

---

# **Zeitaufgelöste Messungen an CdSe Nanopartikeln**

**Birgit Elisabeth von Holt**

---



München 2006



---

# **Zeitaufgelöste Messungen an CdSe Nanopartikeln**

**Birgit Elisabeth von Holt**

---

Dissertationsschrift  
angefertigt an der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Birgit Elisabeth von Holt  
aus München

München, den 6.6.2006

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Zinth

Zweitgutachter: Dr. Wolfgang Parak

Tag der mündlichen Prüfung: 10.7.2006

# Kurzfassung

Mit den Mitteln der Infrarotspektroskopie wurde der Einfluss der organischen Hülle auf Struktur und Dynamik von CdSe Nanopartikeln untersucht. Zunächst wurde ein Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, aus dem statischen Infrarotspektrum Informationen über die Qualität der organischen Hülle und das Bindungsverhalten der Liganden zu gewinnen. An qualitativ hochwertigen und gut charakterisierten Proben wurde anschließend die Dynamik des niederenergetischsten Elektronenniveaus  $1S_e$  nach optischer Anregung im Sichtbaren zeitaufgelöst gemessen. Als Referenz diente CdSe TOPO, das durch Proben mit den Liganden Octanthiol, Octansäure, Octylamin, Naphthoquinon, Benzoquinon und Pyridin ergänzt wurde. Die untersuchten Nanopartikel hatten einen Durchmesser von 4.86 nm.

Mit Hilfe des Anreg-Abtast- oder Pump-Probe-Verfahrens wurden zunächst Messungen im Pikosekundenbereich durchgeführt. Die Anregungswellenlängen wurden dabei spektral eingeschränkt und so gewählt, dass selektiv die Übergänge  $1S_{3/2} - 1S_e$  und  $1P_{3/2} - 1P_e$ , nicht aber der dazwischenliegende  $2S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang, angeregt wurden. Die Anregungsintensitäten wurden bewusst so niedrig gehalten, dass die Anregung mehrerer Exzitonen in einem Kristall vermieden werden konnte. Die Abtastwellenlänge im Infraroten entsprach der Energiedifferenz zwischen den Elektronenniveaus  $1S_e$  und  $1P_e$ .

Die Transienten im Pikosekundenbereich zeichnen sich durch einen steilen Anstieg des Signals aus, auf den ein multiexponentieller Zerfall folgt. Der Anstieg, der die Bevölkerung des angeregten Zustands widerspiegelt, ist unabhängig von der Wahl der Liganden. Der Einfluss der organischen Hülle wird erst in den unterschiedlichen Zerfallszeiten der angeregten Elektronenniveaus sichtbar. Der Zerfall des Messsignals von CdSe TOPO lässt sich näherungsweise mit drei Zeitkonstanten beschreiben: eine Zerfallszeit im frühen Pikosekundenbereich, eine Zeitkonstante um die hundert Pikosekunden und eine Zeitkonstante bei einigen Nanosekunden. Bei ansteigender Abtastwellenlänge werden die Zerfallszeiten länger.

Durch gezielte Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$  und des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs konnte der Zerfall des  $1P_e$ -Zustands in den energetisch günstigeren  $1S_e$ -Zustand beobachtet werden, der im verzögerten Anstieg des Messsignals bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs sichtbar wird. Dem Übergang zwischen den Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  konnte eine Zeitkonstante von ca. 190 fs zugewiesen werden, die nicht von der Wahl der organischen Hülle beeinflusst wird. Nanopartikel mit den Liganden TOPO, Pyridin und Octanthiol zeigen auch nach 3 ns noch ein gut sichtbares Messsignal. An diesen Proben wurden Messungen im Nanosekundenbereich durchgeführt. Auch hier ist der Einfluss der organischen Hülle auf die Dynamik der Nanopartikelprobe deutlich zu erkennen. Mit der Kombination beider Messreihen konnte erstmals ein Zeitbereich abgedeckt werden, der sich von einigen hundert Femtosekunden bis in den Mikrosekundenbereich hinein erstreckt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Theoretische Einführung . . . . .	5
2.2 Optische Eigenschaften von Nanopartikeln . . . . .	9
2.3 Herstellung und Funktionalisierung . . . . .	11
2.4 Anforderungen an die Probenqualität . . . . .	15
<b>3 Dauerstrichmessungen an CdSe Nanopartikeln</b>	<b>17</b>
3.1 Das sichtbare Spektrum . . . . .	17
3.2 Das Infrarotspektrum . . . . .	20
3.2.1 Qualitative Spektreninterpretation . . . . .	20
3.2.2 Quantitative Auswertung des Infrarotspektrums . . . . .	26
<b>4 Pikosekundendynamik von CdSe bei verschiedenen Anregungsenergien</b>	<b>29</b>
4.1 Grundlagen der zeitaufgelösten IR-Spektroskopie . . . . .	29
4.2 Aufbau der Femtosekundenanlage . . . . .	31
4.3 Messungen und Interpretation . . . . .	34
4.3.1 Vorstellung der Messergebnisse . . . . .	34
4.3.2 Interpretation der Messergebnisse . . . . .	39
<b>5 Dynamik bei verschiedenen Hüllenmolekülen</b>	<b>43</b>
5.1 Messungen im Pikosekundenbereich . . . . .	43
5.1.1 Vorstellung der Messergebnisse . . . . .	43
5.1.2 Interpretation der Messergebnisse . . . . .	50
5.2 Messungen bei verschiedenen Anregungswellenlängen . . . . .	52
5.3 Messungen im Nanosekundenbereich . . . . .	54
5.3.1 Aufbau der Nanosekundenanlage . . . . .	54
5.3.2 Messungen und Interpretation . . . . .	57
5.4 Zerfallszeiten der Piko- und Nanosekundenmessungen . . . . .	60
<b>6 Diskussion</b>	<b>69</b>
6.1 Dauerstrichmessungen . . . . .	69
6.2 Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	73
6.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	73

6.2.2	Vergleich mit der Literatur . . . . .	74
6.2.3	Vorstellung eines Modells zur Relaxationsdynamik von CdSe Nano- partikeln . . . . .	83
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>91</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>95</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>

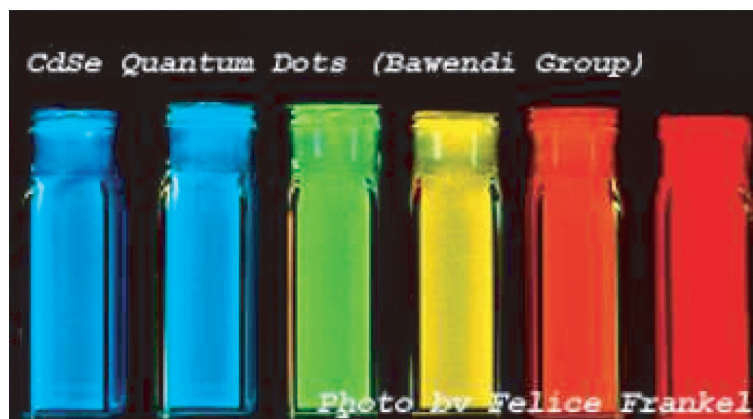


# 1 Einleitung

Halbleiter spielen in der modernen Welt nach wie vor eine entscheidende Rolle. Doch wie groß muss ein Halbleiterkristall sein, um die typischen Eigenschaften eines klassischen Halbleiters aufzuweisen? Die Untersuchung sehr kleiner Kristalle gibt uns die Möglichkeit, die Entwicklung der Halbleitereigenschaften mit der Kristallgröße zu untersuchen. Besonders interessant ist dabei der Bereich, in dem die diskrete Natur der Moleküle in das kollektive Verhalten eines Festkörpers übergeht.

Mit Kristallradien auf der Nanometerskala bilden Halbleiternanopartikel genau das Bindeglied zwischen Molekül und Festkörper. Der Übergang zwischen Molekül/Cluster und Halbleiterkristall tritt bei Durchmessern auf, die der Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion im Kristall entsprechen. Unterschreiten die Kristalle diese Grenze, so treten Effekte auf, die sich weder mit klassischen Molekülorbitalen noch mit der Bänderstruktur von Halbleiterkristallen vollständig erklären lassen. Mit Durchmessern zwischen 20 Å und 200 Å liegen Nanopartikel genau in diesem Bereich.

Der Kern eines Halbleiternanopartikels unterscheidet sich in seiner Kristallstruktur nicht vom Festkörper. Allerdings sind die Wellenfunktionen der Elektronen und Löcher auf den Kristall beschränkt. Das Verhalten der Nanopartikel wird damit vom Kristallradius bestimmt: Eine Variation der Größe ändert auch die Struktur der Energieniveaus und damit die Eigenschaften des Halbleiterkristalls. Die Syntheseverfahren haben sich in den letzten Jahren so weiterentwickelt, dass es möglich ist, gezielt Nanopartikel einer bestimmten Größe herzustellen [Mur93].



**Abb. 1.1:** Photolumineszenz von CdSe Nanopartikeln bei Anregung im UV [Dab97]: Die Kristalle emittieren abhängig von ihrer Größe verschiedene Wellenlängen.

Reduziert man die Größe des Kristalls, so beobachtet man eine charakteristische Blauverschiebung der Bandlücke. Es entstehen diskrete Energieniveaus. Absorptions- und Emissions-

## 1 Einleitung

---

wellenlänge werden größenabhängig. Die Farbe der Nanopartikel lässt sich also bei der Synthese chemisch kontrollieren.

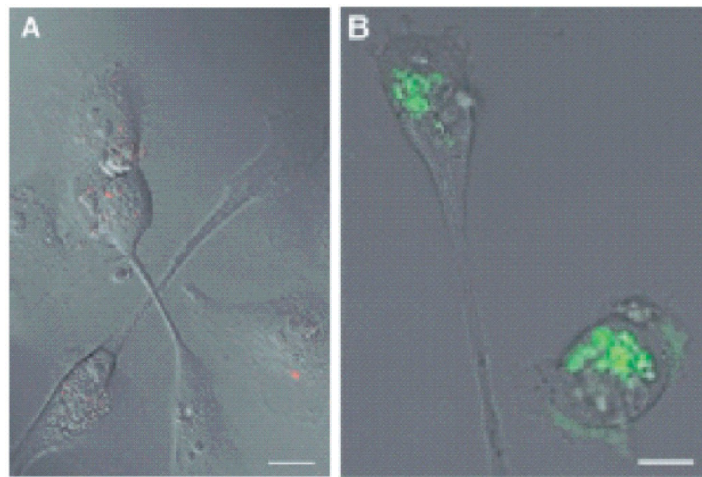
Bei Anregung im UV emittiert eine Reihe von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe Licht verschiedener Wellenlängen. Kleinere Kristalle lumineszieren blau, größere rot. Die Photolumineszenz von CdSe Nanokristallen ist in Abb. 1.1 dargestellt.

Damit werden Halbleiternanopartikel für viele Anwendungsgebiete - von Lasern [Kli00] und anderen optoelektronischen Anwendungen [Tes02] [Col94] bis hin zu Fluoreszenzmarkern in biologischen Systemen [Bru98] - interessant.

Im Folgenden soll die Verwendung von CdSe Nanopartikeln als Fluoreszenzmarker beispielhaft dargestellt werden.

Konventionelle Farbstoffe haben in der Regel ein schmalbandiges Anregungsspektrum. Es ist schwierig, verschiedene Farbstoffe in einer Probe gleichzeitig anzuregen. Dazu kommt, dass ihr Emissionsspektrum meist breit ist und Ausläufer in den roten Wellenlängenbereich hat. Die einzelnen Signale sind bei der Detektion schwer zu trennen, es kommt zu Problemen bei der quantitativen Auswertung.

Ideal wäre eine Gruppe von Fluoreszenzmarkern, die durch eine einzelne Wellenlänge angeregt werden können und dann in verschiedenen Farben mit schmalen Emissionsspektren lumineszieren. Nanopartikel erfüllen diese Anforderungen: Die Absorptionskante sowie die Lage des Emissionsmaximums hängen nur von der Größe der Kristalle ab. Sie können mit jeder Wellenlänge angeregt werden, die kürzer ist als die Wellenlänge des ersten Maximums in der Absorption. Außerdem weisen sie ein charakteristisches, schmales und symmetrisches Emissionsspektrum auf, das nicht von der Anregungswellenlänge abhängt. Dazu kommt, dass Nanopartikel im Gegensatz zu Farbstoffen mit der Zeit nicht ausbleichen und auch in wässriger Lösung eine hohe Quantenausbeute aufweisen.



**Abb. 1.2:** CdSe Nanopartikel als Fluoreszenzmarker [Par02]: A) Gesunde Zellen sind relativ unbeweglich und nehmen deshalb nur wenige der rot emittierenden Nanopartikel auf. B) Krebszellen dagegen nehmen in der gleichen Zeit deutlich mehr grün emittierende Nanokristalle auf, die sich in der Region um den Zellkern anlagern.

Ein Beispiel für die Verwendung von CdSe Nanopartikeln als Fluoreszenzmarker ist in Abb.

---

1.2 zu sehen. Bei dieser Untersuchung wurde die Fähigkeit der Zellen, kolloidale Nanopartikel aufzunehmen, ausgenutzt, um Beweglichkeit und Migration von Tumorzellen im Vergleich zu gesunden Zellen zu untersuchen [Par02]. Dazu wurden die Zellen auf Collagengel aufgebracht, das mit grün bzw. rot emittierenden Nanopartikeln bedeckt war. Die Nanokristalle waren dabei in Vesikel verpackt, die die Zellen in sich aufnehmen können. Nach einer Wachstumszeit von 24 h wurden beide Proben untersucht. Die gesunden Zellen sind relativ unbeweglich, sie enthalten nur wenige rot emittierende Nanopartikel (Abb. 1.2 A). Die Krebszellen dagegen sind wesentlich beweglicher. Sie haben eine deutlich größere Anzahl der grün emittierenden Nanokristalle aufgenommen, die sich um den Zellkern sammeln (Abb. 1.2 B). Die Größe der Nanopartikel hat keinen Einfluss auf die Aufnahme der Vesikel in die Zelle.

Gerade bei der Verwendung von CdSe Nanopartikeln als Fluoreszenzmarker, aber auch in anderen Anwendungsgebieten, gewinnt die Untersuchung der organischen Hülle der CdSe Kristalle an Bedeutung. Eine organische Hülle sättigt offene Bindungsstellen an der Nanopartikeloberfläche. Sie verhindert so das Verklumpen der Kristalle, garantiert ihre Lösbarkeit in unpolaren Lösungsmitteln und verbessert die Biokompatibilität. Erst nach dem Anbringen einer geeigneten organischen Hülle können Nanopartikel in biologischen Systemen verwendet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen nun verschiedene Hüllenmoleküle sowie deren Einfluss auf Verhalten und Dynamik von CdSe Nanokristallen vorgestellt werden.

Zunächst werden einige Kriterien zur Kontrolle der Qualität der organischen Hülle entwickelt und auf Nanopartikel mit verschiedenen Hüllen angewendet. Im Anschluss daran werden die zeitaufgelösten Messungen an diesen Proben vorgestellt. Sowohl im Pikosekunden- als auch im Nanosekundenbereich kann ein Einfluß der organischen Hülle auf das zeitliche Verhalten der Nanopartikel beobachtet werden.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Theoretische Einführung

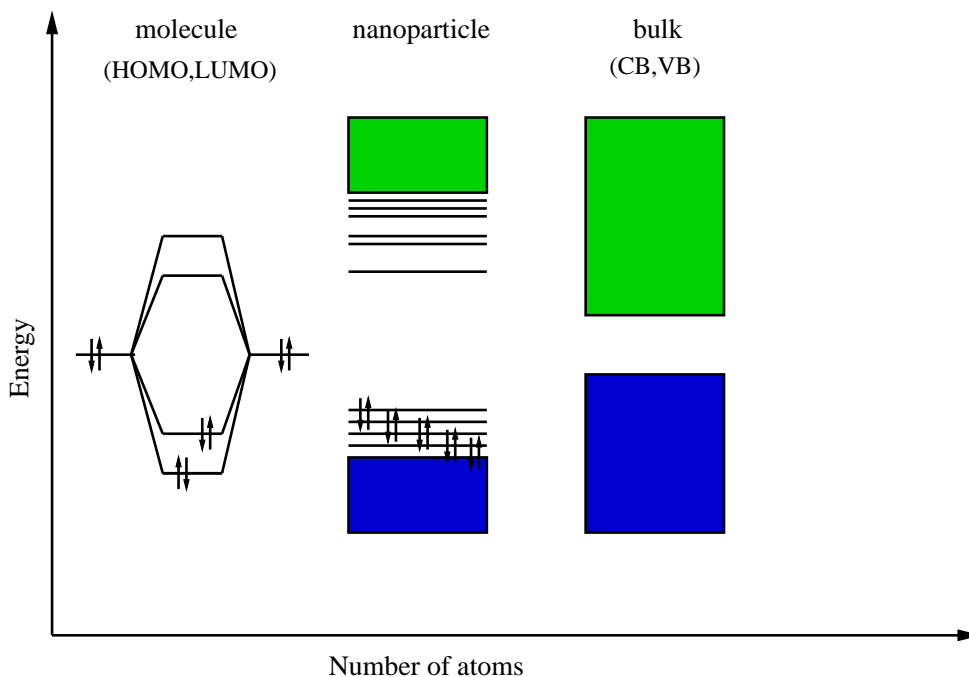
Nanopartikel bestehen aus einigen hundert bis einigen hunderttausend Atomen und bilden damit das Bindeglied zwischen Festkörper und Molekül. Mit Größen auf der Nanometerskala weisen sie Eigenschaften auf, die sich weder mit dem klassischen Bändermodell eines Halbleiters noch mit dem Verhalten eines Molekülverbandes vollständig erklären lassen. Verkleinert man den Kristalldurchmesser eines Halbleiters auf Werte unter 10 nm, so wird die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband größer, die Bänder spalten in diskrete Energieniveaus auf. Im Gegensatz zum klassischen Molekülsystem ist aber immer noch eine Bänderstruktur zu erkennen. Das Energiespektrum eines Nanopartikels ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

Da sich sowohl die Bandlücke als auch die Energieniveaus der Nanokristalle mit der Kristallgröße ändern, werden optische und elektrische Eigenschaften der Partikel nun hauptsächlich von ihrem Durchmesser bestimmt.

Durch Variation der Nanopartikelgröße von CdSe ist es möglich, die Bandlücke von 1.8 eV (makroskopischer CdSe Kristall) auf 3 eV zu vergrößern. Diese Werte entsprechen einem Wellenlängenbereich, der fast das gesamte sichtbare Spektrum abdeckt [Mur93]. Die Verbreiterung der Bandlücke bei abnehmendem Kristalldurchmesser ist allgemein als Größenquantisierungseffekt oder 'Quantum Confinement' bekannt. Für diesen Effekt gibt es mehrere Erklärungsansätze, die im Folgenden vorgestellt werden sollen.

Makroskopische Halbleiter zeichnen sich durch eine definierte, materialabhängige Bandlücke aus, die die Farbe des emittierten Lichts bestimmt. Elektronen und Löcher können sich im Valenz- und Leitungsband frei bewegen. Ihre Bewegung lässt sich gut als Linearkombination ebener Wellen beschreiben, deren Wellenlängen im Nanometerbereich liegen. Verringert man den Kristalldurchmesser auf Werte unter 10 nm, so kommt man in den Bereich der räumlichen Ausdehnung der Wellenfunktion. Die Bewegung der Ladungsträger ist damit in allen drei Dimensionen eingeschränkt. Das System verhält sich nun wie ein Teilchen in einem Potentialtopf mit sehr hohen Wänden: Die kontinuierlichen Energiebänder des Halbleiters spalten in diskrete Energieniveaus auf. Die Bandlücke wird somit mit abnehmender Teilchengröße breiter.

Das Energiespektrum eines Nanopartikels lässt sich auch von der Molekülseite her erklären. Kombiniert man zwei Atome zu einem Molekül, so spalten die Atomorbitale in einen unbesetzten bindenden Zustand  $\sigma$  sowie in einen besetzten antibindenden Zustand  $\sigma^*$  auf. Bei mehreren Atomen überlagern sich die Atomorbitale zu Molekülorbitalen, ihre Anzahl bleibt erhalten. Bei der Kombination vieler Atome in einem Molekülverband steigt damit auch die Anzahl diskreter Zustände an, die Abstände zwischen den Orbitalen sowie die Lücke zwischen bindendem und antibindendem Bereich werden kleiner. Oberhalb einer bestimmten



**Abb. 2.1:** Mit einem Durchmesser von weniger als 10 nm bilden Nanopartikel das Bindeglied zwischen Molekülsystem und Festkörper. Die Energiebänder des klassischen Halbleiters spalten in diskrete Banden auf, die Bandlücke wird mit abnehmender Teilchengröße breiter.

Größe bilden sich Energiebänder aus. Die bindenden  $\sigma$  Zustände gehen in das Valenzband, die antibindenden  $\sigma^*$  Zustände in das Leitungsband über. Man erhält die klassische Bänderstruktur eines makroskopischen Halbleiters.

Aus beiden Modellen wird ersichtlich, dass die optischen und elektrischen Eigenschaften eines Halbleiternanopartikels stark von der Kristallgröße bzw. der Anzahl der Atome, aus denen der Kristall aufgebaut ist, beeinflusst werden.

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Energieniveaus eines Nanopartikels näher untersucht werden. Die minimale Energie, die zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares im Nanopartikel nötig ist, setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Der deutlichste Beitrag ist natürlich die Energielücke  $E_{gap}$  zwischen Valenz- und Leitungsband im makroskopischen Halbleiter. Dazu kommt die Energieänderung, die ein Ladungsträger durch die Einschränkung seiner Bewegungsfreiheit erfährt. Im Nanopartikel ist die Bewegungsfreiheit der Ladungsträger in allen drei Dimensionen eingeschränkt, sie verhalten sich also wie Teilchen in einem Potentialtopf mit sehr hohen Wänden.

Geht man von einem sphärischen Nanopartikel aus, so lässt sich die Schrödinger-Gleichung in sphärischen Koordinaten lösen. Die Gleichung kann nun in einen radialen Anteil sowie in einen Anteil, der das Drehmoment enthält, aufgeteilt werden [Sch90] [Mes76]. Zusätzlich geht man davon aus, daß die Bänder im Halbleiter durch Parabeln angenähert werden können. Damit bekommt man die Energie  $E_{l,n}^{e,h}$  der Elektronen- bzw. Lochniveaus mit der Drehimpuls-

quantenzahl  $l$  [Efr00].

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \Phi_{l,n}^2}{2m_{e,h} a^2} \quad (2.1)$$

mit den effektiven Elektronen- bzw. Lochmassen  $m_e$  und  $m_h$  und dem Nanopartikelradius  $a$ .  $\Phi_{l,n}$  ist dabei die  $n$ -te Wurzel der sphärischen Besselfunktion  $l$ -ter Ordnung. Das niedrigste Energieniveau mit Drehmoment 0 ( $\Phi_{0,0} = \pi$ ) liegt damit bei

$$E_{0,0}^{e,h} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m_{e,h} a^2} \quad (2.2)$$

Außerdem muß die Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch berücksichtigt werden. Der Abschirmung der Ladungsträger durch den Kristall wird durch die Einführung eines entsprechenden Vorfaktors Rechnung getragen.

$$E_{Coul} = -1.8 \frac{e^2}{\kappa a} \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\kappa$  eine materialabhängige Konstante des Halbleiterkristalls. Man kann nun die größenabhängige Energielücke eines sphärischen Nanopartikels abschätzen:

$$\hbar\omega = E_{gap} + E_0^e(a) + E_0^h(a) - 1.8 \frac{e^2}{\kappa a} \quad (2.4)$$

Mit der effektiven Masse  $m_{eh} = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$  bekommt man damit

$$\hbar\omega = E_{gap} + \frac{\hbar^2}{2m_{eh} a^2} - 1.8 \frac{e^2}{\kappa a} \quad (2.5)$$

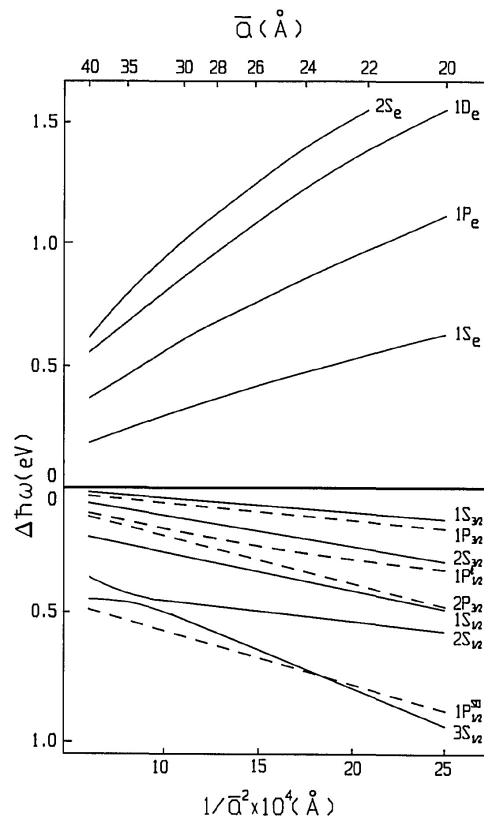
Zusätzliche Effekte wie die Spin-Bahn-Kopplung oder die Anisotropie des Kristalls wurden dabei nicht berücksichtigt.

Aus dieser Abschätzung wird deutlich, dass die Energielücke und damit die Absorptionskante eines Nanopartikels stark vom Kristallradius  $a$  abhängt. Da der Radius mit dem Kehrwert des Quadrats in die Coulomb-Wechselwirkung eingeht, dominiert dieser Term das Verhalten kleiner Nanopartikel.

Bei der oben angeführten Näherung geht man von einer parabolischen Bänderstruktur mit jeweils einem Valenz- und Leitungsband aus. In diesem Fall gelten die bekannten Auswahlregeln für die Übergänge zwischen den Energieniveaus:  $\Delta n = 0$  und  $\Delta l = 0$ . Die Zustände der Ladungsträger lassen sich über das Drehmoment  $L_e$  bzw.  $L_h$  (S,P,D,F...) und über die Quantenzahl  $n_e$  bzw.  $n_h$  (1,2,3...) beschreiben. Mit der Notation  $n_e L_e$  und  $n_h L_e$  ist nach diesem Modell der niederenergetischste Übergang der  $1S_h - 1S_e$ -Übergang mit  $n_e = 1$ ,  $n_h = 1$  und  $L = 0$  (S-artig).

Auf Grund der Kristallstruktur von CdSe ist die Struktur des Valenzbandes eines CdSe Nanopartikels allerdings um einiges komplizierter als die einfache parabolische Näherung, die hier vorgestellt wurde [Kit87]. Das Valenzband von CdSe, das aus atomaren p-Orbitalen gebildet wird, ist - wenn man den Spin berücksichtigt - sechsfach entartet. In den Arbeiten von Luttinger und Kohn [Lut55] wird ein Hamilton-Operator vorgestellt, mit dem sich das System gut beschreiben lässt. Entsprechende Rechnungen weisen darauf hin, dass das Valenzband in

drei Bänder, das 'split-off'-Band, das 'heavy-hole'-Band und das 'light-hole'-Band aufspaltet. Kombiniert man diesen Hamilton-Operator mit einem sphärischen Potential, so kommt es zu einer Mischung der Valenzbänder. Während dieser Effekt bei Exzitonen im Festkörper vernachlässigbar gering ist, gewinnt er beim Nanopartikel an Bedeutung. Da die Wellenfunktionen der Lochzustände Linearkombinationen der Wellenfunktionen sind, die sich für ein einziges Valenzband ergeben, ändern sich auch die Auswahlregeln für die erlaubten Übergänge. Die entscheidende Quantenzahl ist jetzt der Gesamtdrehimpuls  $F$ , der sich aus dem Drehimpuls der Einhüllenden  $L_h$  und dem Gesamtdrehimpuls  $J$  der Einheitszelle ( $J=l+s$ ) zusammensetzt.  $L_h$  und  $J$  sind keine Erhaltungsgrößen mehr. Zu den Lochzuständen im Nanopartikel tragen neben den aufgespalteten Bändern auch Funktionen mit  $L_h$  und  $L_h + 2$  bei, ein Effekt, der als 'S-D-mixing' bekannt ist. Die Lochzustände werden mit  $n_h L_F$  gekennzeichnet, wobei  $L_F$  für eine Kombination aus Funktionen mit  $L_h$  und  $L_h + 2$  steht, die ein Gesamtdrehmoment  $F$  aufweisen. Der Grundzustand wäre damit der  $1S_{3/2}$ -Zustand, der sich aus den drei Lochkomponenten  $F = \frac{3}{2}, J = \frac{3}{2}, L = 0$  sowie  $F = \frac{3}{2}, J = \frac{3}{2}, L = 2$  und  $F = \frac{3}{2}, J = \frac{1}{2}, L = 2$  zusammensetzt. Da die Einhüllende der Elektronen nicht von der Aufspaltung der Lochniveaus beeinflusst wird, bleibt die Notation  $n_e L_e$  erhalten. Der niederenergetischste Übergang wäre damit der  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang.



**Abb. 2.2:** Energieniveaus von Elektronen und Löchern im CdSe Nanopartikel, aufgetragen gegen den Kehrwert der mittleren Kristallradien im Quadrat [Efr00].

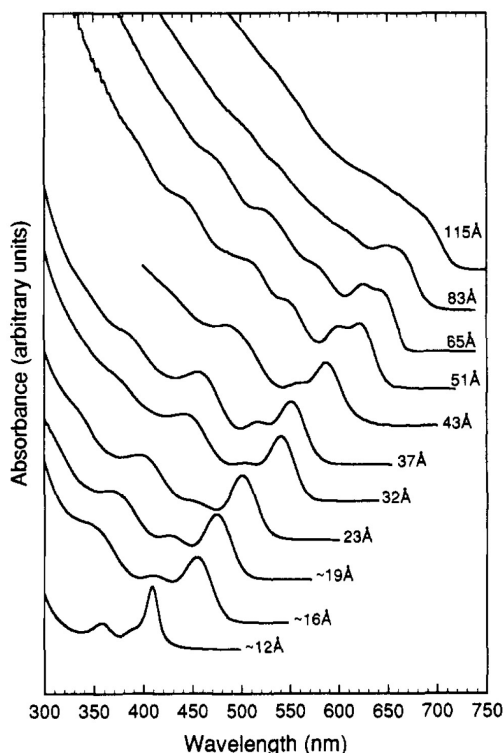
Eine detaillierte Berechnung der Energieniveaus im CdSe Nanopartikel findet sich in [Eki93]



und [Ste90]. Die theoretischen Betrachtungen von Ekimov et al. [Eki93] zeigen, dass die Übergänge in die Elektronenniveaus  $1S_e$  und  $2S_e$  aus den Lochniveaus  $nS_{3/2}$  und  $nS_{1/2}$  erlaubt sind. Übergänge in den  $1P_e$ -Zustand sind aus den Lochniveaus  $nP_{3/2}$ , dem 'light-hole' und dem 'split-off'-Band der  $nP_{1/2}$ -Zustände, sowie aus den  $nP_{5/2}$ -Niveaus möglich. Das  $1D_e$ -Niveau kann aus den Lochniveaus  $nS_{3/2}$ ,  $nS_{1/2}$ ,  $nD_{5/2}$  und  $nD_{7/2}$  besetzt werden. Die Energieniveaus im Nanopartikel sind in Abb. 2.2 in Abhängigkeit von der Größe der Kristalle aufgetragen.

## 2.2 Optische Eigenschaften von Nanopartikeln

Betrachtet man das optische Spektrum eines Nanopartikels, so ist der auffälligste Effekt die bereits oben beschriebene Vergrößerung der Energielücke zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Elektronenniveau bei Verkleinerung des Kristalldurchmessers. Die minimale Energie, die nötig ist, um ein Elektronen-Loch-Paar bzw. ein Exziton zu erzeugen, wird von der Breite dieser Energielücke bestimmt. Damit wird auch die Absorptionskante des Nanopartikels größenabhängig: Bei abnehmendem Kristalldurchmesser kommt es zu einer Blauverschiebung in der ersten exzitonischen Anregung. Dieses Verhalten ist in Abb. 2.3 dargestellt. Bei einer Verkleinerung des Kristalldurchmessers von 115 Å auf 12 Å durchläuft die Absorptionskante das sichtbare Spektrum von ca. 410 nm bis ca. 700 nm.

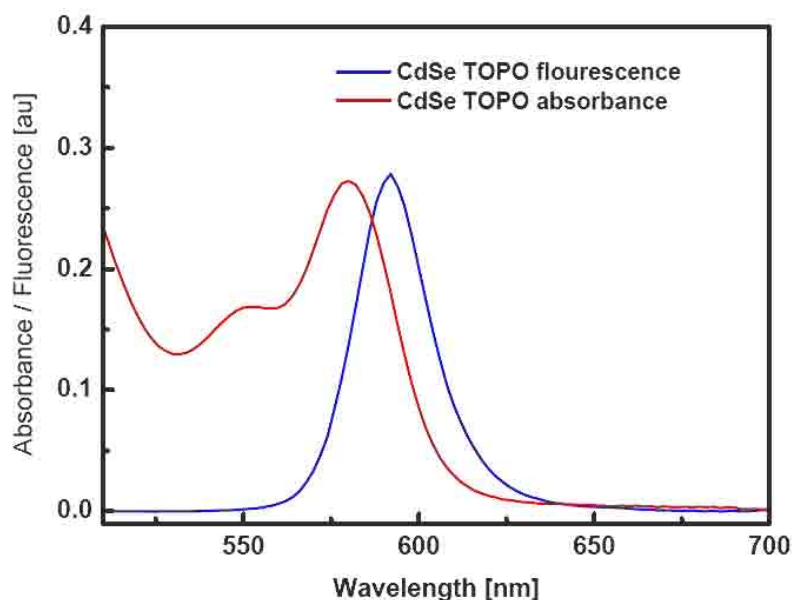


**Abb. 2.3:** Optische Absorption von CdSe Nanopartikeln verschiedener Größe, gelöst in Hexan [Mur93]. Mit abnehmender Größe der Nanopartikel kommt es zu einer Blauverschiebung im sichtbaren Absorptionsspektrum.

Ist die Energie des einfallenden Lichts kleiner als die Energielücke, so kann das Licht nicht absorbiert werden. Erst bei höheren Energiewerten bildet sich ein Elektron-Loch-Paar. Wegen der geringen räumlichen Ausdehnung des Kristalls unterliegen die Ladungen immer der Coulombanziehung. Es entsteht auf jeden Fall ein Exziton.

Da der Überlapp der Wellenfunktionen von Loch und Elektron im Nanopartikel optimal ist, wird der strahlende Zerfall über Aussenden eines Photons zu einem sehr wahrscheinlichen Zerfallskanal. Man beobachtet eine deutliche Fluoreszenz.

Dabei fällt auf, dass das Emissionsmaximum gegenüber dem Maximum des ersten exzitonschen Übergangs zu größeren Wellenlängen hin verschoben ist. Man beobachtet einen Stokes-Shift, der sich wie folgt erklären lässt [Sch05a]: Theoretische Modelle und Rechnungen haben gezeigt, dass das Drehmoment eines Exzitons im Nanopartikel den Wert null hat. In der Dipolnäherung führt die Absorption eines Photons allerdings zur Erzeugung eines Exzitons mit Drehmoment  $\pm 1$ . Die absorbierte Energie wird also sowohl zur Erzeugung als auch zur Anregung des Exzitons verwendet. Unter Aussenden eines akustischen Phonons relaxiert das Exziton nach sehr kurzer Zeit in einen Zustand mit Drehmoment  $\pm 2$  [Nir95]. In erster Ordnung kann dieser Zustand nicht in den Grundzustand relaxieren und dabei ein Photon aussenden, da bei strahlenden Übergängen nur Drehmomentsänderungen von  $\pm 1$  erlaubt sind. Man spricht deshalb von einem 'dunklen Exziton' (engl: dark exciton) [Efr96]. Fehler im Kristallgitter und eine schwache Bindung an Phononen führen allerdings dazu, dass auch dieser Zustand strahlend relaxieren kann. Man erhält die beim Nanopartikel beobachtete langlebige Fluoreszenz [Dah01], das Maximum ist im Vergleich zur Absorption rotverschoben. Der Stokes-Shift zwischen Absorption und Emission im CdSe Nanopartikel ist in Abb. 2.4 dargestellt.



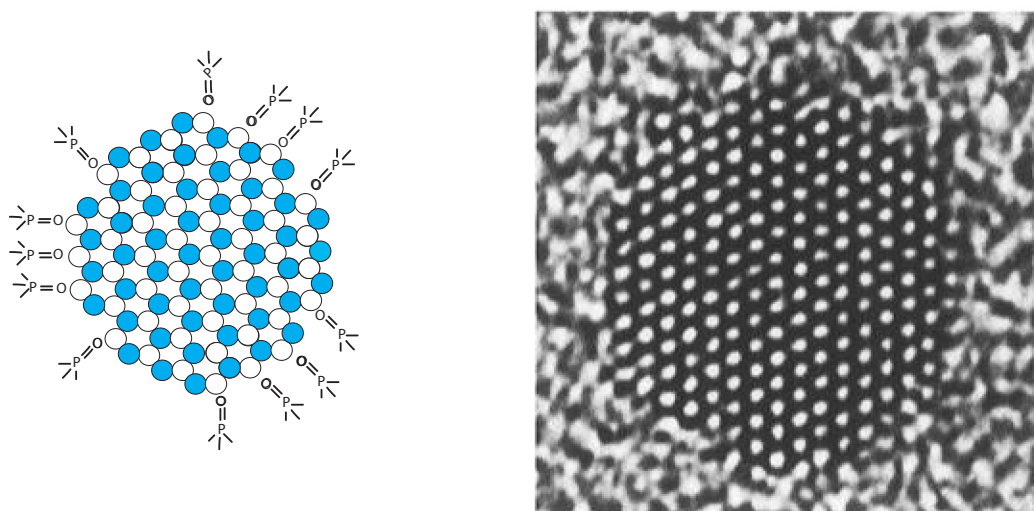
**Abb. 2.4:** Stokes-Shift im CdSe Nanopartikel: Das Emissionsmaximum ist gegenüber dem niedrigsten Energiemaximum im Absorptionsspektrum rotverschoben.

## 2.3 Herstellung und Funktionalisierung

CdSe Nanopartikel werden in der Regel in einer organometallischen Synthese mit Trioctylphosphinoxid als koordinierendem Lösungsmittel hergestellt. Die Größe der einzelnen Kristalle kann dabei auf  $\pm 10\%$  genau eingestellt werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Nanopartikel wurden in der Arbeitsgruppe Parak, Lehrstuhl Gaub, nach einem Verfahren erzeugt, das auf der Synthese von Murray et al. [Mur93] basiert: CdO wird in einer Lösung aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) erhitzt, wobei TOPO ab einer Temperatur von  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$  flüssig wird. Die Zugabe von Selenstammlösung führt zur Bildung von CdSe Kernen. Durch Abkühlen der Lösung kann das Kristallwachstum gestoppt und so die gewünschte Nanopartikelgröße eingestellt werden. Im Anschluss an die Synthese werden die Kristalle mit Methanol ausgefällt. Mit Hilfe einer Zentrifuge werden die Nanopartikel nun vom Überstand getrennt. Man erhält CdSe Kristalle einer bestimmten Größe, die von einer organischen TOPO-Hülle umgeben sind. Die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Nanopartikel lassen sich gut in Toluol, Chloroform und Tetrachlorethylen lösen.

Abb. 2.5 a) zeigt den schematischen Aufbau eines CdSe Nanopartikels mit organischer TOPO-Hülle. Das Trioctylphosphinoxid (TOPO) bindet dabei über den Phosphor an die Cd-Atome an. In Abb. 2.5 b) ist die Transmissionselektronenmikroskopaufnahme (TEM-Aufnahme) eines CdSe Nanokristalls zu sehen [Ali96]. Man erkennt sehr schön die Kristallstruktur des Nanopartikels.

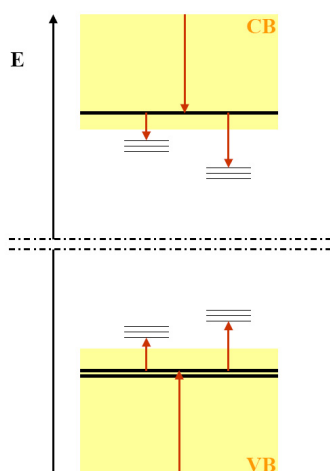


**Abb. 2.5:** a) Schematischer Aufbau eines CdSe Nanopartikels mit TOPO-Hülle. Trioctylphosphinoxid bindet über die P=O-Gruppe an die Cadmiumatome an. b) TEM-Aufnahme eines CdSe Nanopartikels [Ali96]

Da Nanopartikel einen Durchmesser von weniger als  $10\text{ nm}$  haben, weisen sie ein großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auf. Es ist also anzunehmen, dass die Oberflächenbeschaffenheit des Kristalls einen erkennbaren Einfluss auf die strukturellen und optischen Eigenschaften eines Halbleiternanopartikels hat. Tatsächlich können bei Fluoreszenzmessungen an Nanokristallen, deren Oberfläche von unterschiedlichen organischen oder anorganischen

Schichten bedeckt ist, Veränderungen in Quantenausbeute, Spektrum und zeitlichem Verhalten beobachtet werden [Hin96].

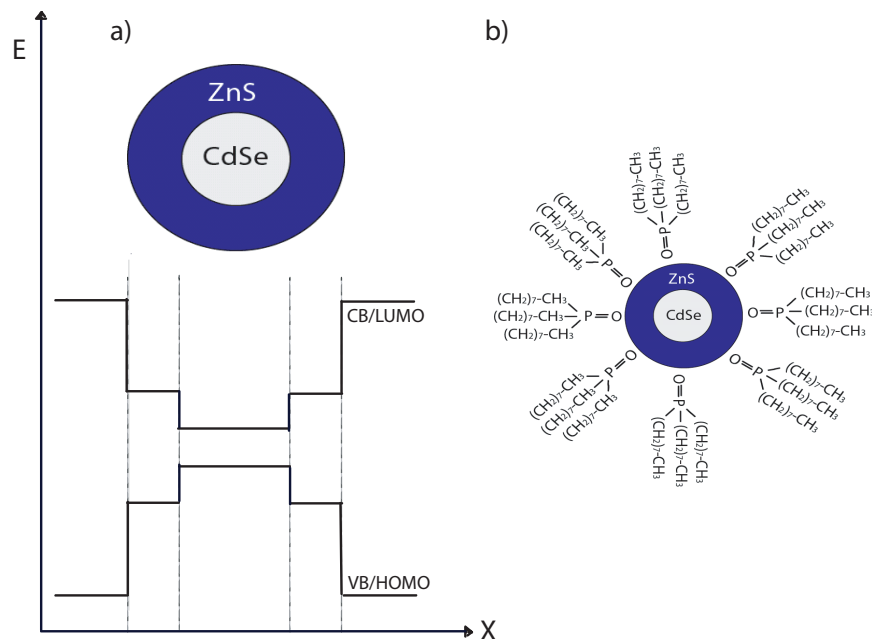
Diese Beobachtungen lassen sich gut mit dem Auftreten von Fallenzuständen an der Oberfläche der Nanopartikel erklären. In der Oberflächenschicht treten Veränderungen in der Kristallstöchiometrie auf. Dazu kommen ungesättigte Bindungen. Es bilden sich zusätzliche Energieniveaus, die in dem für den makroskopischen Halbleiter energetisch verbotenen Bereich liegen. Damit entstehen Fallen für Elektronen und Löcher, die die elektrischen und optischen Eigenschaften der Nanopartikel beeinträchtigen. Ein entsprechendes Energieschema ist in Abb. 2.6 dargestellt. Dabei können je nach Wahl der Hüllmoleküle unterschiedliche Fallentypen auftreten. Die Fallenhäufigkeit wird von der Qualität der Hülle bestimmt.



**Abb. 2.6:** Fallenzustände im CdSe Nanopartikel: Veränderungen in der Kristallstöchiometrie und ungesättigte Bindungen an der Kristalloberfläche führen zur Bildung zusätzlicher Energieniveaus, die in dem für den makroskopischen Halbleiter verbotenen Bereich liegen.

Um die Oberflächenbeschaffenheit eines Nanopartikels zu verbessern, wird um den Kristallkern in der Regel eine anorganische Hülle angebracht. Die Idee ist schematisch in Abb. 2.7 a) dargestellt. Dabei verwendet man idealerweise Materialien mit größerer Bandlücke und vergleichbarer Kristallstruktur und Bindungslänge. Die Kristallkerne werden epitaxial eingeschlossen d.h. die Kristallstruktur setzt sich in der anorganischen Hülle fort. Damit werden die Oberflächenatome gebunden und die Energieniveaus im 'verbotenen Bereich' eliminiert. Bei CdSe Nanopartikeln bietet es sich an, eine ZnS-Hülle anzubringen. Sowohl CdSe als auch ZnS weisen - je nach Kristallgröße - Wurtzit- bzw Zinkblendestruktur auf. Sie haben eine direkte Bandlücke und vergleichbare Gitterkonstanten von 6.08 bei CdSe und 5.40 bei ZnS. Das Anbringen einer ZnS-Hülle verbessert die Quantenausbeute von CdSe Nanopartikeln um eine Größenordnung [Kor90].

Nach der Synthese sowie nach dem Anbringen einer zusätzlichen ZnS-Hülle erhält man eine kolloidale Lösung von CdSe bzw. CdSe ZnS Nanopartikeln, die von einer Schicht organischer TOPO-Moleküle umgeben sind. Die Kristalle sind in Abb. 2.7 b) zu sehen. Dabei sind die Hüllmoleküle so dicht gepackt, wie es die Krümmung des Nanopartikels zulässt.



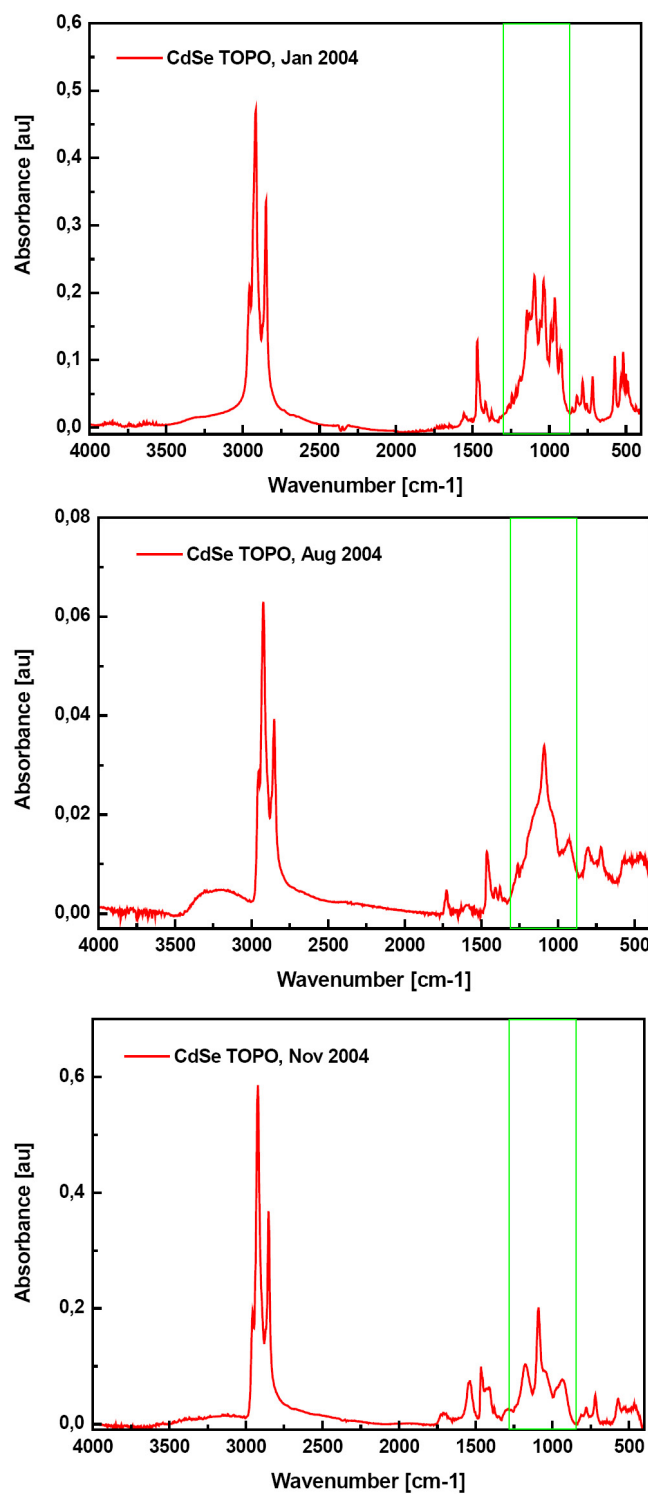
**Abb. 2.7:** a) Schematische Darstellung eines CdSe Kerns mit ZnS-Hülle. Durch das Anbringen einer Halbleiterhülle mit ähnlicher Kristallstruktur und größerer Bandlücke werden Störstellen in der CdSe Oberfläche nach außen hin abgeschlossen. Die Quantenausbeute des Nanopartikels kann dadurch erheblich verbessert werden. b) Nach der Synthese bzw. nach dem Anbringen einer zusätzlichen anorganischen Schicht erhält man Nanopartikel, die von einer organischen Trioctylphosphinoxidhülle umgeben sind.

Da TOPO-Moleküle eine konische Form besitzen, steigt der Bedeckungsgrad mit abnehmendem Kristalldurchmesser an. So sind auf einer ebenen Kristalloberfläche nur etwa die Hälfte aller Cadmium-Atome bedeckt, wohingegen bei CdSe Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 2 nm jedes Cadmium-Atom an der Oberfläche an TOPO gebunden ist [BK94].

Die organische Hülle stabilisiert die CdSe Kristalle, indem sie offene Bindungstellen sättigt. TOPO bindet über die P=O-Gruppe an Cadmium und passiviert so die freien Bindungen an der Oberfläche. Die Anzahl möglicher Fallenzustände für Elektronen wird damit deutlich reduziert. Allerdings bleibt des Selen ungebunden. Damit bilden sich an der Nanopartikeloberfläche Fallen für Löcher. Dabei handelt es sich hauptsächlich um flache Fallen, tiefe Fallen erwartet man für Selen-Atome mit zwei freien Bindungen [GS99]. Die organische TOPO-Hülle verhindert das Verklumpen der Kristalle und sorgt für ihre Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol.

Da die Bindung zwischen TOPO und Cadmium relativ schwach ist, ist es möglich, die TOPO-Hülle gegen eine andere organische Hülle auszutauschen. Dazu werden die Nanopartikel einem Überangebot an alternativen Molekülen ausgesetzt. TOPO löst sich ab, die neuen Hüllenmoleküle nehmen die freiwerdenden Bindungsstellen ein.

Im Rahmen dieser Arbeit soll hauptsächlich der Einfluss der organischen Hülle auf Dynamik und Eigenschaften der Nanopartikel untersucht werden. Wir werden uns also im Folgenden



**Abb. 2.8:** IR-Spektren von CdSe TOPO aus unterschiedlichen Synthesereihen. Besonders deutlich sieht man die Unterschiede im Bereich der P=O-Schwingungsbande zwischen 840 cm<sup>-1</sup> und 1350 cm<sup>-1</sup>, der in den Graphen farblich gekennzeichnet ist.

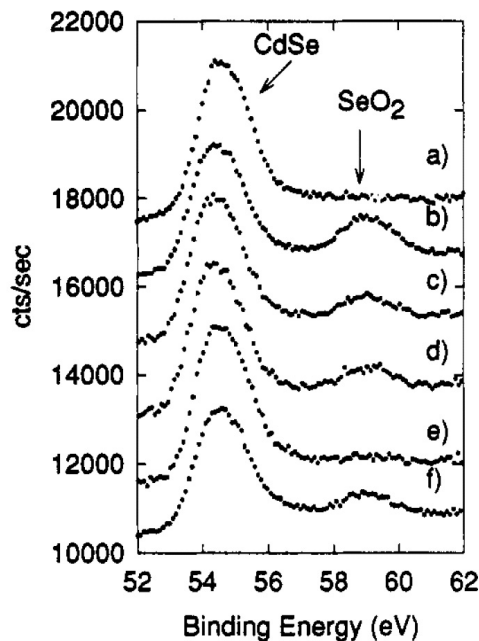
mit CdSe Kristallen ohne zusätzliche ZnS-Hülle befassen.

## 2.4 Anforderungen an die Probenqualität

Die beiden großen Probleme, die bei der Arbeit mit CdSe Nanopartikeln auftreten, sind Schwierigkeiten mit der Reproduzierbarkeit der organischen Hülle und die Zerstörung der Proben durch Photooxidation.

Von Synthese zu Synthese kommt es oft zu Unterschieden in der Nanopartikelhülle. Schon kleinste Variationen im Syntheseprozess wie etwa die Verwendung einer neuen Packung Triocetylphosphinoxid der gleichen Firma führen zu sichtbaren Veränderungen im Infrarotspektrum der organischen Hülle. In Abb. 2.8 sind die IR-Spektren verschiedener CdSe-Chargen dargestellt, die im Laufe eines Jahres nach der gleichen Syntheseanleitung entstanden sind. Man sieht deutliche Veränderungen im Bereich der P=O-Schwingung zwischen ca.  $840\text{ cm}^{-1}$  und  $1350\text{ cm}^{-1}$ , der in den Graphen farblich gekennzeichnet ist.

Aus diesem Grund wurde für die folgenden Untersuchungen eine größere Charge an CdSe Nanopartikeln hergestellt, so dass alle Messungen an vergleichbaren Proben durchgeführt werden konnten. Bei Verwendung identischer Inhaltsstoffe war es letztendlich auch möglich, die TOPO-Hülle zu reproduzieren.



**Abb. 2.9:** Zerstörung von CdSe durch Photooxidation [BK94]: Setzt man CdSe Nanopartikel über mehrere Tage Licht und Luft aus, so beobachtet man das Auftreten eines  $\text{SeO}_2$ -Maximums, das mit der Zeit zerfällt und sich immer wieder neu aufbaut. An der Oberfläche des Kristalls oxidiert Selen zu  $\text{SeO}_2$ , das sich vom Nanopartikel ablöst und eine neue Oberflächenschicht freilegt. Auch hier kommt es zur Oxidation des Selens. Der Nanopartikel wird damit schrittweise zerstört.

Werden CdSe Nanopartikel mit organischer TOPO-Hülle Luft und Licht ausgesetzt, so

oxidieren die Selen-Atome an der Oberfläche.  $\text{SeO}_2$  löst sich ab. Zurück bleibt reduziertes Cadmium sowie eine weitere Schicht Selen, das nun wiederum oxidiert. Die Nanopartikel werden dadurch nach und nach zerstört. Dieser Effekt konnte mit Mitteln der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) nachgewiesen werden [BK94]. CdSe Nanopartikel wurden dabei über mehrere Tage hinweg Sauerstoff und Lichteinstrahlung ausgesetzt. Beobachtet man die Entwicklung des CdSe Maximums, so stellt man fest, dass sich schon nach einem Tag ein leicht verschobenes Maximum bildet, das dem Selenoxid zugeordnet werden konnte. Nach einem ersten Anstieg zerfällt das  $\text{SeO}_2$ -Signal wieder und entsteht dann von neuem. Während der Anstiegszeit des Maximums wird das Cd:Se-Verhältnis größer, d.h. der Nanopartikel verliert Selen. Das Signal des Cadmiums bzw. des Phosphors bleibt unverändert. Die Photooxidation eines CdSe Nanopartikels ist in Abb. 2.9 dargestellt.

Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Probenküvetten unter Stickstoffatmosphäre hergestellt und umgehend vermessen. Bei der Lagerung der Proben wurde ebenfalls darauf geachtet, die Nanopartikel von Sauerstoff und Lichteinstrahlung fernzuhalten.



# 3 Dauerstrichmessungen an CdSe Nanopartikeln

## 3.1 Das sichtbare Spektrum

Im Gegensatz zum Infrarotspektrum, in dem die Schwingungen der Hüllenmoleküle sichtbar werden, gibt das UV/VIS-Spektrum Auskunft über die Eigenschaften des Nanopartikelkerns. Bei CdSe liegen die Energien der niederenergetischsten exzitonischen Anregung je nach Kristallgröße bei Werten, die im Spektrum Wellenlängen zwischen 300 nm und 700 nm entsprechen [Yu03]. Dieser Bereich des sichtbaren Spektrums ist experimentell sehr gut zugänglich.

Da die Bandlücke und damit die Absorptions- bzw Emissionswellenlänge des Nanopartikels größenabhängig ist, ist es möglich, aus der spektralen Lage des ersten exzitonischen Maximums in der Absorption direkt die Größe des Nanokristalls zu bestimmen. Nach einer empirisch gefundenen Formel von Yu et al. [Yu03] gilt für den Durchmesser  $D$  eines gegebenen CdSe-Nanopartikels:

$$D = (1.6122 \cdot 10^{-9}) \lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6}) \lambda^3 + (1.6242 \cdot 10^{-3}) \lambda^2 - 0.4277 \lambda + 41.57 \quad (3.1)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge, die dem ersten exzitonischen Maximum zugeordnet werden kann. Bei der Berechnung wird der reine Zahlenwert der Wellenlänge  $\lambda$  in nm eingesetzt. Man erhält den Durchmesser  $D$  des Nanopartikels in nm. In Abb. 3.1 ist das sichtbare Spektrum eines CdSe Nanopartikels mit organischer Trioxctylphosphinoxidhülle (TOPO-Hülle) dargestellt. Die Lage des ersten exzitonischen Maximums kann in unserem Fall auf 2 nm genau bestimmt werden und liegt bei 606 nm. Nach Gleichung 3.1 erhält man damit einen Kristalldurchmesser von 4.86 nm mit einem Fehler von  $\pm 0.1$  nm.

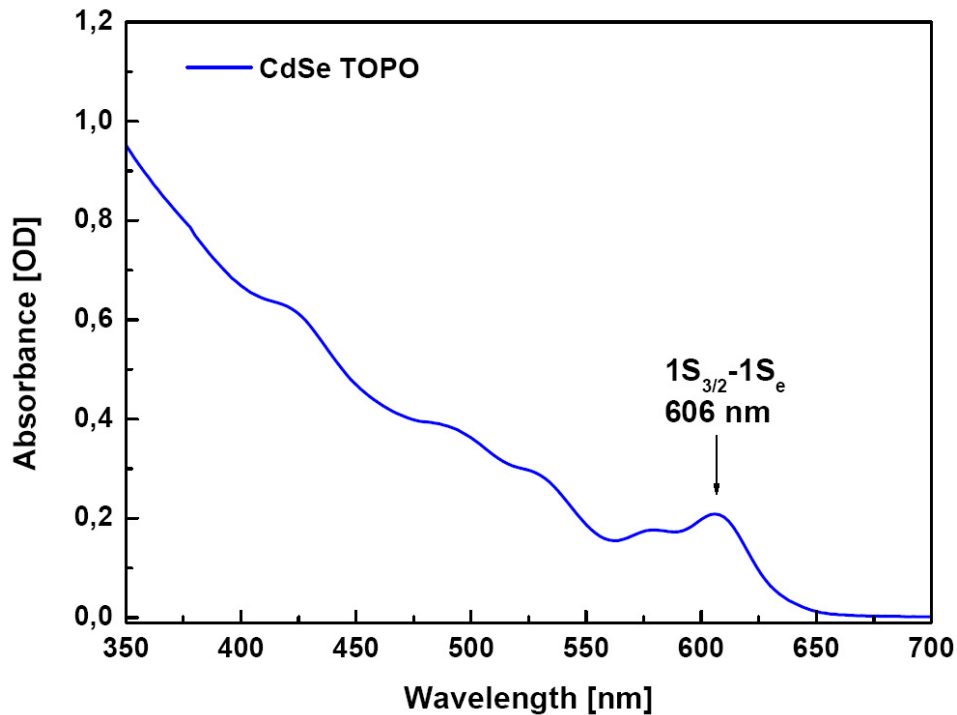
Neben der Lage des niederenergetischsten Übergangs ändert sich auch der Extinktionskoeffizient von CdSe mit der Größe des Nanopartikels. Das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung 3.2) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Intensität  $I_0$  des einfallenden und der Intensität  $I$  des transmittierten Lichts:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cd} \quad (3.2)$$

wobei  $\epsilon$  der Extinktionskoeffizient,  $c$  die Konzentration und  $d$  die Schichtdicke der untersuchten Probe ist. Die Absorption ist durch den Exponenten  $\epsilon cd$  gegeben.

Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  von CdSe kann mit Hilfe einer ebenfalls empirisch gefundenen Gleichung [Yu03] als Funktion des Kristalldurchmessers  $D$  geschrieben werden:

$$\epsilon = 5857 D^{2.65} \quad (3.3)$$



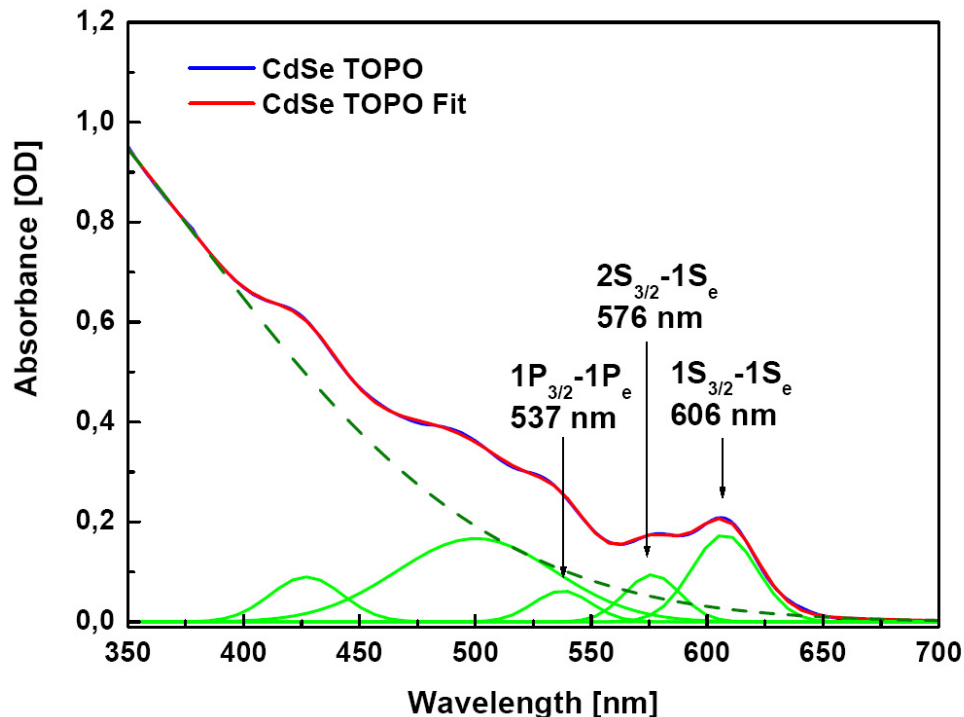
**Abb. 3.1:** Sichtbares Spektrum eines CdSe-Nanopartikels. Aus der Lage des ersten exzitonischen Übergangs lässt sich der Durchmesser des Kristalls bestimmen [Yu03].

Dabei wird der reine Zahlenwert des Kristalldurchmessers  $D$  in nm eingesetzt. Man erhält den Extinktionskoeffizienten in der üblichen Einheit  $\frac{1}{Mcm}$ . Damit lässt sich aus der Lage des ersten exzitonischen Übergangs neben dem Durchmesser des Nanopartikels auch der Extinktionskoeffizient und aus der Absorption an dieser Stelle wiederum die Konzentration der Probe bestimmen.

Bei der Konzentrationsbestimmung über Lage und Intensität des ersten exzitonischen Maximums muss allerdings auch die Größenverteilung der Nanopartikel in der Probe berücksichtigt werden, die von Synthese zu Synthese variieren kann. Das Profil der Größenverteilung ist gaussförmig und hat in unserem Fall ein Maximum bei 4.86 nm. Die Breite ist durch die Halbwertsbreite des ersten exzitonischen Übergangs gegeben. Da sich das Absorptionsspektrum des ersten Maximums im sichtbaren Spektrum mit Anregungsmaxima höherer Ordnung überlagert, empfiehlt es sich, an Stelle der Halbwertsbreite die halbe Halbwertsbreite  $hwhm$  (engl: half width at the half-maximum) auf der niederenergetischeren Seite der ersten exzitonischen Anregung zu verwenden. Die halbe Halbwertsbreite der Größenverteilung der Nanopartikelprobe lag bei Yu et al. bei  $14 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ , während sie bei den in dieser Arbeit untersuchten Kristallen einen Wert von 16 nm hatte. Diesem Unterschied wurde durch die Einführung eines Skalierungsfaktors  $\frac{16}{14}$  Rechnung getragen. Die untersuchten Proben hatten eine Schichtdicke von  $25 \mu m$  und Konzentrationen zwischen  $23 \mu M$  und  $31.6 \mu M$ .

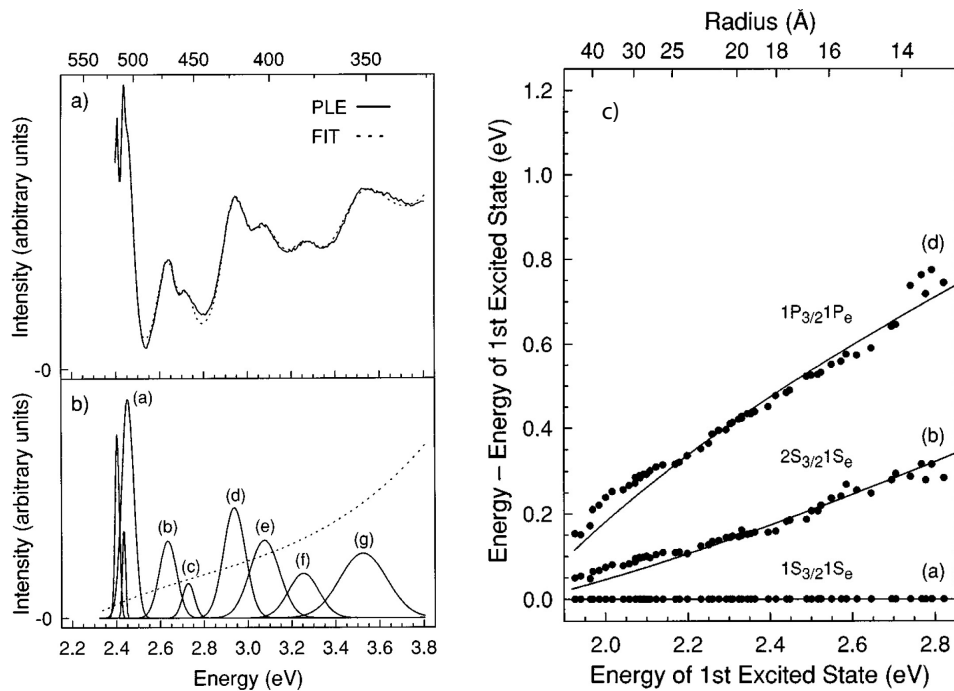
Das sichtbare Spektrum setzt sich aus dem ersten exzitonischen Übergang sowie aus einer ganzen Reihe höherenergetischer Maxima zusammen, die sich durch die Kombination

mehrerer Gaußskurven mit einer kubischen Untergrundfunktion sichtbar machen lassen. Ein entsprechender Fit ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die drei niederenergetischsten Übergänge, die für die in den folgenden Kapiteln vorgestellten zeitaufgelösten Messungen von Bedeutung sind, sind mit Pfeilen gekennzeichnet.



**Abb. 3.2:** Optische Übergänge im sichtbaren Spektrum, die für Pump-Probe Experimente mit Anregung im Sichtbaren und Abtastwellenlängen im Infraroten von Bedeutung sind. Die drei niederenergetischsten Übergänge sind gekennzeichnet.

Die Zuordnung der Übergänge erfolgt über direkten Vergleich mit Messungen von Norris und Bawendi, bei denen Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungsspektren (PLE-Spektren) von CdSe Nanopartikeln verschiedener Größe aufgenommen wurden [Nor96]. Bei der Photolumineszenzanregung werden die Wellenlängen des sichtbaren Spektrums mit Hilfe eines Monochromators einzeln durchlaufen. Die zu untersuchende Probe wird angeregt und luminesziert. Die Intensität dieser Photolumineszenz wird nun unabhängig von der Emissionswellenlänge als Funktion der eingestrahelten Wellenlänge aufgenommen. Das PLE-Spektrum spiegelt somit die Maxima bzw. die Übergänge wider, die auch im sichtbaren Absorptionsspektrum auftreten. Der Fit an das PLE-Spektrum von CdSe (Abb. 3.3 a) und b)) besteht ebenfalls aus der Summe mehrerer Gaußskurven und einer kubischen Untergrundkurve, die die kontinuierliche Natur weiterer nichtaufgelöster Übergänge darstellen soll. Abb. 3.3 c) zeigt die theoretischen Vorhersagen sowie die experimentellen Daten für die drei niederenergetischsten Übergänge des PLE-Spektrums, die auch im sichtbaren Spektrum zu finden sind. Die Übergänge, die im Folgenden für die zeitaufgelösten Messungen an CdSe Nanopartikeln mit Anregung im Sichtbaren und Abtastwellenlängen im Infraroten von Bedeutung sind, können damit eindeutig zugeordnet werden.



**Abb. 3.3:** a) PLE Spektrum von CdSe Nanopartikeln. b) Der Fit setzt sich aus der Kombination mehrerer Gaußkurven (durchgezogene Linien) mit einem kubischen Untergrund (gestrichelte Linie) zusammen. c) Theoretische Vorhersage (durchgezogene Linien) und experimentelle Daten der drei niederenergetischsten Übergänge im PLE Spektrum [Nor96].

## 3.2 Das Infrarotspektrum

### 3.2.1 Qualitative Spektreninterpretation

Die einzelnen Atome eines Moleküls haben eine definierte räumliche Lage zueinander, ihr Abstand wird von der Summe aller Kräfte bestimmt, die zwischen den Atomen wirken. Die Atome des Moleküls können optisch zu definierten Schwingungen um die Gleichgewichtslage, den sogenannten Normalmoden, angeregt werden. Man erhält für jedes Molekül ein charakteristisches Spektrum, das Aussagen über die beteiligten Atome und ihre Bindungen zulässt. Die Frequenzen der Schwingungsenergien liegen im Bereich der Infrarotstrahlung.

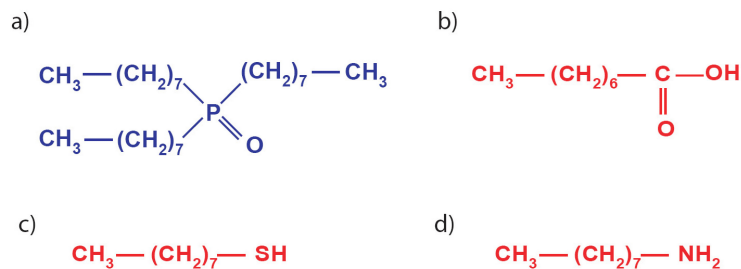
In der vorliegenden Arbeit spielt der Einfluss der organischen Hülle auf die Dynamik des Nanopartikels eine wichtige Rolle. Bevor wir uns aber dem zeitlichen Verhalten der Nanokristalle zuwenden können, müssen einige grundsätzliche Fragen geklärt werden. Bedeckt die organische Hülle den Kristall vollständig oder gibt es freie Bindungsstellen, die das zeitliche Verhalten des Nanopartikels beeinflussen? Sind alle Hüllenmoleküle, die nach der Synthese in der Probe vorhanden sind, an den Kristall gebunden? Mit welcher Effizienz kann man die Moleküle der organischen Hülle gegen andere Moleküle austauschen? Das statische Infrarotspektrum ist das Mittel der Wahl, um Antworten auf diese Fragen zu finden. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Aufnahme der IR-Spektren ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) der Firma Bruker, Modell IFS 66v/S [Joh99], verwendet.

Die Messungen wurden im Bereich des Mittelinfraroten zwischen  $2.5 \mu\text{m}$  und  $25 \mu\text{m}$  bzw.

zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

Die untersuchten Proben wurden nach dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Verfahren, das auf der Synthese von Murray et al. [Mur93] basiert, hergestellt. Dabei entsteht eine kolloidale Lösung von CdSe Nanopartikeln, die von einer organischen Hülle aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) umgeben sind. Die Hüllenmoleküle bestehen aus einer P=O-Doppelbindung und drei  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Strängen, ihre Struktur ist in Abb. 3.4 a) dargestellt.

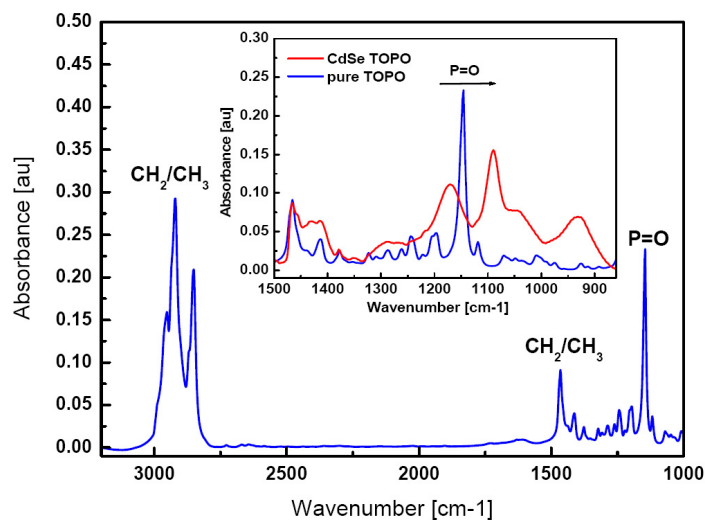
Die Probe war nach der Herstellung zunächst in Toluol gelöst. Da das Infrarotspektrum von Toluol in den interessanten Bereichen aber deutlich mehr Lösungsmittelbanden aufweist als Tetrachlorethylen, wurde das Lösungsmittel vor Beginn der Messungen ausgetauscht. Die Proben wurden sowohl in Lösung in Infrarotküvetten mit Kaliumbromid (KBr) als Fenstermaterial mit einer Schichtdicke von  $25\text{ }\mu\text{m}$  als auch als KBr-Presslinge untersucht.



**Abb. 3.4:** Unterschiedliche Moleküle, die in der vorliegenden Arbeit für die organische Hülle von CdSe Nanopartikeln verwendet wurden: a) Trioctylphosphinoxid (TOPO), b) Octansäure, c) Octanthiol und d) Octylamin.

Das statische Infrarotspektrum von TOPO ist in Abb. 3.5 zu sehen. Man erkennt deutlich die Schwingungsbanden der  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Schwingungen im Bereich zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  und um  $1465\text{ cm}^{-1}$  sowie die P=O-Schwingung bei  $1180\text{ cm}^{-1}$ . Ein direkter Vergleich mit dem Infrarotspektrum von CdSe mit TOPO-Hülle (CdSe TOPO) gibt Aufschluss darüber, in wieweit die Hüllenmoleküle nun tatsächlich an den Nanokristall gebunden sind. Der Bereich der P=O-Schwingung beider Spektren (kleines Bild in Abb. 3.5) zeigt, dass die P=O-Bande von CdSe TOPO verbreitert und zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben ist. Die Bindungslage im Molekül hat sich verändert, TOPO ist über die P=O-Gruppe am Nanopartikel angebinden. Im Bereich der P=O-Schwingung zwischen ca.  $840\text{ cm}^{-1}$  und  $1350\text{ cm}^{-1}$  bildet sich eine fünfgliedrige Struktur. Die einzelnen Banden entsprechen dabei unterschiedlichen Anbindungsstellen an der Kristalloberfläche.

Um das Vorhandensein zusätzlicher freier Hüllenmoleküle in der Probe auszuschließen, wurden einer Lösung aus CdSe TOPO ungebundene Hüllenmoleküle beigemischt. Im Infrarotspektrum bildete sich daraufhin eine zusätzliche scharfe Bande bei  $1145\text{ cm}^{-1}$ , die auch bei freiem TOPO zu finden ist. Das Fehlen dieser Bande im Spektrum der untersuchten CdSe TOPO Probe ist also ein eindeutiges Zeichen dafür, dass keine freien Hüllenmoleküle vorhanden sind. Die Banden im statischen Infrarotspektrum von CdSe TOPO können somit eindeutig den gebundenen TOPO-Molekülen der organischen Hülle zugeordnet werden.



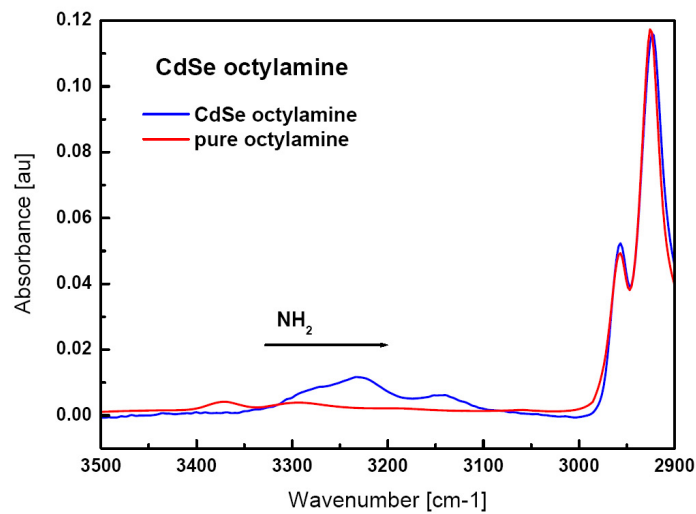
**Abb. 3.5:** IR Spektrum von reinem Trioctylphosphinoxid (TOPO) in Tetrachlorethylen. Das Signal des Lösungsmittels wurde abgezogen. Vergleicht man im Bereich der P=O-Schwingung das IR Spektrum von TOPO mit dem von CdSe mit TOPO-Hülle (kleines Bild), so erkennt man an der Verschiebung und Verbreiterung der P=O-Schwingungsbande um  $1145\text{ cm}^{-1}$ , dass das TOPO der organischen Hülle an den Nanopartikel gebunden ist.

Es ist möglich, die organischen TOPO-Moleküle, die den Nanopartikel umgeben, abzulösen und durch andere Moleküle zu ersetzen. Dazu werden die Kristalle einem Überangebot an alternativen Hüllenmolekülen ausgesetzt. Ein Teil der TOPO-Moleküle löst seine Bindung mit der Kristalloberfläche, die angebotenen Moleküle nehmen die freiwerdenden Bindungsplätze ein. Die freien Hüllenmoleküle werden durch Ausfällen in Methanol und erneutes Lösen in unpolarem Lösungsmittel entfernt.

Im Folgenden wollen wir den Austausch von TOPO gegen Octylamin, Octanthiol und Octansäure näher untersuchen. Die alternativen Hüllenmoleküle sind schematisch in Abb. 3.4 b)-d) dargestellt. Alle drei Moleküle bestehen aus einer einzelnen Octyl- bzw. Heptylkette und einer Endgruppe, die an den Nanopartikel anbinden kann. Nun geht es darum, Kriterien für die Effizienz des Molekülaustauschs zu entwickeln. Zunächst einmal muss die Frage geklärt werden, ob die alternativen Hüllenmoleküle an den Nanokristall angebunden haben. Dazu vergleichen wir wieder das statische Infrarotspektrum der Hüllenmoleküle mit den Spektren der Nanopartikelproben.

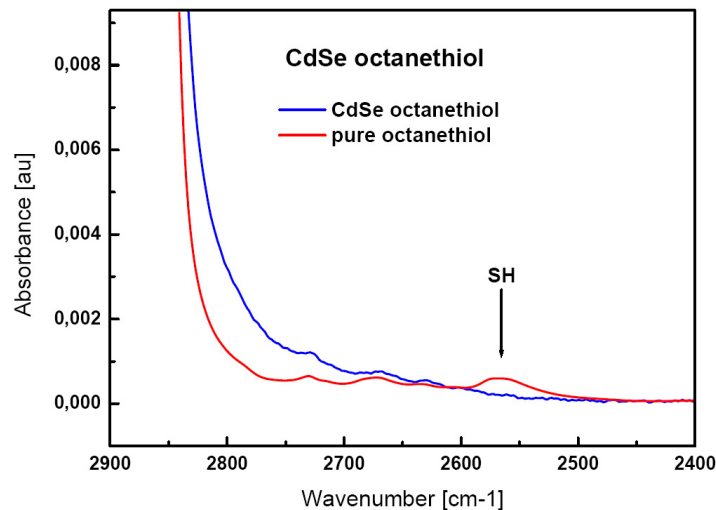
Das Infrarotspektrum von reinem Octylamin und CdSe Octylamin ist in Abb. 3.6 dargestellt. Interessant sind in diesem Fall die Banden der  $\text{NH}_2$ -Schwingung bei  $3370\text{ cm}^{-1}$  und  $3295\text{ cm}^{-1}$ , die bei CdSe Octylamin verstärkt werden und sich zu kleineren Wellenzahlen hin verschieben. Die Hüllenmoleküle sind also an den Nanokristall gebunden. Da die  $\text{NH}_2$ -Bande des freien Octylamin in der Nanopartikelprobe nicht mehr auftritt, können wir davon ausgehen, dass das im Infrarotspektrum sichtbare Signal von gebundenen Hüllenmolekülen stammt.

In Abb. 3.7 ist der interessante Bereich der Spektren von freiem Octanthiol und CdSe Octanthiol zu sehen. Im Vergleich der beiden Spektren fällt auf, dass die Bande der freien SH-Schwingung bei  $2570\text{ cm}^{-1}$ , die bei der Reinsubstanz auftritt, in der Nanopartikelpro-



**Abb. 3.6:** Infrarotspektren von reinem Octylamin und CdSe mit einer organischen Hülle aus Octylamin. Die Verstärkung der  $\text{NH}_2$ -Banden bei  $3370\text{ cm}^{-1}$  und  $3295\text{ cm}^{-1}$  sowie ihre Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen hin ist ein Zeichen dafür, dass Octylamin an den Nanopartikel angebunden hat.

be verschwindet. Die in der Probe vorliegenden Hüllenmoleküle sind also an die Kristalle gebunden.

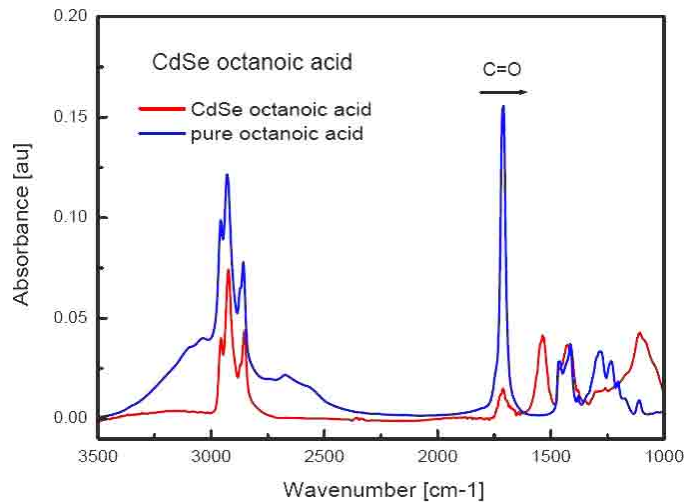


**Abb. 3.7:** Infrarotspektren von reinem Octanethiol und CdSe mit Octanethiolhülle. Am Verschwinden der SH-Schwingungsbande bei  $2570\text{ cm}^{-1}$  erkennt man, dass die Hüllenmoleküle an den Nanopartikel angebunden haben.

Auch bei einer organischen Hülle aus Octansäure gibt das Infrarotspektrum Aufschluss über das Bindungsverhalten der Hüllenmoleküle. Freie Octansäure weist eine starke  $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei  $1712\text{ cm}^{-1}$  sowie einen breiten Untergrund zwischen  $3500\text{ cm}^{-1}$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  auf. Ein Vergleich mit CdSe Octansäure (Abb. 3.8) zeigt, dass die Schwingungsbande von

### 3 Dauerstrichmessungen an CdSe Nanopartikeln

C=O in der Nanopartikelprobe zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben ist. Der breite Untergrund der reinen Octansäure verschwinden ganz. Aus diesen Beobachtungen können wir schließen, dass die Hüllenmoleküle der Probe an die Nanokristalle gebunden sind.

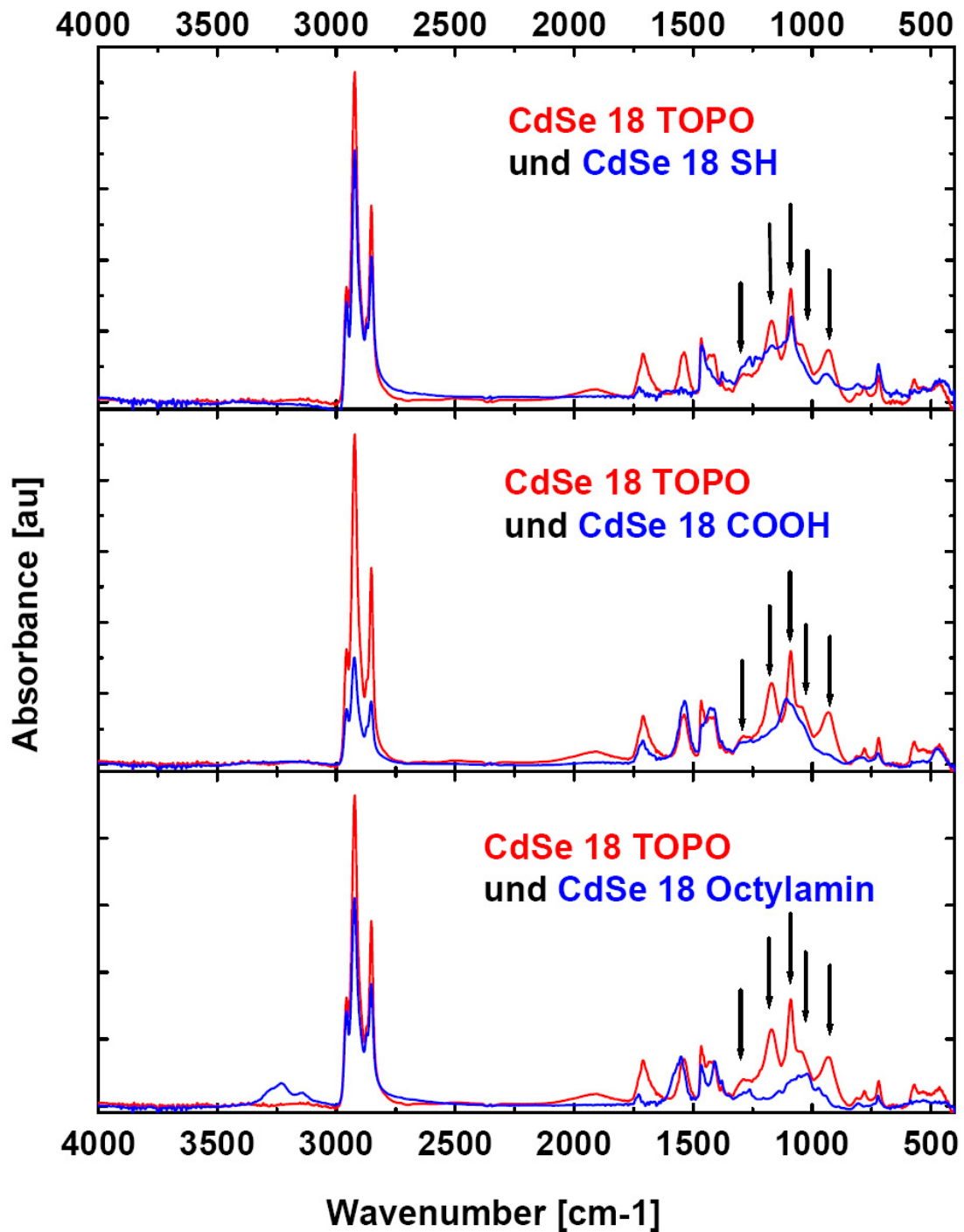


**Abb. 3.8:** Infrarotspektrum von reiner Octansäure und CdSe mit einer organischen Hülle aus Octansäure-Molekülen. Die Verschiebung und Verkleinerung der C=O-Bande sowie das Verschwinden des Untergrundes zwischen 3500 cm<sup>-1</sup> und 2500 cm<sup>-1</sup> ist ein Zeichen dafür, dass die Octansäure an den Nanopartikel angehängt hat.

Nun stellt sich natürlich die Frage, wie effektiv der oben beschriebene Austausch der organischen Hüllenmoleküle tatsächlich ist. In Abb. 3.9 sind die Spektren der Nanopartikel mit unterschiedlichen organischen Hüllen im Vergleich zum Spektrum von CdSe TOPO aufgetragen. Der Bereich der P=O-Schwingungen zwischen 1345 cm<sup>-1</sup> und 843 cm<sup>-1</sup> ist dabei von besonderem Interesse.

Die fünfgliedrige Struktur der P=O-Schwingungsbande, die in Abb. 3.9 durch Pfeile gekennzeichnet ist, verändert sich deutlich: Die äußeren Maxima verschwinden, während in der Mitte des Bandenbereichs auch nach dem Austausch noch das Signal einer P=O-Schwingung zu erkennen ist. Diese Veränderung lässt sich folgendermaßen erklären: TOPO ist nicht an allen Bindungsstellen an der Nanopartikeloberfläche gleich stark gebunden. Während sich die schwächer gebundenen TOPO-Moleküle ablösen und durch alternative Hüllenmoleküle ersetzt werden, bleiben die stark gebundenen TOPO-Moleküle am Kristall haften. An den hier vorgestellten Spektren sieht man, dass beim Austausch immer nur ein Teil der Hüllenmoleküle ausgetauscht wird, während der andere Teil der Nanopartikeloberfläche noch immer von TOPO umgeben ist.

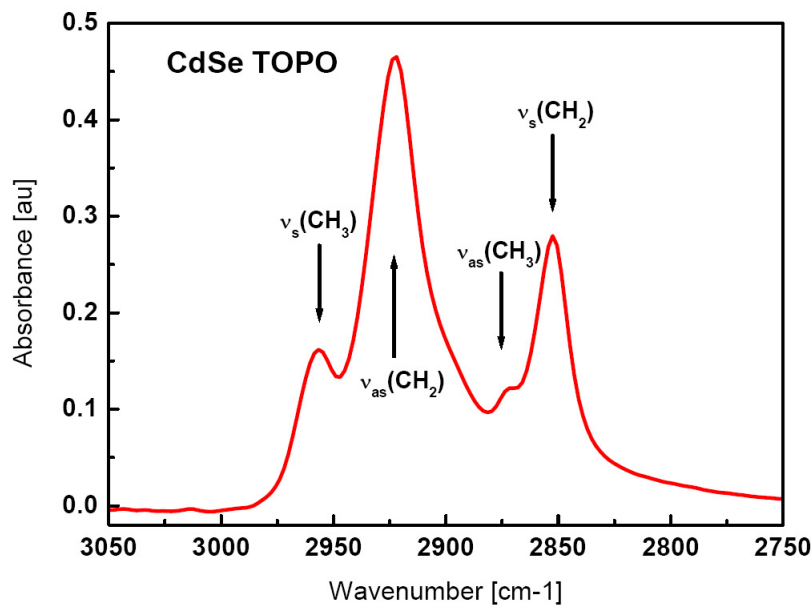




**Abb. 3.9:** Infrarotspektren mit verschiedenen organischen Hüllen. An der Veränderung der P=O-Schwingung zwischen  $1345 \text{ cm}^{-1}$  und  $843 \text{ cm}^{-1}$  erkennt man, dass sich ein Teil des TOPO abgelöst hat und durch andere Hüllenmoleküle ersetzt wurde.

### 3.2.2 Quantitative Auswertung des Infrarotspektrums

Im Infrarotspektrum von CdSe TOPO kann der Bereich zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  eindeutig den symmetrischen und antisymmetrischen Streckenschwingungen von  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  zugeordnet werden. Eine entsprechende Zuordnung ist in Abb. 3.10 zu finden. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe hat im Hüllenmolekül den größten Abstand zur Oberfläche des Nanopartikels. Der Einfluss des Kristalls auf die  $\text{CH}_3$ -Schwingung ist damit vernachlässigbar gering. Für die quantitative Auswertung betrachten wir daher die Bande der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung.



**Abb. 3.10:** Der Bereich zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  im Infrarotspektrum von CdSe TOPO kann eindeutig den symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungsbanden von  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  zugeordnet werden.

Da die alternativen Hüllenmoleküle Octylamin, Octanthiol und Octansäure auch über einen  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Anteil verfügen, treten die entsprechenden Schwingungsbanden erwartungsgemäß auch in den Spektren der Nanopartikel nach dem Austausch der organischen Hülle auf. Im Gegensatz zu TOPO verfügen Octylamin, Octanthiol und Octansäure nur über einen einzelnen  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Strang. Auf drei  $\text{CH}_3$ -Gruppen im TOPO-Molekül kommt bei den alternativen Liganden damit eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Da im Spektrum die Fläche unter den Schwingungsbanden ein Maß für die Anzahl der an der Schwingung beteiligten Moleküle ist, sollte die Bande der  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung beim Austausch entsprechend abnehmen. Der Anteil  $A_{\text{capping}}$  des neuen Liganden an der Fläche unter der Schwingungsbande lässt sich damit umschreiben als

$$A_{\text{capping}} = \frac{1}{3} A_{\text{TOPO}} \quad (3.4)$$

$A_{\text{TOPO}}$  ist dabei der Beitrag eines TOPO-Moleküls zur beobachteten Schwingungsbande. Bei der quantitativen Auswertung gehen wir nun vereinfachend davon aus, dass ein frei werdender Bindungsplatz jeweils wieder von einem alternativen Hüllenmolekül eingenommen

wird. Aus der Veränderung der Banden zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  lassen sich nun Rückschlüsse auf die Anzahl der ausgetauschten Hüllenmoleküle ziehen.

Da die ursprüngliche TOPO-Hülle beim Ligandenaustausch nur unvollständig ausgetauscht wird, setzt sich die Bande der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung aus dem Beitrag der verbleibenden TOPO-Moleküle und dem Beitrag der neuen Liganden zusammen:

$$A_{\text{signal,CH}_3} = n A_{\text{capping}} + (1 - n) A_{\text{TOPO}} \quad (3.5)$$

Mit Gleichung 3.4 lässt sich daraus der Austauschgrad  $n$  berechnen:

$$A_{\text{Signal,CH}_3} = n \frac{1}{3} A_{\text{TOPO}} + (1 - n) A_{\text{TOPO}} \quad (3.6)$$

bzw.

$$n = \frac{3}{2} \frac{A_{\text{TOPO}} - A_{\text{Signal,CH}_3}}{A_{\text{TOPO}}} \quad (3.7)$$

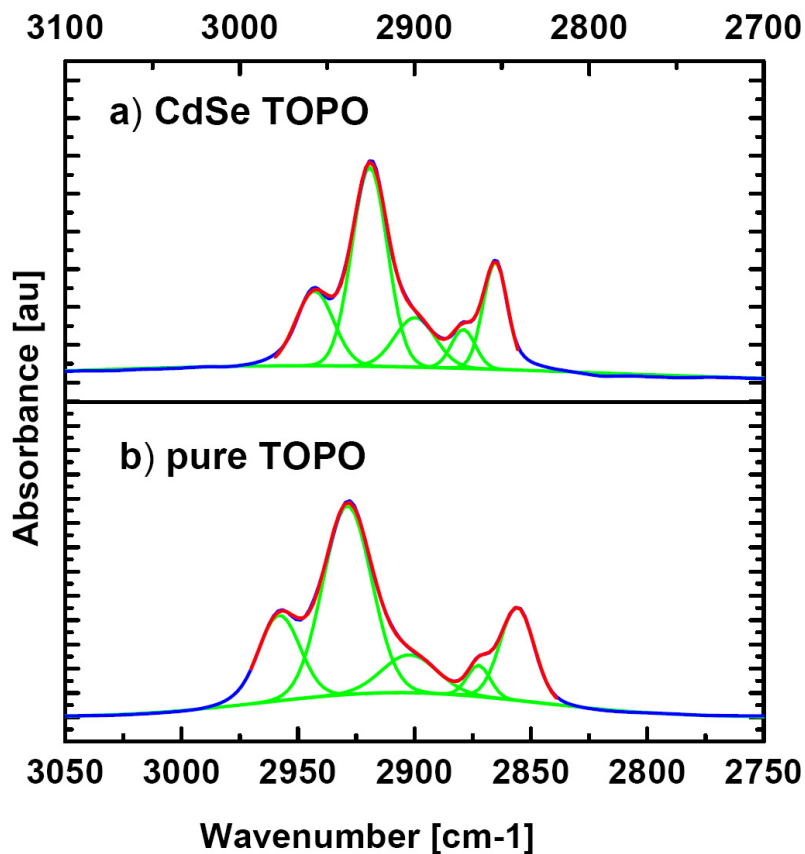
Um die Fläche der symmetrischen Streckschwingung aus den Schwingungsbändern zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  zu isolieren, wird der entsprechende Bereich mit der Kombination aus 5 Gaußkurven für die einzelnen Schwingungen und einer weiteren Gaußkurve für den Untergrund gefittet. Der Fit an das Spektrum von CdSe TOPO ist in Abb. 3.11 a) zu sehen. Die Kurve bei  $2957\text{ cm}^{-1}$  lässt sich dabei eindeutig der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung zuordnen.

Analog lässt sich auch das Spektrum der Nanopartikelprobe nach dem Ligandenaustausch fitten. Nach Gleichung 3.7 ist es damit möglich, den Austauschgrad der organischen Hülle zu bestimmen. Im vorliegenden Fall konnten mit dem oben beschriebenen Verfahren Austauschgrade von 75% für den Austausch mit Octansäure, 68% für Octylamin und 51% für Octanthiol bestimmt werden. Damit sind auch nach dem Austausch je nach Hüllenmolekül noch bis zu 49% der Bindungsstellen an der Nanopartikeloberfläche von TOPO bedeckt.

Mit einem ähnlichen Verfahren lässt sich auch abschätzen, wie viele TOPO-Moleküle tatsächlich an einen Nanokristall gebunden sind. Dazu wird der Bereich der  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ -Schwingungen im Infrarotspektrum von reinem TOPO in Tetrachlorethylen analog zu CdSe TOPO mit 6 Gaußkurven angenähert. Der Fit ist in Abb. 3.11 b) zu sehen. Betrachtet man nun quantitativ die symmetrische  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung von reinem TOPO bekannter Konzentration in Tetrachlorethylen und vergleicht die Kurve mit der Schwingungsbande, die bei einer festgelegten Menge an Nanopartikeln in Tetrachlorethylen auftritt, so kann man aus dem Verhältnis der beiden Flächen die Anzahl der TOPO-Moleküle pro Nanopartikel bestimmen. Bei den hier untersuchten Proben mit einem Durchmesser von 4.86 nm kommen damit 204 TOPO-Moleküle auf einen Nanokristall.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristalle liegen mit einem Durchmesser von 4.86 nm in der Wurtzitstruktur vor [Tol95]. Nach Kirchner et al. [Kir05] lässt sich die Anzahl der Cd-Atome an der Oberfläche eines Nanopartikels über eine einfache Formel abschätzen, die nur vom Kristallradius  $r_{\text{CdSe}}$  abhängt.

$$N = \frac{4\pi r_{\text{CdSe}}^2}{0.3\text{ nm}^2} \quad (3.8)$$



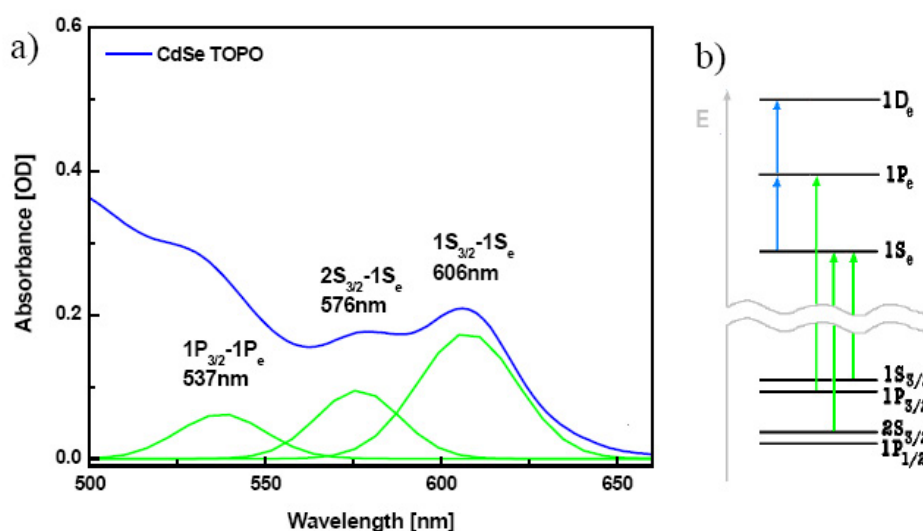
**Abb. 3.11:** Gauss-Fit an die CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>-Schwingungsbanden zwischen 3000 cm<sup>-1</sup> und 2800 cm<sup>-1</sup>. Die einzelnen Banden lassen sich gut mit der Kombination von 5 Gausskurven für die Schwingungen und einer Gauss-Kurve für den Untergrund beschreiben.

Nach dieser Abschätzung befinden sich 247 Cadmiumatome an der Nanopartikeloberfläche. Allerdings gehen Kirchner et al. davon aus, dass die Verteilung von Cadmium und Selen an der Oberfläche gleichmäßig ist. Nach Leung et al. [Leu99] ist der Verhältnis zwischen Cadmium und Selen allerdings 1.2 zu 1. Wir müssen die Anzahl der Cadmiumatome an der Kristalloberfläche also entsprechend nach oben korregieren und kommen damit auf 296 Atome. Da nach der oben angeführten Abschätzung 204 TOPO-Moleküle pro Kristall vorliegen, die nur an Cadmium anbinden [Leu99], liegt der Bedeckungsgrad in unserem Fall bei 69%. Dieser Wert deckt sich gut mit dem Literaturwert von Leung et al., die 70% passivierte Cadmiumatome an der Oberfläche voraussagen.

## 4 Pikosekundendynamik von CdSe bei verschiedenen Anregungsenergien

### 4.1 Grundlagen der zeitaufgelösten IR-Spektroskopie

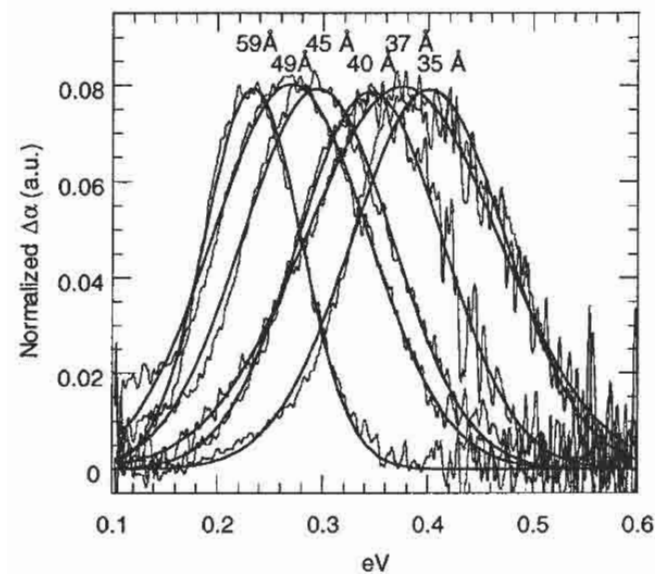
Zunächst soll erläutert werden, welche Informationen mit Hilfe der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie bei der Untersuchung von CdSe Nanopartikeln gewonnen werden können.



**Abb. 4.1:** Übergänge im sichtbaren und infraroten Spektralbereich. a) Die drei niederenergetischsten exzitonischen Übergänge  $1S_{3/2} - 1S_e$ ,  $2S_{3/2} - 1S_e$  und  $1P_{3/2} - 1P_e$  sind im sichtbaren Spektrum gut zu erkennen. b) Im Termschema sind die durch Anregung im Sichtbaren induzierten Interbandübergänge (grün) sowie die Intrabandübergänge  $1S_e - 1P_e$  und  $1P_e - 1D_e$  im Infraroten (blau) farbig gekennzeichnet.

Die Anregung einer Nanopartikelprobe mit Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich führt zu Interbandübergängen, die im sichtbaren Absorptionsspektrum gut zu erkennen sind. Die drei niederenergetischsten exzitonischen Übergänge sind bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nanopartikeln im Wellenlängenbereich zwischen 500 nm und 650 nm zu finden. Der entsprechende Spektralbereich ist in Abb. 4.1 a) vergrößert dargestellt. Die Absorptionsmaxima der Übergänge liegen in diesem Fall bei 606 nm, 576 nm und 537 nm. Aus dem Termschema in Abb. 4.1 b) wird deutlich, dass es sich bei den niederenergetischsten exzitonischen Übergängen um die Übergänge aus den Lochniveaus  $1S_{3/2}$  und  $2S_{3/2}$  in den niedrigsten Elektronenzustand  $1S_e$  sowie um den Übergang zwischen dem  $1P_{3/2}$  und dem  $1P_e$ -Niveau handelt:  $1S_{3/2} - 1S_e$ ,  $2S_{3/2} - 1S_e$  und  $1P_{3/2} - 1P_e$ . Mit entsprechenden Anregungswellenlängen im Sichtbaren sollte es also möglich sein, selektiv den  $1S_e$ - bzw. den

$1P_e$ -Zustand zu bevölkern.



**Abb. 4.2:** Optisch induzierte IR-Absorption an CdSe Nanopartikeln mit Thiocresolhülle bei Verzögerungszeiten unter 20 ns [Shi00]: Da die Energien der optischen Übergänge mit der Größe der Nanopartikel korreliert sind, spiegelt das Spektrum die Größenverteilung der Kristalle wider.

Das Leitungsband spaltet im Nanopartikel - wie bereits in Kapitel 2 erwähnt - in diskrete Niveaus auf. Die Nomenklatur entspricht dabei der Nomenklatur von Elektronen in Atomen. Für Intradbandübergänge gilt dabei die Auswahlregel  $\delta l = \pm 1$ . Damit sind z.B. die Übergänge von  $1S_e$  nach  $nP_e$  erlaubt. Allerdings nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit mit ansteigendem  $n$  ab [Fly05]. Um die Dynamik des nach Anregung besetzten  $1S_e$ - bzw.  $1P_e$ -Zustands sichtbar zu machen, betrachten wir nun die Intradbandübergänge  $1S_e - 1P_e$  und  $1P_e - 1D_e$ . Elektronen, die sich im  $1S_e$ - bzw.  $1P_e$ -Niveau befinden, führen zu einem Anstieg der IR-Absorption, das Messsignal zerfällt, wenn die angeregten Zustände relaxieren. Wir erwarten, dass sich die Energien der Intradbandübergänge  $1S_e - 1P_e$  und  $1P_e - 1D_e$  in einem Bereich befinden, der im Wellenlängenbereich des Infrarotspektrums liegt. Um diese Annahme zu überprüfen, wollen wir uns an dieser Stelle zunächst mit den Messungen von Shim et al. [Shi00] befassen. Im Rahmen einer Step Scan FTIR-Studie wurde dabei die optisch induzierte IR-Absorption bei Verzögerungszeiten unter 20 ns gemessen. Da die Energien der Übergänge mit der Größe der Nanopartikel korreliert sind, spiegelt das resultierende Spektrum die Größenverteilung der Kristalle wider. Die Abweichung von der mittleren Größe lag zwischen 5% und 10% und ist damit mit der spektralen Breite der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nanopartikelprobe vergleichbar. Die Messungen wurden an CdSe mit einer organischen Hülle aus Thiocresol durchgeführt. Allerdings sollte die Wahl der Hüllenmoleküle die Größenverteilung der Nanopartikel und damit auch die resultierenden Spektren nicht beeinflussen.

Die zu untersuchenden Kristalle haben einen Durchmesser von 4.86 nm, das Literaturspektrum bei 49 Å in Abb. 4.2 liefert also vergleichbare Werte. Betrachtet man nun das Spektrum bei ei-

nem Kristalldurchmesser von  $49 \text{ \AA}$ , so erkennt man, dass die Übergangsenergie zwischen dem  $1S_e$ - und dem  $1P_e$ -Zustand bei ca.  $0.27 \text{ eV}$  liegt. Mit einer Zentralwellenlänge von  $4.6 \text{ \mu m}$  befinden wir uns damit im Maximum der Verteilungsfunktion. Die Wellenlängen  $6 \text{ \mu m}$  ( $0.21 \text{ eV}$ ) und  $3 \text{ \mu m}$  ( $0.41 \text{ eV}$ ), die im Folgenden noch von Bedeutung sein sollen, befinden sich bereits in den Flanken.

Nach [Efr00] liegen die Energien der Übergänge  $1S_e - 1P_e$  und  $1P_e - 1D_e$  im gleichen Bereich. Bei  $4.6 \text{ \mu m}$  sollte es nach entsprechender Anregung also auch möglich sein, die Dynamik des  $1P_e$ -Zustands zu beobachten. Allerdings erwarten wir für den  $1S_e - 1P_e$ -Übergang ein deutlich stärkeres Signal als für den  $1P_e - 1D_e$ -Übergang.

Die zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie bietet uns also die Gelegenheit, die Dynamik der angeregten Elektronenniveaus zu untersuchen. Im frühen Pikosekundenbereich rechnen wir dabei mit Intrabandübergängen von Elektronen und Löchern [Kli99]. Außerdem sollte es auf der Pikosekundenskala möglich sein, den Übergang von delokalisierten Elektronenzuständen zu lokalisierten Fallenzuständen zu beobachten [Bur01].

Die im Folgenden vorgestellten Messungen wurden mit Hilfe des sogenannten 'Anreg-Abtast'- oder 'Pump-Probe'-Verfahrens aufgenommen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, selbst sehr schnelle Prozesse noch zeitaufgelöst zu untersuchen. Dabei werden nacheinander zwei Lichtimpulse, der Anreg- und der Abtastimpuls, auf verschiedenen Wegen durch ein bestimmtes Probenvolumen geleitet. Der erste Impuls regt die Probe an. Es kommt zu einer Absorptionsänderung im angeregten Probenvolumen. Der Abtastimpuls durchläuft nun die angeregte Probe. Die Absorptionsänderung wird in der veränderten Transmission des Abtastlichts sichtbar.

Der Anregimpuls wird über eine Verzögerungsstrecke variabler Länge geführt, die es ermöglicht, den zeitlichen Abstand zwischen Anreg- und Abtastimpuls einzustellen. Damit kann nun die Transmissionsänderung des Abtastlichts für verschiedene Verzögerungszeiten aufgenommen und zu einem transienten Spektrum zusammengesetzt werden. Der begrenzende Faktor für die Zeitauflösung ist bei diesem Verfahren die Impulsdauer von Anreg- und Abtastimpuls. Der Aufbau zur Messung der Dynamik von CdSe Nanopartikeln soll im folgenden Kapitel im Detail vorgestellt werden.

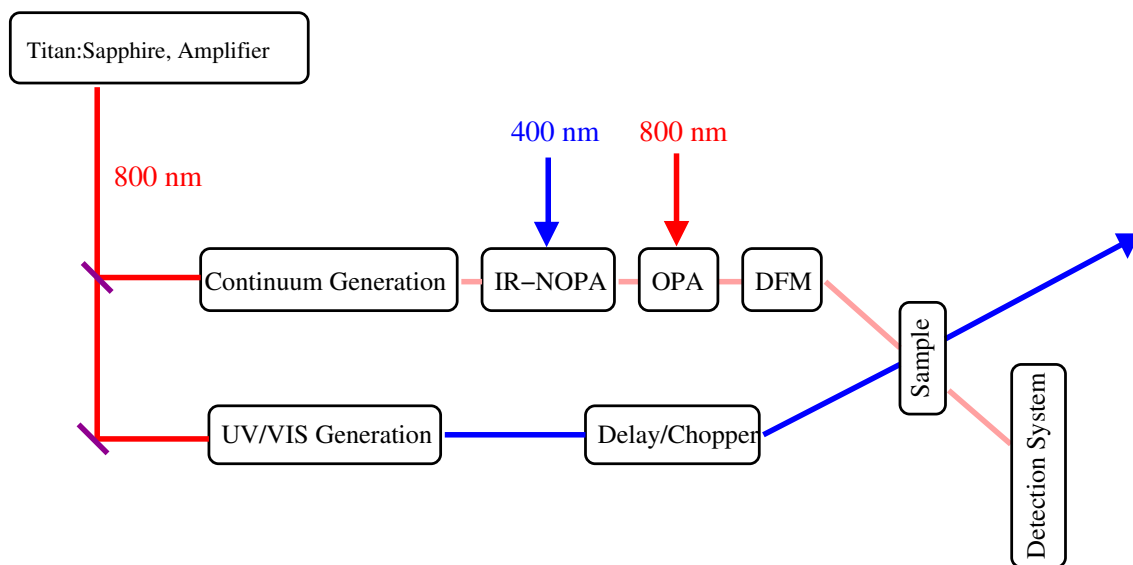
## 4.2 Aufbau der Femtosekundenanlage

Die Messungen im Pikosekundenbereich wurden an der Femtosekundeninfrarotanlage durchgeführt, deren Aufbau schematisch in Abb. 4.3 dargestellt ist.

Zur Erzeugung der Femtosekundenimpulse steht ein Titan:Saphir-Lasersystem zu Verfügung, das aus einem Oszillator und einem nachfolgenden regenerativen Verstärker besteht [Lut01]. Der Titan:Saphir Kristall wird im Oszillator durch einen Festkörperlaser gepumpt, der im Dauerstrich (engl. cw: continuous wave) betrieben wird. Die Kopplung der longitudinalen Moden erfolgt über den Kerr-Linsen-Effekt. Auf Grund der besseren Energiebilanz geht das System bei kurzer Störung des cw-Betriebs automatisch in den gepulsten Betrieb über.

Da die Energie der Lichtimpulse nach dem Oszillator noch zu gering ist, um effizient nicht-linear optische Prozesse zu betreiben, werden die Impulse im nachfolgenden regenerativen

#### 4 Pikosekundendynamik von CdSe bei verschiedenen Anregungsenergien



**Abb. 4.3:** Schematischer Aufbau für die Femtosekundeninfrarotspektroskopie: Titan:Saphir-Lasersystem mit regenerativem Verstärker; im Abtastzweig: Continuum Generation: Erzeugung eines Weißlichtkontinuums, IR-NOPA: nicht-kollinear optisch-parametrischer Verstärker, OPA: Optisch-parametrischer Verstärker für IR-Impulse, DFM: Differenzfrequenzmischung; im Anregzweig: UV/VIS Generation: Erzeugung der Anregungswellenlänge, Delay/Chopper: Verzögerungsstrecke zum Einstellen der Zeitdifferenz zwischen Anreg- und Abtastimpuls und Chopper; Hinter dem Probenort MCT-Detektorarray zur Aufnahme der Transmissionsänderung des Abtastimpulses.

Verstärker um den Faktor  $10^6$  verstärkt. Der Verstärker besteht aus einem Resonator mit einem Titan:Saphir-Kristall als aktivem Medium, der von einem frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser mit 527 nm gepumpt wird. Nach einem Pumpimpuls wird über eine Pockelszelle ein Lichtimpuls aus dem Oszillator eingekoppelt, der den Resonator etwa 15 bis 20 mal durchläuft und wieder über die Pockelszelle ausgekoppelt wird.

Da die Energiedichte eines direkt verstärkten Oszillatorimpulses so groß ist, dass optische Komponenten im Verstärker zerstört werden könnten, werden die Impulse vor dem Verstärkungsprozess mit Hilfe eines Expanders zeitlich verlängert. Dabei wird das Licht über eine Gitteranordnung in verschiedene spektrale Komponenten zerlegt, die unterschiedliche Wegstrecken zurücklegen und so gegeneinander verzögert werden. Nach dem Verstärker wird der Impuls über einen Gitterkompressor wieder komprimiert.

Bei einer Repetitionsrate von 1 kHz liefert dieses Lasersystem Impulse mit einer Energie von 0.7 mJ und einer Impulsdauer von 90 fs. Die Zentralwellenlänge liegt bei 800 nm.

Das Licht des Titan:Saphir-Lasersystems wird nun in zwei Teilimpulse aufgeteilt, den Anreg- und den Abtastzweig.

Da optisch-parametrische Prozesse effizienter ablaufen, wenn bereits vor dem Prozess Licht der gewünschten Wellenlänge vorhanden ist [Hub02], beginnt der Abtastzweig mit der Weißlichterzeugung. Dazu werden die Lichtimpulse bei 800 nm in eine Saphir-Scheibe fokussiert. Es entsteht ein Weißlichtkontinuum.

In einem  $\beta$ -Bariumborat-Kristall (BBO-Kristall) werden die Impulse des Titan:Saphir-Systems frequenzverdoppelt (engl. SHG: second harmonic generation). Man erhält Licht der Wellen-



länge 400 nm.

Der nahinfrarote Anteil des Weißlichtkontinuums wird nun in einem nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärker (engl. NOPA: noncollinear optical parametric amplifier) verstärkt [Wil97] [Cer97] [Rie00]. Der NOPA wird dabei mit dem frequenzverdoppelten Impuls des Titan:Saphir-Systems gepumpt.

Im NOPA wird ein energiereiches Photon in zwei Anteile aufgespaltet. Man erhält den Signal- und den Idlerimpuls. Dabei gelten wie immer Energie- und Impulserhaltung:

$$\hbar\omega_{pump} = \hbar\omega_{signal} + \hbar\omega_{idler} \quad (4.1)$$

$$\vec{k}_{pump} = \vec{k}_{signal} + \vec{k}_{idler} \quad (4.2)$$

mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$ .

Die Phasenanpassung erfolgt im doppelbrechenden BBO-Kristall, dessen Schnittwinkel auf den Prozess und die gewünschte Wellenlänge abgestimmt sind. Die Phasenanpassung und damit die erzeugte Wellenlänge kann über eine Veränderung des Kristallwinkels zur optischen Achse eingestellt werden. Auf Grund ihrer unterschiedlichen Wellenlänge breiten sich Signal- und Idlerimpuls im Medium mit unterschiedlicher Gruppengeschwindigkeit aus. Die Impulse laufen zeitlich auseinander. In der nichtkollinearen Anordnung wird diesem Effekt entgegen gewirkt, indem die Teilstrahlenbündel in einem bestimmten Winkel zueinander laufen. Die Projektion der Gruppengeschwindigkeiten auf die optische Achse ist dabei gleich.

Anschließend wird das im NOPA-Prozess erzeugte Licht als Seed-Licht für einen mit 800 nm gepumpten OPA verwendet. Das aktive Medium ist dabei wieder ein BBO-Kristall. Das Licht der Wellenlänge 1440 nm wird in dieser Stufe verstärkt, es entsteht Idlerlicht bei 1800 nm. Das noch verbliebene Licht mit 800 nm wird nach dem OPA über einen Filter aus dem Strahlengang entfernt.

Über eine Differenzfrequenzmischung (engl. DFM: difference frequency mixing) der Signal- und Idlerimpulse ist es nun möglich, Impulse im Mittelinfraroten zwischen 3  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  zu erzeugen. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt über die Justage von NOPA, OPA und Differenzfrequenzmischung.

Vor dem Probenort wird ein Teil des Abtastimpulses über einen Strahlteiler abgetrennt und als Referenzimpuls verwendet. Beide Impulse werden nun durch die Probe geleitet, wobei darauf geachtet wird, dass nur der Abtastimpuls angeregtes Probenvolumen durchläuft. Die Probenküvette ist dabei drehbar gelagert und wird während der Messung über einen Drehmotor um ihren Mittelpunkt rotiert. Der Ort, an dem Anreg- und Abtastimpuls die Probenküvette durchlaufen, liegt mittig zwischen dem Mittelpunkt und dem Rand der Küvette. Die Drehgeschwindigkeit wird nun so eingestellt, dass bei jedem neuen Anregimpuls neues Probenvolumen angeregt wird.

Hinter dem Probenort wird das Licht an einem Gitterspektrometer spektral aufgespaltet und von einem MCT-Diodenarray (32 Kanäle der Fläche 0.5 mm x 0.5 mm) detektiert. Über entsprechende Vorverstärker und einen AD-Wandler werden die Signale weitergeleitet und digitalisiert. Sie können jetzt im Messprogramm weiter verarbeitet werden. Um ein Übersteuern der Detektorkanäle zu verhindern, wird das Signal vor dem Spektrometer je nach Bedarf abgeschwächt. Da im mittelinfraroten Spektralbereich deutliche Wasserbanden in der Raumluft

auftreten, wird der ganze Probenraum während einer Messung mit Trockenluft gespült. Im Anregungsweig wird analog zum Abtastweig zunächst ein Weißlichtkontinuum erzeugt. Über einen weiteren nichtkollinearen optischen Verstärker (NOPA) erhält man Impulse im sichtbaren und im ultravioletten Spektralbereich. Das Weißlicht wird auf einen BBO-Kristall fokussiert. Als Pumplicht dient dabei frequenzverdoppeltes Licht des Titan:Saphir-Systems mit 400 nm. Es wird fokussiert und im BBO-Kristall räumlich und zeitlich mit dem Seed-Licht zum Überlapp gebracht. Die Auswahl der NOPA-Wellenlänge erfolgt über die Anpassung des zeitlichen Überlapps zwischen Seed- und Pumpimpuls sowie über eine Korrektur des Kristallwinkels.

Im Anschluss an den NOPA werden die Signalimpulse in einem Prismenkompressor zeitlich komprimiert. Das Licht durchläuft nun eine variable Verzögerungsstrecke, über die der zeitliche Abstand zwischen dem Eintreffen des Anreg- und des Abtastimpulses am Probenort festgelegt werden kann. Über einen Polarisator und eine  $\lambda/2$ -Platte ist es möglich, die Anregungsenergie zu variieren und die Polarisation des Lichts relativ zum Abtastimpuls einzustellen.

Der Anregimpuls durchläuft nun einen computergesteuerten Chopper, über den die Anregung an- und ausgeschaltet werden kann. Das Anregungslicht wird anschließend auf die Probenküvette fokussiert. Hinter dem Probenort trifft das Licht auf eine Photodiode, über die eventuelle Schwankungen in der Anregung festgestellt werden können.

Weitere Details finden sich in diversen Diplom- und Doktorarbeiten, die in den letzten Jahren am Lehrstuhl entstanden sind. Als Beispiele seien an dieser Stelle [Sch02] und [Kol03] genannt.

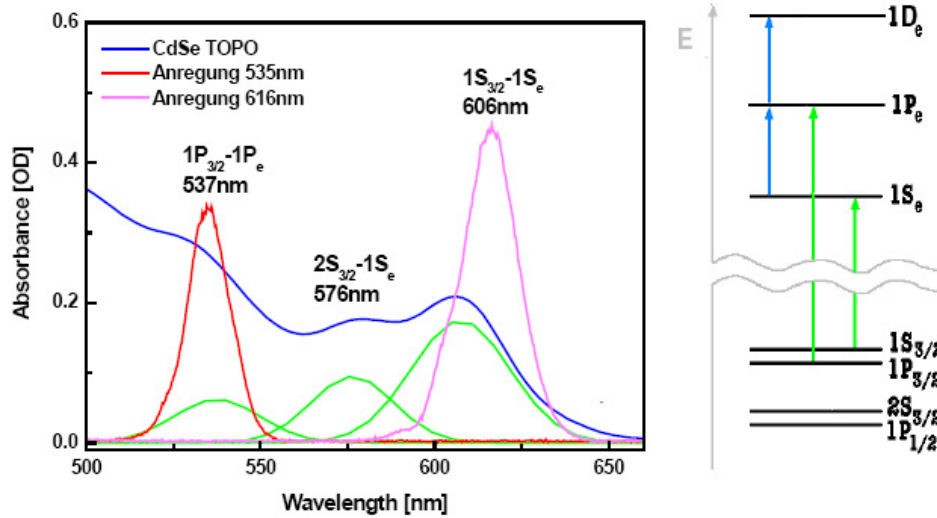
## 4.3 Messungen und Interpretation

### 4.3.1 Vorstellung der Messergebnisse

Bei der Wahl der Anregungswellenlängen wurde explizit auf zwei Faktoren Wert gelegt: Bei optischer Anregung im Sichtbaren sollen gezielt die Übergänge  $1S_{3/2} - 1S_e$  und  $1P_{3/2} - 1P_e$ , nicht aber der dazwischenliegende  $2S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang angeregt werden. Zudem gilt es, die Erzeugung mehrerer Exzitonen in einem Kristall zu vermeiden.

Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurden die Anregungsenergien spektral eingeschränkt. Die Zentralwellenlänge der Anregung wurde so eingestellt, dass der Überlapp mit dem spektralen Bereich des anzuregenden Übergangs möglichst groß, mit dem unerwünschten Nachbarübergang aber immer noch vernachlässigbar gering war. In Abb. 4.4 sind die drei niederenergetischsten exzitonischen Übergänge  $1S_{3/2} - 1S_e$ ,  $2S_{3/2} - 1S_e$  und  $1P_{3/2} - 1P_e$  sowie die Spektren der Anregungsenergien, die in den folgenden Messungen verwendet wurden, dargestellt. Die Zentralwellenlängen der Anregung lagen dabei bei 535 nm und 616 nm. Es ist gut zu erkennen, dass der Anteil des  $2S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs am Messsignal vernachlässigt werden kann.

Regt man eine Probe mit CdSe Nanopartikeln mit weniger als einem Photon pro Nanokristall an, so kann man eine transiente Absorption des ersten exzitonischen Übergangs beobachten. Das Signal steigt dabei anfangs linear mit der Energiedichte der optischen Anregung an. Bei höheren Intensitäten kommt es zur Sättigung des Übergangs, der Anstieg flacht ab. Im Kristall



**Abb. 4.4:** Exzitonische Übergänge der untersuchten Nanopartikelprobe und Anregungsenergien der Messungen im Pikosekundenbereich: Die Anregungswellenlängen wurden so gewählt, dass nur der  $1P_{3/2} - 1P_e$ - bzw. der  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang angeregt wurde. Der Anteil des  $2S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs am Messsignal kann dagegen vernachlässigt werden.

werden dann mehrere Exzitonen erzeugt. Dadurch entstehen zusätzliche Auger-Prozesse, die den Zerfall des Messsignals beschleunigen [Bur02].

Um Mehrfachanregungen zu vermeiden, wurden zunächst einige Wertepaare für die Signalhöhe in Abhängigkeit von der Intensität der optischen Anregung aufgenommen. Die von uns gewählten Anregungsenergiegedichten von ca.  $20 \text{ nJ}/0.6 \text{ cm}^2$  lagen dabei noch deutlich im linearen Bereich.

Aus einer Abschätzung der Anregungsdichte, die nach Schmidt et al. [Sch05b] als das Produkt des Absorptionswirkungsquerschnitts mit der Photonendichte definiert ist, wird ebenfalls deutlich, dass in dem von uns gewählten Anregungsenergiegedichtebereich keine Mehrfachanregung der Nanopartikel zu befürchten ist.

Der Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma$  ist durch

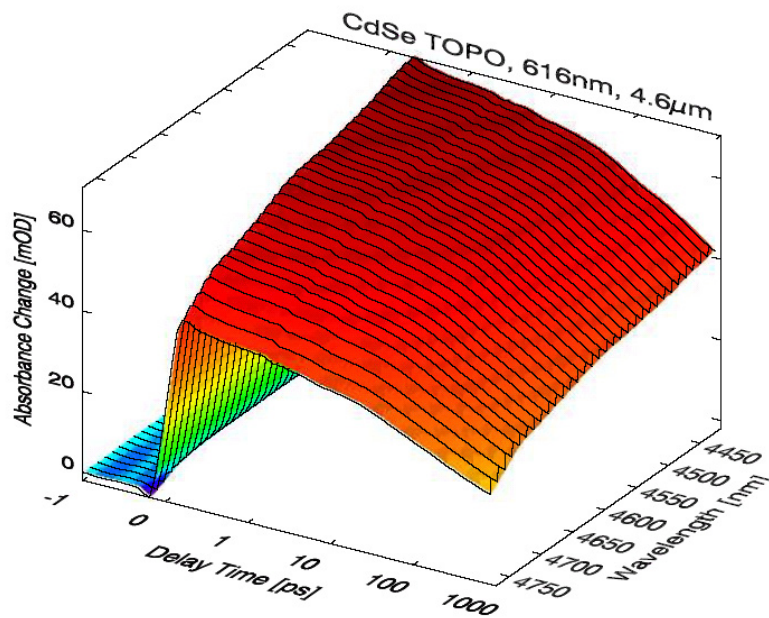
$$\sigma = \frac{\epsilon \ln 10}{N_A} \quad (4.3)$$

gegeben.  $\epsilon$  ist dabei der Extinktionskoeffizient und  $N_A$  die Avogadro-Konstante, die den Wert  $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  hat. Der Extinktionskoeffizient, der sich nach Gleichung 3.3 aus dem Durchmesser der untersuchten Nanopartikel berechnen lässt, liegt bei  $38662.3 \frac{1}{M \text{ cm}}$  oder  $38662.3 \frac{\text{l}}{\text{mol cm}}$ . Damit erhalten wir einen Absorptionswirkungsquerschnitt von  $1.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Betrachten wir nun beispielhaft CdSe TOPO, das in unserem Fall eine optische Dichte von ca. 0.5 und eine Konzentration von  $63 \mu\text{M}$  hat. Aus der optischen Dichte lässt sich die Transmission berechnen, die bei ca. 32 % liegt. Von den angebotenen Photonen werden also ca. 68% absorbiert.

Bei einer Anregungsenergie von 20 nJ und einer Wellenlänge von 616 nm stehen insgesamt  $6.2 \cdot 10^{10}$  Photonen zur Verfügung, von denen  $4.2 \cdot 10^{10}$  absorbiert werden. Der Strahldurch-

#### 4 Pikosekundendynamik von CdSe bei verschiedenen Anregungsenergien

messer der Anregung lag im Fokus bei  $200 \mu\text{m}$ . Die Fläche, auf der Nanopartikel angeregt werden konnten, ist damit  $6.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$  groß. Die Anregungsdichte hat also den Wert 0.1. Es wird deutlich weniger als ein Photon pro Nanopartikel absorbiert.



**Abb. 4.5:** Überblick über die Dynamik von CdSe TOPO bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs bei 616 nm und verschiedenen Abtastwellenlängen um die Zentralwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$ .

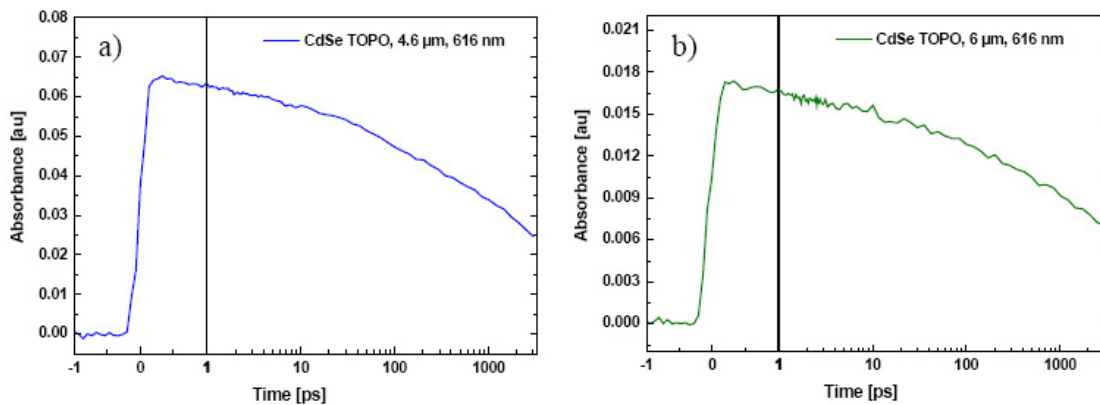
Beschränken wir uns zunächst auf die Messungen, die an CdSe TOPO unter Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs mit 616 nm bei der Abtastwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$  durchgeführt wurden. Die Nanopartikelprobe befand sich in Lösung mit Tetrachlorethylen als Lösungsmittel. Die Schichtdicke der  $\text{CaF}_2$ -Küvette lag bei  $220 \mu\text{m}$ .

Mit der oben vorgestellten Anlage ist es möglich, auf 32 Kanälen im Verlauf einer einzigen Messung Spektren in einem Bereich von  $\pm 150 \text{ nm}$  um die Zentralwellenlänge aufzunehmen. Die Dynamik des  $1S_e$ -Zustands nach Anregung des ersten exzitonischen Übergangs im Spektralbereich zwischen 4450 nm und 4750 nm ist in Abb. 4.5 zu sehen.

Man erkennt deutlich die schnell ansteigende transiente Absorption des Übergangs und den anschließenden Zerfall des Signals. Beides ist auf einem breiten Spektralbereich um die Zentralwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$  zu sehen. Da die Nanopartikel in der hier untersuchten Probe eine gaussförmige Größenverteilung mit einem mittleren Durchmesser von 4.86 nm und einer Abweichung von  $\pm 10\%$  haben, lässt sich die spektrale Breite des Messsignals gut mit der Verteilung der Kristalle in der Probe erklären. Mit der Nanopartikelgröße variieren auch die Energien der exzitonischen Übergänge. Bei Wellenlängen um die Zentralwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$  befindet man sich im Maximum der Verteilungsfunktion. Es sind also auch in einem breiten spektralen Bereich um diese Wellenlänge immer noch genügend Nanopartikel der geeigneten Größe vorhanden, die Dynamik ändert sich nicht. Erst in den Flanken der Größenverteilung

nimmt die Intensität des Signals ab.

Die Transiente der Absorption bei  $4.6 \mu\text{m}$  ist noch einmal explizit in Abb. 4.6 a) dargestellt. In Abb. 4.6 b) sieht man das Messsignal, das sich nach Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs bei einer Abtastwellenlänge von  $6 \mu\text{m}$  ergibt. Obwohl sich die Abtastwellenlänge nicht mehr im Bereich des Maximums der Verteilungsfunktion befindet, ändert sich der Kurvenverlauf der Transiente kaum. Nur die Intensität des Signals nimmt ab.



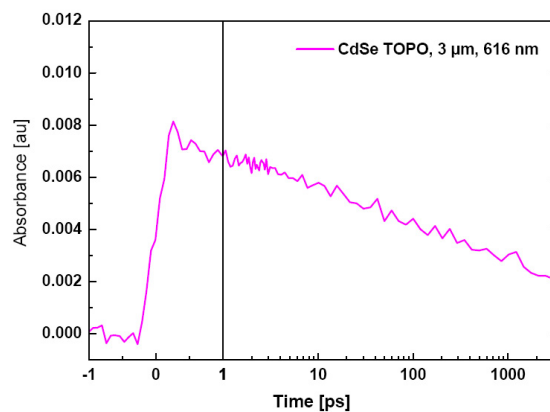
**Abb. 4.6:** Transienten von CdSe TOPO bei  $4.6 \mu\text{m}$  und  $6 \mu\text{m}$ : In der Flanke der Größenverteilung nimmt die Intensität des Signals ab, der Kurvenverlauf ändert sich kaum.

Wie schon bei der Abtastwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$  findet sich auch bei  $6 \mu\text{m}$  ein schneller Anstieg des Signals, das dann multiexponentiell zerfällt. Ein ähnliches Verhalten findet man auch bei Messungen um die Abtastwellenlänge  $3 \mu\text{m}$ . Die Dynamik bei  $3 \mu\text{m}$  ist in Abb. 4.7 dargestellt. In diesem Wellenlängenbereich ist das Signal bereits so klein, dass die Transiente deutlich stärkeres Rauschen aufweist. Trotzdem erkennt man auch hier den schnellen Anstieg der Absorption sowie einen multiexponentiellen Zerfall des Messsignals.

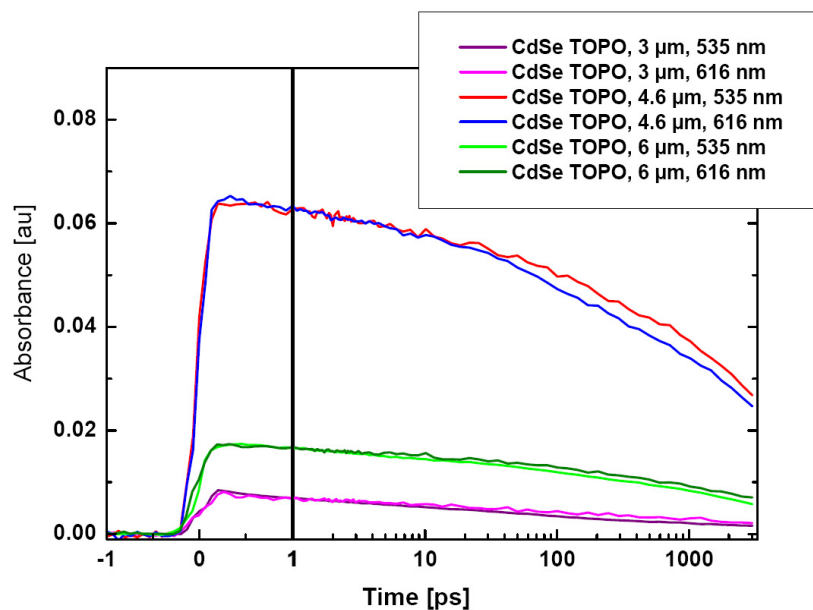
In Abb. 4.8 sind noch einmal die Messkurven von CdSe TOPO auf einem Zeitbereich von bis zu einer Nanosekunde dargestellt. Betrachtet man die Langzeitdynamik von CdSe TOPO bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs mit  $535 \text{ nm}$ , so sieht man, dass sich die Transiente kaum von der Kurve unterscheidet, die bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs mit  $616 \text{ nm}$  aufgezeichnet wurde. Diese Beobachtung kann man bei allen drei Abtastwellenlängen, also im Maximum sowie in den Flanken der Größenverteilung, machen. Das Messsignal bei Anregung mit  $535 \text{ nm}$  wurde der Übersichtlichkeit halber auf die Signalthöhe bei Anregung mit  $616 \text{ nm}$  skaliert.

Allerdings lässt sich bei der Zentralwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$  im Zeitbereich von einigen hundert Femtosekunden ein Unterschied in der Dynamik der beiden Messkurven feststellen. Der interessante Bereich ist in Abb. 4.9 vergrößert dargestellt. Wir können einen leicht verzögerten Anstieg des Signals erkennen. Besonders deutlich wird der Unterschied im Differenzsignal der beiden Messkurven (kleines Bild in Abb. 4.9). Das Differenzsignal lässt sich gut mit einer Fitfunktion beschreiben, die aus einem steilen Anstieg besteht, auf den ein monoexponentieller Zerfall folgt. Bei CdSe TOPO konnte der Zerfall mit einer Zeitkonstante von ca.  $190 \text{ fs}$  gefittet werden.

#### 4 Pikosekundendynamik von CdSe bei verschiedenen Anregungsenergien

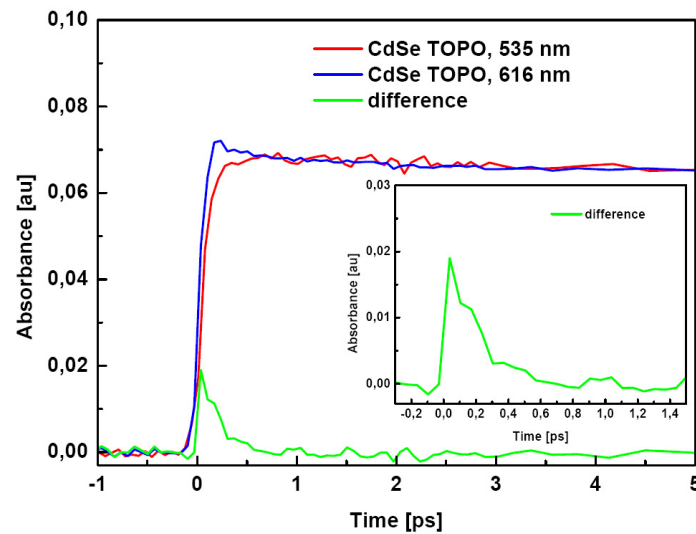


**Abb. 4.7:** Transiente von CdSe TOPO bei 3  $\mu\text{m}$ : Nach Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs beobachten wir auch hier den schnellen Anstieg der transienten Absorption, auf den ein multiexponentieller Zerfall des Messsignals folgt.

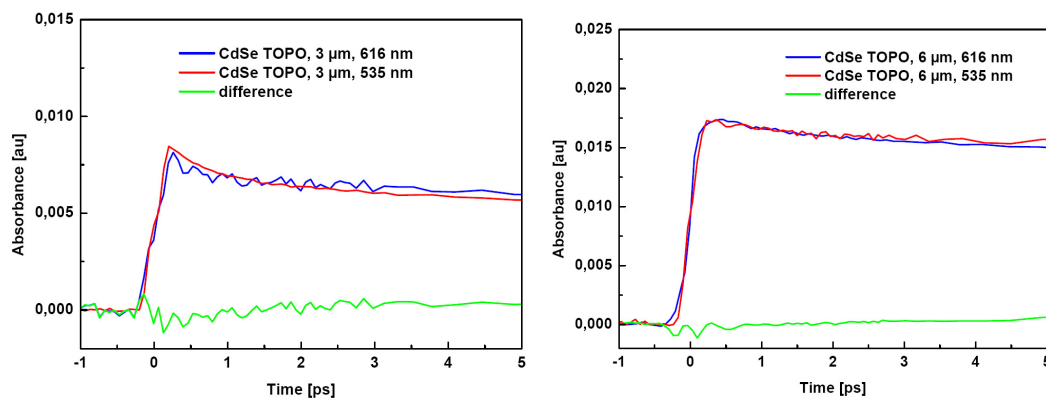


**Abb. 4.8:** Dynamik von CdSe TOPO in Zeitbereich von bis zu einer Nanosekunde: Im Rahmen der Messgenauigkeit ist der Kurvenverlauf der Langzeitdynamik bei beiden Anregungsenergien gleich.

Interessanterweise tritt dieser Effekt nur im Maximum der Größenverteilung bei einer Abtastwellenlänge von 4.6  $\mu\text{m}$  auf. Zum Vergleich sind in Abb. 4.10 die Kurven sowie die entsprechenden Differenzsignale in den Flanken der Verteilungsfunktion bei 3  $\mu\text{m}$  und 6  $\mu\text{m}$  zu sehen. Im Rahmen der Messgenauigkeit entspricht das Differenzsignal bei diesen Abtastwellenlängen einer Nulllinie.



**Abb. 4.9:** Unterschiede in der Dynamik von CdSe Nanopartikeln bei verschiedenen Anregungsenergien: Bei der Zentralwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$  ist in der ersten Pikosekunde ein Unterschied in der Dynamik von CdSe TOPO bei Anregung mit 616 nm und mit 535 nm zu beobachten. Das Differenzsignal lässt sich durch eine Fitfunktion beschreiben, die aus einem steilen Anstieg und einem anschließenden monoexponentiellen Zerfall besteht. Die Zeitkonstante liegt dabei bei ca. 190 fs.



**Abb. 4.10:** Bei den Abtastwellenlängen  $3 \mu\text{m}$  und  $6 \mu\text{m}$ , die in den Flanken der Größenverteilung liegen, ist kein Unterschied in der Dynamik von CdSe TOPO bei Anregung mit 616 nm und mit 535 nm zu beobachten.

### 4.3.2 Interpretation der Messergebnisse

Zur Interpretation der Messergebnisse wenden wir uns zunächst noch einmal dem Messsignal von CdSe TOPO bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Zustands mit 616 nm zu. Wie wir bei der Vorstellung der Messungen gesehen haben, lässt sich die Transiente von CdSe TOPO gut durch eine Fitfunktion beschreiben, die aus einem steilen Anstieg besteht, an den sich ein multiexponentieller Zerfall des Signals anschließt. Im schnellen Anstieg des Messsignals sehen wir das Einsetzen der  $1S_e - 1P_e$ -Absorption nach optischer Anregung der Elektronen in den  $1S_e$ -Zustand [Shu92]. Wir können also sagen, dass der Anstieg der Absorption die Bevölkerung

des angeregten Elektronenniveaus  $1S_e$  widerspiegelt.

Den anschließenden multiexponentiellen Zerfall des Signals in den oben aufgeführten Messungen interpretieren wir als Relaxation über Fallenzustände an der Oberfläche der Nanokristalle. Um diese Behauptung zu stützen, wenden wir uns noch einmal den möglichen Relaxationswegen im Halbleiternanopartikel zu, die in Referenz [Kli99] ausführlich beschrieben sind.

Bei Anregung der Elektronen in den  $1S_e$ -Zustand sind mögliche Zerfallswege die strahlende Rekombination von Elektronen und Löchern, die mit einer Zeitkonstante im Nanosekundenbereich abläuft [Efr92], die nichtstrahlende Rekombination über Phononen, das Einfangen von Ladungsträgern an Oberflächendefekten oder Fallenzuständen an der Kristalloberfläche [Kli96] [Kli98] und die Relaxation über Auger-Rekombination [Gha93] [Kli97]. Auf der hier betrachteten Zeitskala im Pikosekundenbereich kann der strahlende Zerfall als Interpretation für den multiexponentiellen Zerfall des Messsignals ausgeschlossen werden. Auf Grund der geringen Anregungsenergie treten keine Auger-Prozesse auf, dieser Zerfallsweg kommt also ebenfalls nicht in Frage. Da wir bei unseren Messungen feststellen konnten, dass die Qualität der Nanopartikelhülle einen deutlichen Einfluss auf die Zerfallszeiten der Transienten hat, gehen wir davon aus, dass die Relaxation des Messsignals nicht über die nichtstrahlende Rekombination der Ladungsträger, sondern über Fallenzustände an der Kristalloberfläche erfolgt.

Die breite Dynamik des Messsignals von CdSe TOPO lässt sich gut mit der Größenverteilung der Kristalle in der Nanopartikelprobe erklären. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel weisen ein gaussförmiges Größenprofil auf, dessen Maximum bei einem Durchmesser von 4.86 nm liegt. Erinnern wir uns noch einmal an die FTIR-Studie von Shim et al. [Shi00], die zu Beginn dieses Kapitels behandelt wurde. Da die Energien des optischen Übergangs vom  $1S_e$  in den  $1P_e$ -Zustand mit der Kristallgröße korreliert sind, spiegelt das Spektrum in Abb. 4.2 die Verteilungsfunktion der Probe wider. Betrachten wir nun die Signalhöhe in den Flanken der Größenverteilung bei den von uns gewählten Abtastwellenlängen  $3 \mu m$  und  $6 \mu m$  - im Spektrum entsprechen diese Wellenlängen den Energiewerten 0.41 eV und 0.21 eV - so sehen wir, dass die Signalhöhe bei  $6 \mu m$  bei ca. 73% und selbst bei  $3 \mu m$  immer noch bei ca. 16% des Maximalwertes liegt. In der Probe sind also immer noch genügend Nanopartikel vorhanden, deren Übergangsenergie genau der Abtastwellenlänge entspricht. Die Dynamik ist damit auch in den Flanken der Verteilungsfunktion sichtbar, auch wenn die Signalhöhe mit der Anzahl der zur Verfügung stehenden Kristalle abnimmt.

Bei Anregung des  $1P_e$ -Zustands mit 535 nm zeigt sich ein zeitliches Verhalten, das der Transiente bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs im Zeitbereich von über einer Pikosekunde sehr ähnlich ist. Diese Beobachtung lässt sich gut mit der Tatsache erklären, dass der Intra-bandübergang zwischen den Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  bereits nach einigen hundert Femtosekunden abgeschlossen ist [Kli98]. Bei optischer Anregung mit 535 nm werden die Elektronen in das  $1P_e$ -Niveau gehoben, der Übergang in den  $1S_e$ -Zustand erfolgt sehr schnell und die Dynamik, die im Anschluss an diesen Übergang beobachtet werden kann, ist die Dynamik des jetzt bevölkerten  $1S_e$ -Niveaus.

Wie wir in Abb. 4.9 gesehen haben, weisen die Transienten aber im frühen Zeitbereich Unterschiede auf. Beschränken wir uns zunächst auf die Messungen im Bereich der Abtastwellenlänge  $4.6 \mu m$ , mit der wir uns im Maximum der Größenverteilung der untersuchten Nanopartikelprobe befinden. Bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs beobachten wir die



bereits bekannte Transiente des  $1S_e$ -Zustands: Im schnellen Anstieg der Absorption zeigt sich die Bevölkung des  $1S_e$ -Niveaus, der Zerfall des Signals erfolgt multiexponentiell über Fallenzustände an der Kristalloberfläche. Im Gegensatz dazu zeigt die Transiente bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs mit 535 nm ein zeitliches Verhalten, das wir bisher noch nicht beobachten konnten. In den ersten hundert Femtosekunden ist der Anstieg im Vergleich zu den Messungen bei Anregung mit 616 nm abgeflacht und mündet erst bei längeren Zeiten in die bereits bekannte Transiente des  $1S_e$ -Zustands ein. Bei der Interpretation dieser Beobachtung müssen wir nun die Tatsache im Auge behalten, dass wir bei dieser Messung nicht die Dynamik eines einzelnen angeregten Elektronenniveaus, sondern eine Kombination aus der Dynamik des  $1P_e$ - und des  $1S_e$ -Zustands beobachten, die einander überlagern. Da das zeitliche Verhalten des  $1S_e$ -Zustands bekannt ist, sollte es allerdings möglich sein, die beiden Dynamiken über das Differenzsignal zu trennen. Damit lassen sich nun Informationen über Bevölkung und Zerfall des angeregten  $1P_e$ -Niveaus gewinnen. Die Bevölkung des  $1P_e$ -Zustands nach optischer Anregung zeigt sich dabei im schnellen Anstieg des Differenzsignals. Der anschließende monoexponentielle Zerfall kann als Übergang zwischen den Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  interpretiert werden. Diesem Intra-bandübergang konnte - wie bereits oben erwähnt - eine Zeitkonstante von 190 fs zugewiesen werden.

Mit der Abtastwellenlänge  $4.6 \mu m$  greifen wir aus der Größenverteilung in der Nanopartikelprobe nun gezielt die Kristalle heraus, die einen Durchmesser von 4.86 nm haben. Die Übergangsenergien, die sich mit der Kristallgröße ändern, sind auf diesen Durchmesser ausgelegt. Bei Abtastwellenlängen in den Flanken der Verteilungsfunktion beobachten wir nun die Dynamik einer anderen Gruppe von Kristallen, bei denen auch die Übergänge  $1S_{3/2} - 1S_e$  und  $1P_{3/2} - 1P_e$  bei anderen Energien liegen. Bei Anregung mit 616 nm und 535 nm zeigt die Probe zwar eine Dynamik, doch der Übergang von  $1P_e$  nach  $1S_e$ , der bei der Zentralwellenlänge  $4.6 \mu m$  zu sehen ist, kann in den Flanken der Verteilungsfunktion bei  $3 \mu m$  und  $6 \mu m$  nicht beobachtet werden.



## 5 Dynamik bei verschiedenen Hüllenmolekülen

Im folgenden Kapitel soll nun die Auswirkung der Nanopartikelhülle auf das zeitliche Verhalten der CdSe Nanopartikel untersucht werden.

Zu diesem Zweck wurden die bereits in Kapitel 3 vorgestellten Hüllenmoleküle Octanthiol, Octansäure und Octylamin durch den Elektronendonator Pyridin sowie durch die beiden Elektronenakzeptoren Naphthoquinon und Benzoquinon ergänzt. Als Referenz dienen dabei die zeitaufgelösten Messungen an CdSe Nanokristallen mit organischer Hülle aus Trioctylphosphinoxid (TOPO). Der Einfluss von Pyridin und Benzoquinon auf die Dynamik des Nanopartikels auf der Pikosekundenskala ist bereits bekannt und kann zur Überprüfung und Interpretation der Messkurven herangezogen werden [Bur01] [GS99].

Neben den zeitaufgelösten Messungen im Pikosekundenbereich wurde bei geeigneten organischen Hüllen die Dynamik auf der Nanosekundenzeitskala untersucht.

Auch bei den Messungen im Nanosekundenbereich wurde das Anreg-Abtast-Verfahren verwendet. Allerdings wird der Abtastzweig der Nanosekundenanlage im Gegensatz zur Femtosekundenanlage nicht mit gepulstem Licht, sondern mit einem Infrarotdiodenlaser betrieben, der im Dauerbetrieb arbeitet. Die Anregung erfolgt über einen gepulsten Nd:YAG-Laser, der über einen Shutter geblockt werden kann. Gemessen wird die Signaländerung zwischen angeregter und nicht angeregter Probe. Die Zeitauflösung bei Nanosekundenmessungen wird von der Reaktionszeit der Elektronik bestimmt.

Während man auf der Pikosekundenskala Intrabandübergänge sowie Übergänge von delokalisierten Elektronen- zu lokalisierten Fallenzuständen beobachten kann [Kli99] [Bur01], erfolgt die Relaxation des Messsignals im längeren Zeitbereich von Nanosekunden und Mikrosekunden über Fallen an der Oberfläche der Nanokristalle [Shi00]. Auf beiden Zeitskalen ist der Einfluss der organischen Hülle zu erkennen.

### 5.1 Messungen im Pikosekundenbereich

#### 5.1.1 Vorstellung der Messergebnisse

Wie schon die bereits vorgestellten zeitaufgelösten Messungen an CdSe TOPO wurden auch die Messungen an Nanopartikeln mit anderen organischen Hüllen an der Femtosekundenanlage durchgeführt. Die untersuchten Proben lagen jeweils in Lösung vor. Dabei waren die Nanopartikel mit TOPO, Octanthiol, Octylamin, Octansäure und Pyridin in Tetrachlorethylen, die Kristalle mit Naphthoquinon und Benzoquinon in Chloroform gelöst. Die Infrarotküvetten aus  $\text{CaF}_2$  hatten jeweils eine Schichtdicke von  $220 \mu\text{m}$ , die Konzentrationen der Proben lagen zwischen  $32 \mu\text{M}$  und  $90 \mu\text{M}$ . Die genauen Werte finden sich in Tabelle 5.1. Im ersten exzito-

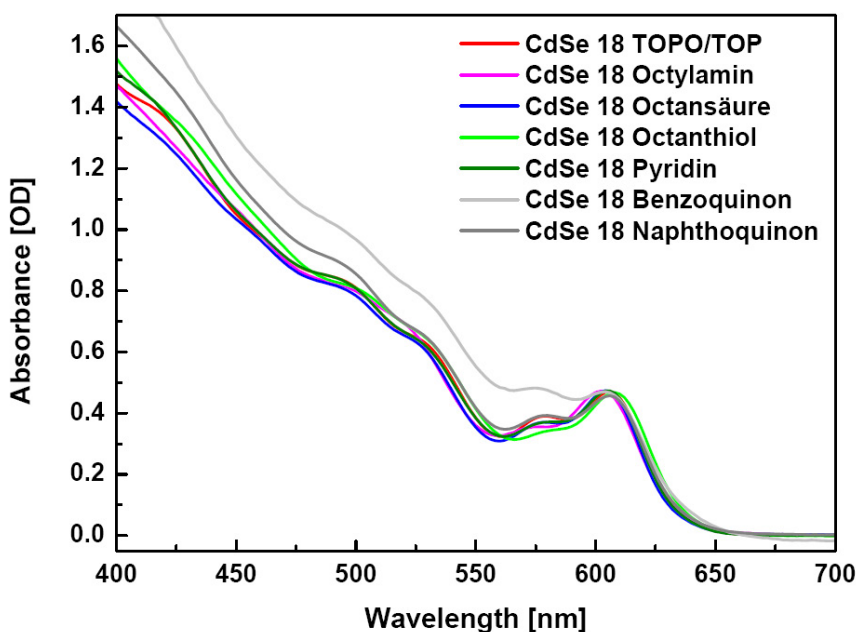
CdSe TOPO	CdSe SH	CdSe AMIN	CdSe COOH
63 $\mu M$	79 $\mu M$	90 $\mu M$	71 $\mu M$
CdSe Pyridin	CdSe NQ	CdSe BQ	
87 $\mu M$	45 $\mu M$	32 $\mu M$	

**Tabelle 5.1:** Konzentrationen der untersuchten Nanopartikelproben in Lösung.

nischen Maximum bei 606 nm entsprechen diese Werte optischen Dichten zwischen 0.21 OD und 0.67 OD.

Um eine gute Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten, wurden für die in Folge beschriebenen Messungen Kerne aus einer einzigen Synthese verwendet. Lediglich die organische TOPO-Hülle wurde nach dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren durch andere Hüllenmoleküle ersetzt.

Nach jeder Messung wurde eine Lösungsmittelmessung durchgeführt, um mögliche Messartefakte auszuschließen.

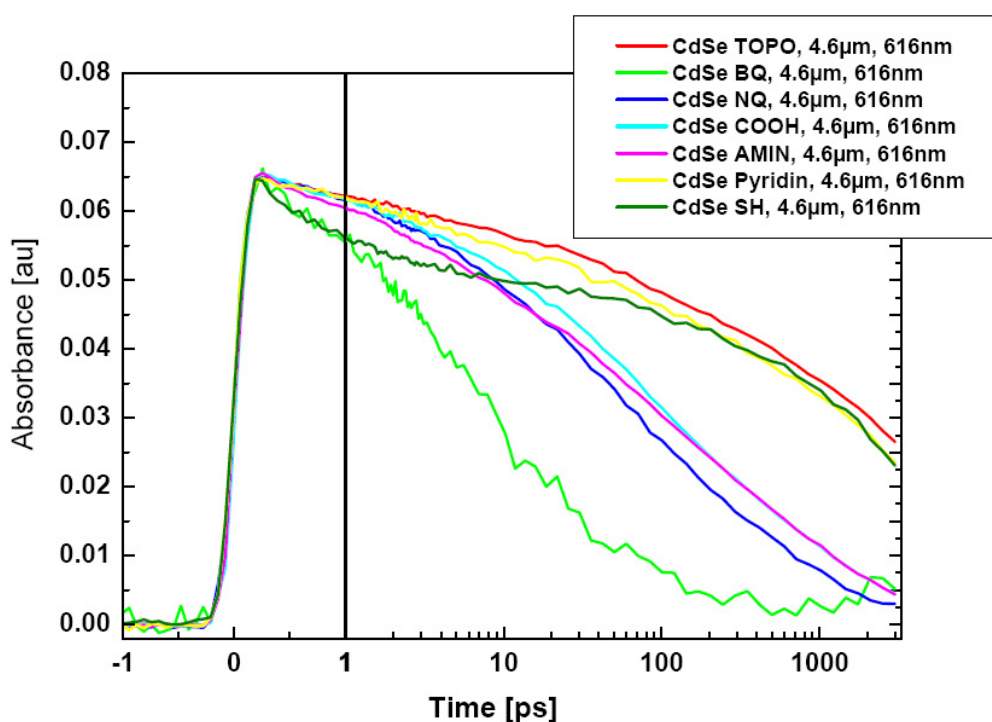


**Abb. 5.1:** Sichtbares Spektrum von CdSe Nanopartikeln mit verschiedenen organischen Hüllen: Wie zu erwarten war, bleibt die Lage des ersten exzitonischen Übergangs beim Austausch der Hüllenmoleküle weitestgehend unverändert.

Betrachten wir zunächst das sichtbare Spektrum der untersuchten Proben.

Da die Kristalle aus einer einzigen Synthese stammen und der Austausch der organischen Hülle die Größe des Nanopartikelkerns nicht beeinflussen sollte, erwarten wir, dass sich die Lage des ersten exzitonischen Maximums nicht ändert. In Abb. 5.1 sieht man, dass die  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergänge der einzelnen Proben näherungsweise übereinander liegen und ihr

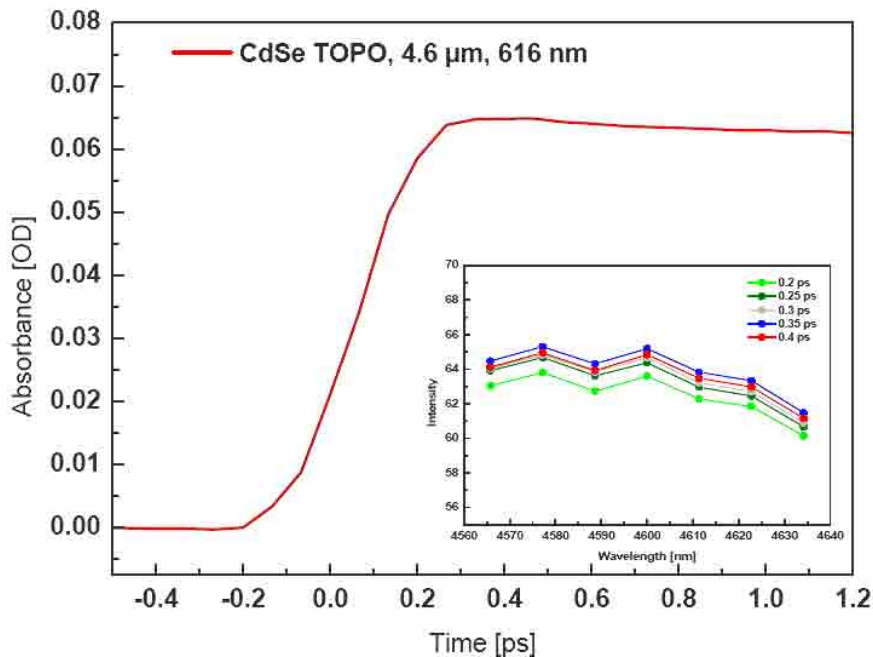
Maximum bei 606 nm haben. Die Anregungswellenlänge wurde - wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben - so gewählt, dass gezielt der  $1S_{3/2} - 1S_e$ -, nicht aber der danebenliegende  $2S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang angeregt wurde. Das Spektrum der Anregungsenergie wurde daher eingeschränkt, die Zentralwellenlänge der Anregung lag bei 616 nm. Bei den vorliegenden Proben traten optische Dichten zwischen 0.21 OD und 0.67 OD auf. Um den Unterschieden in der Konzentration bei der Auswertung der Messergebnisse Rechnung zu tragen, wurde das Messsignal mit einem entsprechenden Faktor auf den Wert von CdSe TOPO skaliert. Wenden wir uns nun den zeitaufgelösten Messungen der verschiedenen Proben im Pikosekundenbereich zu.



**Abb. 5.2:** Transienten von CdSe Nanopartikeln mit unterschiedlichen organischen Hüllen im Pikosekundenbereich bei Anregung des ersten exzitonischen Übergangs und der Abtastwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$ : Schon bei kurzen Zeiten wird der Einfluss der Hüllenmoleküle sichtbar.

In Abb. 5.2 ist eine Übersicht über die gemessenen Transienten bei einer Abtastwellenlänge von  $4.6 \mu\text{m}$  zu sehen. Bei allen Proben erkennt man einen steilen Anstieg im Bereich von unter  $0.4 \text{ ps}$ , auf den ein multiexponentieller Zerfall des Messsignals folgt.

Beschäftigen wir uns zunächst einmal mit der schnellen Bevölkung des  $1S_e$ -Zustands, die im steilen Anstieg des Signals deutlich wird. In Abb. 5.3 sind die ersten  $1.2 \text{ ps}$  der Transiente von CdSe TOPO bei  $4.6 \mu\text{m}$  dargestellt. Das kleine Fenster zeigt die Zeitschnitte der Messkurven auf einem Spektralbereich von ca.  $150 \text{ nm}$  um die Zentralwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$ . Man erkennt, dass das Messsignal sein Maximum bei  $0.35 \text{ ps}$  erreicht hat. Bei  $0.4 \text{ ps}$  fällt das Signal bereits wieder ab. Nach  $0.35 \text{ ps}$  ist die Bevölkung des  $1S_e$ -Zustands damit abgeschlossen.



**Abb. 5.3:** Anstieg des Messsignals bei CdSe TOPO: Die transiente Absorption hat nach ca. 0.35 ps ihr Maximum erreicht. Bei 0.4 ps fällt das Signal bereits wieder ab.

Wenden wir uns nun dem multiexponentiellen Zerfall des Messsignals zu. Aus Abb. 5.2 wird deutlich, dass sich die Zerfallszeiten der einzelnen Proben unterscheiden. Um die Unterschiede im Messsignal deutlicher zu machen, sind in Tabelle 5.2 die entsprechenden Signalthöhen zu verschiedenen Zeiten aufgetragen. Während das Signal von CdSe Benzoquinon (CdSe BQ) sehr schnell zerfällt, beobachtet man bei CdSe TOPO und CdSe Pyridin eine deutlich langlebigere Dynamik. CdSe Naphthoquinon (CdSe NQ), CdSe Octansäure (CdSe COOH) und CdSe Octylamin (CdSe AMIN) zeigen ein völlig eigenes Verhalten. Schon in den ersten Pikosekunden erkennt man den Einfluss der Hüllenmoleküle auf die Dynamik der Nanopartikel.

Am Ende des Messbereichs nach ca. 3 ns liegt die Signalthöhe der drei Proben CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH noch bei mehr als 30% des Ausgangssignals. Wir können also mit einer deutlichen Transiente im Nanosekundenbereich rechnen.

Da das Messsignal von CdSe BQ, CdSe NQ, CdSe COOH und CdSe AMIN nach einer Messzeit von 3 ns bereits deutlich abgefallen ist, wurden an diesen Proben keine weiterführenden Nanosekundenmessungen durchgeführt.

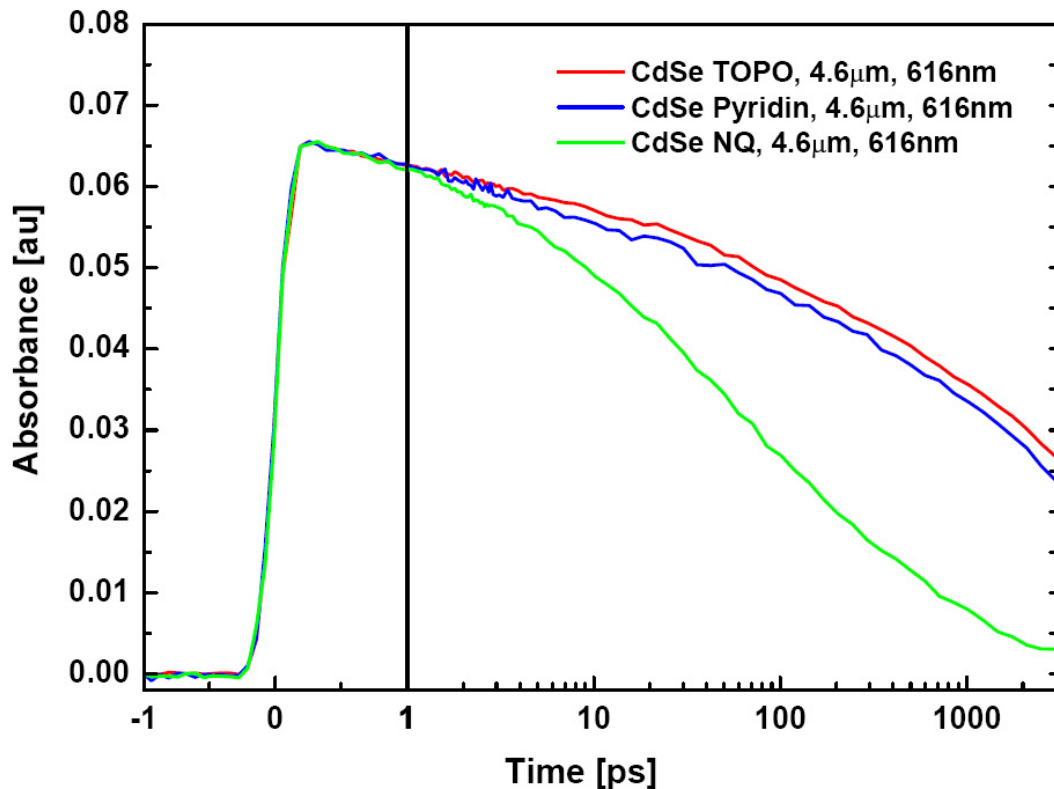
Nun stellt sich die Frage, ob die Wahl der Abtastwellenlänge einen Einfluss auf die Dynamik der verschiedenen Nanopartikelproben hat. Wie wir bereits in den vorhergehenden Kapiteln gesehen haben, weist die untersuchte Nanopartikelprobe eine gaussförmige Größenverteilung auf, die ihr Maximum bei einem Durchmesser von 4.86 nm hat. Bei Kristallen dieser Größe liegt die Übergangsenergie zwischen den Elektronenniveaus  $1S_e$  und  $1P_e$  bei ca. 0.27 eV. Dieser Wert entspricht der Abtastwellenlänge  $4.6 \mu m$ . Mit der Wahl einer anderen

	1 ps	2 ps	5 ps
CdSe TOPO	0.0622 OD	0.0608 OD	0.0583 OD
CdSe BQ	0.0566 OD	0.0499 OD	0.0373 OD
CdSe NQ	0.0617 OD	0.0583 OD	0.0541 OD
CdSe COOH	0.0619 OD	0.0591 OD	0.0548 OD
CdSe AMIN	0.0602 OD	0.0570 OD	0.0526 OD
CdSe Pyridin	0.0620 OD	0.0597 OD	0.0566 OD
CdSe SH	0.0557 OD	0.0531 OD	0.0510 OD
	10 ps	20 ps	50 ps
CdSe TOPO	0.0566 OD	0.0549 OD	0.0512 OD
CdSe BQ	0.0276 OD	0.0200 OD	0.0105 OD
CdSe NQ	0.0485 OD	0.0436 OD	0.0342 OD
CdSe COOH	0.0513 OD	0.0465 OD	0.0386 OD
CdSe AMIN	0.0480 OD	0.0439 OD	0.0365 OD
CdSe Pyridin	0.0548 OD	0.0533 OD	0.0498 OD
CdSe SH	0.0500 OD	0.0489 OD	0.0474 OD
	100 ps	200 ps	500 ps
CdSe TOPO	0.0482 OD	0.0450 OD	0.0401 OD
CdSe BQ	0.0076 OD	0.0042 OD	0.0014 OD
CdSe NQ	0.0267 OD	0.0195 OD	0.0127 OD
CdSe COOH	0.0314 OD	0.0244 OD	0.0166 OD
CdSe AMIN	0.0303 OD	0.0242 OD	0.0167 OD
CdSe Pyridin	0.0463 OD	0.0429 OD	0.0376 OD
CdSe SH	0.0447 OD	0.0429 OD	0.0382 OD

**Tabelle 5.2:** Signalthöhe der einzelnen Nanopartikelproben zu vorgegebenen Zeiten: Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, sind die Amplituden des Messsignals auf das Signal von CdSe TOPO skaliert.

Abtastwellenlänge greifen wir aus dem Kristallensemble eine andere Gruppe von Nanopartikeln heraus, die auf Grund ihrer Größe die entsprechende Übergangsenergie aufweisen. Nach einer FTIR-Studie von Shim et al. [Shi00], die in Kapitel 4 ausführlich behandelt wurde, befinden wir uns mit den von uns gewählten Abtastwellenlängen  $3 \mu\text{m}$  und  $6 \mu\text{m}$  bereits in den Flanken der Verteilungsfunktion. Allerdings ist die Verteilungsfunktion so breit, dass die Anzahl der beobachteten Kristalle bei einer Abtastwellenlänge von  $6 \mu\text{m}$  nur um ca. 17%, bei  $3 \mu\text{m}$  um 74%, abnimmt. In Kapitel 4 konnten wir sehen, dass das Signal von CdSe TOPO bei allen drei Abtastwellenlängen starke Ähnlichkeiten aufweist, auch wenn das Signal in den Flanken der Verteilungsfunktion - auf Grund der geringeren Anzahl an Nanopartikeln mit geeigneter Größe - abnimmt. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob oder in wieweit sich das Verhalten der Nanokristalle mit anderen organischen Hüllenmolekülen in den Flanken der Verteilungsfunktion ändert.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit beschränken wir uns bei dieser Untersuchung exemplarisch auf drei Proben: Nanopartikel mit dem Elektronenakzeptor Naphthoquinon (CdSe NQ) und dem Elektronendonator Pyridin (CdSe Pyridin) sowie Vergleichskristalle mit einer organi-



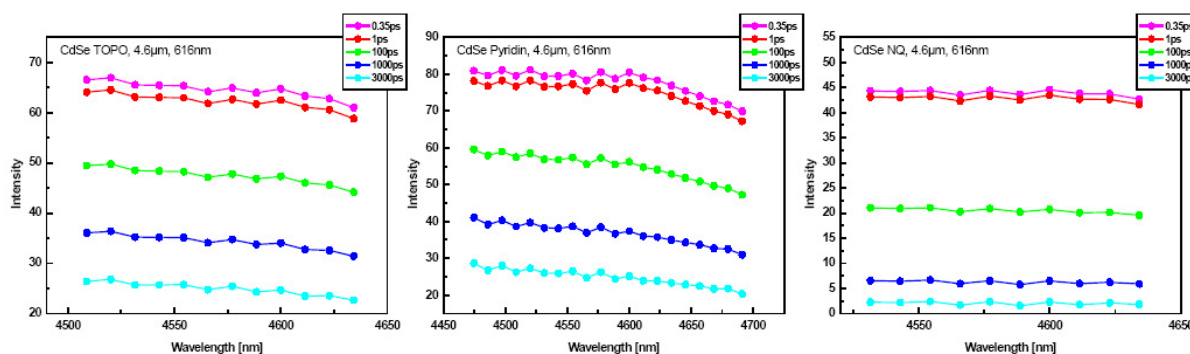
**Abb. 5.4:** Zeitliches Verhalten von CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ: Der Elektronenakzeptor Naphthoquinon beschleunigt den Zerfall des Messsignals, während bei TOPO und Pyridin auch nach 3 ns noch ein deutliches Signal zu sehen ist.

schen TOPO-Hülle (CdSe TOPO). Das zeitliche Verhalten dieser drei Proben bei Anregung des ersten exzitonischen Übergangs bei 616 nm und einer Abtastwellenlänge von  $4.6 \mu\text{m}$  ist noch einmal in Abb. 5.4 zu sehen. Der Elektronenakzeptor Naphthoquinon beschleunigt den Zerfall des Messsignals, das bei 3 ns bereits deutlich abgefallen ist. Im Gegensatz dazu ist bei CdSe TOPO und CdSe Pyridin auch nach 3 ns noch ein deutliches Signal zu erkennen.

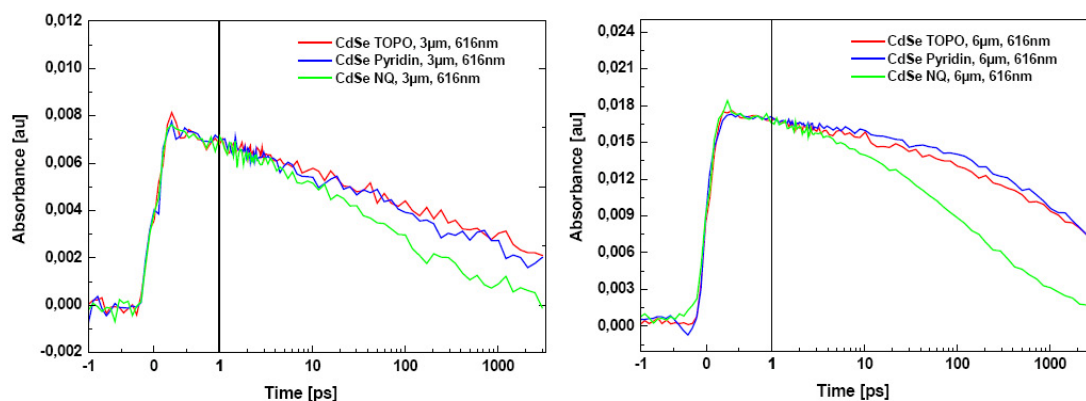
Der Zerfall des Messsignals um die Zentralwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$  ist in Abb. 5.5 in einigen Zeitschritten noch einmal spektral aufgelöst dargestellt. Ab 0.35 ps fällt das Signal bei allen drei Proben ab, wobei die Intensität bei CdSe NQ bereits nach 3 ns einen Wert erreicht hat, der kaum über der Null liegt. Bei CdSe TOPO und CdSe Pyridin kann man auch auf der Nanosekunderskala noch mit einer deutlich Transiente rechnen. Auf einem breiten Bereich zwischen 4500 nm und 4650 nm ist keine spektrale Signatur erkennbar.

Betrachten wir nun das Verhalten von CdSe Pyridin und CdSe NQ in den Flanken der Größenverteilungsfunktion. Neben der Transiente von CdSe TOPO ist in Abb. 5.6 nun auch der zeitliche Verlauf des Messsignals von CdSe Pyridin und CdSe NQ für die Abtastwellenlängen  $3 \mu\text{m}$  und  $6 \mu\text{m}$  dargestellt. Bei allen drei Wellenlängen fällt auf, dass das Signal von CdSe NQ deutlich schneller abfällt als bei den anderen beiden Proben. Auf der Pikosekun-





**Abb. 5.5:** Zeitschnitte bei CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ um die Zentralwellenlänge  $4.6 \mu\text{m}$ : Das Messsignal von CdSe NQ fällt deutlich schneller ab als das von CdSe TOPO und CdSe Pyridin. Bei keiner der drei Proben ist auf dem dargestellten Spektralbereich eine spektrale Signatur zu erkennen.



**Abb. 5.6:** Zeitliches Verhalten des Messsignals von CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ in den Flanken der Größenverteilungsfunktion bei  $3 \mu\text{m}$  und  $6 \mu\text{m}$ : Während das Signal von CdSe NQ bei allen Abtastwellenlängen schnell zerfällt, sind die Transienten von CdSe TOPO und CdSe Pyridin auf der Pikosekundenskala vergleichbar. Auch nach 3 ns ist noch ein deutliches Signal zu sehen.

enskala ist der Verlauf der Transienten von CdSe TOPO und CdSe Pyridin in etwa gleich. Die kleinen Unterschiede lassen sich gut mit der Tatsache erklären, dass mit der Auswahl der Abtastwellenlänge aus der Größenverteilung der Nanokristalle jeweils eine andere Gruppe herausgenommen wird. Mit der Größe der Nanopartikel kann dabei auch der Bedeckungsgrad bzw. der Austauschgrad der organischen Hülle variieren. Damit kommt es auch zu leichten Unterschieden in der Dynamik der untersuchten Probe.

Auch die Messungen in den Flanken der Größenverteilung sind in Abb. 5.7 und Abb. 5.8 in mehreren Zeitschritten spektral aufgelöst dargestellt. Wieder findet man keine spektrale Signatur in den dargestellten Wellenlängenbereichen.

## 5 Dynamik bei verschiedenen Hüllenmolekülen

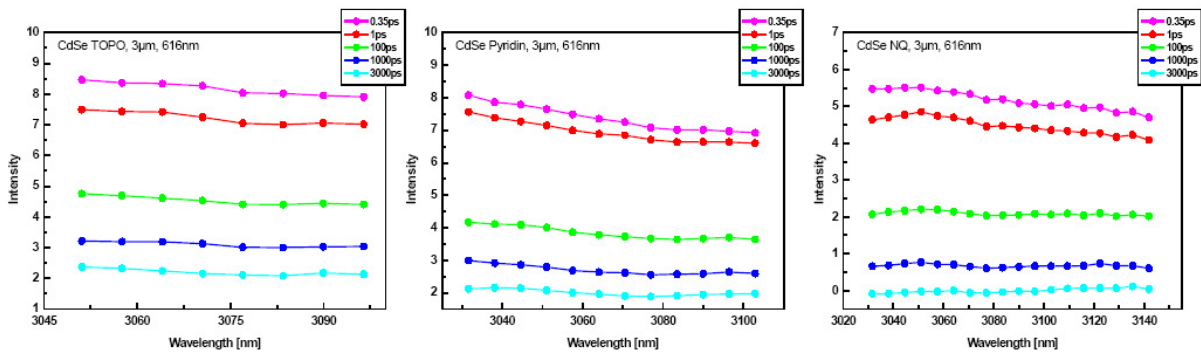


Abb. 5.7: Zeitschnitte bei CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ um die Zentralwellenlänge 3  $\mu\text{m}$ .

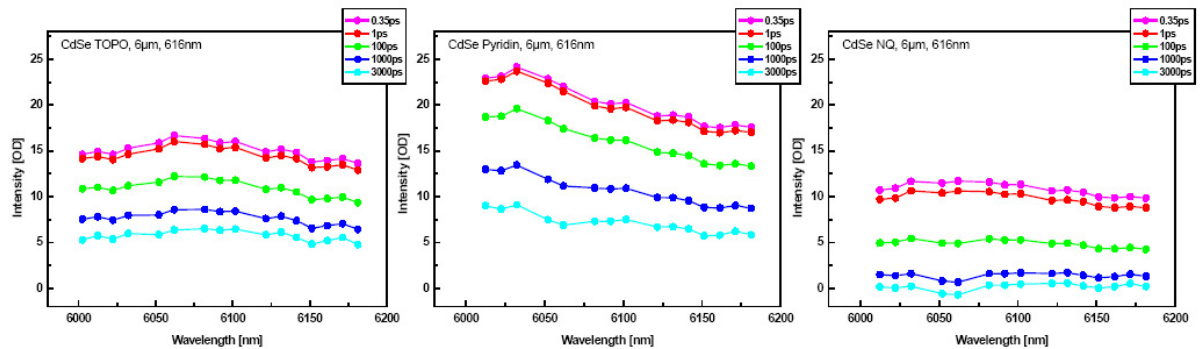


Abb. 5.8: Zeitschnitte bei CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ um die Zentralwellenlänge 6  $\mu\text{m}$ .

### 5.1.2 Interpretation der Messergebnisse

Wie lassen sich nun die Unterschiede in der Dynamik der verschiedenen Nanopartikelproben erklären? Wir konnten feststellen, dass der schnelle Anstieg des Messsignals nach optischer Anregung mit 616 nm, der die Bevölkerung des  $1S_e$ -Zustands widerspiegelt [Shu92], nicht von der Beschaffenheit der Nanopartikeloberfläche bzw. von der Wahl der organischen Hülle beeinflusst wird. Unterschiede zeigen sich erst im anschließenden multiexponentiellen Zerfall des Messsignals. In Kapitel 4 konnten wir den Zerfall des Messsignals von CdSe TOPO auf das Auftreten von Fallenzuständen an der Kristalloberfläche zurückführen. Diese Fallenzustände können sowohl von Veränderungen in der Kristallstöchiometrie als auch von ungesättigten Bindungen an der Nanopartikeloberfläche herrühren. Beides trägt zur Bildung zusätzlicher Energieniveaus bei, die in dem für den Festkörper verbotenen Bereich liegen. Über die Fallenzustände an der Oberfläche können die angeregten Elektronen relaxieren. Zur Interpretation der Messergebnisse betrachten wir noch einmal die unterschiedlichen Nanopartikelproben und ihre Liganden. Bei CdSe Nanopartikeln mit TOPO-Hülle passiviert die organische Hülle die offenen Bindungen des Cadmium und entfernt so Elektronenfallen an der Kristalloberfläche. Allerdings besitzt das Selen ebenfalls offene Bindungsstellen, die von der Hülle nicht gebunden werden und so Lochzustände an der Oberfläche erzeugen. Die lo-

kalisierten Löcher an der Oberfläche beeinflussen nun wiederum die Elektronen. Es entstehen Fallenzustände. Dabei handelt es sich hauptsächlich um energetisch flache Fallen, tiefe Fallen erwartet man nur für Selenatome mit zwei freien Elektronenpaaren [Leu98] [Leu99]. Das Messsignal von CdSe TOPO lässt sich gut mit drei Zerfallszeiten rekonstruieren und soll in Folge als Referenzprobe dienen.

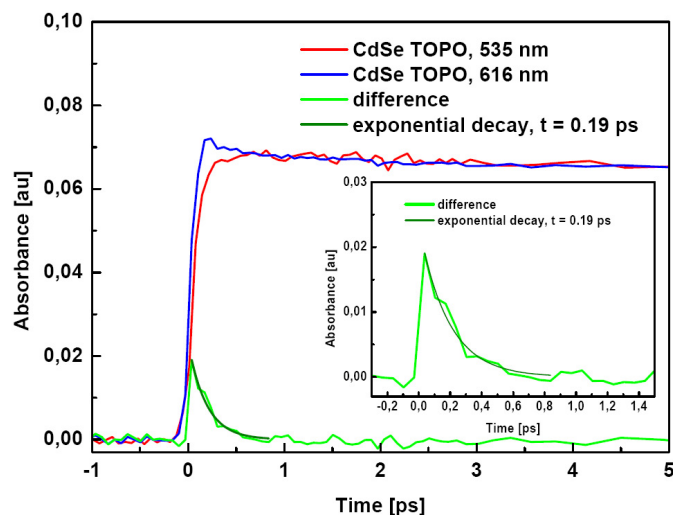
Wie bereits aus der Literatur bekannt ist, handelt es sich bei Benzoquinon (BQ) um einen Elektronenakzeptor [Bur01]. Als Hüllenmolekül entfernt es Elektronen aus dem Leitungsband des angeregten Nanopartikels (NP). Es bildet sich ein kurzlebiger Ladungstransferkomplex  $\text{NP}^+ \text{BQ}^-$ . Die Wiederbevölkerung des Grundzustands wird nun von der Lebensdauer des Ladungstransferkomplexes begrenzt. Das Signal des angeregten Zustands von CdSe BQ zerfällt damit deutlich schneller als das der Vergleichsprobe mit organischer TOPO-Hülle. Den gleichen Effekt beobachtet man beim Elektronenakzeptor Naphthoquinon (NQ). Als schwächerer Elektronenakzeptor nimmt Naphthoquinon weniger effektiv Elektronen auf als Benzoquinon, das Messsignal fällt aber auch hier deutlich schneller ab als das Signal von CdSe TOPO.

Eine dem CdSe NQ ähnliche Dynamik zeigt sich bei Nanopartikeln mit organischen Hüllen aus Octansäure (COOH) und Octylamin (AMIN). Die Zerfallszeiten des Signals liegen in der gleichen Größenordnung, nach 3 ns ist das Messsignal wie bei CdSe NQ auf ca. 15% des Ausgangswertes abgefallen. Wir können also davon ausgehen, dass sich die entsprechenden Hüllen ebenfalls wie Elektronenakzeptoren verhalten.

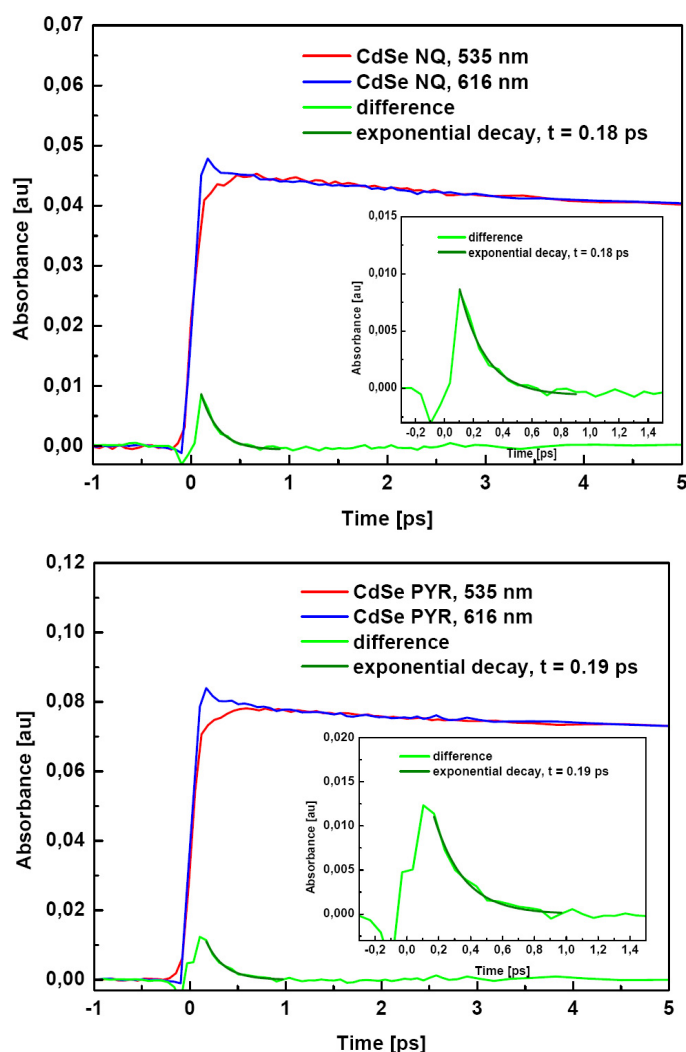
Beim Elektronendonator Pyridin erfolgt die Bindung über eine Komplexbildung zwischen Cadmium und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs [GS99]. Dabei stabilisiert der Pyridin-Ring positive Ladungen, so dass die Lebensdauer angeregter Lochzustände über einen ladungsgetrennten Komplex verlängert wird. Die positiven Ladungen beeinflussen nun die Dynamik der Elektronen. Die Zerfallszeit des Messsignals dehnt sich bis in den Nanosekundenbereich aus. Erst im langen Zeitbereich von einigen Nanosekunden zeigen sich deutliche Unterschiede im zeitlichen Verhalten von CdSe Pyridin und der Referenzprobe CdSe TOPO. Nanopartikel mit einer organischen Hülle aus Octanthiol nehmen in diesen Messungen eine Sonderstellung ein. Nach einer kurzen ersten Zerfallszeit zeigt die Messkurve nach etwa 100 ps eine Dynamik, die der von CdSe TOPO und CdSe Pyridin ähnelt. Die zwei freien Elektronenpaare des Schwefels erzeugen tiefe Fallen, die den berechneten tiefen Fallen des Selen ähneln, aber wahrscheinlich flacher ausfallen [Pok99]. Wie bei CdSe TOPO entstehen an der Oberfläche lokalisierte Lochzustände, die ihrerseits wieder zur Ausbildung von Elektronenfallen führen. Da der Austauschgrad beim Austausch der organischen Hülle bei CdSe SH nur bei ca. 50% liegt, können wir davon ausgehen, dass zusätzlich zu den tiefen Fallen des Schwefels noch flache Fallen der übriggebliebenen TOPO-Hülle auftreten. Beim Austausch der Hüllenmoleküle lösen sich die Moleküle an einigen Bindungsstellen bevorzugt ab, während sie an anderen Stellen sehr stabil angebunden sind. Wir können also davon ausgehen, dass auch bei CdSe SH noch flache Fallen auftreten. Die Anzahl der flachen Fallen sollte allerdings zurückgehen. Aus der Kombination der tiefen Schwefel- und flachen TOPO-Fallenzustände ergibt sich die völlig eigenständige Dynamik von CdSe SH.

## 5.2 Messungen bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Wenden wir uns noch einmal der Kurzzeiddynamik von CdSe Nanopartikeln in der ersten Pikosekunde zu. Wie wir bereits in Kapitel 4 gesehen haben, zeigt sich bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs mit 532 nm die Bevölkung des  $1P_e$ -Zustands sowie der anschließende Übergang in den energetisch günstigeren  $1S_e$ -Zustand im verzögerten Anstieg des Messsignals. An dieser Stelle soll nun untersucht werden, in wieweit die organische Hülle die Dynamik des Übergangs zwischen den beiden Elektronenniveaus beeinflusst. Zu diesem Zweck rufen wir uns noch einmal die Unterschiede in den Transienten bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ - und des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs ins Gedächtnis. Die Messkurven für CdSe TOPO sind in Abb. 5.9 dargestellt. Bei Anregung des ersten exzitonischen Übergangs mit 616 nm sehen wir die bereits bekannte Dynamik, die aus einem steilen Anstieg und einem multiexponentiellen Zerfall des Messsignals besteht. Den Anstieg konnten wir als Bevölkung des angeregten  $1S_e$ -Zustands interpretieren, der multiexponentielle Zerfall erfolgt wahrscheinlich über Fallenzustände an der Kristalloberfläche. Dabei kann das Einsetzen der Relaxation über Oberflächenfallen schon im Zeitbereich von einigen hundert Femtosekunden beobachtet werden. Bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs mit 535 nm erhalten wir ein Signal, das eine Kombination aus der Dynamik des  $1P_e$ - und des  $1S_e$ -Zustands darstellt. Über das Differenzsignal können wir beide Dynamiken trennen. Die Differenz der beiden Transienten lässt sich durch einen steilen Anstieg beschreiben, auf den ein monoexponentieller Zerfall folgt. Ein entsprechender Fit liefert eine Zeitkonstante von 0.19 ps. Der steile Anstieg spiegelt die Bevölkung des  $1P_e$ -Zustands wider. Im anschließenden monoexponentiellen Zerfall zeigt sich der Übergang zwischen den Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$ .



**Abb. 5.9:** Differenzsignal von CdSe TOPO bei Anregung verschiedener exzitonischer Übergänge: Im steilen Anstieg zeigt sich die Bevölkung des  $1P_e$ -Zustands, der monoexponentielle Zerfall spiegelt den Übergang in den energetisch tieferliegenden  $1S_e$ -Zustand wider.



**Abb. 5.10:** Differenzsignal von CdSe NQ und CdSe Pyridin bei Anregung verschiedener exzitonicer Übergänge: Die Zerfallszeiten des Differenzsignals stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Zeitkonstanten von CdSe TOPO überein.

An dieser Stelle stellt sich nun die Frage, ob die von uns beobachtete Relaxation des  $1P_e$ -Niveaus tatsächlich ausschließlich auf den  $1P_e - 1S_e$ -Übergang zurückzuführen ist oder ob die angeregten Elektronen auch in Oberflächenfallen gelangen bzw. mit lokalisierten Löchern an der Nanopartikeloberfläche rekombinieren. Diese Frage ist schwer zu beantworten. Allerdings können wir an Hand unserer Ergebnisse entscheiden, ob die Relaxation über die Energieniveaus der Liganden erfolgt. In diesem Fall wäre die Zerfallszeit abhängig von der Wahl der organischen Hülle. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden auch zeitaufgelöste Messungen an CdSe Pyridin und CdSe NQ durchgeführt, bei denen ebenfalls sowohl der  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang mit 616 nm als auch der  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergang mit 535 nm angeregt wurde. Bei beiden Proben zeigt sich im Abtastwellenlängenbereich um  $4.6 \mu\text{m}$  ein deutliches Differenzsignal. Die Transienten von CdSe NQ und CdSe Pyridin sowie die Differenzsignale und die entsprechenden Fitkurven an den monoexponentiellen Zerfall sind in Abb. 5.10 zu sehen. Für

CdSe NQ ergibt sich eine Zeitkonstante von 0.18 ps, das Signal von CdSe Pyridin zerfällt mit 0.19 ps. Beide Zeitkonstanten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Zerfallszeit von CdSe TOPO überein. Wir können also davon ausgehen, dass die Elektronen des  $1P_e$ -Niveaus nicht über die energetischen Zustände der organischen Hülle relaxieren.

### 5.3 Messungen im Nanosekundenbereich

Wenden wir uns nun der Langzeitdynamik von CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH zu. Im vorhergehenden Kapitel haben wir gesehen, dass das zeitliche Verhalten des hier untersuchten  $1S_e$ -Zustands nach der ersten Pikosekunde nicht mehr davon abhängt, ob der  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang mit 616 nm oder der  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergang mit 535 nm angeregt wird. Die Dynamik des  $1S_e$ -Zustands zeigt eine breite Bande und ist auch in den Flanken der Größenverteilungsfunktion der Nanopartikel noch deutlich zu sehen. Es sollte also möglich sein, die Langzeitdynamik der Nanopartikelproben bei der Anregungswellenlänge 532 nm und der Abtastwellenlänge  $6 \mu\text{m}$  zu beobachten.

Mit diesen Parametern liegen wir in einem Bereich, der für die unten vorgestellte Nanosekundenanlage experimentell gut zugänglich ist. Im folgenden Kapitel sollen nun die Proben untersucht werden, die auch in einem Zeitbereich von mehr als 3 ns noch ein deutliches Messsignal aufweisen - CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH.

#### 5.3.1 Aufbau der Nanosekundenanlage

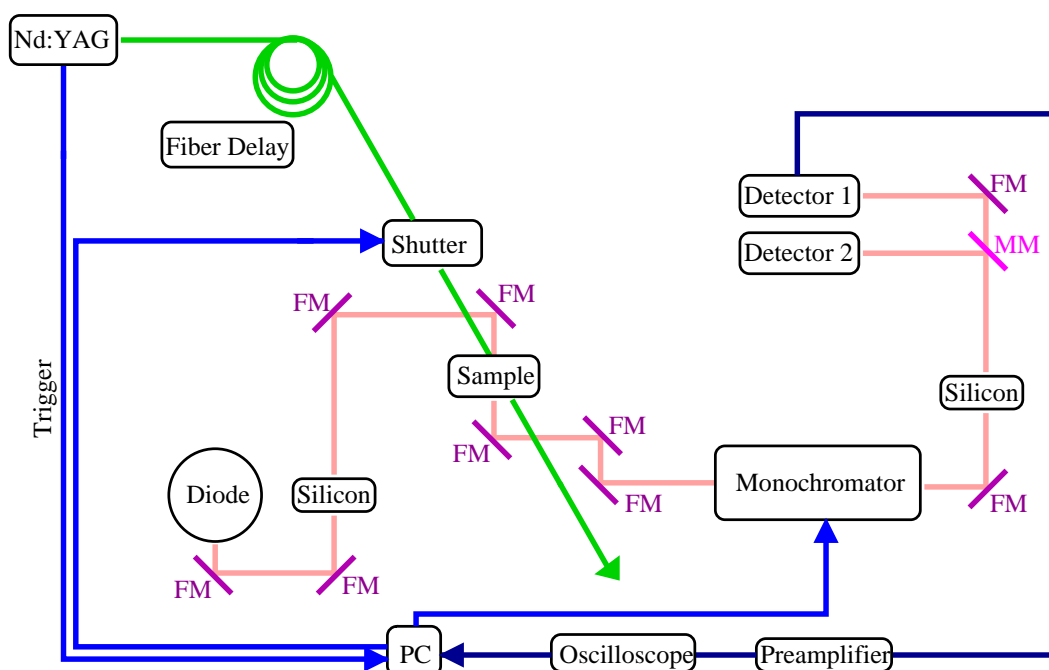
Der schematische Aufbau der Anlage, an der die zeitaufgelösten Messungen auf der Nanosekundenskala durchgeführt wurden, ist in Abb. 5.11 dargestellt.

Für den Abtastzweig der Nanosekundenanlage steht ein Diodenlaser (TDL 100, Mütek) zur Verfügung, der nicht gepulst, sondern im Dauerstrich (cw) betrieben wird.

Im Kontaktbereich zwischen p- und n-dotiertem Halbleitermaterial fließt kein Nettostrom, solange keine Spannung anliegt. Unter Spannung entsteht eine schmale Schicht, in der beide Ladungsträger vorhanden sind. Man erhält die für den Laserbetrieb nötige Besetzungsinversion. Die Ladungsträger können unter Aussenden von Photonen strahlend rekombinieren. Die Emission kann dabei spontan oder stimuliert sein. Laserbetrieb ist möglich, sobald die stimulierte Emission stärker ist als die optischen Verluste des Systems.

Das Emissionsspektrum des Diodenlasers wird von Material und räumlichen Abmessungen des Diodenlasers, aber auch von Diodenstrom und Temperatur beeinflusst. Eine Variation der Temperatur verändert sowohl die Größe der Bandlücke als auch die Resonatorlänge. Der Strom beeinflusst die Breite des Verstärkungsprofils und über eine Temperaturänderung wiederum die Laserfrequenz [Dem93]. Über eine getrennte Regelung von Diodenstrom und Diodentemperatur ist es beim vorliegenden Lasersystem möglich, unterschiedliche Frequenzen bzw. Lasermoden einzustellen. Allerdings kann man die Moden nicht kontinuierlich durchstimmen, da der Brechungsindex des Materials von der Temperatur abhängt und sich die Resonatormoden nicht gleichmäßig mit den longitudinalen Moden verschieben. Erfährt eine benachbarte Mode eine höhere Verstärkung, so springt der Laser auf diese neue Mode.

Die Einstellung der Frequenzen erfolgt über sogenannte Modenkarten: Bei fester Tempera-



**Abb. 5.11:** Aufbau der Nanosekundenanlage: FM: fester Spiegel, MM: beweglicher Spiegel. Das Abtastlicht eines cw-Diodenlasers wird über eine Reihe von goldbeschichteten Plan- und Parabolspiegeln auf den Probenort fokussiert und dann durch einen Monochromator auf einen MCT-Detektor geführt, der das Messsignal aufzeichnet. Zwei Siliziumbrewsterfenster schützen Diode und Detektor vor gestreutem Anreglicht. Nach Vorverstärkung wird das Messsignal in einem Digitaloszilloskop gemittelt und an das Messprogramm weitergegeben. Der Messrechner steuert wiederum den Monochromator an und kontrolliert den Shutter, der das Anreglicht abschirmt, während die Referenzmessung ohne Anregung läuft. Die Anregung erfolgt über einen Nd:YAG-Laser, dessen Impulse über eine Multimodefaser an den Probenort gelangen. Ein Triggersignal des Anreglasers startet die Messung.

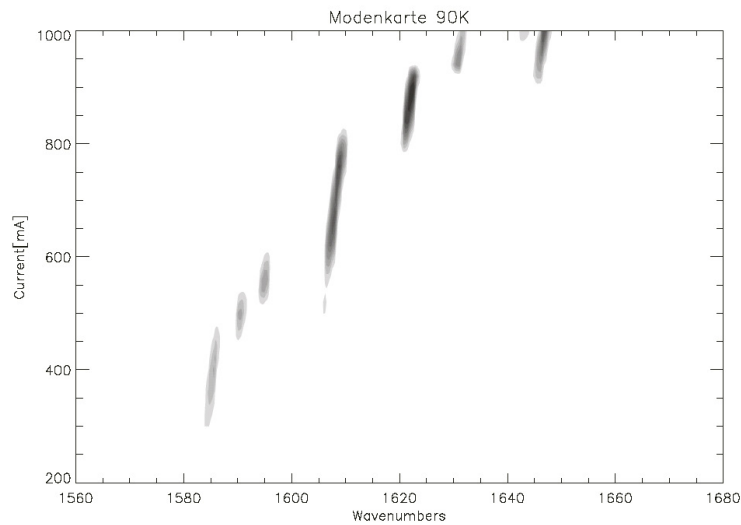
tur wird der Diodenstrom variiert und jeweils ein Spektrum aufgenommen. Die einzelnen Spektren lassen sich gut zu einem Strom-Wellenlänge- bzw. in diesem Fall zu einem Strom-Wellenzahl-Diagramm zusammenfassen, aus dem sich Breite und Intensität einer Lasermode ablesen lassen. Eine typische Modenkarte ist in Abb. 5.12 dargestellt.

Bei den verwendeten Laserdioden handelt es sich um Bleisalzdioden mit den Zentralwellenlängen  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1650\text{ cm}^{-1}$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Über eine Variation von Strom und Temperatur wird damit der Bereich zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  experimentell zugänglich.

Das Abtastlicht wird nun über eine Reihe von goldbeschichteten Parabol- und Planspiegeln auf den Probenort fokussiert und durch ein Gitterspektrometer, das im Verlauf einer Messung als Monochromator dient, auf den Detektor geleitet. Durch die Goldbeschichtung und die reflektive Optik bleiben die Energieverluste dabei gering.

Ein Siliziumfenster zwischen Diode und Probenort sorgt dafür, dass kein Anreglicht auf die Laserdiode trifft und zusätzliches Rauschen verursacht. Das Fenster steht im Brewsterwinkel im Strahl. Da das Abtastlicht gut polarisiert ist, ist der am Silizium auftretende Leistungsverlust vernachlässigbar gering.

Am Probenort hat das Abtastlicht einen Bündeldurchmesser zwischen  $200\text{ }\mu\text{m}$  und  $300\text{ }\mu\text{m}$ .



**Abb. 5.12:** Modenkarte des Diodenlasers TDL 100 [Fon03]: Bei einer festen Temperatur  $T$  - in diesem Fall 90 K - wird der Diodenstrom variiert und über ein Gitterspektrometer jeweils ein Spektrum der Laseremission aufgenommen. Aus mehreren Spektren lässt sich dann ein Strom-Wellenzahl-Diagramm zusammensetzen, die Modenkarte.

Für die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit an CdSe Nanopartikeln durchgeführt wurden, wurde am Probenort eine Verschiebeeinheit mit zwei Schrittmotoren installiert, mit der es möglich ist, die Probe gleichzeitig seitlich und in der Höhe zu verfahren.

Nach dem Probenort wird der Abtaststrahl über mehrere Spiegel auf ein Gitterspektrometer (SPEX 270 M) geleitet. Neben der Aufnahme von Laseremissionsspektren dient das Spektrometer während der Messung als Monochromator. Mit einer Dispersion von 24.8 nm/mm und einem Bündelradius von 300  $\mu\text{m}$  kommt man damit auf eine Auflösung von 7.4 nm. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf der Nanosekundenanlage Messungen bei 1652  $\text{cm}^{-1}$  (ca. 6  $\mu\text{m}$ ) durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge entspricht das einer Auflösung von ca. 2  $\text{cm}^{-1}$ , d.h. die Emissionswellenlänge des Lasers kann auf 2  $\text{cm}^{-1}$  genau bestimmt werden. Neben unerwünschten Wellenlängen im Abtastlicht filtert der Monochromator auch gestreutes Anreglicht aus dem Strahl. Allerdings kann der Fall eintreten, dass bei bestimmten Wellenlängen Anreglicht höherer Ordnung durchgelassen wird. Ein weiteres Siliziumbrewsterfenster zwischen Monochromator und Detektor entfernt auch dieses Licht aus dem Strahlengang.

Zur Detektion des Abtastlichts stehen zwei MCT-Detektoren (SVS Vistek) mit aktiven Flächen verschiedener Größe zur Verfügung. Zu jedem Detektor gehört ein passender Vorverstärker, über den das detektierte Signal an den Eingang eines Digitaloszilloskops (Tektronix TDS 520D) weitergegeben wird. Die Bandbreite des Vorverstärkers ist mit der aktiven Fläche des Detektors korreliert: Je größer die Detektorfläche, desto langsamer ist die Antwortzeit des Detektor-Vorverstärker-Systems. Der schnellere der beiden Detektoren hat eine Fläche von 250  $\mu\text{m}$  x 250  $\mu\text{m}$  und eine Vorverstärkerbandbreite von 100 MHz. Der größere Detektor weist mit einer Detektorfläche von 1 mm x 1 mm nur eine Bandbreite von 20 MHz auf. Allerdings muss beim schnellen Detektor sehr darauf geachtet werden, dass das Abtastlichtbündel komplett auf die aktive Fläche trifft und im Verlauf der Messung nicht über den Rand hinauswandert. Schon eine lokale Erwärmung der Probe kann über eine Veränderung



des Strahlgangs zu Artefakten im Messsignal führen.

Die Anstiegszeit des Detektor-Vorverstärker-Systems ist der begrenzende Faktor bei der Zeitauflösung der Nanosekundenanlage. Die vorhandenen Detektoren haben eine Anstiegszeit von 10 ns und 50 ns. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit dem schnelleren der beiden Detektoren durchgeführt.

Das Signal wird nun im Digitaloszilloskop gemittelt und an das Messprogramm weitergegeben. Die maximale Abtastrate des Oszilloskops liegt bei 2 Gs/s, was einer Bandbreite von 500 MHz entspricht und somit deutlich über der Bandbreite der Detektion liegt.

Zur Anregung der Probe steht ein Nd:YAG-Laser (NY60, Continuum) zur Verfügung, der bei einer Grundfrequenz von 1064 nm betrieben wird. Über einen Verdopplerkristall und einen Kristall, der die Grundfrequenz mit der verdoppelten Frequenz mischt - es handelt sich bei beiden Kristallen um KDP-Kristalle - bekommt man zusätzlich die Wellenlängen 532 nm und 355 nm. Die Pulsenergien liegen dabei bei 60 mJ im Grünen und bei 15 mJ im UV. Der Laser ist auf eine Repetitionsrate von 50 Hz optimiert, kann aber auch mit 20 Hz sowie mit ganzzahligen Bruchteilen dieser Frequenzen  $f/n$  betrieben werden, wobei  $n$  Werte zwischen 1 und 5 annehmen kann. Die niedrigste Frequenz liegt damit bei 4 Hz. Die Breite der Pulse ist mit 6 ns kürzer als die Zeitauflösung der Detektion.

Die Anregimpulse werden über eine Multimode-Faser (Quarz) zum Probenort geführt. Die Länge der Glasfaser entscheidet dabei darüber, wie viele Punkte vor der Anregung d.h. vor dem zeitlichen Nullpunkt aufgenommen werden. Über einen computergesteuerten Shutter kann der Anregimpuls geblockt werden. Damit ist es möglich, unter identischen Bedingungen Vergleichsmessungen ohne Anregung durchzuführen.

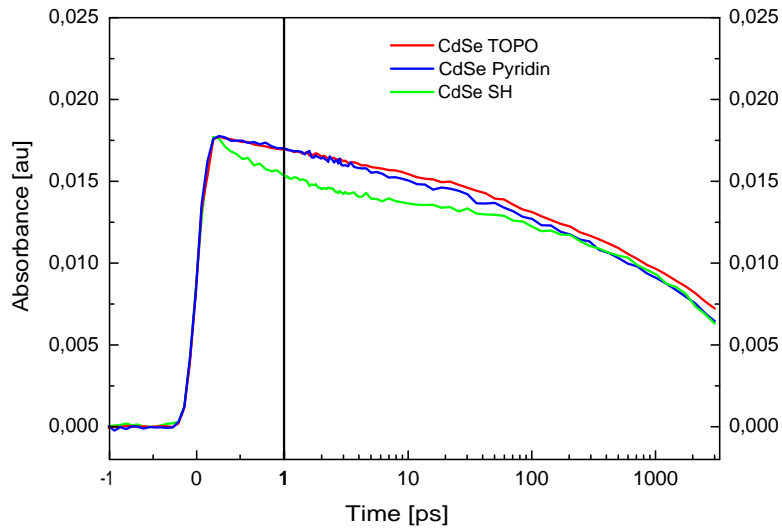
Als Trigger dient das Steuersignal der Güteschaltung des Nd:YAG-Lasers, das über den Messrechner die Messung startet.

Gemessen wird die relative Intensitätsänderung des Abtastlichts mit Anregung I und ohne Anregung  $I_0$ :  $\frac{I}{I_0} - 1$ . Dieser Wert kann über das Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 3.2) leicht in Absorption umgerechnet werden.

#### 5.3.2 Messungen und Interpretation

Die Zeitauflösung der Nanosekundenanlage liegt bei 10 ns. Es ist also nur sinnvoll, Proben zu untersuchen, die auch im langen Zeitbereich der Pikosekundenmessungen noch ein deutliches Signal aufweisen: CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH. Die Messungen im Nanosekundenbereich sollen bei einer Abtastwellenlänge von ca.  $6 \mu\text{m}$  durchgeführt werden, ein Wellenlängenbereich, der mit der oben beschriebenen Anlage experimentell gut zugänglich ist. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde eine Mode bei  $1652 \text{ cm}^{-1}$  gewählt, was einer Wellenlänge von  $6.05 \mu\text{m}$  entspricht. Für die Anregung steht das frequenzverdoppelte Licht des Nd:YAG-Lasers mit 532 nm zur Verfügung. In Abb. 5.13 ist noch einmal das Kurzzeitverhalten der drei Proben bei der gewünschten Abtastwellenlänge  $6 \mu\text{m}$  dargestellt. Auch nach 3 ns sind noch mehr als 30% des Ausgangssignals vorhanden. Mit einer Zeitauflösung von 10 ns sollte also auch im Nanosekundenbereich noch eine deutliche Transiente zu sehen sein.

Wie schon bei den Messungen im Pikosekundenbereich wurde bei der Anregungsenergie darauf geachtet, Mehrfachanregungen der Nanopartikel zu vermeiden. Mit 220 nJ und einem



**Abb. 5.13:** Pikosekundendynamik von CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH bei der Abtastwellenlänge  $6 \mu\text{m}$ : Auch nach 3 ns sind noch mehr als 30% des Messsignals vorhanden. Die Transienten dieser Proben sollten damit auch bei Nanosekundenmessungen mit einer Zeitauflösung von 10 ns zu sehen sein.

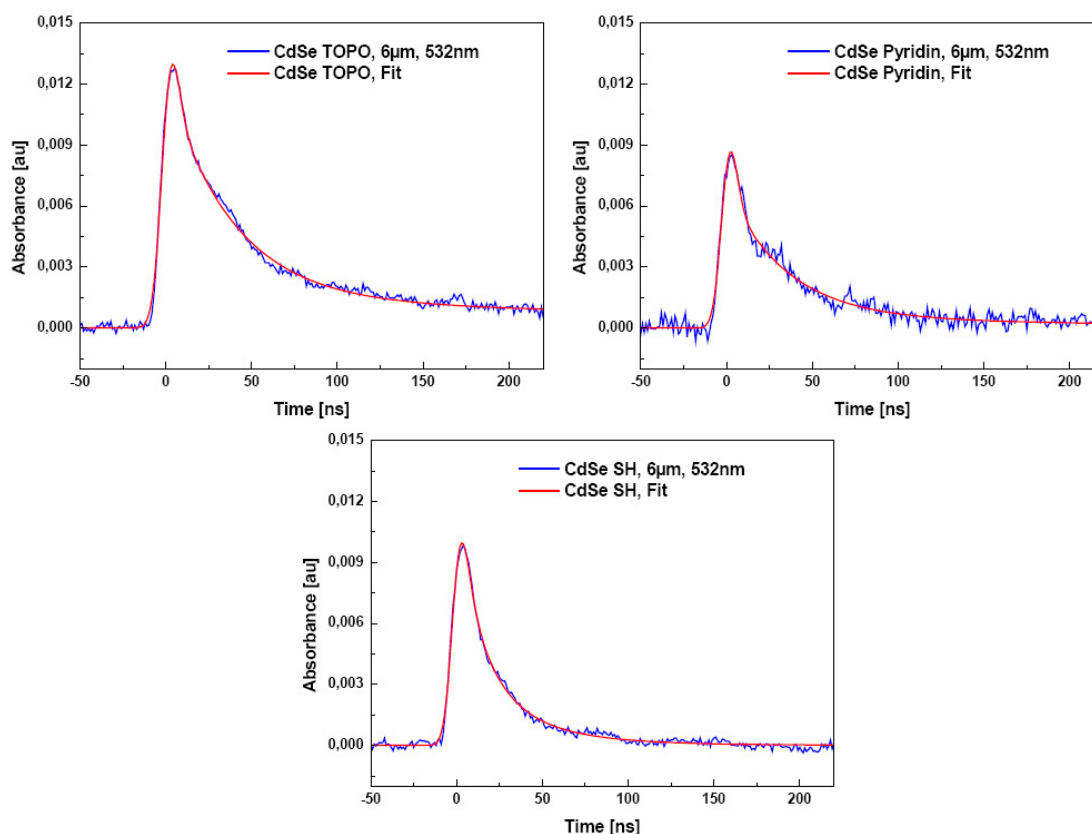
Bündeldurchmesser von ca.  $800 \mu\text{m}$  lag das Messsignal nach Anregung noch deutlich im linearen Bereich.

Um eine gute Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu erreichen, wurden die Messungen im Piko- und im Nanosekundenbereich an identischen Probenküvetten aus  $\text{CaF}_2$  durchgeführt. Die Schichtdicke lag wieder bei  $220 \mu\text{m}$ , die Konzentrationen der Proben sind in Tabelle 5.1 im ersten Teil dieses Kapitels nachzulesen. Die Geschwindigkeiten der Schrittmotoren in der Verfahrenseinheit am Probenort wurden so gewählt, dass das von zwei aufeinanderfolgenden Anregepsots angeregte Probenvolumen nicht überlappen konnte.

Die Transienten der Nanosekundenmessungen sind in Abb. 5.14 zu sehen. In allen drei Abbildungen erkennt man die 10 ns Ansprechzeit der Detektion. Das Signal erreicht nach dieser Anstiegszeit sein Maximum und zerfällt multiexponentiell. Um die Dynamik der Nanosekundenmessungen besser sichtbar zu machen, wurden die Messkurven mit einer Fitfunktion angenähert, die aus der Faltung einer Anstiegsfunktion der Breite 10 ns mit einem dreieponentialen Zerfall besteht. Während bei CdSe TOPO und CdSe Pyridin nach 250 ns noch Absorption gemessen werden kann, ist das Signal bei CdSe SH nach dieser Zeit bereits auf Null abgefallen.

Um die Messungen besser vergleichen zu können, sind die Signale in Abb. 5.15 noch einmal in einem Bild dargestellt. Die Signalhöhen sind dabei auf das Signal von CdSe TOPO skaliert. Der Vergleich der Transienten zeigt klar, dass die Signale der einzelnen Proben mit unterschiedlichen Zeitkonstanten zerfallen.

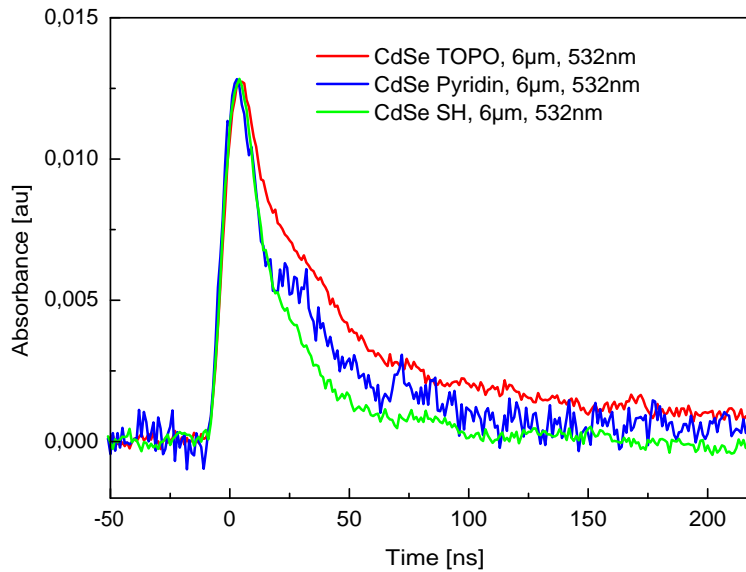
Damit bekommen wir für die drei Proben CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH auf der



**Abb. 5.14:** Nanosekundendynamik von CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH: Bei allen drei Messkurven erkennt man die 10 ns Ansprechzeit der Detektion, an die sich ein multiexponentieller Zerfall anschließt.

Nanosekundenskala drei Messkurven, die eine ähnliche Dynamik aufweisen - einen schnellen Anstieg des Signals, der der Antwortzeit der Detektion entspricht, sowie einen multiexponentiellen Zerfall.

Wie wir bereits bei der Interpretation der Pikosekundenmessungen gesehen haben, kann der Zerfall des Messsignals als Relaxation angeregter Elektronenniveaus über Fallenzustände an der Kristalloberfläche gedeutet werden. Bei allen drei Hüllenmolekülen bilden sich auf Grund von lokalisierten Lochzuständen an der Oberfläche Elektronenfallen, die die Dynamik der untersuchten Kristalle beeinflussen. Da der Zerfall des Messsignals durch unterschiedliche Fallentypen und Fallenverteilungen zustande kommt, treten bei den einzelnen Transienten trotz ähnlicher Dynamik unterschiedliche Zerfallszeiten auf, die im folgenden Teilkapitel im Detail behandelt werden und in Tabelle 5.6 nachzulesen sind.



**Abb. 5.15:** Überblick über die Messungen im Nanosekundenbereich: Die Messkurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, allerdings zerfällt das Signal bei den einzelnen Proben auf Grund unterschiedlicher Fallentypen und Fallenverteilungen mit verschiedenen Zeitkonstanten.

## 5.4 Zerfallszeiten der Piko- und Nanosekundenmessungen

Wir beobachten sowohl im Piko- als auch im Nanosekundenbereich einen schnellen Anstieg des Messsignals, an den sich ein multiexponentieller Zerfall anschließt. Nun stellt sich die Frage, wie viele Zeitkonstanten nötig sind, um die Messkurven zu beschreiben. Dazu verwenden wir die LDAC-Methode (engl. LDAC: logarithmically differentiated absorption changes), um die einzelnen Zerfallszeiten sichtbar zu machen. Diese Methode ist in [Sat04] ausführlich nachzulesen.

Um das Verfahren kurz zu verdeutlichen, betrachten wir zunächst als Beispiel die zeitliche Entwicklung eines Signals auf Grund eines monoexponentiellen Zerfalls

$$f(t) = ae^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.1)$$

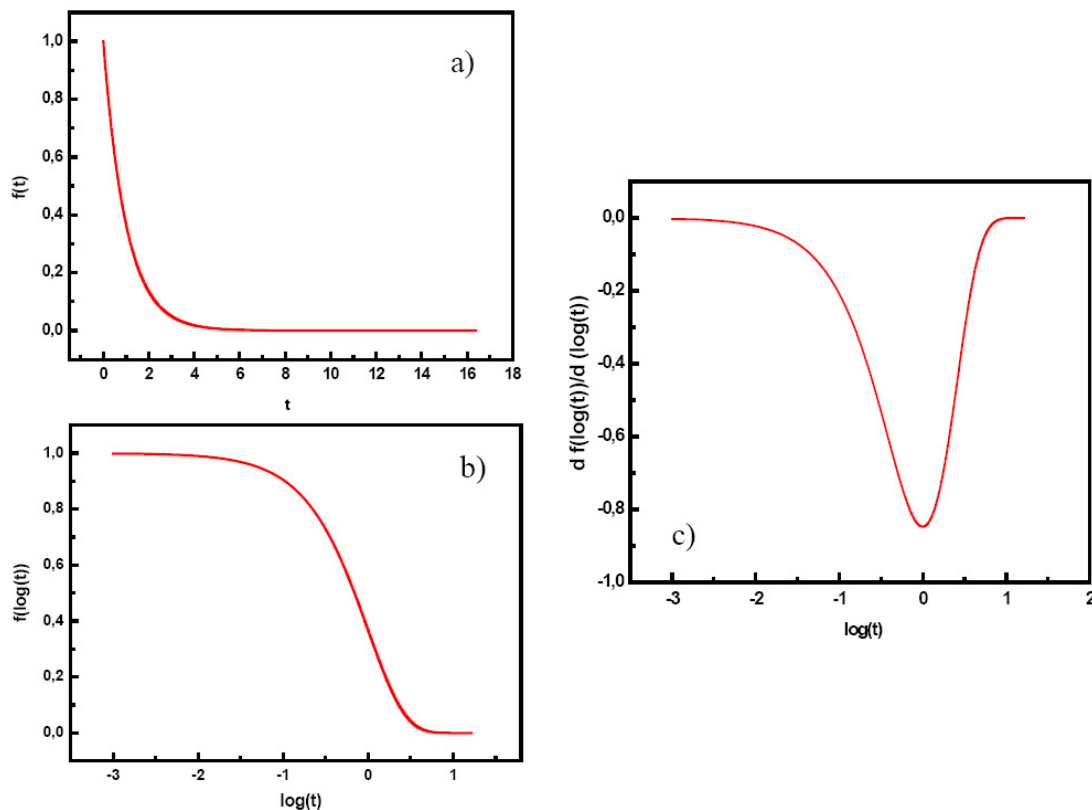
mit der Zerfallskonstante  $\tau$  und der Amplitude  $a$ . Mit  $z = \log(t)$  lässt sich Gleichung 5.1 auf die dekadisch-logarithmische Zeitskala umschreiben:

$$f(z) = ae^{-\frac{10^z}{\tau}} \quad (5.2)$$

Das LDAC-Signal ist die Ableitung dieser Funktion und ergibt sich damit zu

$$S_{LDAC} = \frac{df(z)}{dz} = -\frac{a \ln 10}{\tau} 10^z e^{-\frac{10^z}{\tau}} \quad (5.3)$$

Gleichung 5.3 hat genau an dem Punkt einen Extremwert, an dem  $z$  den Wert  $\log(\tau)$  annimmt. Die Extrema des LDAC-Signals geben also die am Zerfall beteiligten Zeitkonstanten an.



**Abb. 5.16:** Beispiel eines einfachen monoexponentiellen Zerfalls mit der Zeitkonstante 1 ps und entsprechendes LDAC-Signal: a) Monoexponentieller Zerfall, auf linearer Zeitskala aufgetragen, b) auf dekadisch-logarithmischer Zeitskala aufgetragen, c) LDAC-Signal des Zerfalls. Die Kurvenform des LDAC-Signals ist dabei unabhängig von der Wahl der Zeitkonstanten.

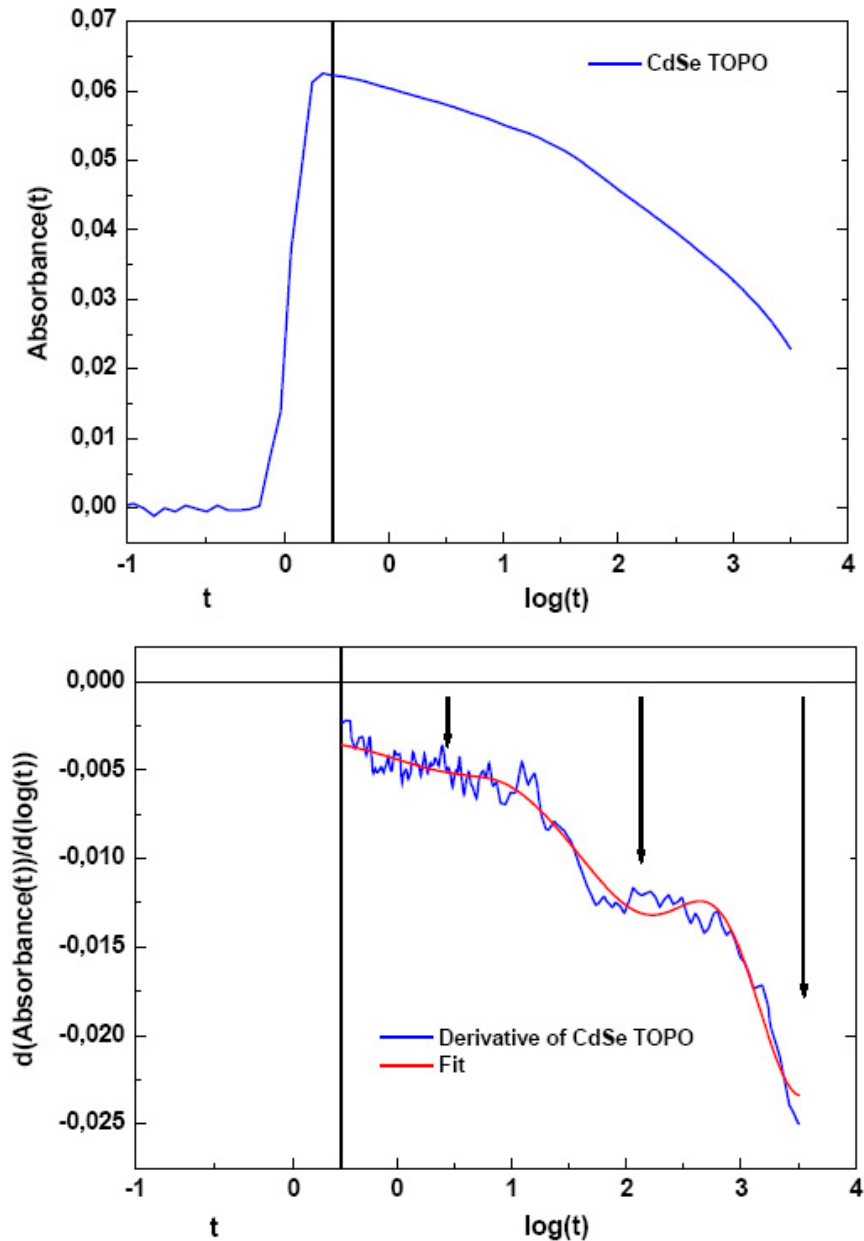
Ein einfacher monoexponentieller Zerfall mit der Zeitkonstante 1 ps sowie das entsprechende LDAC-Signal sind beispielhaft in Abb. 5.16 dargestellt. Die Kurvenform des LDAC-Signals ist dabei unabhängig von der Zeitkonstanten, mit der das Messsignal zerfällt. Ein breiterer Kurvenverlauf deutet also auf mehrere Zeitkonstanten hin, die so nah beieinander liegen, dass die Extremwerte im LDAC-Signal nicht mehr getrennt sind.

Ein Nachteil der LDAC-Methode ist die Tatsache, dass Rauschen, das im Messsignal auftritt, durch die Ableitung deutlich verstärkt wird und das LDAC-Signal beeinträchtigt. Diesem Effekt kann man bis zu einer gewissen Grenze entgegenwirken, indem man die Messkurve vor dem Ableiten glättet. Allerdings ist es auch damit nicht möglich, den Einfluss des Rauschens ganz zu unterdrücken.

Mit Hilfe des LDAC-Verfahrens soll nun die Transiente von CdSe TOPO im Pikosekundenbereich bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs mit 616 nm und der Abtastwellenlänge  $4.6 \mu m$  ausgewertet werden. Der für die Bestimmung der Zeitkonstanten interessante Bereich des multiexponentiellen Zerfalls in der Messkurve wird logarithmisch aufgetragen, geglättet

## 5 Dynamik bei verschiedenen Hüllenmolekülen

und anschließend abgeleitet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.17 dargestellt. Man sieht, dass mindestens drei Zerfallszeiten nötig sind, um das Signal zu rekonstruieren: Eine Zeitkonstante bei ca. 2.5 ps, eine bei ca. 100 ps und eine bei ca. 5 ns. Die Lage der Extremwerte ist in der Abbildung mit Pfeilen gekennzeichnet.



**Abb. 5.17:** LDAC: Die transiente Absorptionsänderung wird in dem für die Bestimmung der Zeitkonstanten interessanten Bereich logarithmisch aufgetragen und graphisch abgeleitet. Die Extremwerte der Ableitung sind ein Hinweis auf die an der Dynamik beteiligten Zeitkonstanten.

An Stelle weniger deutlich getrennter Zeitkonstanten bekommen wir eine Zeitenverteilung, die sich aus mehreren Zerfallszeiten zusammensetzt. Diese Beobachtung lässt sich gut mit der

Zerfallszeiten bei 3 $\mu\text{m}$		
TOPO	Pyridin	Naphthoquinon
0.4 ps (0.0035 OD)	2.3 ps (0.0019 OD)	2.1 ps (0.0014 OD)
29 ps (0.0026 OD)	86 ps (0.0023 OD)	59 ps (0.0024 OD)
3.6 ns (0.0042 OD)	4.1 ns (0.0031 OD)	1.2 ns (0.0015 OD)
Zerfallszeiten bei 4.6 $\mu\text{m}$		
TOPO	Pyridin	Naphthoquinon
2.6 ps (0.0063 OD)	3.4 ps (0.0104 OD)	5.5 ps (0.0086 OD)
105 ps (0.0162 OD)	120 ps (0.0208 OD)	88 ps (0.0211 OD)
5.1 ns (0.0418 OD)	4.1 ns (0.0478 OD)	1.3 ns (0.0152 OD)
Zerfallszeiten bei 6 $\mu\text{m}$		
TOPO	Pyridin	Naphthoquinon
3 ps (0.0022 OD)	8 ps (0.0021 OD)	3.9 ps (0.0024 OD)
137 ps (0.0040 OD)	218 ps (0.0048 OD)	98 ps (0.0056 OD)
5.3 ns (0.0106 OD)	4 ns (0.0147 OD)	1.6 ns (0.0044 OD)

**Tabelle 5.3:** Zeitkonstanten der Pikosekundenmessungen bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs mit 616 nm

Tatsache erklären, dass auch die Probe aus einer Nanopartikelverteilung um ein bestimmtes Größenmaximum besteht. Mit der Kristallgröße ändert sich auch die Fallenzusammensetzung an der Nanopartikeloberfläche, die die Dynamik und damit auch die Zerfallszeiten der Probe beeinflusst. Wir bekommen eine Transiente, die mit mehreren Zeitkonstanten zerfällt.

Allerdings ist es in erster Näherung möglich, den Zerfall des Messsignals mit einem dreieponentialen Fit zumindest qualitativ zu beschreiben. Um ein Gefühl für die Größenordnung der Zerfallszeiten zu bekommen, wurden die Messungen an CdSe TOPO unter Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs beispielhaft mit einer Fitfunktion angenähert, die aus der Faltung einer Anstiegsfunktion mit einem dreieponentialen Zerfall besteht. Die Korrelationsbreite der Anstiegsfunktion liegt dabei bei ca. 0.23 ps. Die entsprechenden Zeitkonstanten sind in Tabelle 5.3 nachzulesen.

Für eine quantitative Beschreibung der Dynamik der Nanopartikelproben ist es allerdings sinnvoller, die Höhe des Messsignals der einzelnen Proben nach festen Zeitintervallen zu vergleichen. Die entsprechenden Werte, die sich für die Pikosekundenmessungen an CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ bei beiden Anregungswellenlängen und den Abtastwellenlängen 3  $\mu\text{m}$ , 4.6  $\mu\text{m}$  und 6  $\mu\text{m}$  ergeben, sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 aufgeführt.

Wie schon die Transienten im Pikosekundenbereich kann auch die Dynamik der Nanosekundenmessungen mit einem Fit angenähert werden, der aus der Faltung einer Anstiegsfunktion mit einem dreieponentialen Zerfall des Messsignals besteht. Die Korrelationsbreite der Anstiegsfunktion liegt dabei bei 10 ns. Sowohl bei CdSe TOPO als auch bei CdSe Pyridin liegen für die Anregungswellenlänge 535 nm bzw. 532 nm und die Abtastwellenlänge 6  $\mu\text{m}$  Messungen im Pikosekunden- und im Nanosekundenbereich vor. Für diese Messparameter können wir also einen Bereich abdecken, der sich von einigen hundert Femtosekunden bis in den Mikrosekundenbereich hinein erstreckt. Um beide Messreihen besser vergleichen zu können, wurden die Zerfallszeiten der entsprechenden Messkurven im Pikosekundenbereich

Amplituden des Messsignals zur Zeit t			
Messungen bei 3 $\mu m$ und 616 nm			
	TOPO	Pyridin	Naphthoquinon
1 ps	0.0068 OD	0.0072 OD	0.0071 OD
2 ps	0.0062 OD	0.0069 OD	0.0062 OD
5 ps	0.0059 OD	0.0061 OD	0.0057 OD
10 ps	0.0058 OD	0.0056 OD	0.0052 OD
20 ps	0.0054 OD	0.0056 OD	0.0047 OD
50 ps	0.0043 OD	0.0051 OD	0.0035 OD
100 ps	0.0044 OD	0.0040 OD	0.0030 OD
200 ps	0.0037 OD	0.0036 OD	0.0022 OD
500 ps	0.0032 OD	0.0028 OD	0.0011 OD
Messungen bei 4.6 $\mu m$ und 616 nm			
	TOPO	Pyridin	Naphthoquinon
1 ps	0.0622 OD	0.0620 OD	0.0617 OD
2 ps	0.0608 OD	0.0597 OD	0.0583 OD
5 ps	0.0583 OD	0.0566 OD	0.0541 OD
10 ps	0.0566 OD	0.0548 OD	0.0485 OD
20 ps	0.0549 OD	0.0533 OD	0.0436 OD
50 ps	0.0512 OD	0.0498 OD	0.0342 OD
100 ps	0.0482 OD	0.0463 OD	0.0267 OD
200 ps	0.0450 OD	0.0429 OD	0.0195 OD
500 ps	0.0401 OD	0.0376 OD	0.0127 OD
Messungen bei 6 $\mu m$ und 616 nm			
	TOPO	Pyridin	Naphthoquinon
1 ps	0.0169 OD	0.0172 OD	0.0166 OD
2 ps	0.0162 OD	0.0169 OD	0.0163 OD
5 ps	0.0159 OD	0.0166 OD	0.0149 OD
10 ps	0.0158 OD	0.0163 OD	0.0139 OD
20 ps	0.0146 OD	0.0157 OD	0.0127 OD
50 ps	0.0140 OD	0.0149 OD	0.0107 OD
100 ps	0.0130 OD	0.0143 OD	0.0088 OD
200 ps	0.0123 OD	0.0133 OD	0.0068 OD
500 ps	0.0107 OD	0.0113 OD	0.0046 OD

**Tabelle 5.4:** Zerfall des Messsignals im Pikosekundenzeitbereich bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs mit 616 nm: Die Höhe des Messsignals nach vorgegebenen Zeitintervallen t erlaubt eine quantitative Beschreibung der Dynamik der verschiedenen Proben.



## 5.4 Zerfallszeiten der Piko- und Nanosekundenmessungen

Amplituden des Messsignals zur Zeit t			
Messungen bei 3 $\mu m$ und 535 nm			
	TOPO	Pyridin	Naphthoquinon
1 ps	0.0070 OD	0.0070 OD	0.0066 OD
2 ps	0.0064 OD	0.0067 OD	0.0063 OD
5 ps	0.0057 OD	0.0054 OD	0.0057 OD
10 ps	0.0052 OD	0.0049 OD	0.0052 OD
20 ps	0.0048 OD	0.0047 OD	0.0046 OD
50 ps	0.0040 OD	0.0046 OD	0.0037 OD
100 ps	0.0035 OD	0.0033 OD	0.0030 OD
200 ps	0.0029 OD	0.0022 OD	0.0021 OD
500 ps	0.0024 OD	0.0019 OD	0.0013 OD
Messungen bei 4.6 $\mu m$ und 535 nm			
	TOPO	Pyridin	Naphthoquinon
1 ps	0.0167 OD	0.0168 OD	0.0170 OD
2 ps	0.0158 OD	0.0163 OD	0.0162 OD
5 ps	0.0158 OD	0.0156 OD	0.0150 OD
10 ps	0.0157 OD	0.0149 OD	0.0137 OD
20 ps	0.0148 OD	0.0144 OD	0.0123 OD
50 ps	0.0143 OD	0.0132 OD	0.0097 OD
100 ps	0.0132 OD	0.0121 OD	0.0076 OD
200 ps	0.0123 OD	0.0111 OD	0.0057 OD
500 ps	0.0111 OD	0.0095 OD	0.0033 OD
Messungen bei 6 $\mu m$ und 535 nm			
	TOPO	Pyridin	Naphthoquinon
1 ps	0.0124 OD	0.0123 OD	0.0123 OD
2 ps	0.0119 OD	0.0117 OD	0.0115 OD
5 ps	0.0112 OD	0.0110 OD	0.0106 OD
10 ps	0.0108 OD	0.0107 OD	0.0097 OD
20 ps	0.0104 OD	0.0102 OD	0.0084 OD
50 ps	0.0097 OD	0.0096 OD	0.0068 OD
100 ps	0.0090 OD	0.0089 OD	0.0055 OD
200 ps	0.0083 OD	0.0084 OD	0.0039 OD
500 ps	0.0072 OD	0.0073 OD	0.0023 OD

**Tabelle 5.5:** Zerfall des Messsignals im Pikosekundenzeitbereich bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs mit 535 nm

## 5 Dynamik bei verschiedenen Hüllenmolekülen

TOPO	Pyridin	Naphthoquinon	Octanthiol
2.4 ps (0.0022 OD)	2.9 ps (0.0028 OD)	1.8 ps (0.0018 OD)	-
103 ps (0.0030 OD)	127 ps (0.0030 OD)	46 ps (0.0028 OD)	-
3.5 ns (0.0069 OD)	3.6 ps (0.0080 OD)	0.6 ps (0.0030 OD)	-
4.1 ns (0.0262 OD)	3.6 ns (0.0598 OD)	-	3.9 ns (0.0351 OD)
38.6 ns (0.0117 OD)	35.8 ns (0.0100 OD)	-	38.7 ns (0.0046 OD)
612.7 ns (0.0013 OD)	283 ns (0.0007 OD)	-	15.1 ns (0.0111 OD)

**Tabelle 5.6:** Zeitkonstanten der Pikosekunden- und Nanosekundenmessungen bei der Abtastwellenlänge  $6 \mu\text{m}$  und Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs mit 532 nm bzw. 535 nm. CdSe NQ zeigt keine Transiente im Nanosekundenbereich. Die Ergebnisse der Nanosekundenmessungen an CdSe SH sind der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

Amplituden des Messsignals zur Zeit T				
	TOPO	Pyridin	Naphthoquinon	Octanthiol
5 ns	0.0127 OD	0.0199 OD	0 OD	0.0126 OD
10 ns	0.0108 OD	0.0097 OD	0 OD	0.0094 OD
20 ns	0.0077 OD	0.0053 OD	0 OD	0.0053 OD
30 ns	0.0064 OD	0.0054 OD	0 OD	0.0035 OD
40 ns	0.0055 OD	0.0037 OD	0 OD	0.0019 OD
50 ns	0.0039 OD	0.0029 OD	0 OD	0.0016 OD
100 ns	0.0020 OD	0.0011 OD	0 OD	0.0001 OD
200 ns	0.0010 OD	0.0003 OD	0 OD	0 OD
500 ns	0.0004 OD	0 OD	0 OD	0 OD

**Tabelle 5.7:** Zerfall des Messsignals auf der Nanosekundenskala: Die Dynamik der Proben lässt sich quantitativ über die Signalhöhe nach vorgegebenen Zeitintervallen T beschreiben.

ebenfalls bestimmt und sind in Tabelle 5.6 nachzulesen. Der Vorständigkeit halber sind die Zerfallszeiten der Nanosekundenmessungen an Octanthiol ebenfalls aufgeführt.

Allerdings lassen sich auch die Messungen im Nanosekundenbereich quantitativ besser über die Signalhöhe nach bestimmten Zeitintervallen T beschreiben. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Vergleicht man die langen Zerfallszeiten der Pikosekundenmessungen in Tabelle 5.6 mit den ebenfalls angegebenen kurzen Zeitkonstanten der Messungen im Nanosekundenbereich, so sieht man, dass die Werte mit 3.5 ns und 4.1 ns für CdSe TOPO und mit 3.6 ns und 3.6 ns für Pyridin in der gleichen Größenordnung liegen. Außerdem fällt auf, dass bei allen drei Proben im Nanosekundenbereich Zeiten um 4 ns und 38 ns zu finden sind. Die dritte Zeitkonstante variiert deutlich von Probe zu Probe. Wir können also davon ausgehen, dass zwei Fallentypen bei allen drei Proben - CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH - auftreten. Der dritte Fallentyp ist unterschiedlich. Allerdings zeigen sowohl CdSe TOPO als auch CdSe Pyridin Komponenten mit Zerfallszeiten im Bereich von einigen hundert Nanosekunden, die auf das Vorhandensein von langlebigen delokalisierten Elektronenzuständen an der Nanopartikeloberfläche hinweisen.





## 6 Diskussion

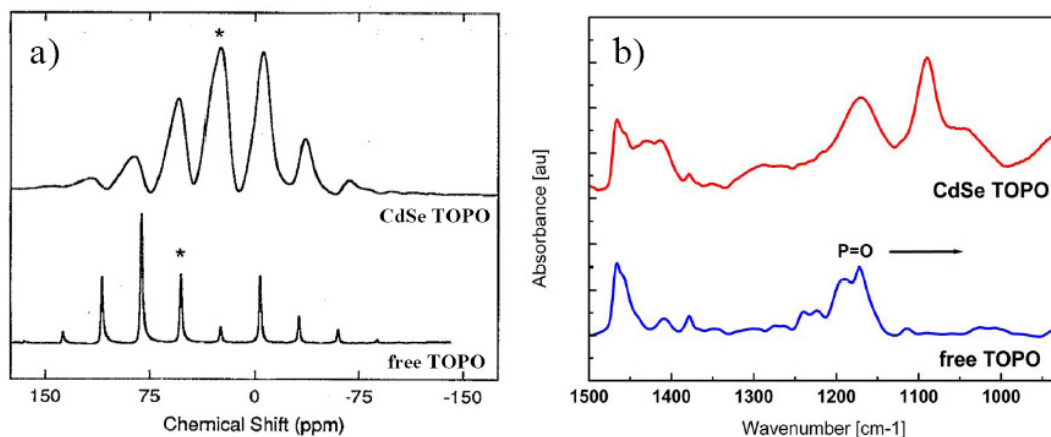
Wie wir schon in den vorhergehenden Kapiteln gesehen haben, bietet die Infrarotspektroskopie eine Reihe von Möglichkeiten zur Untersuchung von Struktur und Dynamik kolloidaler Nanopartikel. Dauerstrichmessungen an CdSe Nanokristallen mit verschiedenen organischen Hüllen geben Auskunft über Bindungsverhalten der Liganden und Bedeckungsgrad der Nanopartikelhülle. Mit den Mitteln der zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie ist es möglich, die Dynamik angeregter Elektronenniveaus im Nanokristall zu beobachten. Auch der Einfluss der organischen Hülle auf das Zeitverhalten des Messsignals kann damit gut untersucht werden. Im Folgenden sollen nun die in den Messkapiteln vorgestellten Ergebnisse in einen Zusammenhang mit der vielfältigen Literatur gebracht werden, die zu diesem Thema zu finden ist.

### 6.1 Dauerstrichmessungen

Sowohl die qualitative als auch die quantitative Auswertung der statischen Infrarotspektren von CdSe Nanopartikeln wurde in den vorhergehenden Kapiteln ausführlich behandelt. Die verwendeten Proben hatten dabei einen Durchmesser von 4.86 nm und wurden nach einem Verfahren hergestellt, das sich an der Synthese von Murray et al. [Mur93] orientiert. Für die cw-Charakterisierung der Nanopartikelproben wurden zunächst Kristalle mit einer organischen Hülle aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) untersucht. Über die Verschiebung der Schwingungsbande der freien P=O-Schwingung zu kleineren Wellenzahlen konnte nachgewiesen werden, dass TOPO an die Nanopartikelprobe anbindet. Zudem konnte über das cw-Spektrum das Vorhandensein freier Liganden in der Probe ausgeschlossen werden. Die quantitative Auswertung der Infrarotspektren von CdSe TOPO ergab, dass rund 69% aller Cadmiumatome an der Oberfläche von Liganden bedeckt sind. Da TOPO nur an Cadmium, nicht aber an die zur Verfügung stehenden Selenatome bindet [BK94], konnte ein Gesamtbedeckungsgrad von 38% berechnet werden. Die Ungleichverteilung von Cadmium und Selen in der Oberflächenschicht der Nanopartikel [Leu99] wurde bei dieser Rechnung berücksichtigt. Im Anschluss daran wurden die Proben einem Überangebot an alternativen Hüllenmolekülen ausgesetzt, so dass sich ein Teil der TOPO-Hülle ablöste und durch die angebotenen Liganden ersetzt wurde. Im cw-Spektrum konnten nach dem Ligandenaustausch insgesamt fünf Anbindungsstellen identifiziert werden, die unterschiedliche Bindungsstärke aufweisen. Je nach Wahl der Liganden wurden Austauschgrade zwischen 50% und 75% erreicht. Auch in der Literatur finden sich zahlreiche Messungen an CdSe TOPO sowie an Nanopartikeln mit anderen organischen Hüllen. Die Ergebnisse von Becerra et al. [Bec94], Bowen Katari et al. [BK94] und Kuno et al. [Kun97] sollen an dieser Stelle beispielhaft erwähnt und in einen Zusammenhang mit den oben zusammengefassten Resultaten gesetzt werden.

Mit  $^{31}\text{P}$  Magnetresonanzmessungen konnten Becerra et al. [Bec94] interessante Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit von CdSe TOPO gewinnen. Dabei wurden Proben untersucht, die nach dem von Murray et al. [Mur93] entwickelten Verfahren hergestellt und in Pulverform vermessen wurden. Im Gegensatz zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Nanopartikeln weisen die Kristalle von Becerra et al. eine leicht längliche Form mit einer großen Achse von 3.7 nm auf. Trotzdem sollte es - nicht zuletzt auf Grund des ähnlichen Herstellungsverfahrens und einer doch in etwa vergleichbaren Kristallgröße - möglich sein, die Messergebnisse von Becerra et al. zumindest qualitativ mit unseren Ergebnissen zu vergleichen.

Zu diesem Zweck betrachten wir zunächst einmal die chemische Verschiebung, die beim Anbinden von TOPO an den Nanopartikel auftritt. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 6.1a) zu sehen. Man sieht sofort, dass der chemische Shift von gebundenem TOPO im Gegensatz zum freien Liganden zu kleineren Werten hin verschoben ist. Diese Verschiebung deutet auf eine stärkere Abschirmung der Liganden hin, die Becerra et al. auf die Schwächung der P=O-Bindung zurückführen. Einen ähnlichen Effekt können wir auch im statischen IR-Spektrum (Abb. 6.1b)) beobachten. Auch hier schiebt die Bande von freiem TOPO beim Anbinden zu kleineren Wellenzahlen, was einer Abnahme der Frequenz der P=O-Schwingung entspricht und die Interpretation von Becerra et al. bestätigt.



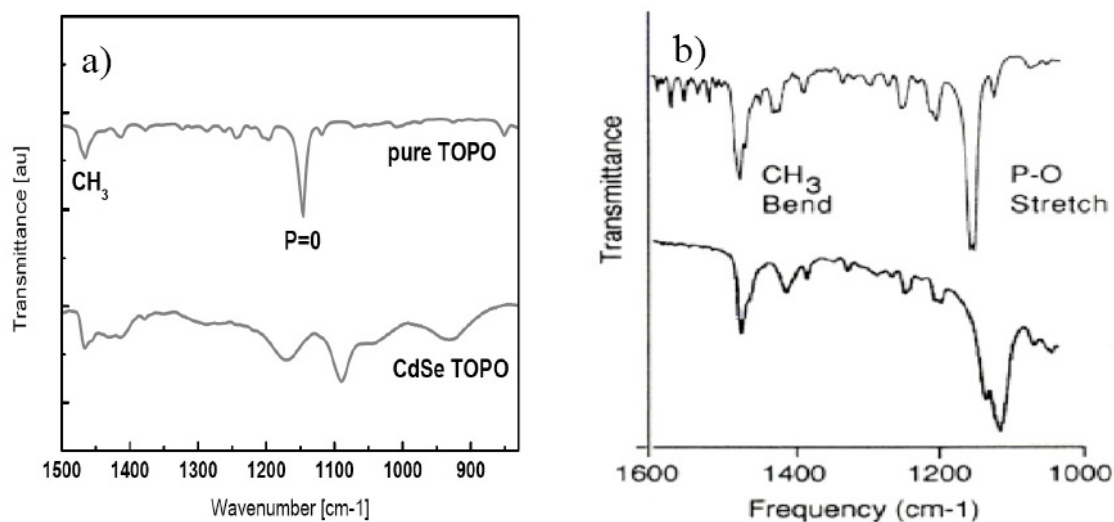
**Abb. 6.1:** a)  $^{31}\text{P}$  NMR- und b) IR-Spektrum von freiem und gebundenem TOPO: Die Verschiebung des chemischen Shifts [Bec94] sowie die Verschiebung der Schwingungsbande von P=O beim Anbinden des Liganden an die Kristalloberfläche lässt auf eine Abschwächung der P=O-Bindung bei gebundenem TOPO schließen.

Die  $^{31}\text{P}$  NMR-Messungen von Becerra et al. erlauben auch eine quantitative Auswertung der Messergebnisse. Um die genaue Anzahl an  $^{31}\text{P}$ -Atomen und damit den Bedeckungsgrad der Nanopartikeloberfläche zu bestimmen, wurde der Probe eine definierte Menge an GaP beigemischt. Die Messungen ergaben 150 bis 170 Liganden pro Nanokristall. Ausgehend von einem Modell, bei dem 300 gleichverteilte Oberflächenatome angenommen wurden, konnte damit ein Bedeckungsgrad von etwa 55% berechnet werden.

Damit zeigt sich eine leichte Diskrepanz zwischen unserem Bedeckungsgrad von 38% und

dem von Becerra et al. bestimmten Wert. Allerdings wird die Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Nanopartikel neben der Synthese auch von der Partikelgröße beeinflusst. Pokrant et al. [Pok99] konnten feststellen, dass der Bedeckungsgrad mit abnehmender Kristallgröße ansteigt. Sie erklären diese Beobachtung mit der Tatsache, dass die Liganden relativ sperrig sind und sich so sterisch behindern. Je nach Krümmung der Oberfläche können sie sich unterschiedlich dicht an den Kristall anlagern. Unsere Nanopartikelproben weisen einen Kristalldurchmesser von 4.86 nm auf und sind damit größer als die von Becerra et al. verwendeten Nanopartikel. Der etwas niedrigere Bedeckungsgrad lässt sich damit gut erklären.

Mit den Mitteln der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurden von Bowen Katari et al. [BK94] ebenfalls Untersuchungen an der Oberfläche von CdSe TOPO durchgeführt. Die Nanopartikelproben wurden nach einem Verfahren hergestellt, das - wie unser Herstellungsverfahren - auf der Synthese von Murray et al. [Mur93] basiert. Nach der Synthese werden die Proben bei beiden Verfahren in Methanol ausgefällt. Der Hauptunterschied liegt nun in der Tatsache, dass Bowen Katari et al. die Proben nun durch einen 0.1  $\mu\text{m}$  breiten Filter laufen lassen, um die Rückstände herauszufiltern. Die Nanopartikelproben werden anschließend als Pulver aufbewahrt und bei Bedarf gelöst, während wir die Proben sofort in Lösung bringen und unter Stickstoffatmosphäre lagern. Dieser Unterschied hat Auswirkungen auf die Qualität der organischen Hülle, die im statischen IR-Spektrum der Probe sichtbar wird. Um die Messungen von Katari et al. besser mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen vergleichen zu können, sind die Spektren beider Nanopartikelproben in Abb. 6.2 dargestellt.



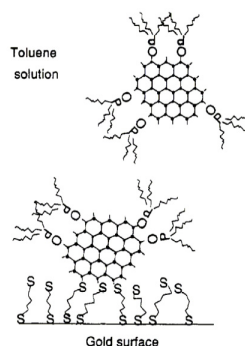
**Abb. 6.2:** Vergleich der FTIR-Spektren von TOPO und CdSe TOPO a) bei unseren Messungen und b) in der Literatur [BK94]: Bei beiden Messreihen kann das Verschieben der P=O-Bande zu kleineren Wellenlängen beobachtet werden.

Die Nanopartikelproben lagen dabei in beiden Fällen als KBr-Presslinge vor. Die obere Linie zeigt jeweils das Spektrum von reinem TOPO, während das Spektrum von CdSe TOPO

unterhalb zu sehen ist. Die schräge Grundlinie der CdSe TOPO Messung von Bowen Katari et al. ist auf die Verwendung von KBr-Presslingen zurückzuführen. Die Kristallstruktur der Probe verändert dabei den Brechungsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge, es entsteht ein zusätzlicher Untergrund. Bei unseren Messungen konnte dieser Untergrund durch eine Keilfunktion angenähert und entsprechend korrigiert werden.

Vergleicht man den interessanten Bereich der P=O-Schwingung, so sieht man bei beiden Messungen die Verschiebung der Bande der freien P=O-Schwingung zu kleineren Wellenzahlen. Die fünfgliedrige Struktur der Bande von gebundenem TOPO ist in der Messung von Bowen Katari et al. nicht zu erkennen. Wir erklären diese Beobachtung mit der Vermutung, dass an der Kristalloberfläche nicht alle Bindungsstellen für TOPO mit dem entsprechenden Liganden bedeckt sind. Da nicht alle Anbindungsstellen die gleiche Bindungsstärke besitzen, könnte sich ein Teil der Liganden beim Ausfällen und dem anschließenden Filtern abgelöst haben. Die entsprechenden Banden fehlen im Spektrum. Bei wiederholtem Ausfällen und Lösen der Nanopartikelprobe konnten wir genau den gleichen Effekt beobachten.

Zur Durchführung von XPS-Messungen an Nanopartikeln muss die zu untersuchende Probe zunächst auf eine leitende Oberfläche aufgebracht werden, um ein Aufladen während der Messung zu verhindern. Bowen Katari et al. verwendeten dafür Gold- bzw. Siliziumoberflächen, an die die Kristalle chemisch angebunden wurden. Das Prinzip ist schematisch in Abb. 6.3 dargestellt. Man erkennt sofort, dass ein Teil der Nanopartikeloberfläche nach dem Aufbringen auf die Goldoberfläche für die Liganden der organischen Hülle unzugänglich wird. Wir können also davon ausgehen, dass der aus den XPS-Messungen bestimmte Bedeckungsgrad unter dem tatsächlichen Wert liegt.



**Abb. 6.3:** Aufbringen von CdSe TOPO auf eine Goldoberfläche [BK94]: Die Proben werden chemisch an die Oberfläche angebunden. Man sieht, dass ein Teil der Liganden so von der Nanopartikeloberfläche verdrängt wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Bedeckungsgrades machen Bowen Katari et al. sich die Tatsache zunutze, dass TOPO nur an Cadmium, nicht aber an die Selenatome an der Nanopartikeloberfläche bindet. Über das Verhältnis zwischen der Anzahl der Phosphor- und der Cadmiumatome kann so der Sättigungsgrad der Kristalloberfläche bestimmt werden. Der Bedeckungsgrad, der sich daraus ergibt, liegt bei den Messungen von Bowen Katari et al. je nach Kristallgröße zwischen 30% und 60%. Für Nanopartikel, deren Größe mit unseren Kristallen vergleichbar ist, wird allerdings ein Wert von nur etwa 22% angegeben. Zur Erklärung dieser Diskrepanz wollen wir an dieser Stelle noch einmal auf die entsprechenden IR-Spektren



verweisen, aus denen wir ablesen konnten, dass ein Teil der zur Verfügung stehenden Bindungsstellen bei Bowen Katari et al. nicht von TOPO besetzt ist. Dazu kommt, dass ein Teil der Nanopartikeloberfläche nach dem Aufbringen der Kristalle auf die Goldschicht für die Liganden der organischen Hülle nicht mehr zugänglich ist. Trotz anfänglicher Unstimmigkeiten zwischen den direkten Messergebnissen zeigt sich jedoch, dass der von uns bestimmte Bedeckungsgrad von 38% mit den Literaturwerten voll kompatibel ist.

Beim Ligandenaustausch wird die Nanopartikelprobe in der Regel einem Überangebot an konkurrierenden Hüllenmolekülen ausgesetzt. Wir wollen an dieser Stelle beispielhaft die Arbeit von Kuno et al. [Kun97] betrachten, die das Ergebnis des Ligandenaustauschs mit  $^{31}\text{P}$  NMR-Messungen überprüft haben. Dabei stellten sie fest, dass die organische TOPO-Hülle auch nach wiederholter Zugabe von alternativen Liganden nie komplett ausgetauscht wird. 10% bis 15% der ursprünglichen Hülle bleibt erhalten. Diese Beobachtung deckt sich qualitativ mit unseren Messergebnissen: Die Austauschgrade lagen bei verschiedenen Proben nicht über 75%. Da bei den Messungen von Kuno et al. andere Liganden verwendet wurden als bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen, ist es nur sinnvoll, die Größenordnung und nicht den genauen Zahlenwert der Austauschgrade zu vergleichen.

Die  $^{31}\text{P}$  NMR-Messungen von Kuno et al. deuten auf die Existenz von mindestens 4 chemischen Umgebungen für das Anbinden des  $^{31}\text{P}$ -Kerns an der Nanopartikeloberfläche hin. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit unserer Interpretation der fünffach aufgefächerten P=O-Bande, die auf unterschiedliche Anbindungsstellen an der Kristalloberfläche schließen lässt.

## 6.2 Zeitaufgelöste Messungen

### 6.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Dynamik angeregter Elektronenniveaus kann mit dem Anreg-Abtast- oder Pump-Probe Verfahren sehr gut beobachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Nanopartikelproben mit sichtbaren Impulsen angeregt und im Bereich des Mittelinfraroten abgetastet. Die Intensität der Anregung wurde dabei bewusst so niedrig gehalten, dass Mehrfachanregungen der Kristalle vermieden werden konnten. So war es möglich, schnelle Prozesse sichtbar zu machen, die in der ersten Pikosekunde ablaufen, bei höheren Energiedichten aber von Auger-Prozessen überlagert werden [Bur02]. Um eine eindeutige Interpretation der Messergebnisse zu gewährleisten, wurden die Spektren der Anregungsimpulse bei verschiedenen Messungen so weit eingeschränkt, dass nur die Übergänge  $1S_{3/2} - 1S_e$  und  $1P_{3/2} - 1P_e$ , nicht aber der dazwischenliegende  $2S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang, angeregt wurden. Die Synthese lieferte Nanopartikelproben mit einer gaussförmigen Größenverteilung, deren Maximum bei 4.86 nm liegt. Die zentrale Abtastwellenlänge im Infraroten wurde nun so gewählt, dass der energetische Abstand zwischen den Elektronenniveaus  $1S_e$  und  $1P_e$  bzw. zwischen  $1P_e$  und  $1D_e$  optimal auf unsere Größenverteilung abgestimmt war. Damit war es möglich, die Dynamik der Intra-bandübergänge  $1S_e - 1P_e$  und  $1P_e - 1D_e$  nach Anregung im Sichtbaren zu beobachten. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nanopartikelproben lagen die Anregungswellenlängen bei 616 nm für den  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang und bei 535 nm für den  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergang.

Als Abtastwellenlängen wurden die Zentralwellenlängen  $3 \mu\text{m}$ ,  $4.6 \mu\text{m}$  und  $6 \mu\text{m}$  gewählt, wobei jeweils in einem spektralen Bereich von  $\pm 150 \text{ nm}$  um diese Wellenlängen Transienten aufgenommen wurden. Die Messungen auf der Pikosekenskala wurden zusätzlich durch Nanosekundenmessungen ergänzt, die bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs mit  $532 \text{ nm}$  und der experimentell gut zugänglichen Abtastwellenlänge  $6 \mu\text{m}$  durchgeführt wurden. Für diese Parameter konnten wir damit einen ungewöhnlich langen Zeitbereich abdecken, der sich von einigen hundert Femtosekunden bis in den Mikrosekundenbereich hinein erstreckt.

Die Messergebnisse wurden im Detail bereits in den vorhergehenden Kapiteln 4 und 5 vorgestellt. Zusammenfassend lässt sich das Zeitverhalten aller Messkurven durch einen steilen Anstieg am Zeitnullpunkt und einen multiexponentiellen Zerfall des Messsignals beschreiben: Bei den Pikosekundenmessungen beobachten wir drei Zeitbereiche, eine kurze Zerfallszeit im frühen Pikosekundenbereich, eine Zeitkonstante im Bereich von  $100 \text{ ps}$  und eine längere Zeitkonstante von etwa  $4\text{-}5 \text{ ns}$ . Die Zerfallszeiten werden mit ansteigender Wellenlänge etwas größer. Interessanterweise findet sich die oben beschriebene Dynamik sowohl im Maximum als auch in den Flanken der Größenverteilung. Lediglich die Signalhöhe ändert sich.

Bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs zeigt sich ein leicht verzögerter Anstieg im Vergleich zur Messkurve bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs, den wir dem Zerfall des  $1P_e$ -Niveaus zuordnen konnten. Die Differenz der Messkurven zeigt einen steilen Anstieg sowie einen exponentiellen Zerfall, der sich mit einer Zeitkonstante von  $190 \text{ fs}$  beschreiben lässt. Diese Zeitkonstante kann dem Übergang des  $1P_e$ -Zustands in den niederenergetischeren  $1S_e$ -Zustand zugeordnet werden.

Der Einfluss der organischen Hülle auf das zeitliche Verhalten der Nanopartikel zeigt sich deutlich im Zerfall des angeregten  $1S_e$ -Niveaus. Zur Untersuchung der unterschiedlichen Dynamik wurde neben CdSe TOPO eine Reihe anderer Proben zeitaufgelöst gemessen. Unter anderem wurde der Einfluss des Elektronendonors Pyridin und des Elektronenakzeptors Naphthoquinon auf die Ladungsträgerdynamik untersucht. Die Transienten der verschiedenen Nanopartikelproben lassen sich wieder gut mit einem schnellen Anstieg beschreiben, auf den ein multiexponentieller Zerfall folgt. Der Einfluss der Liganden zeigt sich deutlich im Zerfall des Messsignals: Während das Signal von CdSe NQ schnell zerfällt - die längste Zeitkonstante liegt im Bereich von  $1 \text{ ns}$  - beobachtet man bei CdSe Pyridin eine deutlich langlebigere Dynamik mit einer langen Zerfallszeit von etwa  $4 \text{ ns}$ . Im Pikosekundenbereich zeigen sich kaum Unterschiede zwischen den Transienten von CdSe Pyridin und CdSe TOPO. Erst im Bereich von einigen hundert Nanosekunden weist CdSe TOPO eine langlebigere Dynamik auf.

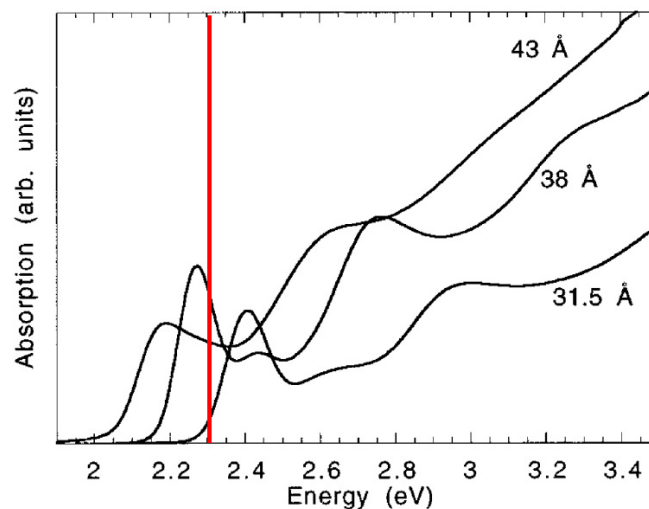
In der Literatur sind eine Reihe interessanter Messungen zu finden, die im folgenden Abschnitt zur Diskussion und weiterführenden Interpretation unserer Messergebnisse herangezogen werden sollen.

### 6.2.2 Vergleich mit der Literatur

Im ersten Teil dieses Kapitels beschäftigen wir uns mit Anreg-Abtast- bzw. Pump-Probe Messungen in der Literatur, die ebenfalls die Dynamik einer Nanopartikelprobe unter Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs untersuchen. Interessante Ergebnisse zu diesem Thema finden sich in den Arbeiten von Guyot-Sionnest et al. [GS98] [GS99], Shim et al. [Shi00], Klimov et al. [Kli99] und Burda et al. [Bur02], die im folgenden Abschnitt im Detail behandelt werden

sollen.

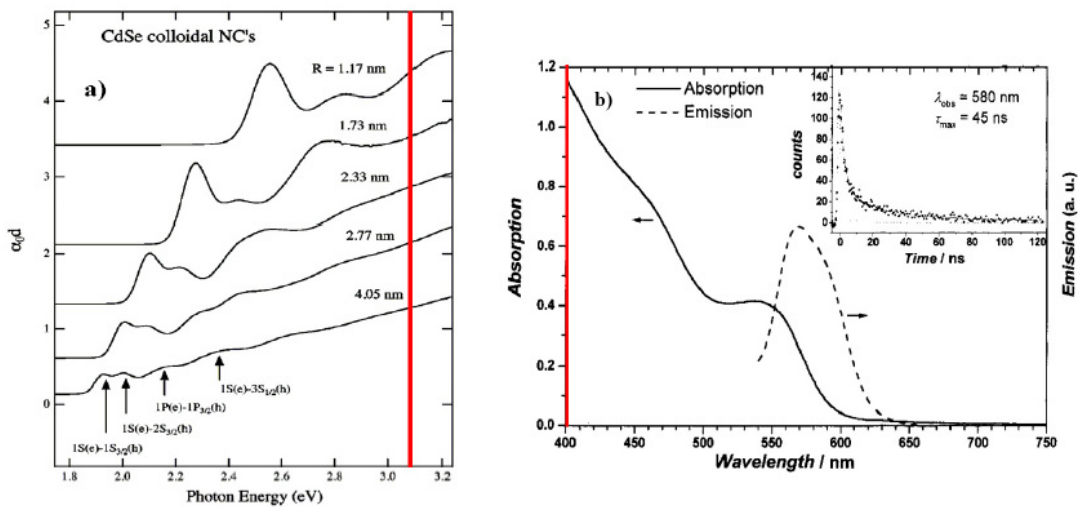
Wenden wir uns zunächst den Messungen von Guyot-Sionnest et al. [GS98] [GS99] zu, bei denen mit der verdoppelten Fundamentalen eines Nd:YAG-Lasers bei 532 nm angeregt wurde. Die Abtastwellenlängen lagen dabei im infraroten Spektralbereich. Als Proben standen CdSe Nanopartikel verschiedener Größe zur Verfügung. Die ersten exzitonischen Maxima im sichtbaren Absorptionsspektrum, die bekanntlich die Lage des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs wiedergeben, lagen bei 516 nm, 545 nm und 566 nm [GS98] bzw. bei 545 nm und 570 nm [GS99]. Für eine gezielte Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs mit der Anregungswellenlänge 532 nm kommen nur die Kristalle in Frage, bei denen das erste exzitonische Maximum bei 545 nm zu finden ist. Die Anregungswellenlänge von 532 nm entspricht einer Photonenenergie von 2.3 eV und ist im sichtbaren Absorptionsspektrum in Abb. 6.4 mit einer farbigen Linie gekennzeichnet. Es ist leicht zu erkennen, dass ein Anregungsspektrum, das das Maximum des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs anregt, mit einem beträchtlichen Anteil des unerwünschten Nachbarübergangs  $2S_{3/2} - 1S_e$  überlappt. Im Gegensatz dazu konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Einschränken des Anregungsspektrums und die dabei verwendeten Nanokristalle die Anregung des Nachbarübergangs vermieden werden. Damit war es erstmals möglich, in Pump-IR-Probe-Messungen explizit die Dynamik des  $1S_e$ -Zustands nach Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$  Übergangs zu beobachten.



**Abb. 6.4:** Sichtbares Absorptionsspektrum der Nanopartikelproben von Guyot-Sionnest et al. [GS98]: Die Lage der Anregungswellenlänge ist mit einer farbigen Linie gekennzeichnet. Ein Anregungsspektrum, das das erste exzitonische Maximum bei 545 nm anregt, überlappt deutlich mit dem unerwünschten Nebenübergang  $2S_{3/2} - 1S_e$ . Die Beobachtung der Dynamik des  $1S_e$ -Zustands nach alleiniger Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs ist damit nicht möglich.

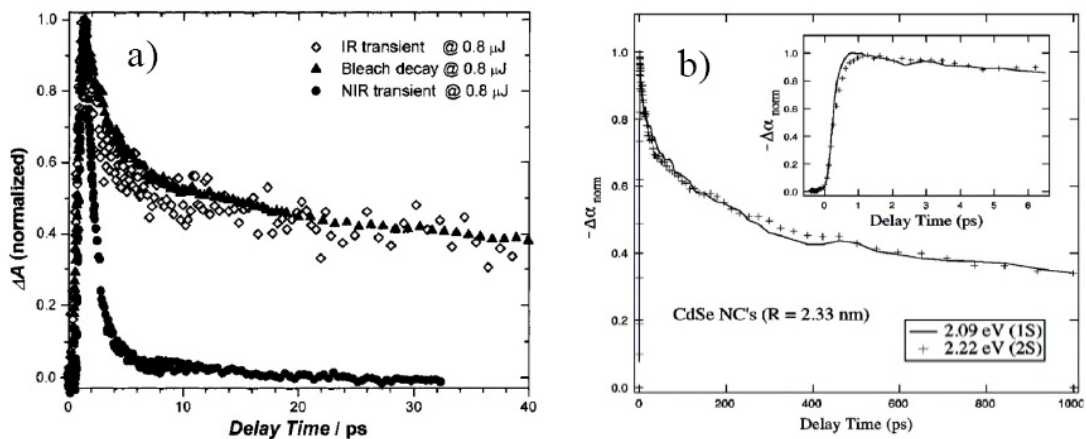
Bei den Messungen von Klimov et al. [Kli99] und Burda et al. [Bur02] wurden die Kristalle mit den frequenzverdoppelten Impulsen eines Ti:Saphir-Systems bei 400 nm angeregt. Die Abtastwellenlängen lagen dabei im Bereich des Nah- bzw. des Mittelinfraroten. Abb. 6.5 zeigt die sichtbaren Absorptionsspektren der verwendeten Nanopartikelproben. Die Lage der optischen Anregung ist jeweils durch eine Linie gekennzeichnet, die Anregungswellenlänge 400 nm entspricht einer Photonenenergie von 3.1 eV. Man erkennt sofort, dass bei Anregung

mit 400 nm höherenergetische Übergänge als der  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang angeregt werden. In Abb. 6.6 ist die Dynamik der Nanopartikelproben dargestellt, die sich bei Anregung mit 400 nm ergibt. Bei der Interpretation der Kurven muss allerdings die Tatsache berücksichtigt werden, dass Klimov et al. und Burda et al. im frühen Pikosekundenbereich nicht sofort die Dynamik des  $1S_e$ -Zustands, sondern zunächst die Übergänge aus höheren angeregten Elektronenniveaus beobachten. Erst dann geht die Messkurve in die Transiente des Zerfalls des  $1S_e$ -Zustands über. Vergleicht man die Kurven auf einem längeren Zeitbereich von bis zu 3 ns qualitativ mit der Transiente von CdSe TOPO in Abb. 6.7, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgenommen wurde, so sieht man, dass das Zeitverhalten ähnlich ist. Wegen der Anregung in höhere Elektronenniveaus ist ein quantitativer Vergleich der Zerfalldynamik - zumindest im frühen Zeitbereich - nicht möglich.

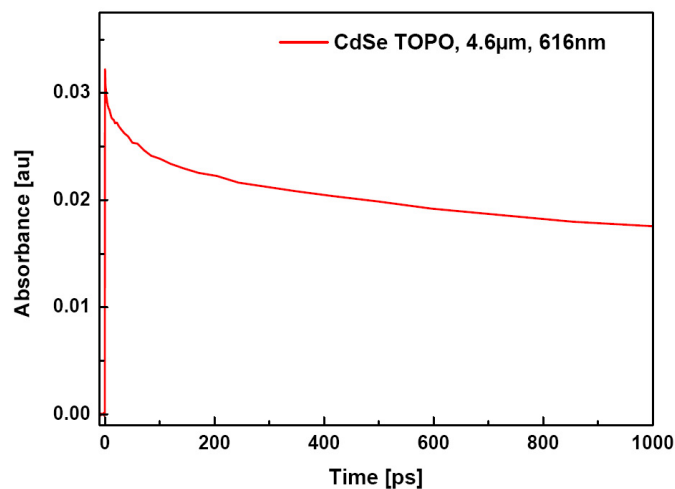


**Abb. 6.5:** Sichtbare Absorptionsspektren der Nanopartikelproben a) von Klimov et al. [Kli99] und b) von Burda et al. [Bur02]: Die Lage der Anregungswellenlänge ist mit einer farbigen Linie gekennzeichnet. Mit 400 nm (3.1 eV) werden höherenergetische Übergänge als der  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang angeregt.

Wenden wir uns nun der Dynamik der Nanopartikelprobe nach Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs zu. Klimov et al. [Kli98] konnten die Entvölkerung des angeregten  $1P_e$ -Zustands bei sichtbaren Pump-Probe Messungen an CdSe Nanopartikeln beobachten, die in einer optisch inaktiven Glasmatrix eingebettet waren und einen Durchmesser von 8.4 nm ( $R = 4.2$  nm) hatten. Bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm und einer Abtastwellenlänge, die mit ca. 2 eV genau der Energie des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs der untersuchten Nanopartikelprobe entspricht, zeigte sich ein deutliches Ausbleichen, das mit einer Zeitkonstante von ca. 320 fs zerfällt. Wegen der Entartung des Valenzbandes und dem deutlichen Unterschied zwischen Elektronen- und Lochmasse werden die Banden des Ausbleichens von der Elektronenpopulation dominiert. Klimov et al. konnten die Abnahme dieser Bande dem Zerfall des  $1P_e$ -Zustands in den  $1S_e$ -Zustand zuschreiben. Die Dynamik der transienten Absorption ist in Abb. 6.8 a) zu sehen. Wie bei unserer Kurve, die zum Vergleich in Abb. 6.8 b) dargestellt ist, ist es möglich, den Übergang zwischen den angeregten Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  durch



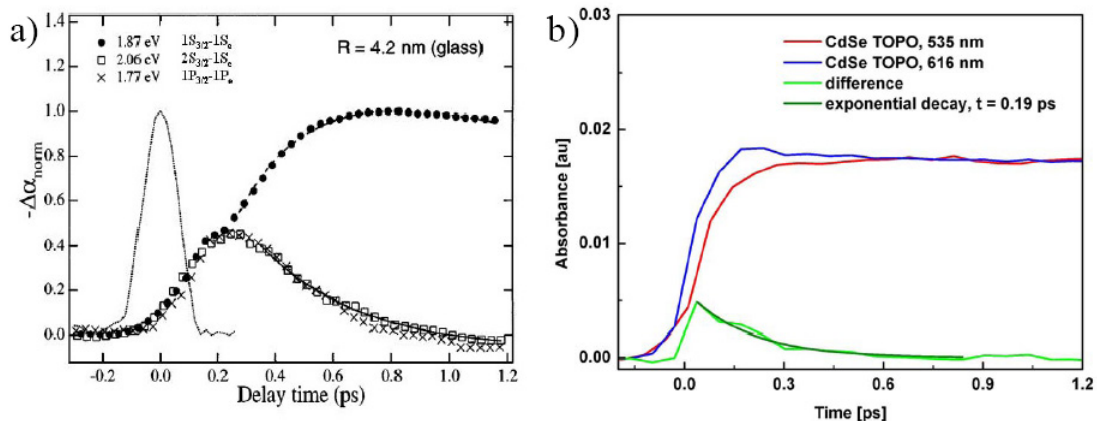
**Abb. 6.6:** Messkurven von a) Klimov et al. [Kli99] und b) Burda et al. [Bur02]: Auf den ersten Blick ähneln die Kurven unseren Messkurven mit einem steilen Anstieg, auf den ein multiexponentieller Zerfall folgt. Allerdings muss bei der Interpretation der Literaturkurven der Umstand berücksichtigt werden, dass die Elektronen nach Anregung mit 400 nm zunächst in höheren Elektronenniveaus zu finden sind. Die Dynamik im frühen Pikosekundenbereich zeigt damit den Zerfall höherenergetischer Niveaus, ehe die Kurve in die Transiente des Zerfalls des  $1S_e$ -Zustands übergeht.



**Abb. 6.7:** Dynamik bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs: Das Signal steigt schnell an und zerfällt anschließend multiexponentiell.

einen monoexponentiellen Zerfall zu beschreiben. Die Zeitkonstanten liegen mit 320 fs und 190 fs zumindest von der Größenordnung her im gleichen Zeitbereich.

Indirekt konnte der Übergang zwischen den Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  von Klimov et al. auch bei kolloidalen Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 4.6 nm ( $R = 2.3$  nm) beobachtet werden. Die entsprechenden Messkurven finden sich in Abb. 6.9. Allerdings gestaltet sich die Interpretation der Messergebnisse etwas schwieriger, da bei den hier verwendeten kleineren Nanokristallen die Banden des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs und des danebenliegenden

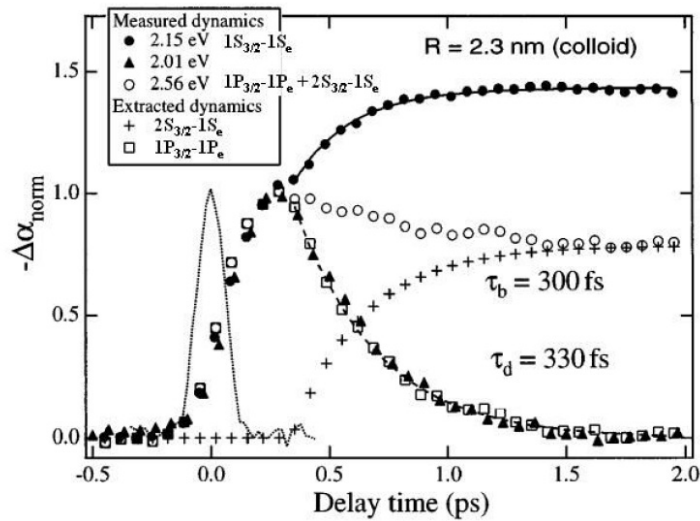


**Abb. 6.8:** Übergang zwischen den angeregten Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$ : a) Dynamik der transienten Absorption bei Anregung mit 400 nm und einer Abtastwellenlänge, die mit ca. 2 eV der Energie des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs der untersuchten Nanopartikelprobe entspricht (offene Quadrate) [Kli98]. Die Linie ist eine Fitkurve, die für den Übergang zwischen den Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  von einer Zerfallszeit von 320 fs ausgeht. b) Differenzsignal zwischen der transienten Absorption bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ - und des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs und Abtastwellenlängen im Bereich des MIR. Auch hier lässt sich der Übergang zwischen den angeregten Zuständen mit einem monoexponentiellen Zerfall beschreiben.

$2S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs im sichtbaren Spektralbereich überlappen. Bei einer Abtastwellenlänge im Bereich des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs bei 2.64 eV (ca. 485 nm) setzt sich die Dynamik der transienten Absorption damit aus zwei Anteilen zusammen: Eine schnelle Komponente, die Klimov et al. der Bevölkerung des  $1P_e$ -Zustands zuschreiben und eine langsame Komponente, die sie der Bevölkerung des  $1S_e$ -Niveaus zuordnen und mit einem exponentiellen Anstieg mit einer Zeitkonstante von 300 fs annähern. Das Differenzsignal, das nur noch die schnelle Komponente enthält, kann nun mit einem exponentiellen Zerfall beschrieben werden. Die Zerfallszeit liegt bei 330 fs. Auch diese Zeitkonstante ist von der Größenordnung her mit dem von uns ermittelten Wert von 190 fs vergleichbar.

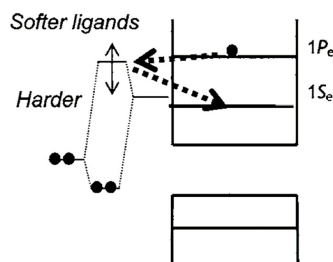
Allerdings muss man bei beiden Messungen von Klimov et al. zu bedenken geben, dass bei Anregung mit 400 nm nicht selektiv der  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergang, sondern vermutlich höhere Elektronenniveaus angeregt werden, deren Zerfall im frühen Pikosekundenbereich auch die Bestimmung längerer Zeitkonstanten verfälschen könnte. Eine direkte Messung des  $1P_e - 1S_e$ -Zerfalls, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, sollte also einen zuverlässigeren Wert liefern.

In einer aktuellen Messung von Guyot-Sionnest et al. [GS05] wurde ebenfalls die Entvölkerung des  $1P_e$ -Zustands von CdSe Nanopartikeln nach Anregung im Sichtbaren untersucht. Die Kristalle hatten einen Durchmesser von ca. 5 nm ( $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang bei 595 nm). Auf einen Anregimpuls mit 532 nm folgte ein Infrarotimpuls, der gezielt den  $1S_e - 1P_e$ -Übergang anregte. Die Abtastwellenlängen konnten zwischen 400 nm und 700 nm variiert werden. In den Messkurven findet man nun zwei Regionen, die die Bevölkerung des  $1P_e$ -Zustands widerspiegeln: Ein Ausbleichen im Bereich des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Exzitons und eine Rotverschiebung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs durch die Besetzung des benachbarten  $1P_e$ -Niveaus. Für CdSe



**Abb. 6.9:** Übergang zwischen den angeregten Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  bei kolloidalen Nanopartikeln [Kli98]: Offene Kreise: Kombinierte Dynamik nach Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs und des  $2S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs. Kreuze: Aufbau des  $1S_e$ -Zustands, dem das Modell eines monoexponentiellen Anstiegs mit einer Zeitkonstante von 300 fs zugrunde liegt. Die offenen Quadrate des Differenzsignals beschreiben die Dynamik des  $1P_e$ -Niveaus, die mit einem monoexponentiellen Zerfall und einer Zeitkonstante von 320 fs angenähert werden kann.

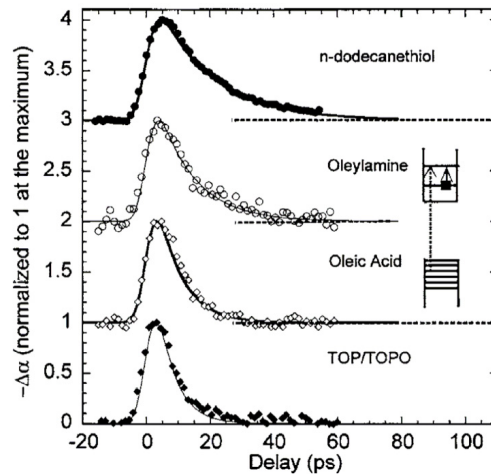
TOPO zeigen die Abtastimpulse in beiden Wellenlängenbereichen eine Dynamik, die mit einer Zeitkonstante von 6 ps zerfällt. Diese Zerfallszeit steht nun scheinbar im Widerspruch zu unseren Messungen sowie zu den oben vorgestellten Ergebnissen von Klimov et al. [Kli98]. Um diesen scheinbaren Widerspruch aufzuklären, müssen wir uns zunächst mit dem Einfluss der Nanopartikelhülle auf die Dynamik der untersuchten Probe befassen.



**Abb. 6.10:** Einfluss der Liganden auf den Übergang zwischen den angeregten Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  [GS05]: Je nach Wahl der organischen Hülle kommen zu den Energieniveaus im Nanopartikel Zustände hinzu, die zwischen  $1P_e$  und  $1S_e$  liegen. Der Zerfall kann nun direkt oder über einen Umweg über einen Fallenzustand an der Kristalloberfläche erfolgen.

Der Übergang zwischen den angeregten Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  kann über die Energieniveaus des Nanopartikels oder über einen Umweg erfolgen, der schematisch in Abb. 6.10 dargestellt ist: Das relaxierende Elektron gelangt zunächst aus dem  $1P_e$ -Zustand in einen

Fallenzustand und zerfällt dann weiter in den  $1S_e$ -Zustand. Die organische Hülle beeinflusst dabei die Dynamik des Systems, da die zusätzlichen Energieniveaus der verschiedenen Liganden unterschiedlich hoch sind. Der Zerfall über die Zustände des Nanopartikels sollte allerdings nicht von der Wahl der Hüllenmoleküle abhängen.



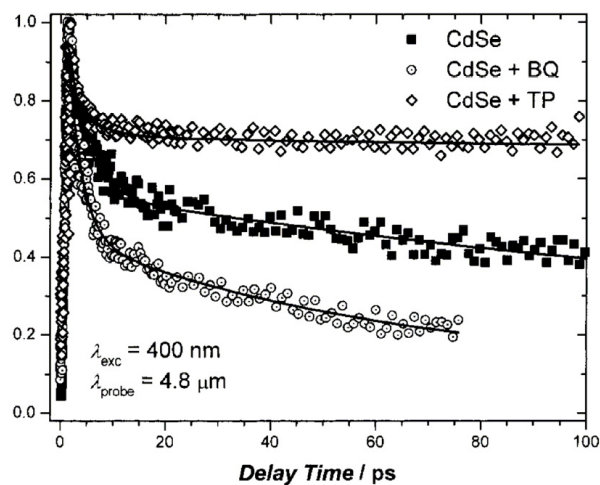
**Abb. 6.11:** Dynamik von CdSe Nanopartikeln mit verschiedenen Liganden bei einer Abtastwellenlänge im Bereich des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs [GS05]: Die Transienten der verschiedenen Proben zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Wahl der organische Hülle. Bei allen vier Messungen sieht man, dass die Anstiegszeit der Messkurven und damit die Zeitauflösung im Bereich von einigen Pikosekunden liegt.

Betrachten wir nun in Abb. 6.11 die Transienten, die Guyot-Sionnest et al. bei einer Abtastwellenlänge aufgenommen haben, die der Energie des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs der untersuchten Nanopartikelprobe entspricht. Im Vergleich mit unseren Messungen werden zwei Unterschiede deutlich: Zum einen ist die Anstiegszeit der Transiente, die der Zeitauflösung der Anlage entspricht, bei Guyot-Sionnest et al. deutlich länger als bei unseren Messungen. Und zum anderen sehen Guyot-Sionnest et al. bei der Beobachtung des  $1P_e$ -Zerfalls eine deutliche Abhängigkeit von der Wahl der organischen Hülle, während die Zerfallszeiten bei unseren Messungen bei allen Liganden gleich sind. Diese Diskrepanzen lassen sich leicht auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückführen: Da der Übergang zwischen den angeregten Elektronenniveaus  $1P_e$  und  $1S_e$  beim Zerfall über die Zustände des Nanopartikels sehr schnell abläuft und bereits nach der ersten Pikosekunde abgeschlossen ist, reicht die Zeitauflösung von Guyot-Sionnest et al. nicht aus, um das entsprechende Signal sichtbar zu machen. In unseren Messungen ist es allerdings möglich, Dynamiken im Bereich von unter einer Pikosekunde zu beobachten. Und da Guyot-Sionnest im Gegensatz zu uns direkt die Entvölkerung des  $1P_e$ -Niveaus betrachten, während wir die Dynamik des  $1P_e$ -Zerfalls nur aus dem Differenzsignal bestimmen können, wird bei Guyot-Sionnest et al. zu späteren Zeiten eine Dynamik sichtbar, die bei unseren Messungen vom deutlich stärkeren Signal des  $1S_e$ -Zerfalls überdeckt wird: Die Relaxation über Ligandenniveaus. Die beiden Messungen stellen also keinen Widerspruch dar, sondern ergänzen sich vielmehr: Der Übergang über die Zustände des Nanopartikels, der im Zeitbereich von 190 fs abläuft, wird in unseren Messungen sichtbar, während Guyot-Sionnest et al. die Transiente des Zerfalls über den Fallenzustand der



Liganden beobachten. Diese Zerfallszeit ist deutlich länger und liegt nach Guyot-Sionnest für CdSe TOPO bei ca. 6 ps.

Im folgenden Abschnitt wollen wir uns noch einmal explizit mit dem Einfluss der organischen Hülle auf die Dynamik der Nanopartikelproben auseinandersetzen. Bei Burda et al. [Bur01] finden sich interessante Untersuchungen zu diesem Thema. Auch wenn bei diesen Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm höhere Übergänge als der  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang angeregt werden, so lassen sich die Transienten doch qualitativ gut mit unseren Messkurven vergleichen.



**Abb. 6.12:** Relaxationsdynamik der transienten Absorption bei Anregung mit 400 nm und der Abtastwellenlänge  $4.8 \mu\text{m}$  bei Proben mit unterschiedlicher organischer Hülle [Bur01]. Bei Anregung mit 400 nm werden bei den hier untersuchten Nanopartikeln ( $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang bei 560 nm) höhere Elektronenniveaus als der  $1S_e$ -Zustand angeregt. Im frühen Pikosekundenbereich zeigt sich daher zunächst die Dynamik der Relaxation in den energetisch niedrigeren  $1S_e$ -Zustand. Skaliert man die Messkurven von CdSe TOPO und CdSe TP auf einen Punkt, an dem die Zerfallsprozesse aus höheren Niveaus bereits abgeklungen sind, sieht man kaum einen Unterschied zwischen den beiden Transienten.

In den zeitaufgelösten Messungen von Burda et al. [Bur01] wurde wie bei uns der Einfluss eines Elektronendonors bzw. eines Elektronenakzeptors auf die Dynamik der Nanopartikelprobe untersucht. Kristalle mit einem Durchmesser von 3.26 nm ( $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergang bei 560 nm) wurden mit 400 nm angeregt, die Abtastwellenlänge lag im Bereich des MIR bei  $4.8 \mu\text{m}$ . Als Elektronenakzeptor stand Benzoquinon (BQ) zur Verfügung, als Elektronendonator wurde 4-Aminothiophenol (TP) verwendet. Die Transienten der zeitaufgelösten Messungen sind in Abb. 6.12 dargestellt. Auch Burda et al. konnten den deutlich schnelleren Zerfall des Messsignals von CdSe BQ beobachten. Die Messkurve von CdSe TP lag allerdings - im Gegensatz zu unseren Messungen an CdSe Pyridin - nach 100 ps noch deutlich über der Kurve von CdSe TOPO. Bei der Interpretation dieser Beobachtung muss man allerdings wieder die Tatsache im Auge behalten, dass bei den Messungen von Burda et al. höhere Energieniveaus als der  $1S_e$ -Zustand angeregt wurden. Die Messkurven sind aber auf das Maximum des Signals im frühen Pikosekundenbereich skaliert. Skaliert man die Transienten der unter-

schiedlichen Nanopartikelproben in Abb. 6.12 auf einen Punkt, an dem die Zerfallsprozesse aus höherangeregten Elektronenniveaus bereits abgeklungen sind, findet man noch immer den deutlich schnelleren Zerfall des Signals von CdSe BQ, den wir auch bei unseren Messungen beobachten konnten. Die Transienten von CdSe TOPO und CdSe TP zeigen allerdings keine deutlichen Unterschiede mehr. Auf einem längeren Zeitbereich sind die Messungen von Burda et al. also mit unseren Messungen vergleichbar und zeigen konsistente Ergebnisse, auch wenn sich die Zeitkonstanten des multiexponentiellen Zerfalls auf Grund der Anregung in höhere Elektronenniveaus unterscheiden.

Kommen wir an dieser Stelle noch einmal auf den multiexponentiellen Zerfall des Messsignals von CdSe Nanopartikeln zu sprechen, der in Folge beispielhaft für CdSe TOPO diskutiert werden soll.

Klimov et al. [Kli99] sehen bei Anregung mit 400 nm drei deutlich getrennte Zeitbereiche, die wir auch in unseren Messungen beobachten konnten. Bei Abtastwellenlängen im NIR zeichnen sich drei Regionen mit Zerfallszeiten von 1-2 ps, sub 100 ps und 2-3 ns ab. Klimov et al. erklären das Auftreten verschiedener Zeitbereiche mit verschiedenen Fallentypen an der Kristalloberfläche, die unterschiedliche Relaxationszeiten und damit unterschiedliche Dynamiken aufweisen. Da Klimov et al. mit 400 nm höhere Elektronenniveaus als den  $1S_e$ -Zustand anregen, ist es nicht sinnvoll, die kurze Zerfallszeit mit unserer Zeitkonstanten im frühen Pikosekundenbereich zu vergleichen. Die anderen beiden Zerfallszeiten, die bei unseren Messungen im Bereich von 100 ps und etwa 4-5 ns liegen, sind allerdings etwas länger als die Vergleichswerte von Klimov et al.. Die Unterschiede in den Zerfallszeiten lassen sich aber gut mit der Beobachtung erklären, dass die Zeitkonstanten mit ansteigender Abtastwellenlänge größer werden. Diese Tendenz zeigt sich sowohl in unseren Messungen bei den Abtastwellenlängen  $3 \mu\text{m}$ ,  $4.6 \mu\text{m}$  und  $6 \mu\text{m}$ , als auch bei den Messungen von Burda et al. [Bur01], deren Messsignal im nahinfraroten Spektralbereich schneller zerfällt als im MIR.

Zur noch ausstehenden Diskussion der Nanosekundenmessungen werden wir an dieser Stelle die Photolumineszenzmessungen von Burda et al. [Bur01] sowie die Step Scan-Messungen von Shim et al. [Shi00] etwas näher beleuchten. In Abb. 6.5 im oberen Teil dieses Kapitels ist neben dem sichtbaren Absorptionsspektrum von Burda et al. [Bur01] auch die Emission der Nanopartikelprobe bei 580 nm zu sehen. Die Transiente weist drei Zerfallszeiten auf: 2.8 ns, 12.8 ns und 43 ns. Aus früheren Messungen [Bur99] ist bekannt, dass die Lebensdauer der Photolumineszenz durch Oberflächenfallen, die die Dynamik der angeregten Ladungsträger beeinflussen, begrenzt ist. Der Einfluss der Oberflächenfallen sollte auch in unseren IR Pump Probe-Messungen zu sehen sein, sofern der entsprechende Fallentyp an der Oberfläche unserer Nanopartikel zu finden ist. Tatsächlich sehen auch wir bei allen drei im Nanosekundenbereich untersuchten Proben eine Zerfallszeit von etwa 38 ns, die der langen Zerfallszeit von Burda et al. entsprechen dürfte. Da die Nanopartikelproben von Burda et al. in organischen Lösungsmitteln gelöst waren, die Komplexe mit Metallionen wie Cadmium eingehen (Lewis-Basen) und damit die offenen Bindungen der Cadmiumatome an der Kristalloberfläche passivieren, haben wir Grund zu der Annahme, dass dieser Fallentyp seinen Ursprung in den ungesättigten Selenbindungen an der Nanopartikeloberfläche hat.

Auch die Ergebnisse der Step Scan-Messungen von Shim et al. [Shi00] können zur Interpretation unserer Daten herangezogen werden. Bei diesen Messungen wurde mit der verdoppelten Fundamentalen eines Nd:YAG-Lasers angeregt. Die Abtastwellenlängen lagen im Bereich

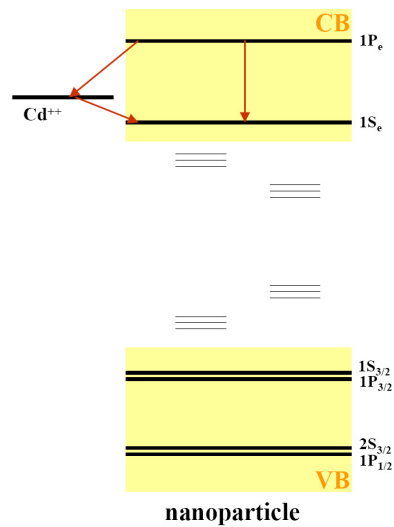
des MIR. Als Proben standen Nanopartikel mit dem Elektronendonator Thiocresol als Liganden (CdSe Thiocresol) sowie Kristalle mit einer anorganischen ZnS und einer organischen TOPO-Hülle (CdSe ZnS TOPO) zur Verfügung. An beiden Proben wurden zeitaufgelöste Messungen im Nanosekundenbereich durchgeführt. Da die Kerne nicht identisch waren, kann der Einfluss des Elektronendonors Thiocresol nur eingeschränkt gedeutet werden. Es ist anzunehmen, dass das Messsignal von CdSe ZnS - da die anorganische Hülle die Anzahl der Fallen an der Oberfläche reduziert - immer eine andere Dynamik zeigt als eine sonst identische Probe ohne anorganische Hülle. Trotzdem kann man sagen, dass sowohl CdSe Thiocresol als auch CdSe ZnS TOPO in den Messungen von Shim et al. eine langlebige Dynamik mit Zeitkonstanten im frühen Mikrosekundenbereich aufweist. Shim et al. erklären die langen Zeitkonstanten mit langlebigen delokalisierten Elektronenzuständen an der Nanopartikeloberfläche. Die langen Zerfallszeiten liegen bei den in dieser Arbeit vorgestellten Nanosekundenmessungen an CdSe TOPO und CdSe Pyridin mit einigen hundert Nanosekunden unter diesen Werten. Allerdings gehen wir davon aus, dass die zusätzliche anorganische Hülle von CdSe ZnS TOPO die Lebensdauer der angeregten Probe deutlich verlängert. Die lange Zerfallszeit von CdSe Thiocresol kann - da es sich um einen anderen Liganden handelt - nur qualitativ mit unseren Werten verglichen werden. Die Tendenz zu langlebigen Dynamiken ist aber auch bei den hier untersuchten Proben zu finden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen im Einklang mit den Literaturdaten stehen, die zu diesem Thema zu finden sind. Scheinbare Widersprüche lassen sich an Hand der Messergebnisse leicht aufklären. Die gezielte Anregung der Übergänge  $1S_{3/2} - 1S_e$  und  $1P_{3/2} - 1P_e$  mit einem eingeschränkten Anregungsspektrum und den darauf abgestimmten Nanopartikelproben sowie der lange Zeitbereich, den wir mit der Kombination der Messungen im Pikosekundenbereich und auf der Nanosekundenskala abdecken konnten, stellen damit eine gute Ergänzung der bestehenden Literaturmessungen dar.

### 6.2.3 Vorstellung eines Modells zur Relaxationsdynamik von CdSe Nanopartikeln

Es gibt eine Reihe von möglichen Erklärungen für die von uns beobachteten Relaxationsdynamiken nach Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ - bzw. nach Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs, die an dieser Stelle für beide Anregungswellenlängen erörtert werden sollen.

Betrachten wir zunächst den Zerfall des angeregten Elektronenniveaus  $1P_e$  in den energetisch niedrigeren  $1S_e$ -Zustand. Für den Übergang bieten sich zwei mögliche Relaxationswege an: der elektronische Übergang zwischen den Zuständen, sowie die Abgabe der Energie über die hochfrequenten Schwingungen der Hüllenmoleküle. Der Elektronenübergang, der schematisch in Abb. 6.13 dargestellt ist, kann dabei auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen kann das angeregte Elektron direkt in den  $1S_e$ -Zustand relaxieren. Der direkte Übergang zwischen den Niveaus wird nicht von der Nanopartikelhülle beeinflusst, die Dynamik sollte damit unabhängig von der Wahl der Liganden sein. Zum anderen könnte die Relaxation über einen Ladungstransfer aus dem  $1P_e$ -Zustand in ein Oberflächenniveau ablaufen. Ein entsprechendes

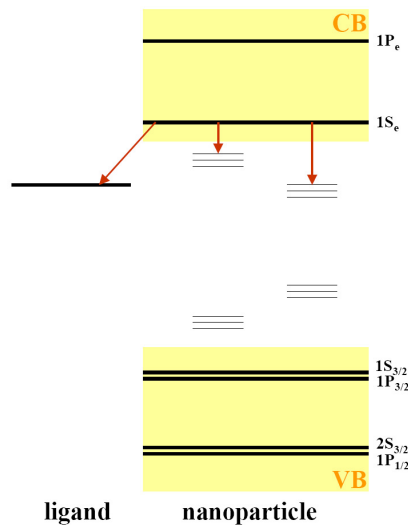


**Abb. 6.13:** Elektronische Relaxation: Das Elektron im angeregten  $1P_e$ -Zustand kann entweder direkt oder über einen Ladungstransfer in ein Oberflächenniveau in den energetisch tieferliegenden  $1S_e$ -Zustand relaxieren.  $Cd^{2+}$  an der Kristalloberfläche ist für diesen Übergang ein möglicher Kandidat. Die beiden Relaxationswege sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Modell zur Intrabandrelaxation von Nanopartikeln wurde von Schroeter et al. [Sch96] vorgestellt. Das leere s-Orbital der  $Cd^{2+}$ -Atome an der Kristalloberfläche würde sich für einen Ladungstransfer anbieten. Da die Relaxation nicht über die Liganden erfolgt, sollte auch bei diesem Mechanismus keine Abhängigkeit von der Wahl der organischen Hülle auftreten. Der Zerfall über ein Zwischenniveau sollte allerdings schneller ablaufen als der direkte Übergang von  $1P_e$  nach  $1S_e$ . Da wir eine Zeitkonstante von nur 190 fs messen konnten, ist das zweite Modell - der Zerfall über das leere s-Orbital von  $Cd^{2+}$  - die wahrscheinlichere Erklärung für unsere Messergebnisse.

Eine andere Möglichkeit ist die Schwingungsrelaxation. Die Energie des  $1P_e - 1S_e$ -Übergangs könnte über hochfrequente Ligandenschwingungen abgeführt werden. In unseren Messungen ist der Zerfall des  $1P_e$ -Niveaus von CdSe TOPO bei einer Abtastwellenlänge von  $4.6 \mu m$  gut zu beobachten. Die Energie des Intrabandübergangs, die in diesem Fall über hochfrequente Schwingungen abgeführt werden müsste, liegt bei 0.27 eV. Dieser Wert entspricht der Abtastwellenlänge  $4.6 \mu m$  und der Wellenzahl  $2174 \text{ cm}^{-1}$ . Betrachten wir nun das statische Infrarotspektrum von CdSe TOPO in Kapitel 3 dieser Arbeit, so stellen wir fest, dass in diesem Bereich keine Schwingungsbanden zu finden sind. Die Schwingungsbanden der TOPO-Hülle - die  $CH_2$ - und  $CH_3$ -Banden - liegen zwischen  $3000 \text{ cm}^{-1}$  und  $2800 \text{ cm}^{-1}$  sowie bei etwa  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . Auf einem breiten Bereich um den Wellenzahlbereich, der der Energie des  $1P_e - 1S_e$ -Übergangs entspricht, sind keine Schwingungsbanden zu beobachten. Für CdSe TOPO kann die Relaxation über hochfrequente Ligandenschwingungen damit ausgeschlossen werden. Da die Dynamik des Übergangs zwischen den Elektronenniveaus in unseren Messungen nicht von der Wahl der organischen Hülle abhängt, können wir davon ausgehen, dass die Relaxation des  $1P_e$ -Niveaus auch bei anderen Liganden nicht über Schwingungsrelaxation

erfolgt.



**Abb. 6.14:** Einfluss der Liganden auf den Relaxationsprozess: Der Zerfall des  $1S_e$ -Zustands kann über unterschiedlich tiefe Oberflächenfallen sowie über die Relaxation in energetisch niedrigere Ligandenniveaus erfolgen.

Wenden wir uns nun dem Zerfall des  $1S_e$ -Zustands zu. Wir gehen davon aus, dass die Relaxationsdynamik des  $1S_e$ -Niveaus auf zwei Mechanismen zurückzuführen ist, die schematisch in Abb. 6.14 dargestellt sind: der Übergang in energetisch tieferliegende Ligandenniveaus und die Relaxation in Oberflächenfallen.

Das Anbinden der Hüllmoleküle trägt zur Bildung weiterer Energieniveaus bei, über die die angeregten Elektronen relaxieren können. Da wir deutliche Unterschiede in den Transienten der Proben mit Elektronenakzeptor und Elektronendonator beobachten konnten, gehen wir davon aus, dass dieser Zerfallsweg an der Relaxationsdynamik des  $1S_e$ -Niveaus beteiligt ist. Wählt man einen Elektronenakzeptor als Hüllmolekül, so zerfällt das Messsignal sehr schnell, während die Transiente bei einem Elektronendonator eine deutlich langlebigere Dynamik aufweist. So ist das Signal bei CdSe NQ nach ca. 60 ps und bei CdSe BQ bereits nach ca. 10 ps auf die Hälfte des Maximalwertes abgefallen. Bei CdSe Pyridin beobachten wir auch nach 1.2 ns noch mehr als die Hälfte des Messsignals.

Dazu kommt der Zerfall des  $1S_e$ -Zustands über Oberflächenfallen. Im Rahmen unserer cw-Studie konnten wir feststellen, dass nur etwa 40% der Nanopartikeloberfläche von Liganden bedeckt ist. Ungesättigte Bindungen und Störstellen in der Kristallstöchiometrie führen zur Bildung von Oberflächenfallen. Damit entstehen eine ganze Reihe von unterschiedlich tiefen Fallenzuständen, die die Dynamik der Nanopartikelprobe beeinflussen. Die Anlagerung der Liganden führt nun zu einer Verlagerung der Ladungen an der Kristalloberfläche und beeinflusst damit auch die Fallenniveaus. Wir erwarten also auch für diesen Relaxationsweg eine Abhängigkeit von der Wahl der organischen Hülle, die wir in unseren Messungen beobachten konnten.



## 7 Zusammenfassung

Mit den Mitteln der statischen und zeitaufgelösten Infrarotspektroskopie wurden im Rahmen dieser Arbeit Struktur und Dynamik von CdSe Nanopartikeln untersucht, die von unterschiedlichen Liganden bedeckt waren. Nach einem Verfahren, das auf der Synthese von Murray et al. [Mur93] basiert, wurden zu diesem Zweck Kristalle mit einer organischen Hülle aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) hergestellt. Da die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln stark vom Grad der Passivierung der Oberfläche abhängen, wurde zunächst ein Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, mit Hilfe des statischen Infrarotspektrums die Qualität dieser Hülle zu kontrollieren. Qualitativ hochwertige Proben wurden anschließend einem Überangebot an konkurrierenden Hüllenmolekülen ausgesetzt. Dabei löste sich ein Teil der TOPO-Hülle ab. Die freiwerdenden Bindungsplätze an der Kristalloberfläche wurden sofort von neuen Liganden eingenommen. Auf diese Art und Weise entstanden Nanopartikel mit organischen Hüllen aus Octanthiol (SH), Octylamin (AMIN) und Octansäure (COOH). Da die Schwingungsbanden der Liganden beim Anbinden an die Nanopartikeloberfläche ihre Lage ändern, ist es möglich, aus dem statischen Infrarotspektrum Informationen über das Bindungsverhalten der Hüllenmoleküle zu gewinnen. So konnten wir bei CdSe TOPO fünf Bindungsstellen mit unterschiedlicher Bindungsstärke identifizieren. Neben der Untersuchung des Bindungsverhaltens wurde auch eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, aus der Veränderung der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Streckschwingung beim Ligandenaustausch auf den Austauschgrad zu schließen. Je nach Wahl der organischen Hülle lag der Austauschgrad der hier untersuchten Proben bei Werten zwischen 51% und 75%.

Man kann also sagen, dass die Analyse des statischen Infrarotspektrums einen einfachen spektroskopischen Zugang zu Informationen über Qualität und Bindungsverhalten der organischen Nanopartikelhülle bietet. Weitaus aufwendigere Messmethoden wie NMR [Bec94] oder XPS [BK94] könnten mit dem von uns entwickelten Verfahren ersetzt werden.

Neben den cw-Messungen wurden auch zeitaufgelöste Messungen an CdSe Nanopartikeln durchgeführt. Um den Einfluss der organischen Hülle auf die Dynamik der Kristalle besser interpretieren zu können, wurden die oben vorgestellten Proben durch Nanopartikel ergänzt, bei denen die organische Hülle aus dem Elektronendonator Pyridin bzw. aus den Elektronenakzeptoren Benzoquinon und Naphthoquinon bestand.

Mit Hilfe des Anreg-Abtast- oder Pump-Probe-Verfahrens mit Anregung im Sichtbaren und Abtastwellenlängen im MIR wurden zunächst die Transienten der verschiedenen Nanopartikelproben auf der Pikosekundenskala aufgenommen. Mit den Anregungswellenlängen 535 nm und 616 nm und den auf diese Wellenlängen abgestimmten Nanopartikelproben mit einem Durchmesser von 4.86 nm wurden dabei gezielt die Interbandübergänge  $1S_{3/2} - 1S_e$  und  $1P_{3/2} - 1P_e$  angeregt. Das Anregungsspektrum wurde dabei spektral so eingeschränkt, dass es möglich war, den Anteil des dazwischenliegenden  $2S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs vernachlässigbar gering zu halten. Zusätzlich wurde die Anregungsintensität bewusst so niedrig gehalten, dass die Anregung mehrerer Exzitonen in einem Kristall vermieden werden konnte. Damit

war es möglich, im frühen Pikosekundenbereich Dynamiken zu beobachten, die bei Mehrfachanregung von Auger-Prozessen überlagert werden [Bur02]. Mit Abtastwellenlängen im MIR war es nun möglich, die Intradbandübergänge  $1S_e - 1P_e$  und  $1P_e - 1D_e$  zu untersuchen. Die untersuchten Nanopartikelproben weisen ein gaussförmiges Größenprofil mit einem Maximum bei einem Durchmesser von 4.86 nm auf. Als Abtastwellenlängen wurden Wellenlängen gewählt, die den Übergangsenergien der Kristalle im Maximum und in den Flanken der Verteilungsfunktion entsprechen. In unserem Fall liegt die Energie des  $1S_e - 1P_e$ -Übergangs im Maximum der Größenverteilung bei einem Wert, der der Wellenlänge 4.6  $\mu\text{m}$  entspricht. Zusätzlich wurde bei 3  $\mu\text{m}$  und 6  $\mu\text{m}$  gemessen. Die Transienten der Nanopartikelproben zeigen über einen breiten Spektralbereich ähnliche Dynamiken: Auf den schnellen Anstieg des Messsignals folgt ein multiexponentieller Zerfall. Im Anstieg zeigt sich dabei die Bevölkung des angeregten Elektronenniveaus  $1S_e$ . Der Übergang von delokalisierten Elektronen- zu lokalisierten Fallenzuständen wird im anschließenden Zerfall des Signals sichtbar. Da an der Nanopartikeloberfläche unterschiedliche Fallentypen auftreten, erfolgt der Zerfall multiexponentiell. Die Abtastwellenlänge greift aus der Größenverteilung eine Gruppe von Kristallen heraus, bei denen die Energie des Intradbandübergangs der gewählten Wellenlänge entspricht. Da die Verteilungsfunktion der Nanopartikelprobe relativ breit ist, ist die Dynamik der Nanopartikelprobe auch in den Flanken der Größenverteilung zu beobachten. Lediglich die Signalthöhe nimmt ab.

Wie zu erwarten war, ist der schnelle Anstieg des Messsignals, der die Bevölkung des angeregten Elektronenniveaus widerspiegelt, unabhängig von der Wahl der organischen Hülle. Doch schon im frühen Pikosekundenbereich zeigt sich der Einfluss der Liganden auf die Dynamik der Nanopartikelproben. Während das Signal von CdSe BQ sehr schnell zerfällt, zeigen die Transienten von CdSe TOPO und CdSe Pyridin eine deutlich langlebigere Dynamik. An der Kristalloberfläche bilden sich Fallenzustände aus, die sich je nach Wahl der organischen Hülle in Typ und Häufigkeit unterscheiden und damit für die Unterschiede im zeitlichen Verhalten der Proben verantwortlich sind. Bei CdSe TOPO entstehen energetisch flache Selenfallen. Bei CdSe BQ und CdSe Pyridin kommt es zu Komplexbildung zwischen der Oberfläche und den Liganden. Die Lebensdauer der Komplexe bestimmt dabei die Zerfallszeiten der Transienten. Ausgehend von den Messergebnissen an CdSe TOPO, CdSe BQ und CdSe Pyridin konnten auch die Transienten der anderen Proben qualitativ interpretiert werden. CdSe NQ, CdSe AMIN und CdSe COOH verhalten sich wie schwache Elektronenakzeptoren. Bei CdSe SH beobachten wir eine eigenständige Dynamik, die sich nur mit dem kombinierten Auftreten energetisch tiefer Schwefelfallen und energetisch flacher Selenfallen erklären lässt.

Vergleicht man die Messungen, die an den einzelnen Nanopartikelproben bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs durchgeführt wurden, mit den entsprechenden Messungen bei Anregung des  $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs, so lassen sich im frühen Zeitbereich interessante Unterschiede beobachten. Bei einer Abtastwellenlänge, die der Energiedifferenz zwischen den Elektronenniveaus  $1S_e$  und  $1P_e$  entspricht, zeigt sich die Bevölkung des  $1P_e$ -Zustands sowie der anschließende Übergang in den energetisch günstigeren  $1S_e$ -Zustand in einem leicht verzögerten Anstieg des Messsignals bei Anregung des  $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs. Die Differenz zwischen beiden Messkurven weist einen steilen Anstieg auf, auf den ein monoexponentieller Zerfall folgt. Die Zerfallszeiten entsprechen den Zeitkonstanten des Übergangs zwischen den beiden Elektronenniveaus. Dabei konnte kein Einfluss der organischen Hülle auf die Dy-



---

namik des Übergangs beobachtet werden. Der Zerfall über einen Ladungstransfer aus dem  $1P_e$ -Zustand in ein Oberflächenniveau von  $Cd^{2+}$  ist der wahrscheinlichste Relaxationsweg. Möglich ist aber auch der direkte Übergang zwischen  $1S_e$  und  $1P_e$ . Der Zerfall über ein Energieniveau der Liganden kann auf Grund unserer Messergebnisse ausgeschlossen werden. Auf der Nanosekunderskala wird der Einfluss der organischen Hülle auf die Dynamik der Nanopartikelproben wieder deutlich sichtbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden an den Proben Nanosekundenmessungen durchgeführt, die auch im langen Zeitbereich der Pikosekundenmessungen bei ca. 3 ns noch ein deutliches Signal aufweisen: CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH. Für alle drei Proben konnten wir drei Zeitkonstanten bestimmen. Von besonderem Interesse sind dabei zwei Zerfallszeiten, die bei allen drei Nanopartikelproben auftreten: eine Zeitkonstante bei ca. 4 ns und eine Zeitkonstante bei ca. 38 ns. Wir können damit auf zwei Fallentypen schließen, die bei CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH auftreten. Eine Zerfallszeit in der Größenordnung der längeren Zeitkonstante konnte auch bei Photolumineszenzmessungen beobachtet werden [Bur01]. Bei CdSe TOPO und CdSe Pyridin treten zudem noch Zeitkonstanten im Bereich von einigen hundert Nanosekunden auf, die sich mit langlebigen delokalisierten Elektronenzuständen an der Nanopartikeloberfläche erklären lassen.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Photolumineszenz von CdSe Nanopartikeln bei Anregung im UV [Dab97] . . .	1
1.2	CdSe Nanopartikel als Fluoreszenzmarker [Par02] . . . . .	2
2.1	Nanopartikel als Bindeglied zwischen Molekül und Festkörper . . . . .	6
2.2	Energieniveaus im CdSe Nanopartikel [Efr00] . . . . .	8
2.3	Größenquantisierung [Mur93] . . . . .	9
2.4	Stokes Shift im CdSe Nanopartikel . . . . .	10
2.5	Schematischer Aufbau und TEM-Aufnahme [Ali96] eines CdSe Nanopartikels	11
2.6	Fallenzustände im CdSe Nanopartikel . . . . .	12
2.7	CdSe Nanopartikel mit anorganischer und organischer Hülle . . . . .	13
2.8	IR-Spektren von CdSe TOPO . . . . .	14
2.9	Zerstörung von CdSe durch Photooxidation [BK94] . . . . .	15
3.1	Sichtbares Spektrum von Cadmiumselenid . . . . .	18
3.2	Optische Übergänge im sichtbaren Spektrum . . . . .	19
3.3	Zuordnung der Übergänge . . . . .	20
3.4	verschiedene organische Hüllenmoleküle . . . . .	21
3.5	IR Spektrum von reinem TOPO und CdSe mit TOPO-Hülle . . . . .	22
3.6	IR Spektren von reinem Octylamin und CdSe Octylamin . . . . .	23
3.7	IR Spektrum von reinem Octanthiol und CdSe Octanthiol . . . . .	23
3.8	IR Spektren von reiner Octansäure und CdSe Octansäure . . . . .	24
3.9	IR Spektren mit verschiedenen organischen Hüllen . . . . .	25
3.10	Zuordnung der CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> -Schwingungsbanden . . . . .	26
3.11	Gauss-Fit an die CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> -Schwingungsbanden . . . . .	28
4.1	Übergänge im sichtbaren und infraroten Spektralbereich . . . . .	29
4.2	Optisch induzierte IR-Absorption an CdSe Nanopartikeln mit Thiocresolhülle [Shi00] . . . . .	30
4.3	Aufbau der Femtosekundenanlage . . . . .	32
4.4	Exzitonische Übergänge und Anregungsenergien der Messungen im Pikosekundenbereich . . . . .	35
4.5	Dynamik von CdSe TOPO bei 616 nm Anregung und verschiedenen Abtastwellenlängen. . . . .	36
4.6	Transienten von CdSe TOPO bei 4.6 $\mu m$ und 6 $\mu m$ . . . . .	37
4.7	Transiente von CdSe TOPO bei 3 $\mu m$ . . . . .	38
4.8	Langzeitdynamik bis 1 ns . . . . .	38
4.9	Unterschiede in der Dynamik von CdSe Nanopartikeln bei verschiedenen Anregungsenergien und der Abtastwellenlänge 4.6 $\mu m$ . . . . .	39

4.10	Dynamik von CdSe Nanopartikeln bei verschiedenen Anregungsenergien und den Abtastwellenlängen $3 \mu\text{m}$ und $6 \mu\text{m}$ . . . . .	39
5.1	Sichtbares Spektrum von CdSe mit verschiedenen organischen Hüllen . . . . .	44
5.2	Transienten von CdSe mit unterschiedlichen organischen Hüllen im Pikosekundenbereich . . . . .	45
5.3	Anstieg des Messsignals bei CdSe TOPO . . . . .	46
5.4	Zeitliches Verhalten von CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ . . . . .	48
5.5	Zeitschnitte bei CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ um die Zentralwellenlänge $4.6 \mu\text{m}$ . . . . .	49
5.6	Transienten von CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ bei $3 \mu\text{m}$ und $6 \mu\text{m}$ . . . . .	49
5.7	Zeitschnitte bei CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ um die Zentralwellenlänge $3 \mu\text{m}$ . . . . .	50
5.8	Zeitschnitte bei CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe NQ um die Zentralwellenlänge $6 \mu\text{m}$ . . . . .	50
5.9	Differenzsignal von CdSe TOPO bei Anregung verschiedener exzitonischer Übergänge . . . . .	52
5.10	Differenzsignal von CdSe NQ und CdSe Pyridin bei Anregung verschiedener exzitonischer Übergänge . . . . .	53
5.11	Aufbau der Nanosekundenanlage . . . . .	55
5.12	Modenkarte der Nanosekundenanlage [Fon03] . . . . .	56
5.13	Pikosekundendynamik von CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH bei $6 \mu\text{m}$ . . . . .	58
5.14	Nanosekundendynamik von CdSe TOPO, CdSe Pyridin und CdSe SH . . . . .	59
5.15	Überblick über die Messungen im Nanosekundenbereich . . . . .	60
5.16	LDAC-Signal eines einfachen monoexponentiellen Zerfalls . . . . .	61
5.17	LDAC-Signal der Transiente von CdSe TOPO . . . . .	62
6.1	$^{31}\text{P}$ NMR-Spektrum [Bec94] und IR-Spektrum von freiem und gebundenem TOPO . . . . .	70
6.2	Vergleich der FTIR-Spektren von TOPO und CdSe TOPO mit Literaturspektren [BK94] . . . . .	71
6.3	Aufbringen von CdSe TOPO auf eine Goldoberfläche [BK94] . . . . .	72
6.4	Sichtbares Absorptionsspektrum der Nanopartikelproben von Guyot-Sionnest et al. [GS98] . . . . .	75
6.5	Sichtbare Absorptionsspektren der Nanopartikelproben von Klimov et al. [Kli99] und Burda et al. [Bur02] . . . . .	76
6.6	Messkurven von Klimov et al. [Kli99] und Burda et al. [Bur02] . . . . .	77
6.7	Dynamik bei Anregung des $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs . . . . .	77
6.8	Übergang zwischen den angeregten Elektronenniveaus $1P_e$ und $1S_e$ bei Nanopartikeln in einer Glasmatrix [Kli98] . . . . .	78
6.9	Übergang zwischen den angeregten Elektronenniveaus $1P_e$ und $1S_e$ bei kolloidalen Nanopartikeln [Kli98] . . . . .	79
6.10	Einfluss der Liganden auf den Übergang zwischen den angeregten Elektronenniveaus $1P_e$ und $1S_e$ [GS05] . . . . .	79

6.11	Dynamik von CdSe Nanopartikeln mit verschiedenen Liganden bei einer Abtastwellenlänge im Bereich des $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs [GS05] . . . . .	80
6.12	Relaxationsdynamik bei Anregung mit 400 nm und der Abtastwellenlänge $4.8 \mu m$ [Bur01] . . . . .	81
6.13	Elektronische Relaxation . . . . .	84
6.14	Einfluss der Liganden auf den Relaxationsprozess . . . . .	85



# Tabellenverzeichnis

5.1	Konzentrationen der untersuchten Nanopartikelproben . . . . .	44
5.2	Signalhöhe zu verschiedenen Zeiten . . . . .	47
5.3	Zeitkonstanten bei Anregung des $1S_{3/2} - 1S_e$ -Übergangs . . . . .	63
5.4	Zerfall des Messsignals im Pikosekundenzeitbereich bei Anregung mit 616 nm	64
5.5	Zerfall des Messsignals im Pikosekundenzeitbereich bei Anregung mit 535 nm	65
5.6	Zeitkonstanten bei $6 \mu m$ und Anregung des $1P_{3/2} - 1P_e$ -Übergangs . . . . .	66
5.7	Zerfall des Messsignals im Nanosekundenzeitbereich . . . . .	66





# Literaturverzeichnis

- [Ali96] A. ALIVISATOS. *Perspektives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals*. J.Phys.Chem. 100:13226–13239, 1996. 11, 91
- [Bec94] L. BECERRA, C. MURRAY, R. GRIFFIN, M. BAWENDI. *Investigation of the surface morphology of capped CdSe nanocrystallites by  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance*. J.Chem.Phys. 100:3297–3300, 1994. 69, 70, 87, 92
- [BK94] J. BOWEN KATARI, V. COLVIN, A. ALIVISATOS. *X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface*. J.Phys.Chem. 98:4109–4117, 1994. 13, 15, 16, 69, 71, 72, 87, 91, 92
- [Bru98] M. BRUCHEZ, M. MORONNE, P. GIN, S. WEISS, A. ALIVISATOS. *Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels*. Science 281:2013–2016, 1998. 2
- [Bur99] C. BURDA, T. GREEN, S. LINK, M. EL-SAYED. *Electron Shuttling Across the Interface of CdSe Nanoparticles Monitored by Femtosecond Laser Spectroscopy*. J.Phys.Chem.B 103:1783–1788, 1999. 82
- [Bur01] C. BURDA, S. LINK, M. MOHAMED, M. EL-SAYED. *The Relaxation Pathways of CdSe Nanoparticles Monitored with Femtosecond Time-Resolution from the Visible to the IR: Assignment of the Transient Features by Carrier Quenching*. J.Phys.Chem. B 105:12286–12292, 2001. 31, 43, 51, 81, 82, 89, 93
- [Bur02] C. BURDA, S. LINK, M. MOHAMED, M. EL-SAYED. *The pump power dependence of the femtosecond relaxation of CdSe nanoparticles observed in the spectral range from visible to infrared*. Journal of Chemical Physics 116:3828–3833, 2002. 35, 73, 74, 75, 76, 77, 88, 92
- [Cer97] G. CERULLO, M. NISOLI, S. DE SILVESTRI. *Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification*. Appl. Phys. Lett. 71:3616–3618, 1997. 33
- [Col94] V. COLVIN, M. SCHLAMP. *Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer*. Nature 370:354, 1994. 2
- [Dab97] B. DABBOUSI, J. RODRIGUEZ-VIEJO, F. MIKULEC, J. HEINE, H. MATT-  
HOUSI, R. OBER, K. JENSEN, M. BAWENDI. *(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites*. J.Phys.Chem.B 101:9463–9475, 1997. 1, 91

- [Dah01] M. DAHAN, T. LAURENCE, F. PINAUD. *Time-gated biological imaging by use of colloidal quantum dots*. Opt.Lett. 26:825–827, 2001. 10
- [Dem93] W. DEMTRÖDER, Herausgeber. *Laserspektroskopie*. Springer, Berlin, 1993. 54
- [Efr92] A. EFROS. *Luminescence polarization of CdSe microcrystals*. Phys.Rev.B 46:7448–7458, 1992. 40
- [Efr96] A. EFROS, M. ROSEN, M. KUNO, M. NIRMAL, D. NORRIS, M. BAWENDI. *Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states*. Phys.Rev.B 54:4843–4856, 1996. 10
- [Efr00] A. EFROS, M. ROSEN. *The electronic structure of semiconductor nanocrystals*. Annu.Rev.Mater.Sci. 30:475–521, 2000. 7, 8, 31, 91
- [Eki93] A. EKIMOV, F. HACHE, M. SCHANNE-KLEIN, D. RICARD, C. FLYTZANIS, I. KUDRYAVTSEV, T. YAZEVA, A. RODINA, A. EFROS. *Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions*. J.Opt.Soc.Am.B 10:100–107, 1993. 8, 9
- [Fly05] C. FLYTZANIS. *Nonlinear optics in mesoscopic composite materials*. J.Phys.B. 38:S661–S679, 2005. 30
- [Fon03] B. FONROBERT. *Untersuchungen im infraroten Spektralbereich zur Aufklärung der Struktur­dynamik von Biopolymeren*. Dissertation, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2003. 56, 92
- [Gha93] M. GHANASSI, M. SCHANNE-KLEIN, F. HACHE, A. EKIMOV, D. RICARD, C. FLYTZANIS. *Time-resolved measurements of carrier recombination in experimental semiconductor-doped glasses: Confirmation of the role of Auger recombination*. Appl.Phys.Lett. 62:78–80, 1993. 40
- [GS98] P. GUYOT-SIONNEST, M. HINES. *Intraband transitions in semiconductor nanocrystals*. Appl.Phys.Lett. 72:686–688, 1998. 74, 75, 92
- [GS99] P. GUYOT-SIONNEST, M. SHIM, C. MATRANGA, M. HINES. *Intraband relaxation in CdSe quantum dots*. Physical Review B 60:2181–2184, 1999. 13, 43, 51, 74, 75
- [GS05] P. GUYOT-SIONNEST, B. WEHRENBURG, D. YU. *Intraband relaxation in CdSe nanoparticles and the strong influence of the surface ligands*. J.Chem.Phys. 123:0747091–0747097, 2005. 78, 79, 80, 92, 93
- [Hin96] M. HINES, P. GUYOT-SIONNEST. *Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-capped CdSe Nanocrystals*. J.Phys.Chem. 100:468–471, 1996. 12
- [Hub02] R. HUBER. *Titel der Arbeit*. Dissertation, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002. 32

- [Joh99] T. JOHNSON, G. ZACHMANN, Herausgeber. *Introduction to Step-Scan FTIR*. Bruker Optics, Billerica, USA, 1999. 20
- [Kir05] C. KIRCHNER, T. LIEDL, S. KUDERA, T. PELLEGRINO, A. MANOZ JAVIER, H. GAUB, S. STÖLZLE, N. FERTIG, W. PARAK. *Cytotoxicity of Colloidal CdSe and CdSe/ZnS Nanoparticles, Supplementary Information*. Nano Letters 5:331–338, 2005. 27
- [Kit87] C. KITTEL, Herausgeber. *Quantum Theory of Solids*. Wiley, New York, 1987. 7
- [Kli96] V. KLIMOV, P. HARING BOLIVAR, H. KURZ. *Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots*. Phys.Rev.B 53:1463–1467, 1996. 40
- [Kli97] V. KLIMOV, D. MCBRANCH. *Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals*. Phys.Rev.B 55:13173–13179, 1997. 40
- [Kli98] V. KLIMOV, D. MCBRANCH. *Femtosecond IP-to-IS Electron Relaxation in Strongly Confined Semiconductor Nanocrystals*. Phys.Rev.Lett. 80:4028–4031, 1998. 40, 76, 78, 79, 92
- [Kli99] V. KLIMOV, D. MCBRANCH, C. LEATHERDALE, M. BAWENDI. *Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots*. Phys.Rev.B 60:13740–13749, 1999. 31, 40, 43, 74, 75, 76, 77, 82, 92
- [Kli00] V. KLIMOV, A. MIKHAILOVSKY, S. XU, A. MALKO, J. HOLLINGSWORTH, C. LEATHERDALE, H. EISLER, M. BAWENDI. *Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots*. Science 290:314–317, 2000. 2
- [Kol03] F. KOLLER. *Zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie an Azobenzolderivaten im Zeitbereich von Pikosekunden*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2003. 34
- [Kor90] A. KORTAN, R. HULL, R. OPILA, M. BAWENDI, M. STEIGERWALD, P. CARROLL, L. BRUS. *Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds and Vice Versa in Inverse Micelle Media*. J.Am.Chem.Soc. 112:1327–1332, 1990. 12
- [Kun97] M. KUNO, J. LEE, B. DABBOUSI, F. MIKULEC, M. BAWENDI. *The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state*. J.Chem.Phys. 106:9869–9882, 1997. 69, 73
- [Leu98] K. LEUNG, S. POKRANT, K. WHALEY. *Exciton fine structure in CdSe nanoclusters*. Phys.Rev.B 57:12291–12291, 1998. 51
- [Leu99] K. LEUNG, K. WHALEY. *Surface relaxation in CdSe nanocrystals*. J.Chem.Phys. 110:1102–1102, 1999. 28, 51, 69
- [Lut55] J. LUTTINGER, W. KOHN. *Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields*. Phys.Rev. 97:869–883, 1955. 7

- [Lut01] I. LUTZ. *Vielkanal-Femtosekunden-Spektroskopie der Primärreaktionen von archaebakteriellen Retinalproteinen im sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001. 31
- [Mes76] A. MESSIAH, Herausgeber. *Quantenmechanik, Band 1*. Walter de Gruyter, Berlin, 1976. 6
- [Mur93] C. MURRAY, D. NORRIS, M. BAWENDI. *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites*. J.Am.Chem.Soc. 115:8706–8715, 1993. 1, 5, 9, 11, 21, 69, 70, 71, 87, 91
- [Nir95] M. NIRMAL, D. NORRIS, M. KUNO, M. BAWENDI, A. EFROS, M. ROSEN. *Observation of the 'Dark Exciton' in CdSe Quantum Dots*. Phys.Rev.Lett. 75:3728–3731, 1995. 10
- [Nor96] D. NORRIS, M. BAWENDI. *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots*. Phys.Rev. B 53:16338–16345, 1996. 19, 20
- [Par02] W. PARAK, R. BOUDREAU, M. LE GROS, D. GERION, D. ZANCHET, C. MICHEEL, S. WILLIAMS, A. ALIVISATOS, C. LARABELL. *Cell Motility and Metastatic Potential Studies Based on Quantum Dot Imaging of Phagokinetic Tracks*. Adv.Mater. 14:882–885, 2002. 2, 3, 91
- [Pok99] S. POKRANT, K. WHALEY. *Tight-binding studies of the surface effects on electronic structure of CdSe nanocrystals: the role of organic ligands, surface reconstruction and inorganic capping shells*. Eur.Phy.J.D 6:255–267, 1999. 51, 71
- [Rie00] E. RIEDLE, M. BEUTTER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPÖRLEIN, W. ZINTH. *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR*. Applied Physics B 71:457–465, 2000. 33
- [Sat04] H. SATZGER. *Untersuchung initialer Schritte der Peptidfaltung mit Ultrakurzzeitspektroskopie*. Dissertation, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004. 60
- [Sch90] F. SCHWABL, Herausgeber. *Quantenmechanik, 2.Auflage*. Springer Verlag, Berlin, 1990. 6
- [Sch96] D. SCHROETER, D. GRIFFITHS, P. SERCEL. *Defect-assisted relaxation in quantum dots at low temperature*. Phys.Rev.B 54:1486–1489, 1996. 84
- [Sch02] W. SCHREIER. *Aufbau eines Systems zur Untersuchung von fs-Infrarot-Absorptionsänderungen in Chromopeptiden*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002. 34
- [Sch05a] G. SCHMID, Herausgeber. *Nanoparticles*. Wiley-VCH, Germany, 2005. 10

- [Sch05b] B. SCHMIDT, C. SOBOTTA, B. HEINZ, S. LAIMGRUBER, M. BRAUN, P. GILCH. *Excited-state dynamics of bacteriorhodopsin probed by broadband femtosecond fluorescence spectroscopy*. *Biochimica et Biophysica Acta* 1706:165–173, 2005. 35
- [Shi00] M. SHIM, S. SHILOV, M. BRAIMAN, P. GUYOT-SIONNEST. *Long-Lived Delocalized Electron States in Quantum Dots: A Step Scan Fourier Transform Infrared Study*. *J.Phys.Chem B* 104:1494–1496, 2000. 30, 40, 43, 47, 74, 82, 91
- [Shu92] K. SHUM, W. WANG. *Titel*. *Phys.Rev.Lett.* 68:3904, 1992. 39, 50
- [Ste90] M. STEIGERWALD, L. BRUS. *Semiconductor Crystallites: A Class of Large Molecules*. *Acc.Chem.Res.* 23:183–188, 1990. 9
- [Tes02] N. TESSLER, V. MEDVEDEV, M. KAZES, S. KAN, U. BANIN. *Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes*. *Science* 295:1506–1508, 2002. 2
- [ToI95] S. TOLBERT, A. ALIVISATOS. *The wurtzite to rock salt structural transformation on CdSe nanocrystals under high pressure*. *J.Chem.Phys.* 102:4642–4656, 1995. 27
- [Wil97] T. WILHELM, J. PIEL, E. RIEDLE. *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*. *Optics Letters* 22:1494–1497, 1997. 33
- [Yu03] W. YU, L. QU, W. GUO, X. PENG. *Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals*. *Chem.Mater.* 15:2854–2860, 2003. 17, 18



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einer Reihe von Leuten bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

**Herrn Prof. Dr. W. Zinth** für die Möglichkeit, an diesem Institut meine Arbeit durchzuführen, für seine Unterstützung und für seine Hilfe und sein Verständnis bei Laborproblemen.

**Dr. Markus Braun** und **Tobias Schrader** für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit am CdSe Projekt und für all die hilfreichen Diskussionen, die zur Interpretation der Messergebnisse beigetragen haben.

**Wolfgang Schreier** und **Florian Koller** für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Messungen im Z20.

**Stefan Kudera** und **Dr. Wolfgang Parak** für die Bereitstellung der Nanopartikelproben und für hilfreiche Gespräche.

**Rossana Reho** für die gute Zusammenarbeit während ihrer Diplomarbeit.

**Dr. Bernhard Schmidt** und **Constanze Sobotta** für die nette Gesellschaft im Büro und für hilfreiche Tipps bei Computerfragen.

**Stefan Laimgruber** und **Christopher Root** für das gute Arbeitsklima im Büro.

**Dr. Arne Sieg** und **Dr. Karl-Heinz Mantel** für ihre Hilfsbereitschaft, wenn es darum geht, sich den Herausforderungen von Linux zu stellen.

**Rudi Schwarz**, **Alfons Stork** und **Christian Hausmann** für die schnelle und gute Anfertigung der benötigten Teile und für die gute Stimmung in der Werkstatt.

**Alexandra Michaelis** und **Barbara Podolski** für ihre Hilfsbereitschaft und die freundliche Atmosphäre im Sekretariat.

all denen, die im Laufe des Studiums und während unserer gemeinsamen Zeit am Institut zu **Freunden** geworden sind: Rossana Reho, Dr. Bernhard Schmidt, Verena Schultheis, Dr. Arne Sieg, Constanze Sobotta und Dr. Kai Stock.

**der Arbeitsgruppe Zinth** und allen derzeitigen und ehemaligen **Mitarbeitern des BMO**,

## *Danksagung*

---

insbesondere Simone Draxler, Dr. Benno Fonrobert, Dr. Peter Gilch, Björn Heinz, Markus Huber, Patrizia Krok, Nadja Regner, Hilmar Schachenmayr und Martina Stork, für die gute Zusammenarbeit und ein angenehmes Arbeitsklima.

den **Mitarbeitern der Firma Bruker** für hilfreiche Tipps für den Betrieb der Spektrometer IFS66 und IFS66v/S.

meinen Eltern **Elfriede** und **Dr. Egon Bußmann** für ihre Unterstützung und ganz besonders für die Betreuung meiner Tochter.

meinem Mann **Peter** für die moralische Unterstützung und dafür, dass er an mich glaubt und meiner Tochter **Marie** für das bezauberndste Lachen der Welt.