TP5$  konstant gehalten. Das PL-Spektrum wurde wie in Abbildung 7.2 a) bei tiefen Temperaturen ( $T = 5$  K) aufgenommen. Die PL-Intensität des indirekten Ladungstransfer-Exzitons ist im Vergleich zur CdTe-Emission deutlich schwächer. In den kürzeren  $TP4$  Tetrapods haben dagegen beide Emissionen eine vergleichbare Intensität. Die CdTe-



**Abbildung 7.5** | In a) sind die Querschnitte der Loch-Wellenfunktion entlang eines Armes der unterschiedlich langen Tetrapods  $TP_4$  und  $TP_5$  dargestellt. Der CdSe-Kern ist für beide Strukturen gleich. Die Loch-Wellenfunktion ist aufgrund der längeren CdTe-Arme in  $TP_5$  deutlich stärker delokalisiert. b) Berechnet man nun den Wellenfunktionsüberlapp zwischen Elektron und Loch in den unterschiedlich langen CdSe/CdTe-Tetrapods, so kann eine deutliche Reduzierung des Überlapps für die langen  $TP_5$  Tetrapod-Strukturen beobachtet werden.

Wellenfunktion aufgrund der längeren Tetrapod-Arme beobachtet werden. In Abbildung 7.5 a) ist jeweils die Loch-Wellenfunktion für die kurzen  $TP_4$  und langen  $TP_5$  Tetrapods als Querschnitte entlang eines Armes dargestellt. Die Wellenfunktionsüberlappungen für die beiden Tetrapods sind in Abbildung 7.5 b) abgebildet. Durch eine stärkere Delokalisierung des Lochs ist der Überlapp in der längeren Tetrapod-Struktur  $TP_5$  im Vergleich zu den  $TP_4$  Tetrapods nur halb so groß. Die verschiedenen Wellenfunktionsüberlappungen in den beiden Heterostrukturen könnten die unterschiedlichen optischen Eigenschaften erklären, wobei weitere Ursachen nicht ausgeschlossen werden können. In Nanostäbchen, die aus einer Abfolge von CdTe/CdSe/CdTe-Materialien bestehen, konnte kürzlich ebenfalls eine Emission aus dem CdSe und dem indirekten Übergang zwischen dem CdSe/CdTe beobachtet werden [165].

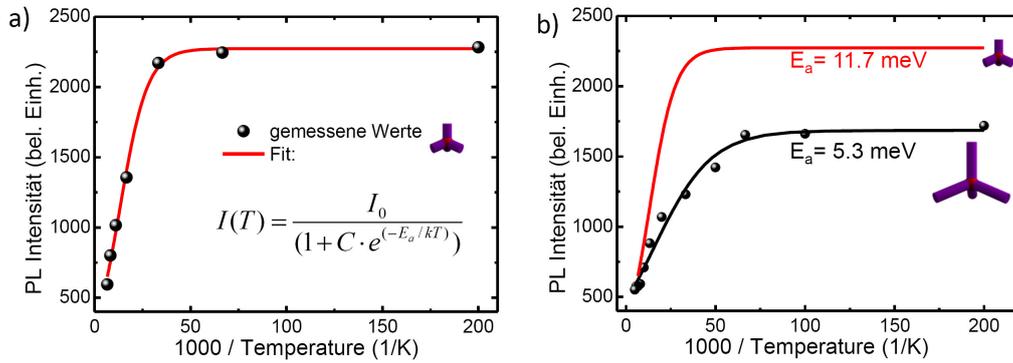
Die unterschiedlichen Wellenfunktionsüberlappungen bzw. Lokalisierungen der Ladungsträger führen zu unterschiedlich starken Coulombwechselwirkungen, die in unterschiedlichen Bindungsenergien des indirekten Exzitons resultieren. Die Coulombwechselwirkung bzw. die Bindungsenergien zwischen den räumlich getrennten Ladungsträgern in Typ-II Tetrapods werden im Folgenden näher betrachtet.

## 7.2 Bindungsenergien in Typ-II Tetrapods

Für die experimentelle Bestimmung der Bindungsenergien in diesen Heterostrukturen muss man die Coulombanziehung des Ladungstransfer-Exzitons überwinden und die Ladungsträger voneinander trennen. Je nach Größe der Bindungsenergie kann dafür ein elektrisches Feld benutzt werden oder man verwendet verschiedene Temperaturen für eine thermische Dissoziation des indirekten Exzitons. Dabei wird eine Reduzierung der Emissionsintensität des indirekten Übergangs in Abhängigkeit des elektrischen Feldes bzw. der Temperatur beobachtet [166, 167]. In Polymeren liegen die Aktivierungs- bzw. Bindungsenergien aufgrund der niedrigen dielektrischen Konstanten über 100 meV und werden über feldabhängige Messungen bestimmt [168]. In Halbleiter-Nanokristallen aus II-VI Materialien sind die dielektrischen Konstanten deutlich höher und somit die Coulombwechselwirkungen aufgrund einer stärkeren Abschirmung (engl.: *screening*) zwischen den Ladungsträgern schwächer. In den untersuchten Heterostrukturen wurde für die PL-Intensität des indirekten Übergangs eine starke Temperaturabhängigkeit beobachtet. Die PL-Intensität steigt dabei exponentiell mit sinkender Temperatur und sättigt jeweils bei einem bestimmten Wert. Diese Beobachtung deutet auf zwei konkurrierende Rekombinationsprozesse hin, einem strahlenden und einem nicht strahlenden. Die Temperaturabhängigkeit der integrierten PL-Intensität kann in diesem Fall durch ein Arrhenius-Modell beschrieben werden:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \cdot e^{-E_a/kT}}, \quad (7.1)$$

wobei  $I(T)$  und  $I_0$  die integrierten PL-Intensitäten bei der Temperatur  $T$  bzw.  $0\text{ K}$  sind und  $E_a$  die Aktivierungsenergie darstellt [169, 170]. Die Konstante  $C$  charakterisiert das Verhältnis zwischen strahlender und nicht strahlender Rate. Die Reduzierung der PL-Intensität bei einer Erhöhung der Temperatur wird durch nicht strahlende Rekombinationsprozesse verursacht, aufgrund einer Dissoziation von Exzitonen. Es wurde für Typ-II Quantenpunkte und Quantenfilme unterschiedlicher Materialien gezeigt, dass die Aktivierungsenergie somit mit der Bindungsenergie des Exzitons assoziiert werden kann [171, 172].



**Abbildung 7.6** | a) Die integrierte PL-Intensität für CdSe/CdTe-Tetrapods  $TP_4$  ist über die inverse Temperatur aufgetragen (schwarze Punkte). Die rote Kurve gibt dabei die Anpassung des Arrhenius-Modells (Gleichung im Graphen) an die Datenpunkte an. In b) sind die gleichen Messungen für längere  $TP_5$  Tetrapods dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt ebenfalls die Arrhenius-Modell-Anpassung an die gemessenen Datenpunkte. Die aus den Anpassungen extrahierten Aktivierungsenergien sind zusätzlich angegeben.

In Abbildung 7.6 a) ist die integrierte PL-Intensität für CdSe/CdTe-Tetrapods  $TP_4$  über die inverse Temperatur aufgetragen (schwarze Punkte). Die rote Kurve gibt dabei die Anpassung der Gleichung (7.1) an die Datenpunkte an. Man erkennt eine gute Übereinstimmung des Arrhenius-Modell mit den gemessenen Werten. Aus dem Fit der temperaturabhängigen PL-Messungen kann für kurze Tetrapods  $TP_4$  eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 11,7 \text{ meV}$  mit einem Fehler von  $\pm 1,0 \text{ meV}$  extrahiert werden. In Abbildung 7.6 b) sind die gleichen Messungen und der dazugehörige Fit des Arrhenius-Modells für lange CdSe/CdTe-Tetrapods  $TP_5$  dargestellt. Zum Vergleich ist der angepasste Verlauf der kurzen Tetrapods ebenfalls mit im gleichen Graph abgebildet. Aus dem Verlauf der PL-Intensität für die längeren Tetrapods kann eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 5,3 \text{ meV}$  mit einem Fehler von  $\pm 0,7 \text{ meV}$  extrahiert werden. Die längeren Tetrapod-Strukturen haben damit eine um die Hälfte geringere Aktivierungsenergie für das indirekte Exziton. Vergleicht man die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien mit den berechneten Bindungsenergien in diesen Strukturen, so erhält man ähnliche Werte. Die berechnete Bindungsenergie des indirekten Exzitons für die längeren Tetrapods  $TP_5$  ist ebenfalls um die Hälfte geringer verglichen mit den  $TP_4$  Strukturen. Für die kürzeren Tetrapods  $TP_4$  ergibt sich eine Bindungsenergie

von  $E_b = 8,0$  meV und für die längeren Tetrapods *TP5* Exziton-Bindungsenergie von  $E_b = 3,8$  meV. Die berechneten Bindungsenergien liegen für beide Strukturen etwas unter den experimentell bestimmten Werten. Sie bestätigen aber ebenfalls die reduzierte Coulombwechselwirkung von Elektron und Loch in den längeren Tetrapod-Strukturen mit einem geringeren Wellenfunktionsüberlapp und einer geringeren Bindungsenergie. In sphärischen CdTe/CdSe- (Kern/Schale-) Nanokristallen konnte eine deutlich höhere Bindungsenergie von  $E_b = 17,5$  meV beobachtet werden [172]. Im Vergleich zu Typ-I Heterostrukturen (kurze Tetrapods *TP1*:  $E_b = 75$  meV und langen Tetrapods *TP3*:  $E_b = 61$  meV) liegen die Exziton-Bindungsenergien in diesen Typ-II Tetrapods (kurze Tetrapods *TP4*:  $8,0$  meV und langen Tetrapods *TP5*:  $E_b = 3,8$  meV) jedoch deutlich darunter.

**Zusammenfassung** Die untersuchten CdSe/CdTe-Tetrapods bestehen aus einem CdSe-Kern und vier CdTe-Armen. Diese Heterostrukturen besitzen einen Typ-II Übergang zwischen den beiden Materialien, wobei das Elektron nach der Ladungsträgeranregung in den CdTe-Armen in einem sehr schnellen Prozess in den CdSe-Kern relaxiert und das Loch in den CdTe-Armen verbleibt. Trotz einer effizienten Trennung von Elektron und Loch zeigen diese Tetrapods bei tiefen Temperaturen ( $T = 5$  K) eine schwache Emission der einzelnen Materialien sowie des indirekten Exzitons am Übergang zwischen dem CdSe und dem CdTe. Die Absorption des indirekten Übergangs kann ebenfalls im Spektrum weit unterhalb der Bandlücken der beiden Materialien bei 920 nm beobachtet werden. Die Simulation der Wellenfunktionen in diesen Heterostrukturen zeigt ein Tunneln des Elektrons in die CdTe-Arme sowie ein Tunneln des Lochs in den CdSe-Kern. Der entstehende Wellenfunktionsüberlapp ermöglicht eine strahlende Emission in den jeweiligen Materialien, wobei der Überlapp am Übergang zwischen dem CdSe und CdTe am größten ist. In Tetrapod-Strukturen mit längeren Armen beobachtet man dagegen eine schwächere Emission des indirekten Exzitons. Die berechnete Loch-Wellenfunktion in dieser Struktur zeigt eine stärker delokalisierte Wellenfunktion aufgrund der längeren CdTe-Arme, wodurch der Wellenfunktionsüberlapp reduziert wird. Neben den optischen Eigenschaften wird die Coulombwechselwirkung bzw. die Bindungsenergie zwischen dem räumlich getrennten Elektron-Loch-Paar bestimmt. Über temperaturabhängige Photolumineszenz-Messungen

kann die Aktivierungsenergie des indirekten Exzitons bestimmt werden, welche mit der Bindungsenergie assoziiert werden kann. Längere Tetrapod-Strukturen zeigen eine geringere Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch, welche eine kleinere Exziton-Bindungsenergie zur Folge hat. Diese längenabhängige Reduzierung der Bindungsenergie des indirekten Exzitons kann auch in den effektive Masse-Simulationen beobachtet werden.



## 8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wechselwirkungen und Dynamiken der Ladungsträger in Halbleiter-Nanokristallen untersucht. Bei den untersuchten Nanostrukturen handelt es sich um Halbleiter-Tetrapods, welche eine Heterostruktur aufweisen, bestehend aus einem Cadmiumselenid- (CdSe-) Kern und vier tetraedrisch angewachsenen Cadmiumsulfid- (CdS-) bzw. Cadmiumtellurid- (CdTe-) Armen. Je nach Materialkomposition weisen sie in ihrer Heterostruktur einen Typ-I (CdSe/CdS) oder Typ-II (CdSe/CdTe) Übergang auf. Um die Coulombwechselwirkung und die Dynamiken in diesen verzweigten Tetrapod-Heterostrukturen zu analysieren, wurden verschiedene experimentelle Methoden angewandt und kombiniert. Die zeitaufgelösten Messungen wurden mit einem Streak-Kamera-Aufbau und einem Pump-Probe-Aufbau realisiert. Zusätzlich wurde neben den Photolumineszenz- (PL-) Messungen der Proben im Ensemble auch Einzelpartikelspektroskopie durchgeführt. Diese Untersuchungsmethoden zusammen mit effektive Masse-Simulationen lieferten einen tieferen Einblick in die physikalischen Vorgänge in diesen Nanostrukturen.

Die optischen Eigenschaften der CdSe/CdS-Tetrapods sind im Wesentlichen durch eine Absorption der CdS-Arme und einer Photolumineszenz aus dem CdSe-Kern charakterisiert. Aufgrund des hohen Absorptionsquerschnitts findet eine Absorption des Lichts bzw. die Erzeugung der angeregten Ladungsträger überwiegend in den CdS-Armen statt. Durch die Bandstruktur der CdSe/CdS-Heterostruktur erfolgt eine Relaxation des Lochs aus den CdS-Armen in den sphärischen CdSe-Kern, in dem das Loch lokalisiert. Aufgrund der flachen Bandstruktur im Leitungsband wird die Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion im Wesentlichen durch die Geometrie des Nanokristalls und die Coulombwechselwirkung und somit durch die Lokalisierung des Lochs bestimmt. Dadurch bieten diese

CdSe/CdS-Heterostrukturen eine gute Möglichkeit die Coulombwechselwirkungen in dreidimensionalen Nanostrukturen zu untersuchen.

Durch die polarisationsaufgelöste Einzelpartikelspektroskopie kombiniert mit effektiven Masse-Simulationen war es möglich, einen tieferen Einblick in die Wellenfunktionsverteilungen der Ladungsträger in verzweigten Nanoobjekten zu erhalten und Lokalisierungseffekte zu untersuchen. Speziell der Verzweigungspunkt, an dem die Nanokristall-Arme zusammenlaufen, stand im Fokus. CdSe/CdS-Tetrapods zeigen ein nahezu isotropes Absorptionsverhalten, wobei die vier symmetrisch um den Kern verteilten Arme das meiste Licht absorbieren. In der Emission weisen diese Strukturen dagegen zu 80 % eine linear polarisierte Photolumineszenz auf. Es konnte hierbei zum ersten Mal gezeigt werden, dass eine asymmetrische Lokalisierung der Elektron-Wellenfunktion aufgrund einer leichten Asymmetrie der Tetrapod-Armdurchmesser zu einer polarisierten Emission des Tetrapods führt. Schon minimale Brechungen der Symmetrie haben einen Einfluss auf die Emissionseigenschaften. Neben den verzweigten Systemen der Tetrapods wurden zum Vergleich auch eindimensionale CdSe/CdS-Strukturen untersucht, sogenannte Nanostäbchen, die anstelle von vier Armen nur einen CdS-Arm haben. Diese besitzen durch ihre „eindimensionale“ Geometrie eine hohe Polarisationsanisotropie, welche im Gegensatz zu den Tetrapod-Strukturen keine Temperaturabhängigkeit aufweist.

Größere Tetrapod-Strukturen bieten durch ihre Geometrie die Möglichkeit, den Absorptionsquerschnitt aufgrund der vier längeren Arme zu erhöhen und gleichzeitig die quantenmechanische Beschränkung zu erhalten. Bei immer länger werdenden Nanostrukturen erreichen jedoch nicht alle angeregten Ladungsträger im CdS den CdSe-Kern und rekombinieren strahlend in den Tetrapod-Armen. Mit Einzelfluoreszenz-Messungen konnte erstmals eine duale Emission des CdSe bzw. CdS einzelner Nanokristalle nachgewiesen werden. Exzitonen lokalisieren somit auch außerhalb des CdSe-Kerns, wobei eine CdS-Emission in Tetrapods fast ausschließlich aus nur einem der vier Arme beobachtet wird. Ein Fallenzustand in einem CdS-Arm wird für die Lokalisierung des Lochs und aufgrund der Coulombanziehung auch für die Lokalisierung des Elektrons im gleichen Arm verantwortlich gemacht. Die PL-Emissionen des CdSe bzw. CdS unterscheiden sich stark in ihren Photolumineszenzunterbrechungen (Blinken). So weisen CdSe/CdS-Nanokristalle

---

mit einer Tetrapod-Struktur (für kolloidale Quantenpunkte) eine sehr stabile Kern-Emission mit einem stark reduzierten Blinkverhalten auf. Die reduzierte Wechselwirkung des Exzitons im Kern mit der Nanokristall-Umgebung bzw. mit Oberflächenzuständen kann dafür verantwortlich gemacht werden. Der CdSe-Kern ist hierbei von den vier CdS-Arme umgeben und dadurch von der Umgebung abgeschirmt. Die Reduzierung der nicht strahlenden Prozesse bzw. des Blinkens ist für Anwendungen der Nanokristalle in der Optoelektronik von großer Bedeutung. CdSe/CdS-Tetrapods sind durch ihren hohen Absorptionsquerschnitt und ihre sehr stabile CdSe-Kern-Emission somit vielversprechende Kandidaten.

Mit Hilfe von zeitaufgelösten transienten Absorptionsmessungen wurden die allgemeinen Ladungsträger-Dynamiken in den Heterostrukturen untersucht, im Speziellen die gekoppelte Dynamik zwischen Elektron und Loch. Zusammen mit zeitaufgelösten PL-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Ladungsträgerdynamiken von Elektron und Loch in Tetrapods durch die Coulombwechselwirkung zwar gekoppelt sind, allerdings nicht vollständig in einem Exzitonbild beschrieben werden können. In kürzeren Tetrapods wurde bei einer Anregung der Ladungsträger in den CdS-Armen eine schnelle Entvölkerung der Bandkanten-Zustände des CdS durch eine Lochlokalisierung im CdSe-Kern beobachtet. In Tetrapods mit längeren Armen besteht dagegen (bei tiefen Temperaturen  $T = 5\text{K}$ ) eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen Locheinfang im CdS mit einer Lokalisierung des Lochs in einem der vier Arme. In diesem Fall zieht das Loch aufgrund der Coulombanziehung das Elektron, welches ursprünglich im Kern lokalisiert war, in den Arm (engl: *Coulomb drag*), in dem beide lokalisieren und rekombinieren. Die gekoppelte Dynamik wurde des Weiteren in CdSe/CdS-Nanostäbchen verschiedener Größen untersucht und mit denen der Tetrapods verglichen. Die Ladungsträgerdynamiken sind in Nanostäbchen und Tetrapods relativ ähnlich. Die Coulombwechselwirkung und damit die Bindungsenergie zwischen Elektron und Loch ist in den Strukturen jedoch unterschiedlich, was sich in den Dynamiken der kürzeren Heterostrukturen bemerkbar macht.

Die optischen Eigenschaften der CdSe/CdS-Heterostrukturen wurden ebenfalls bei hohen Anregungsdichten analysiert, um die Wechselwirkungen vieler angeregter Ladungsträger-Paare in den verschiedenen Strukturen zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass CdSe/CdS-Tetrapods eine effiziente Multiexziton-

Emission haben, die bei größer werdendem Volumen der Nanopartikel optimiert werden kann. Das größere Volumen der längeren Tetrapods ermöglicht bei gleichbleibenden Emissionsenergien eine duale Emission aus dem CdSe und dem CdS mit vergleichbaren Intensitäten. Die relativen PL-Intensitäten der dualen Emission, welche durch die Exziton-Phasenraum-Füllung und die Auger-Rekombination beeinflusst werden, können durch die Anregungsdichten des Pump-Lasers effektiv eingestellt werden. Die CdSe/CdS-Tetrapods könnten mit ihrem hohen Absorptionsquerschnitt und einer reduzierten Auger-Wechselwirkung sowie einer effizienten Multiexzitonen-Emission in Lasern Anwendung finden, welche sich durch eine breitbandige optische Verstärkung bei gleichzeitiger niedriger Laserschwelle auszeichnen.

In dieser Arbeit wurden darüber hinaus die auftretenden Coulombeffekte in Typ-II CdSe/CdTe-Tetrapods näher betrachtet. Dabei wurde untersucht, inwieweit die Geometrie bzw. die Länge der Nanokristalle die Wechselwirkung zwischen dem räumlich getrennten Elektron-Loch-Paar beeinflusst. Durch die Bestimmung der thermischen Aktivierungsenergie bzw. der Bindungsenergie des (indirekten) „Ladungstransfer“-Exzitons in unterschiedlich langen Tetrapod-Strukturen konnte eine Korrelation zwischen der Tetrapod-Armlänge und der Bindungsenergie des Ladungstransfer-Exzitons hergestellt werden. Längere Tetrapod-Strukturen zeigen eine geringere Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch, welche sich in einer kleineren Exziton-Bindungsenergie niederschlägt. Die längenabhängige Reduzierung der Bindungsenergie des indirekten Exzitons wird auch in den effektive Masse-Simulationen beobachtet.

# 9 Anhang

## 9.1 Berechnung der Wellenfunktionsverteilungen in Nanokristallen

In diesem Abschnitt werden die Simulationen der Wellenfunktionsverteilungen in den Halbleiter-Nanokristallen erläutert. Die Berechnungen für die dreidimensionalen Nanostrukturen wurden über die finite Elemente Methode durchgeführt und sind eine Erweiterung des effektiven Massemodells. Dabei wird auch die Coulombwechselwirkung zwischen den Ladungsträgern für die Berechnung der Energie-Eigenzustände des Exzitons und der Wellenfunktionen berücksichtigt. Die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen liegen im Bereich der „starken Beschränkung“, d.h. die Quantisierungsenergie ist stärker als die Coulombwechselwirkung. Selbst für die längeren dreidimensionalen Nanokristalle bleibt die starke Beschränkung durch die weiter bestehenden räumlichen Einschränkungen in zwei Dimensionen erhalten. Die Gesamtenergie des Exzitons ergibt sich dabei aus der Bandlücke und den separaten Quantisierungsenergien des Elektrons und des Lochs [44, 45, 59]. Der Anteil der Coulombwechselwirkung an der Exzitonenergie beträgt selbst in kleinen sphärischen Nanokristallen etwa 20 Prozent [50]. Die Coulombwechselwirkungen fallen dabei zu größeren Nanokristallen hin noch stärker ins Gewicht. Für eine vollständige Beschreibung ist somit die Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung notwendig [50, 59] und für einen Vergleich von Experiment und Theorie unerlässlich. Speziell für einen qualitativen wie quantitativen Vergleich der Exzitonenergie sowie der Ladungsträgerlokalisierung in den dreidimensionalen Strukturen ist die Miteinbindung der Coulombwechselwirkung essentiell. Der vollständige Hamilton-Operator für die Beschreibung eines Exzitons lautet:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 + V_e(\vec{r}_e) + V_h(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}, \quad (9.1)$$

wobei  $m_{e/h}^*$  jeweils die effektive Masse des Elektrons und Lochs darstellt und  $V_{e/h}(\vec{r})$  das jeweilige Potential [75]. Aufgrund der kleineren Coulombwechselwirkung im Vergleich zur Quantisierungsenergie sind die Wellenfunktionen im Wesentlichen durch den Potentialverlauf aufgrund des Materials und der Geometrie bestimmt. Die Coulombwechselwirkung kann durch ein effektives Potential beschrieben werden, welches eine Entkopplung des Operators für Elektron und Loch ermöglicht. Der Hamilton-Operator kann in folgende Operatoren für Elektron und Loch zerlegt werden:

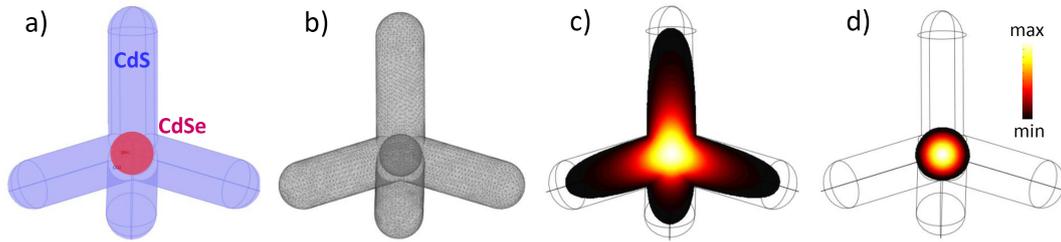
$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 + V_e(\vec{r}_e) + V_{h_{effektiv}}(\vec{r}_e) \quad (9.2)$$

$$H_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 + V_h(\vec{r}_h) + V_{e_{effektiv}}(\vec{r}_h) \quad (9.3)$$

Dabei ist das Potential, welches die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch darstellt, als Lösung der Poissongleichung im jeweiligen Operator berücksichtigt. Die Ladungsträgerverteilung  $\rho_{e/h}$  in der Poissongleichung wird über die Wellenfunktionsverteilung bzw. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des entsprechenden Ladungsträgers bestimmt.

$$\Delta V_{e/h_{effektiv}}(\vec{r}) = -\frac{\rho_{e/h}(\vec{r})}{\epsilon\epsilon_0} = -\frac{\mp e |\Psi_{e/h}(\vec{r})|^2}{\epsilon\epsilon_0} \quad (9.4)$$

Durch einen iterativen Hartree-Ansatz kann die Exzitonenergie und die Wellenfunktion unter Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung berechnet werden. Die Verwendung der finiten Elemente Methode ermöglicht dabei die Berechnungen für beliebige dreidimensionale Nanostrukturen. Diese Berechnungsmethode wurde schon für sphärische Nanokristalle von Lahel und Einevoll [75] und für elongierte Nanokristalle von J. Müller [56] verwendet. Die iterative Berechnung startet mit der Gleichung (9.3) zunächst ohne einen Wechselwirkungsterm. Mit der resultierenden ungestörten Wellenfunktion des Lochs wird nun über Gleichung (9.4) das Coulombpotential des Lochs berechnet. Im nächsten Schritt



**Abbildung 9.1** | In a) ist die Geometrie eines CdSe/CdS-Tetrapods illustriert. Die Zerlegung der Nanostruktur in das Gitternetz der finiten Elemente ist in b) dargestellt. c) Die berechnete Wellenfunktion des Elektrons ist als Falschfarbendarstellung abgebildet. d) Die Loch-Wellenfunktion ist vollständig im CdSe Kern lokalisiert.

wird dieses für die Berechnung der Elektron-Wellenfunktion in Gleichung (9.2) verwendet um daraufhin das Coulombpotential des Elektrons zu berechnen. Anschließend wird erneut die Wellenfunktion des Lochs in Gleichung (9.4) berechnet, diesmal jedoch mit dem Wechselwirkungsterm. Somit ist die erste Iteration abgeschlossen und der Berechnungszyklus beginnt erneut. Eine stabile Lösung und konvergierende Eigenwerte erhält man je nach Geometrie und Bandstruktur nach etwa 3-4 Iterationen. In Abbildung 9.1 a) ist exemplarisch die Geometrie der kurzen CdSe/CdS Tetrapods *TP1* mit dem CdSe-Kern und vier CdS-Armen abgebildet. In b) ist die Nanostruktur in ein Gitter von (endlichen) kleineren Elementen aufgeteilt (finite Elemente), mit dessen Hilfe die Gleichungen für diese Geometrie gelöst werden. Abbildung 9.1 c) stellt die berechnete Elektron-Wellenfunktion an der Bandkante in einem Falschfarbenvorgang dar. Die lokalisierte Loch-Wellenfunktion ist in d) aufgrund der Bandstruktur (siehe Abbildung 2.4) im CdSe-Kern lokalisiert.

Es ist zusätzlich möglich elektrische Felder oder Oberflächenladungen über einen zusätzlichen Term in Gleichung (9.2) und Gleichung (9.3) zu berücksichtigen. Somit kann der quantenbeschränkte Starkeffekt und sein Einfluss auf die Wellenfunktionen und Eigenwerte in den Nanostrukturen untersucht werden [56].

## 9.2 Ratengleichungen: Berechnung der Ladungsträgerdynamik

Die durch die transiente Absorptionsspektroskopie bestimmten Relaxationsdynamiken in den CdSe/CdS-Heterostrukturen wurden mit den folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\Delta T/T(2,7\text{ eV}) \propto n_e^{CdS}(t) + n_h^{CdS}(t) \quad (9.5)$$

$$\Delta T/T(1,9\text{ eV}) \propto n_e^{CdSe}(t) + n_h^{CdSe}(t). \quad (9.6)$$

Dabei geben  $n_e(t)$  und  $n_h(t)$  die zeitliche Ladungsträgerpopulation durch Elektron und Loch der jeweiligen untersuchten Zustände im CdSe bzw. CdS an. Die zeitliche Entwicklung wurde dabei mit den folgenden gekoppelten Differentialgleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{dn_e^{CdS}(t)}{dt} &= G_e(t)/\tau_{Rel} \cdot (1 - \alpha) - n_e^{CdS}(t)/\tau_{Rek} - n_e^{CdS}(t)/\tau_{Kern} + n_e^{CdSe}(t)/\tau_{Falle} \\ \frac{dn_e^{CdSe}(t)}{dt} &= G_e(t)/\tau_{Rel} \cdot \alpha - n_e^{CdSe}(t)/\tau_{Rek} + n_e^{CdS}(t)/\tau_{Kern} - n_e^{CdSe}(t)/\tau_{Falle} \\ \frac{dn_h^{CdS}(t)}{dt} &= G_h(t)/\tau_{Rel} - n_h^{CdS}(t)/\tau_{Rek} - w(t) \cdot n_h^{CdS}(t)/\tau_{Kern} \\ \frac{dn_h^{CdSe}(t)}{dt} &= w(t) \cdot n_h^{CdS}(t)/\tau_{Kern} - n_h^{CdSe}(t)/\tau_{Rek} \end{aligned} \quad (9.7)$$

Die vier Gleichungen bilden dabei jeweils die Bandkantenzustände im CdS und im CdSe für Elektron und Loch. Dabei sind die Zustände des Lochs im CdSe-Kern und in den CdS-Armen im Gegensatz zum Elektron energetisch wohl separiert.  $G$  ist die Generierung der durch den Pumpuls bei 3,1 eV angeregten Ladungsträger. Die Relaxationzeit  $\tau_{Rel}$  in die Bandkantenzustände des CdS wird dabei mit 700 fs angegeben. Aufgrund der energetisch nahezu identischen Energieniveaus des Elektrons im CdSe und CdS sowie der schnelleren Relaxation des Elektrons aufgrund der viel geringeren effektiven Masse wird eine direkte Relaxation ins CdSe berücksichtigt. Der Koeffizient  $\alpha$  spiegelt dabei die berechneten Wellen-

funktionsverteilungen des Elektrons nach der Anregung wider (Abbildung 5.2 c)).  $\tau_{Kern}$  und  $\tau_{Falle}$  geben die Einfangzeit des Lochs in den CdSe-Kern bzw. in einen Fallenzustand im CdS an. Die Fallenzustände im CdS können in den Pump-Probe Messungen spektral nicht von den Bandkantenzuständen unterschieden werden. Die Einzelmolekülspektroskopie und temperaturabhängigen Messungen deuten auf energetisch flache Fallenzustände der Nanokristallen hin. Die in Fallenzuständen gefangenen Löcher tragen somit immer noch zu dem Bleichen des CdS-Signals bei. Deswegen wird der Einfang des Lochs in Fallenzustände des CdS mit einem Gewichtungsfaktor  $w$  mit der Einfangzeit  $\tau_{Falle}$  berücksichtigt ( $\frac{dw(t)}{dt} = w(t)/\tau_{Falle}$ ) und beeinflusst somit die Relaxation des Lochs in den CdSe-Kern. Aufgrund der Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch wird die Elektronlokalisierung in den Nanostrukturen beeinflusst. Die Lokalisierung des Lochs im Kern führt ebenfalls zu einer stärkeren Lokalisierung des Elektrons im Kern (siehe Abbildung 5.2 b)) und wird ebenfalls durch die Einfangzeit  $\tau_{Kern}$  beschrieben. Durch den Einfang des Lochs im CdS-Arm erfolgt hingegen eine vollständige Lokalisierung des Elektrons im CdS und führt zu einer Entvölkerung der Elektronenzustände des CdSe (Abbildung 5.2 d)). Die Rekombination des Elektron-Loch-Paares wird mit  $\tau_{Rek}$  berücksichtigt und wurde durch zeitaufgelöste PL-Messungen auf 100 ps bestimmt und für alle Proben konstant gehalten.



# Literaturverzeichnis

- [1] MORRIS, C. A. ; ANDERSON, M. L. ; STROUD, R. M. ; MERZBACHER, C. I. ; ROLISON, D. R.: Silica sol as a nanoglue: Flexible synthesis of composite aerogels. In: *Science* 284 (1999), Nr. 5414, S. 622–624 [ auf Seite 1]
- [2] CHAN, W. C. W. ; NIE, S. M.: Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. In: *Science* 281 (1998), Nr. 5385, S. 2016–2018 [ auf Seite 1]
- [3] BRUCHEZ, M. ; MORONNE, M. ; GIN, P. ; WEISS, S. ; ALIVISATOS, A. P.: Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. In: *Science* 281 (1998), Nr. 5385, S. 2013–2016 [ auf Seite 1]
- [4] CUI, Y. ; WEI, Q. Q. ; PARK, H. K. ; LIEBER, C. M.: Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. In: *Science* 293 (2001), Nr. 5533, S. 1289–1292 [ auf Seite 1]
- [5] SCHREUDER, M. A. ; XIAO, K. ; IVANOV, I. N. ; WEISS, S. M. ; ROSENTHAL, S. J.: White Light-Emitting Diodes Based on Ultrasmall CdSe Nanocrystal Electroluminescence. In: *Nano Letters* 10 (2010), Nr. 2, S. 573–576 [ auf Seite 1]
- [6] SAPRA, S. ; MAYILO, S. ; KLAR, T. A. ; ROGACH, A. L. ; FELDMANN, J.: Bright white-light emission from semiconductor nanocrystals: by chance and by design. In: *Advanced Materials* 19 (2007), Nr. 4, S. 569–+ [ auf Seite 1]
- [7] COLVIN, V. L. ; SCHLAMP, M. C. ; ALIVISATOS, A. P.: Light-Emitting Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer. In: *Nature* 370 (1994), Nr. 6488, S. 354–357 [ auf Seite 1 , 3]
- [8] GUDIJKSEN, M. S. ; LAUHON, L. J. ; WANG, J. ; SMITH, D. C. ; LIEBER, C. M.: Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. In: *Nature* 415 (2002), Nr. 6872, S. 617–620 [ auf Seite 1]

- [9] ROGACH, A. L.: *Semiconductor Nanocrystals Quantum Dots*. SpringerWienNewYork, 2008 [ auf Seite 1, 5, 6, 23 , 25]
- [10] MCGOLDRICK, S. L. T. ; BELLANGER, M. ; CAUSSANEL, M. ; TSETSERIS, L. ; PANTELIDES, S. T. ; GLOTZER, S. C. ; SCHRIMPF, R. D.: Design Considerations for CdTe Nanotetrapods as Electronic Devices. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 11, S. 3683–3688 [ auf Seite 1]
- [11] MANNA, L. ; MILLIRON, D. J. ; MEISEL, A. ; SCHER, E. C. ; ALIVISATOS, A. P.: Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. In: *Nature Materials* 2 (2003), Nr. 6, S. 382–385 [ auf Seite 1, 6 , 57]
- [12] TALAPIN, D. V. ; KOEPPE, R. ; GÖTZINGER, S. ; KORNOWSKI, A. ; LUP-  
TON, J. M. ; ROGACH, A. L. ; FELDMANN, O. ; WELLER, H.: Highly  
emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. In:  
*Nano Lett.* 3 (2003), S. 1677–1681 [ auf Seite 1, 6, 7 , 77]
- [13] MILLIRON, DJ ; HUGHES, SM ; CUI, Y ; MANNA, L ; LI, JB ; WANG, LW  
; ALIVISATOS, AP: Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and  
branched topology. In: *Nature* 430 (2004), S. 190–195 [ auf Seite 1]
- [14] TALAPIN, D. V. ; NELSON, J. H. ; SHEVCHENKO, E. V. ; ALO-  
NI, S. ; SADTLER, B. ; ALIVISATOS, A. P.: Seeded growth of high-  
ly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetra-  
pod morphologies. In: *Nano Lett.* 7 (2007), Nr. 10, S. 2951–2959  
[ auf Seite 1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 57, 61, 63, 74, 77 , 100]
- [15] CUI, Y. ; BANIN, U. ; BJORK, M. T. ; ALIVISATOS, A. P.: Electrical  
transport through a single nanoscale semiconductor branch point. In: *Nano  
Letters* 5 (2005), Nr. 7, S. 1519–1523 [ auf Seite 1]
- [16] SUN, B. Q. ; SNAITH, H. J. ; DHOOT, A. S. ; WESTENHOFF, S. ; GREEN-  
HAM, N. C.: Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices  
with improved efficiency. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 1,  
S. – [ auf Seite 1 , 109]
- [17] ROGACH, A. L. ; TALAPIN, D. V. ; WELLER, H.: *Semiconductor  
nanoparticles*. In F. Caruso (Hrsg.) bei Wiley-VCH, Weinheim, 2004  
[ auf Seite 2, 5, 6, 25 , 77]
- [18] FIORE, A. ; MASTRIA, R. ; LUPO, M. G. ; LANZANI, G. ; GIANNINI, C. ;  
CARLINO, E. ; MORELLO, G. ; DE GIORGI, M. ; LI, Y. ; CINGOLANI, R.

- ; MANNA, L.: Tetrapod-Shaped Colloidal Nanocrystals of II-VI Semiconductors Prepared by Seeded Growth. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), Nr. 6, S. 2274–2282 [ auf Seite 2, 8, 10, 33 , 111]
- [19] AMIRAV, L. ; ALIVISATOS, A. P.: Photocatalytic Hydrogen Production with Tunable Nanorod Heterostructures. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010), Nr. 7, S. 1051–1054 [ auf Seite 3, 88, 89 , 97]
- [20] KAZES, M. ; LEWIS, D. Y. ; EBENSTEIN, Y. ; MOKARI, T. ; BANIN, U.: Lasing from semiconductor quantum rods in a cylindrical microcavity. In: *Adv. Mater.* 14 (2002), S. 317–321 [ auf Seite 3]
- [21] GUR, I. ; FROMER, N. A. ; GEIER, M. L. ; ALIVISATOS, A. P.: Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution. In: *Science* 310 (2005), Nr. 5747, S. 462–465 [ auf Seite 4 , 109]
- [22] WANG, P. ; ABRUSCI, A. ; WONG, H. M. P. ; SVENSSON, M. ; ANDERSON, M. R. ; GREENHAM, N. C.: Photoinduced charge transfer and efficient solar energy conversion in a blend of a red polyfluorene copolymer with CdSe nanoparticles. In: *Nano Letters* 6 (2006), Nr. 8, S. 1789–1793 [ auf Seite 4 , 109]
- [23] REISS, P. ; PROTIERE, M. ; LI, L.: Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. In: *Small* 5 (2009), Nr. 2, S. 154–168 [ auf Seite 6]
- [24] COZZOLI, P. D. ; PELLEGRINO, T. ; MANNA, L.: Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures. In: *Chemical Society Reviews* 35 (2006), Nr. 11, S. 1195–1208 [ auf Seite 6]
- [25] MILLIRON, D. J. ; HUGHES, S. M. ; CUI, Y. ; MANNA, L. ; LI, J. B. ; WANG, L. W. ; ALIVISATOS, A. P.: Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology. In: *Nature* 430 (2004), Nr. 6996, S. 190–195 [ auf Seite 6]
- [26] SHEVCHENKO, E. V. ; TALAPIN, D. V. ; SCHNABLEGGER, H. ; KORNOWSKI, A. ; FESTIN, O. ; SVEDLINDH, P. ; HAASE, M. ; WELLER, H.: Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate in size control of CoPt<sub>3</sub> nanocrystals. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), Nr. 30, S. 9090–9101 [ auf Seite 6]
- [27] YU, W. W. ; PENG, X. G.: Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: Tunable reactivity

- of monomers. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 41 (2002), Nr. 13, S. 2368–2371 [ auf Seite 6]
- [28] HINES, M. A. ; GUYOT-SIONNEST, P.: Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals. In: *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 2, S. 468–471 [ auf Seite 6]
- [29] TALAPIN, D. V. ; KOEPPE, R. ; GOTZINGER, S. ; KORNOWSKI, A. ; LUP-  
TON, J. M. ; ROGACH, A. L. ; BENSON, O. ; FELDMANN, J. ; WELLER, H.:  
Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 12, S. 1677–1681 [ auf Seite 6 , 20]
- [30] CARBONE, L. ; KUDERA, S. ; CARLINO, E. ; PARAK, W. J. ; GIANNINI,  
C. ; CINGOLANI, R. ; MANNA, L.: Multiple wurtzite twinning in CdTe nanocrystals induced by methylphosphonic acid. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 3, S. 748–755 [ auf Seite 6]
- [31] YU, W. William ; WANG, Y. Andrew ; PENG, Xiaogang: Formation and Stability of Size-, Shape-, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals: Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals. In: *Chem. Mater.* 15 (2003), S. 4300–4308 [ auf Seite 6]
- [32] ALIVISATOS, A. P.: Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. In: *Science* 271 (1996), Nr. 4, S. 933–937 [ auf Seite 6]
- [33] ALIVISATOS, A. P.: Perspective on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 13226–13239 [ auf Seite 6]
- [34] MURRAY, C. B. ; KAGAN, C. R. ; BAWENDI, M. G.: Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. In: *Annu. Rev. Mat. Sci.* 30 (2000), S. 545–640 [ auf Seite 6]
- [35] PENG, X. ; MANNA, L. ; WANG, W. ; WICKHAM, J. ; SCHER, E. ; KADAVANICH, A. ; ALIVISATOS, A. P.: Shape control of CdSe nanocrystals. In: *Nature* 404 (2000), S. 59–61 [ auf Seite 6]
- [36] TALAPIN, D. V. ; ROGACH, A. L. ; KORNOWSKI, A. ; HAASE, M. ; WELLER, H.: Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture. In: *Nano Lett.* 1 (2001), Nr. 4, S. 207–211 [ auf Seite 7]
- [37] MURRAY, C. B. ; NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M. G.: Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde (E = S, Se, Te) Semiconductor

- Nanocrystallites. In: *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993), Nr. 19, S. 8706–8715 [ auf Seite 7]
- [38] YANG, Yongan Andrew ; WU, Huimeng ; WILLIAMS, Kathryn R. ; CAO, Y. Charles: Synthesis of CdSe and CdTe Nanocrystals without Precursor Injection. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005), S. 6721 [ auf Seite 7 , 8]
- [39] LI, J. ; WANG, L.-W.: Shape effects on electronic states of nanocrystals. In: *Nano Lett.* 3 (2003), Nr. 10, S. 1357–1363 [ auf Seite 8, 9 , 57]
- [40] MANNA, L. ; SCHER, E. C. ; ALIVISATOS, A. P.: Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), Nr. 51, S. 12700–12706 [ auf Seite 8]
- [41] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology.* Springer Verlag, 1979 [ auf Seite 11, 13, 17, 18, 51, 58, 64, 65 , 86]
- [42] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Festkörperphysik.* 2. Auflage. Oldenbourg Wissenschaftsverlag München, 2005 [ auf Seite 12 , 13]
- [43] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik.* Oldenbourg Verlag, München, 199 [ auf Seite 12 , 15]
- [44] KLINGSHIRN, C. F.: *Semiconductor Optics.* 3. Auflage. Springer Berlin, 2007 [ auf Seite 13, 14, 15, 16, 50 , 125]
- [45] GAPONENKO, S. V.: *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals.* 1. Edition. Cambridge Studies in Modern Optics, 1998 [ auf Seite 13 , 125]
- [46] EFROS, A. L. ; ROSEN, M.: The electronic structure of semiconductor nanocrystals. In: *Annu. Rev. Mat. Sci.* 30 (2000), S. 475–521 [ auf Seite 15 , 16]
- [47] EKIMOV, A. I. ; ONUSHCHENKO, A. A. ; EFROS, A. L.: Quantization of the Energy-Spectrum of Holes in the Adiabatic Potential of the Electron. In: *Jetp Letters* 43 (1986), Nr. 6, S. 376–379 [ auf Seite 16]
- [48] EKIMOV, A. I. ; ONUSHCHENKO, A. A. ; SHUMILOV, S. K. ; EFROS, A. L.: Localization of the Hole, Interacting with Electron in 3-Dimensional Microcrystals of Semiconductors. In: *Pisma V Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* 13 (1987), Nr. 5, S. 281–285 [ auf Seite 16]

- [49] SCHMIDT, H. M. ; WELLER, H.: Photochemistry of Colloidal Semiconductors .15. Quantum Size Effects in Semiconductor Crystallites - Calculation of the Energy-Spectrum for the Confined Exciton. In: *Chemical Physics Letters* 129 (1986), Nr. 6, S. 615–618 [ auf Seite 17]
- [50] BRUS, L. E.: Electron Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. In: *Journal of Chemical Physics* 80 (1984), Nr. 9, S. 4403–4409 [ auf Seite 17 , 125]
- [51] MULLER, J. ; LUPTON, J. M. ; LAGOUDAKIS, P. G. ; SCHINDLER, F. ; KOEPPE, R. ; ROGACH, A. L. ; FELDMANN, J. ; TALAPIN, D. V. ; WELLER, H.: Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement. In: *Nano Letters* 5 (2005), Nr. 10, S. 2044–2049 [ auf Seite 17, 59 , 79]
- [52] LUO, Y. ; WANG, L. W.: Electronic Structures of the CdSe/CdS Core-Shell Nanorods. In: *Acs Nano* 4 (2010), Nr. 1, S. 91–98 [ auf Seite 17]
- [53] STEINER, D. ; DORFS, D. ; BANIN, U. ; DELLA SALA, F. ; MANNA, L. ; MILLO, O.: Determination of band offsets in heterostructured colloidal nanorods using scanning tunneling spectroscopy. In: *Nano Letters* 8 (2008), Nr. 9, S. 2954–2958 [ auf Seite 17]
- [54] LUPO, M. G. ; DELLA SALA, F. ; CARBONE, L. ; ZAVELANI-ROSSI, M. ; FIORE, A. ; LUER, L. ; POLLI, D. ; CINGOLANI, R. ; MANNA, L. ; LANZANI, G.: Ultrafast Electron-Hole Dynamics in Core/Shell CdSe/CdS Dot/Rod Nanocrystals. In: *Nano Letters* 8 (2008), Nr. 12, S. 4582–4587 [ auf Seite 17, 78, 83 , 84]
- [55] SITT, A. ; DELLA SALA, F. ; MENAGEN, G. ; BANIN, U.: Multiexciton Engineering in Seeded Core/Shell Nanorods: Transfer from Type-I to Quasi-type-II Regimes. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 10, S. 3470–3476 [ auf Seite 17]
- [56] MÜLLER, J.: *Elektrische Manipulation der Lichtemission von einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen*, LMU München, Diss., 2005 [ auf Seite 17, 23, 39, 51, 79, 126 , 127]
- [57] WEI, S. H. ; ZHANG, S. B. ; ZUNGER, A.: First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 3, S. 1304–1311 [ auf Seite 18]

- [58] GUR, I. ; FROMER, N. A. ; GEIER, M. L. ; ALIVISATOS, A. P.: Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution. In: *Science* 310 (2005), Nr. 5747, S. 462–465 [ auf Seite 18]
- [59] KOBERLING, F.: *Dissertation: Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen*, Verlag Dr. Hut, München, Diss., 2003 [ auf Seite 18, 19 , 125]
- [60] NORRIS, D. J. ; EFROS, A. L. ; ROSEN, M. ; BAWENDI, M. G.: Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 53 (1996), Nr. 24, S. 16347–16354 [ auf Seite 18, 19 , 20]
- [61] EFROS, A. L.: Luminescence Polarization of Cdse Microcrystals. In: *Physical Review B* 46 (1992), Nr. 12, S. 7448–7458 [ auf Seite 19]
- [62] EFROS, A. L. ; ROSEN, M. ; KUNO, M. ; NIRMAL, M. ; NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M.: Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. In: *Physical Review B* 54 (1996), Nr. 7, S. 4843–4856 [ auf Seite 19]
- [63] LE THOMAS, N. ; HERZ, E. ; SCHOPS, O. ; WOGGON, U. ; ARTEMYEV, M. V.: Exciton fine structure in single CdSe nanorods. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), Nr. 1, S. – [ auf Seite 19 , 20]
- [64] CHUNG, I. H. ; SHIMIZU, K. T. ; BAWENDI, M. G.: Room temperature measurements of the 3D orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100 (2003), Nr. 2, S. 405–408 [ auf Seite 20]
- [65] EMPEDOCLES, S. A. ; NEUHAUSER, R. ; BAWENDI, M. G.: Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy. In: *Nature* 399 (1999), Nr. 6732, S. 126–130 [ auf Seite 20]
- [66] HU, J. T. ; LI, L. S. ; YANG, W. D. ; MANNA, L. ; WANG, L. W. ; ALIVISATOS, A. P.: Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. In: *Science* 292 (2001), Nr. 5524, S. 2060–2063 [ auf Seite 20]
- [67] SHABAEV, A. ; EFROS, A. L.: 1D exciton spectroscopy of semiconductor nanorods. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 10, S. 1821–1825 [ auf Seite 20]
- [68] WANG, J. F. ; GUDIJKEN, M. S. ; DUAN, X. F. ; CUI, Y. ; LIEBER, C. M.: Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires. In: *Science* 293 (2001), Nr. 5534, S. 1455–1457 [ auf Seite 20]

- [69] LI, J. B. ; WANG, L. W.: Shape effects on electronic states of nanocrystals. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 10, S. 1357–1363 [ auf Seite 21]
- [70] LI, X. Z. ; XIA, J. B.: Electronic structure and optical properties of quantum rods with wurtzite structure. In: *Physical Review B* 66 (2002), Nr. 11, S. – [ auf Seite 21]
- [71] RAM-MOHAN, L. R. ; SAIGAL, D. S. and D. S. and Dossa ; SHERTZER, J.: The finite element method for energy eigenvalues of quantum mechanical systems. In: *Computers in Physics* 4 (1990), S. 50–59 [ auf Seite 21]
- [72] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes*. Cambridge UK : Cambridge University Press, 1992 [ auf Seite 21]
- [73] ZIENKIEWICZ, O. C.: *The Finite Element Method*. New York : McGraw-Hill, 1989 [ auf Seite 21]
- [74] *Comsol Multiphysics; Versionen: 3.4-3.5a*. Göttingen : COMSOL Multiphysics GmbH [ auf Seite 21]
- [75] LAHELD, U. E. H. ; EINEVOLL, G. T.: Excitons in CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 55 (1997), Nr. 8, S. 5184–5204 [ auf Seite 22 , 126]
- [76] KLIMOV, V. I.: Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals. In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), S. 6112–6123 [ auf Seite 23, 24, 78, 79, 80, 81, 83 , 88]
- [77] GUYOT-SIONNEST, P. ; SHIM, M. ; MATRANGA, C. ; HINES, M.: Intraband relaxation in CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 60 (1999), Nr. 4, S. R2181–R2184 [ auf Seite 23]
- [78] KLIMOV, V. I. ; MCBRANCH, D. W. ; LEATHERDALE, C. A. ; BAWENDI, M. G.: Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. In: *Physical Review B* 60 (1999), Nr. 19, S. 13740–13749 [ auf Seite 23]
- [79] BOCKELMANN, U. ; BASTARD, G.: Phonon-Scattering and Energy Relaxation in 2-Dimensional, One-Dimensional, and Zero-Dimensional Electron Gases. In: *Physical Review B* 42 (1990), Nr. 14, S. 8947–8951 [ auf Seite 23]
- [80] GUYOT-SIONNEST, P. ; SHIM, M. ; MATRANGA, C. ; HINES, M.: Intraband relaxation in CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 60 (1999), Nr. 4, S. R2181–R2184 [ auf Seite 23]

- 
- [81] LI, X. Q. ; NAKAYAMA, H. ; ARAKAWA, Y.: Phonon bottleneck in quantum dots: Role of lifetime of the confined optical phonons. In: *Physical Review B* 59 (1999), Nr. 7, S. 5069–5073 [ auf Seite 23]
- [82] KLIMOV, V. I.: Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals. In: *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 26, S. 6112–6123 [ auf Seite 24, 105, 106 , 107]
- [83] EFROS, A. L. ; KHARCHENKO, V. A. ; ROSEN, M.: Breaking the Phonon Bottleneck in Nanometer Quantum Dots - Role of Auger-Like Processes. In: *Solid State Communications* 93 (1995), Nr. 4 [ auf Seite 24]
- [84] WANG, L. W. ; CALIFANO, M. ; ZUNGER, A. ; FRANCESCHETTI, A.: Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe quantum dots. In: *Physical Review Letters* 91 (2003), Nr. 5, S. – [ auf Seite 24]
- [85] KRAUS, R. M. ; LAGOUDAKIS, P. G. ; MULLER, J. ; ROGACH, A. L. ; LUPTON, J. M. ; FELDMANN, J. ; TALAPIN, D. V. ; WELLER, H.: Interplay between auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 39, S. 18214–18217 [ auf Seite 24]
- [86] KRAUS, R. M. ; LAGOUDAKIS, P. G. ; ROGACH, A. L. ; TALAPIN, D. V. ; WELLER, H. ; LUPTON, J. M. ; FELDMANN, J.: Room-temperature exciton storage in elongated semiconductor nanocrystals. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), Nr. 1, S. – [ auf Seite 24]
- [87] KLIMOV, V. I. ; MIKHAILOVSKY, A. A. ; MCBRANCH, D. W. ; LEATHERDALE, C. A. ; BAWENDI, M. G.: Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots. In: *Science* 287 (2000), Nr. 5455, S. 1011–1013 [ auf Seite 24]
- [88] HENDRY, E. ; KOEBERG, M. ; WANG, F. ; ZHANG, H. ; DONEGA, C. D. ; VANMAEKELBERGH, D. ; BONN, M.: Direct observation of electron-to-hole energy transfer in CdSe quantum dots. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Nr. 5, S. – [ auf Seite 24 , 81]
- [89] POLLAND, H. J. ; SCHULTHEIS, L. ; KUHLE, J. ; GOBEL, E. O. ; TU, C. W.: Lifetime enhancement of two-dimensional excitons by the quantum-confined-stark-effect. In: *Phys. Rev. Lett.* 5 (1985), Nr. 23, S. 2610–2613 [ auf Seite 25 , 59]

- [90] ROUSSIGNOL, P. ; RICARD, D. ; LUKASIK, J. ; FLYTZANIS, C.: New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (1987), S. 5–13 [ auf Seite 26]
- [91] KUNO, M. ; FROMM, D. P. ; HAMANN, H. F. ; GALLAGHER, A. ; NESBITT, D. J.: 'On'/'off' fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. In: *J. Chem. Phys.* 115-1040 (2001), S. 1028 [ auf Seite 26, 27 , 71]
- [92] STEFANI, F. D. ; HOOGENBOOM, J. P. ; BARKAI, E.: Beyond quantum jumps: Blinking nanoscale light emitters. In: *Physics Today* 62 (2009), Nr. 2, S. 34–39 [ auf Seite 27 , 71]
- [93] CHEPIC, D.I. ; EFROS, A.L. ; EKIMOV, A.I. ; IVANOV, M.G. ; KHARCHENKO, V.A. ; KUDRIAVTSEV, I.A. ; YAZEVA, T.V.: Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix. In: *J. of Luminescence* 47 (1990), S. 113–127 [ auf Seite 27]
- [94] EFROS, Al. L. ; ROSEN, M.: Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (1997), S. 1110–1113 [ auf Seite 28]
- [95] KUNO, M. ; FROMM, D. P. ; HAMANN, H. F. ; GALLAGHER, A. ; NESBITT, D. J.: Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 3117 [ auf Seite 28]
- [96] TANG, J. ; MARCUS, R. A.: Diffusion-controlled electron transfer processes and power-law statistics of fluorescence intermittency of nanoparticles. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), Nr. 10, S. – [ auf Seite 28]
- [97] TANG, J. ; MARCUS, R. A.: Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. In: *Journal of Chemical Physics* 123 (2005), Nr. 5, S. – [ auf Seite 28]
- [98] VERBERK, R. ; OIJEN, A.M. van ; ORRIT, M.: Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. In: *Phys Rev B* 66 (2002), S. 233202–1–4 [ auf Seite 28]
- [99] SHIMIZU, K. T. ; NEUHAUSER, R. G. ; LEATHERDALE, C. A. ; EMPEDOCLES, S. A. ; WOO, W. K. ; BAWENDI, M. G.: Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 205316 [ auf Seite 28]

- [100] NIRMAL, M. ; DABBOUSI, B. O. ; BAWENDI, M. G. ; MACKLIN, J. J. ; TRAUTMAN, J. K. ; HARRIS, T. D. ; BRUS, L. E.: Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. In: *Nature* 383 (1996), S. 802–804 [ auf Seite 28]
- [101] HTOON, H. ; COX, P. J. ; KLIMOV, V. I.: Structure of excited-State transitions of individual semiconductor nanocrystals probed by photoluminescence excitation spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), Nr. 18, S. 187402 [ auf Seite 33]
- [102] VOGEL, H.: *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, 1995 [ auf Seite 33]
- [103] NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M. G.: Structure in the Lowest Absorption Feature of Cdse Quantum Dots. In: *Journal of Chemical Physics* 103 (1995), Nr. 13, S. 5260–5268 [ auf Seite 34]
- [104] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*. 2. Edition. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999 [ auf Seite 35]
- [105] *Quarzglas für die Optik - Daten und Eigenschaften, Heraeus Quarzglas GmbH und Co KG* [ auf Seite 36]
- [106] RASCHKE, G.: *Entwicklung eines konfokalen Mikroskops zur Spektroskopie einzelner Makromoleküle*, LMU München, Diplomarbeit, 2000 [ auf Seite 39]
- [107] EMPEDOCLES, S. A. ; NEUHAUSER, R. ; BAWENDI, M. G.: Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy. In: *Nature* 399 (1999), S. 126–130 [ auf Seite 40 , 41]
- [108] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag, Berlin, 2007 [ auf Seite 44]
- [109] RULLIERE, Claude: *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Springer, 2004 [ auf Seite 44 , 47]
- [110] DIELS, Jean-Claude ; RUDOLPH, Wolfgang: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*. Academic Press, 1996 [ auf Seite 44]
- [111] ROTHENBERG, E. ; KAZES, M. ; SHAVIV, E. ; BANIN, U.: Electric field induced switching of the fluorescence of single semiconductor quantum rods. In: *Nano Lett.* 5 (2005), Nr. 8, S. 1581–1586 [ auf Seite 51]

- [112] EMPEDOCLES, S. A. ; BAWENDI, M. G.: Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots. In: *Science* 278 (1997), S. 2114–2117 [ auf Seite 51]
- [113] MÜLLER, J. ; LUPTON, J. M. ; ROGACH, A. L. ; FELDMANN, J. ; TALAPIN, D. V. ; WELLER, H.: Monitoring surface charge movement in single elongated semiconductor nanocrystals. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 167402 [ auf Seite 51 , 59]
- [114] LI, X. Z. ; XIA, J. B.: Electronic structure and optical properties of quantum rods with wurtzite structure. In: *Physical Review B* 66 (2002), Nr. 11, S. 115316–1–6 [ auf Seite 56]
- [115] YEH, C. Y. ; LU, Z. W. ; FROYEN, S. ; ZUNGER, A.: Zinc-Blende-Wurtzite Polytypism in Semiconductors. In: *Physical Review B* 46 (1992), Nr. 16, S. 10086–10097 [ auf Seite 58]
- [116] EMPEDOCLES, S. A. ; NORRIS, D. J. ; BAWENDI, M. G.: Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 3873–3876 [ auf Seite 59]
- [117] PROTASENKO, V. ; GORDEYEV, S. ; KUNO, M.: Spatial and intensity modulation of nanowire emission induced by mobile charges. In: *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2008), S. 13160–13171 [ auf Seite 59]
- [118] KLIMOV, V. ; BOLIVAR, P. H. ; KURZ, H.: Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots. In: *Physical Review B* 53 (1996), Nr. 3, S. 1463–1467 [ auf Seite 65, 68 , 82]
- [119] LOGUNOV, S. ; GREEN, T. ; MARGUET, S. ; EL-SAYED, M. A.: Interfacial carriers dynamics of CdS nanoparticles. In: *Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998), Nr. 28, S. 5652–5658 [ auf Seite 65, 68 , 82]
- [120] DIAS, E. A. ; GRIMES, A. F. ; ENGLISH, D. S. ; KAMBHAMPATI, P.: Single dot spectroscopy of two-color quantum dot/quantum shell nanostructures. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 37, S. 14229–14232 [ auf Seite 70]
- [121] CHEN, Y. ; VELA, J. ; HTOON, H. ; CASSON, J. L. ; WERDER, D. J. ; BUSSIAN, D. A. ; KLIMOV, V. I. ; HOLLINGSWORTH, J. A.: "Giant" multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 15, S. 5026–+ [ auf Seite 71]

- [122] FRANTSUZOV, P. ; KUNO, M. ; JANKO, B. ; MARCUS, R. A.: Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires. In: *Nature Physics* 4 (2008), Nr. 7, S. 519–522 [ auf Seite 71]
- [123] GOMEZ, D. E. ; EMBDEN, J. van ; JASIENIAK, J. ; SMITH, T. A. ; MULVANEY, P.: Blinking and surface chemistry of single CdSe nanocrystals. In: *Small* 2 (2006), Nr. 2, S. 204–208 [ auf Seite 71]
- [124] GOMEZ, D. E. ; EMBDEN, J. van ; MULVANEY, P.: Spectral diffusion of single semiconductor nanocrystals: The influence of the dielectric environment. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 15, S. – [ auf Seite 72]
- [125] HEYES, C. D. ; KOBITSKI, A. Y. ; BREUS, V. V. ; NIENHAUS, G. U.: Effect of the shell on the blinking statistics of core-shell quantum dots: A single-particle fluorescence study. In: *Physical Review B* 75 (2007), Nr. 12, S. – [ auf Seite 72]
- [126] GRAMILA, T. J. ; EISENSTEIN, J. P. ; MACDONALD, A. H. ; PFEIFFER, L. N. ; WEST, K. W.: Mutual Friction between Parallel 2-Dimensional Electron-Systems. In: *Physical Review Letters* 66 (1991), Nr. 9, S. 1216–1219 [ auf Seite 79]
- [127] SIVAN, U. ; SOLOMON, P. M. ; SHTRIKMAN, H.: Coupled Electron-Hole Transport. In: *Physical Review Letters* 68 (1992), Nr. 8, S. 1196–1199 [ auf Seite 79]
- [128] NEUKERMA.A ; KINO, G. S.: Measurement of Electron Velocity-Field Characteristics in Germanium Using a New Technique. In: *Physical Review B* 7 (1973), Nr. 6, S. 2693–2703 [ auf Seite 79]
- [129] BAWENDI, M. G. ; WILSON, W. L. ; ROTHBERG, L. ; CARROLL, P. J. ; JEDJU, T. M. ; STEIGERWALD, M. L. ; BRUS, L. E.: Electronic-Structure and Photoexcited-Carrier Dynamics in Nanometer-Size Cdse Clusters. In: *Physical Review Letters* 65 (1990), Nr. 13, S. 1623–1626 [ auf Seite 79]
- [130] EFROS, A. L. ; KHARCHENKO, V. A. ; ROSEN, M.: Breaking the Phonon Bottleneck in Nanometer Quantum Dots - Role of Auger-Like Processes. In: *Solid State Communications* 93 (1995), Nr. 4, S. 281–284 [ auf Seite 79]
- [131] FRANCESCHETTI, A. ; ZUNGER, A.: Direct pseudopotential calculation of exciton Coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), Nr. 5, S. 915–918 [ auf Seite 79]

- [132] PANDEY, A. ; GUYOT-SIONNEST, P.: Intraband spectroscopy and band offsets of colloidal II-VI core/shell structures. In: *Journal of Chemical Physics* 127 (2007), Nr. 10, S. – [ auf Seite 80, 83 , 94]
- [133] SITT, A. ; DELLA SALA, F. ; MENAGEN, G. ; BANIN, U.: Multiexciton Engineering in Seeded Core/Shell Nanorods: Transfer from Type-I to Quasi-type-II Regimes. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 10, S. 3470–3476 [ auf Seite 80]
- [134] MAUSER, C. ; LIMMER, T. ; DA COMO, E. ; BECKER, K. ; ROGACH, A. L. ; FELDMANN, J.: Anisotropic optical emission of single CdSe/CdS tetrapod heterostructures: Evidence for a wavefunction symmetry-braking. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), S. 153303 [ auf Seite 86]
- [135] KLIMOV, V. I. ; MIKHAILOVSKY, A. A. ; MCBRANCH, D. W. ; LEATHERDALE, C. A. ; BAWENDI, M. G.: Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots. In: *Science* 287 (2000), Nr. 5455, S. 1011–1013 [ auf Seite 88]
- [136] SCHALLER, R. D. ; KLIMOV, V. I.: High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion. In: *Physical Review Letters* 92 (2004), Nr. 18, S. – [ auf Seite 88]
- [137] KATO, H. ; ASAKURA, K. ; KUDO, A.: Highly efficient water splitting into H-2 and O-2 over lanthanum-doped NaTaO3 photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), Nr. 10, S. 3082–3089 [ auf Seite 88]
- [138] KIM, K. ; NORRIS, T. B. ; GHOSH, S. ; SINGH, J. ; BHATTACHARYA, P.: Level degeneracy and temperature-dependent carrier distributions in self-organized quantum dots. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 12, S. 1959–1961 [ auf Seite 96]
- [139] TAKI, M. ; WOLFORD, J. L. ; O'HALLORAN, T. V.: Emission ratiometric imaging of intracellular zinc: Design of a benzoxazole fluorescent sensor and its application in two-photon microscopy. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 3, S. 712–713 [ auf Seite 99]
- [140] KLAR, T. A. ; JAKOBS, S. ; DYBA, M. ; EGNER, A. ; HELL, S. W.: Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97 (2000), Nr. 15, S. 8206–8210 [ auf Seite 99 , 108]

- [141] ZHANG, G. Q. ; PALMER, G. M. ; DEWHIRST, M. ; FRASER, C. L.: A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging. In: *Nature Materials* 8 (2009), Nr. 9, S. 747–751 [ auf Seite 99]
- [142] KLIMOV, V. I. ; IVANOV, S. A. ; NANDA, J. ; ACHERMANN, M. ; BEZEL, I. ; MCGUIRE, J. A. ; PIRYATINSKI, A.: Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. In: *Nature* 447 (2007), Nr. 7143, S. 441–446 [ auf Seite 100 , 108]
- [143] CARUGE, J. M. ; HALPERT, J. E. ; WOOD, V. ; BULOVIC, V. ; BAWENDI, M. G.: Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers. In: *Nature Photonics* 2 (2008), Nr. 4, S. 247–250 [ auf Seite 100 , 108]
- [144] CHANYAWADEE, S. ; LAGOUDAKIS, P. G. ; HARLEY, R. T. ; CHARLTON, M. D. B. ; TALAPIN, D. V. ; HUANG, H. W. ; LIN, C. H.: Increased Color-Conversion Efficiency in Hybrid Light-Emitting Diodes utilizing Non-Radiative Energy Transfer. In: *Advanced Materials* 22 (2010), Nr. 5, S. 602–+ [ auf Seite 100]
- [145] GARCIA-SANTAMARIA, F. ; CHEN, Y. F. ; VELA, J. ; SCHALLER, R. D. ; HOLLINGSWORTH, J. A. ; KLIMOV, V. I.: Suppressed Auger Recombination in "Giant" Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 10, S. 3482–3488 [ auf Seite 100]
- [146] CARBONE, L. ; NOBILE, C. ; DE GIORGI, M. ; SALA, F. D. ; MORELLO, G. ; POMPA, P. ; HYTCH, M. ; SNOECK, E. ; FIORE, A. ; FRANCHINI, I. R. ; NADASAN, M. ; SILVESTRE, A. F. ; CHIODO, L. ; KUDERA, S. ; CINGOLANI, R. ; KRAHNE, R. ; MANNA, L.: Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach. In: *Nano Letters* 7 (2007), Nr. 10, S. 2942–2950 [ auf Seite 100]
- [147] LEATHERDALE, C. A. ; WOO, W.-K. ; MIKULEC, F. V. ; BAWENDI, M. G.: On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), S. 7619–7622 [ auf Seite 105]
- [148] YU, W. W. ; QU, L. H. ; GUO, W. Z. ; PENG, X. G.: Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. In: *Chemistry of Materials* 15 (2003), Nr. 14, S. 2854–2860 [ auf Seite 105]
- [149] HTOON, H. ; HOLLINGSWORTH, J. A. ; DICKERSON, R. ; KLIMOV, V. I.: Effect of zero- to one-dimensional transformation on multiparticle Auger recombination in semiconductor quantum rods. In: *Physical Review Letters* 91 (2003), Nr. 22, S. – [ auf Seite 107]

- [150] TIAN, B. Z. ; ZHENG, X. L. ; KEMPA, T. J. ; FANG, Y. ; YU, N. F. ; YU, G. H. ; HUANG, J. L. ; LIEBER, C. M.: Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. In: *Nature* 449 (2007), Nr. 7164, S. 885–U8 [ auf Seite 109]
- [151] WU, Y. ; WADIA, C. ; MA, W. L. ; SADTLER, B. ; ALIVISATOS, A. P.: Synthesis and photovoltaic application of copper(I) sulfide nanocrystals. In: *Nano Letters* 8 (2008), Nr. 8, S. 2551–2555 [ auf Seite 109]
- [152] HUYNH, W. U. ; DITTMER, J. J. ; ALIVISATOS, A. P.: Hybrid nanorod-polymer solar cells. In: *Science* 295 (2002), Nr. 5564, S. 2425–2427 [ auf Seite 109]
- [153] LI, Y. Q. ; MASTRIA, R. ; FIORE, A. ; NOBILE, C. ; YIN, L. X. ; BIASIUCCI, M. ; CHENG, G. ; CUCOLO, A. M. ; CINGOLANI, R. ; MANNA, L. ; GIGLI, G.: Improved Photovoltaic Performance of Heterostructured Tetrapod-Shaped CdSe/CdTe Nanocrystals Using C60 Interlayer. In: *Advanced Materials* 21 (2009), Nr. 44, S. 4461–+ [ auf Seite 109]
- [154] GUR, I. ; FROMER, N. A. ; CHEN, C. P. ; KANARAS, A. G. ; ALIVISATOS, A. P.: Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals. In: *Nano Letters* 7 (2007), Nr. 2, S. 409–414 [ auf Seite 109]
- [155] BEEK, W. J. E. ; WIENK, M. M. ; JANSSEN, R. A. J.: Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. In: *Advanced Materials* 16 (2004), Nr. 12, S. 1009–+ [ auf Seite 109]
- [156] LAW, M. ; GREENE, L. E. ; JOHNSON, J. C. ; SAYKALLY, R. ; YANG, P. D.: Nanowire dye-sensitized solar cells. In: *Nature Materials* 4 (2005), Nr. 6, S. 455–459 [ auf Seite 109]
- [157] GRATZEL, M.: Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells (vol 164, pg 3, 2004). In: *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 168 (2004), Nr. 3, S. 235–235 [ auf Seite 109]
- [158] ALIVISATOS, A. P.: Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. In: *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 31, S. 13226–13239 [ auf Seite 109]
- [159] MURRAY, C. B. ; KAGAN, C. R. ; BAWENDI, M. G.: Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. In: *Annual Review of Materials Science* 30 (2000), S. 545–610 [ auf Seite 109]

- [160] SHIM, M. ; WANG, C. J. ; NORRIS, D. J. ; GUYOT-SIONNEST, P.: Doping and charging in colloidal semiconductor nanocrystals. In: *Mrs Bulletin* 26 (2001), Nr. 12, S. 1005–1008 [ auf Seite 109]
- [161] DOOLEY, C. J. ; DIMITROV, S. D. ; FIEBIG, T.: Ultrafast electron transfer dynamics in CdSe/CdTe donor-acceptor nanorods. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 32, S. 12074–12076 [ auf Seite 109 , 112]
- [162] HALPERT, J. E. ; PORTER, V. J. ; ZIMMER, J. P. ; BAWENDI, M. G.: Synthesis of CdSe/CdTe nanobarbells. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 39, S. 12590–12591 [ auf Seite 112]
- [163] JONES, M. ; KUMAR, S. ; LO, S. S. ; SCHOLE, G. D.: Exciton trapping and recombination in type II CdSe/CdTe nanorod heterostructures. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 14, S. 5423–5431 [ auf Seite 112]
- [164] KUMAR, S. ; JONES, M. ; LO, S. S. ; SCHOLE, G. D.: Nanorod heterostructures showing photoinduced charge separation. In: *Small* 3 (2007), Nr. 9, S. 1633–1639 [ auf Seite 112]
- [165] SAUNDERS, A. E. ; KOO, B. ; WANG, X. Y. ; SHIH, C. K. ; KORGEL, B. A.: Structural characterization and temperature-dependent photoluminescence of linear CdTe/CdSe/CdTe heterostructure nanorods. In: *Chemphyschem* 9 (2008), Nr. 8, S. 1158–1163 [ auf Seite 115]
- [166] YOSHIMURA, S. ; NAKATA, H. ; OHYAMA, T. ; OTSUKA, E. ; LI, J. ; YUAN, S. X.: Broadening of Exciton Luminescence Line in Modified CdTe/ZnTe Multiquantum Wells. In: *Japanese Journal of Applied Physics: Short Notes and Review Papers* 34 (1995), Nr. 3, S. 1459–1465 [ auf Seite 116]
- [167] SWENBERG, Charles E. ; POPE, Martin: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. New York : Oxford University Press, 1999 [ auf Seite 116]
- [168] HALLERMANN, M. ; HANEDER, S. ; DA COMO, E.: Charge-transfer states in conjugated polymer/fullerene blends: Below-gap weakly bound excitons for polymer photovoltaics. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), Nr. 5, S. – [ auf Seite 116]
- [169] PANKOVE, J. L.: *Optical Processes in Semiconductors*. New York : Dover Publications, 1971 [ auf Seite 116]
- [170] CHTCHEKINE, D. G. ; GILLILAND, G. D. ; FENG, Z. C. ; CHUA, S. J. ; WOLFORD, D. J. ; RALPH, S. E. ; SCHURMAN, M. J. ; FERGUSON, I.:

- Temperature dependence of bound exciton emissions in GaN. In: *Mrs Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 4 (1999), S. art. no.–G6.47 [ auf Seite 116]
- [171] GOMES, P. F. ; GODOY, M. P. F. ; VELOSO, A. B. ; NAKAEMA, M. K. K. ; IIKAWA, F. ; BRASIL, M. J. S. P. ; BORTOLETO, J. R. R. ; COTTA, M. A. ; MADUREIRA, J. R.: Exciton binding energy in type II quantum dots. In: *Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics, Vol 4, No 2 4* (2007), Nr. 2, S. 385–388 472 [ auf Seite 116]
- [172] WANG, C. H. ; CHEN, T. T. ; TAN, K. W. ; CHEN, Y. F. ; CHENG, C. T. ; CHOU, P. T.: Photoluminescence properties of CdTe/CdSe core-shell type-II quantumdots. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 12, S. – [ auf Seite 116 , 118]

# Danksagungen

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik unter der Leitung von Professor Jochen Feldmann und wurde von Dr. Enrico Da Como betreut. Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen sehr herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich die letzten Jahre unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater **Professor Jochen Feldmann**, der mir diese spannende Arbeit in seinem Institut ermöglicht und mich in jeder Weise unterstützt hat. Die Gesprächs- und Diskussionsrunden und sein Blick für das Wesentliche waren sehr hilfreich. Er hat mir die Möglichkeit gegeben, frei und selbständig zu arbeiten und meine eigenen Ideen umzusetzen. Für die exzellenten experimentellen und wissenschaftlichen Rahmenbedingungen bin ich ihm sehr dankbar. Des Weiteren möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, an internationalen Konferenzen und Workshops teilnehmen zu können und dabei wertvolle Erfahrungen zu sammeln.

Mille grazie a **Dr. Enrico Da Como**. Seine hervorragende Betreuung und die zahlreichen Diskussionen und Denkanstöße haben mir sehr geholfen. Seine offene Art und seine Begeisterung für die Physik führten zu einer angenehmen und tollen Zusammenarbeit und trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Mein Dank gilt auch **Prof. Dmitri V. Talapin** und **Dr. Liberato Manna** für die Synthese der verschiedenen kolloidalen Nanokristalle. Die hervorragende Probenqualität waren der Grundstein für die durchgeführten Experimente und physikalischen Aussagen.

Ein Dankeschön an **Thomas Limmer** und **Julia Baldauf**, mit denen die Zusammenarbeit und das wissenschaftliche Arbeiten immer Spaß gemacht hat und die an Teilen dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Ein weiterer Dank geht an **Dr. Andrey Lutich** für die anregenden Diskussionen und die nette Zusammenarbeit im Labor. Einen Dank auch an **Prof. Fernando Stefani** für die hilfreichen Diskussionen rund ums Blinken der Nanokristalle.

Bedanken möchte ich mich auch bei **Prof. Andrey Rogach** und **Dr. Andrei Susha**, die immer ein offenes Ohr für Fragen rund um die Chemie und Nanokristalle hatten.

Ein besonderer Dank gilt **Alexander Urban**, mit dem ich nicht nur während meiner Zeit in München, sondern auch schon in Karlsruhe, das Zimmer teilte. Meinen restlichen Zimmerkollegen **Ilka Kriegel** und **Raphael Tautz** sowie **Calin Hrelescu** möchte ich ebenfalls danken.

Dem Computer-Administratoren-Team danke ich für die freundliche Unterstützung.

Dank gebührt auch **Anna Helfrich** für ihre Hilfe im Chemielabor, **Werner Stadler**, **Stefan Niedermaier** und **Christian Holopierek** für ihre Unterstützung bei allen technischen Fragen und allem was mit Helium zu tun hat.

Allen Assistenten, Doktoranden und Diplomanden des Lehrstuhls danke ich für das angenehme und freundliche Arbeitsklima.

Ein ganz großes Dankeschön geht an meine Freundin **Nina**, sie hat meine Arbeit tapfer Korrektur gelesen und ist immer für mich da gewesen.

Meiner **Familie** möchte ich natürlich besonders danken, im Speziellen meinen Eltern für Ihre Unterstützung während der Studienzeit und all den Jahren. Dankeschön!