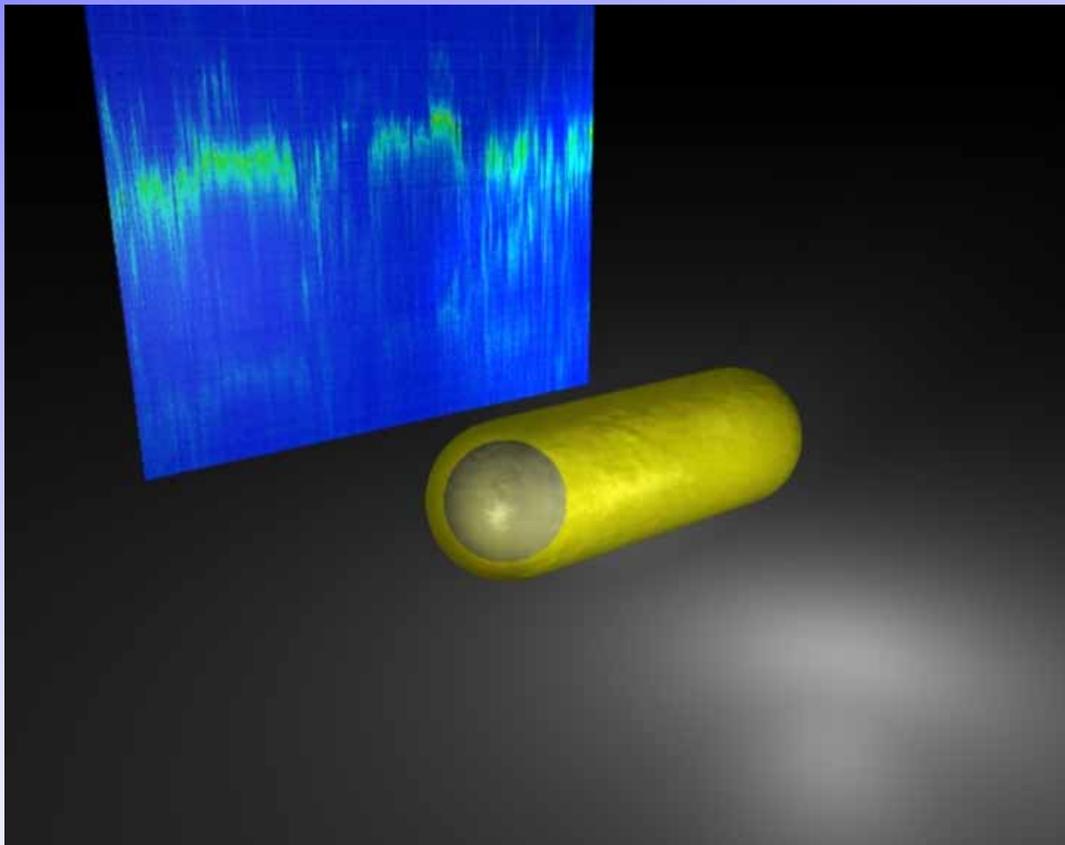


---

**Josef Müller**

**Elektrische Manipulation der  
Lichtemission von einzelnen  
CdSe/CdS Nanostäbchen**



München 2005

# Elektrische Manipulation der Lichtemission von einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen

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



vorgelegt von  
**Josef Müller**  
aus Koblenz

München,  
den 14. September 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann  
2. Gutachter: Prof. Dr. Hermann E. Gaub  
Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2005

für Sonja



---

## Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- *Monitoring surface charge movement in single elongated semiconductor nanocrystals*  
J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller  
**Physical Review Letters**, 93, 167402 (2004)
- *Wave Function Engineering in Elongated Semiconductor Nanocrystals with Heterogeneous Carrier Confinement*  
J. Müller, J. M. Lupton, P. G. Lagoudakis, F. Schindler, R. Koeppe, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller  
**Nano Letters**, 5, 2044 (2005)
- *Air induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals*  
J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller  
**Applied Physics Letters**, 85, 381 (2004)
- *Monitoring surface charge migration in the spectral dynamics of single elongated CdSe/CdS nanocrystals*  
J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller  
**Physical Review B**, 72, 205339 (2005)

## Weitere Veröffentlichungen

- *Electrically controlled light scattering with metal nanoparticles*  
J. Müller, C. Sönnichsen, H. von Poschinger, G. von Plessen, T. Klar, J. Feldmann  
**Applied Physics Letters**, 81, 171 (2002)
- *Lateral Patterning of Luminescent CdSe Nanocrystals by Selective Dewetting from Self-Assembled Organic Templates*  
N. Lu, X. Chen, D. Molenda, A. Naber, H. Fuchs, D. V. Talapin, H. Weller, J. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann, A. L. Rogach, L. Chi.  
**Nano Letters** 4, 885 (2004)
- *Interplay between Auger and Ionization Processes in Nanocrystal Quantum Dots*  
R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, J. Müller, A. L. Rogach, J. M. Lupton, J. Feldmann  
**The Journal of Physical Chemistry B**, 109, 18214 (2005)
- *How single conjugated polymer molecules respond to electric fields in optoelectronic devices: the role of giant off-axis permanent dipoles*  
F. Schindler, J. M. Lupton, J. Müller, J. Feldmann, U. Scherf  
**Nature Materials**, 5, 141 (2006)

---

## Vorträge auf Konferenzen, Seminaren und Workshops

- *Enhanced quantum confined Stark effect in single core-shell semiconductor nanorods*  
J. Müller, A. L. Rogach, J. M. Lupton, J. Feldmann, D.V. Talapin, H. Weller  
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore (USA), Mai 2005
- *Stark shifts induced by internal and external electric fields in single colloidal semiconductor nanocrystals*  
J. Müller, A. L. Rogach, J. M. Lupton, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, März 2005
- *Single nanocrystal spectroscopy: Blinking, spectral diffusion and local fields*  
J. Müller (Eingeladen)  
Arbeitsgruppenseminar Prof. Alivistos, Lawrence Berkeley National Lab, Berkley (USA), Mai 2004
- *Highly emissive colloidal nanocrystals of mixed dimensionality*  
J. Müller, F. Saas, A. L. Rogach, J. M. Lupton, J. Feldmann D. V. Talapin, H. Weller  
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), San Francisco (USA), Mai 2004
- *Highly emissive rod-like nanocrystals as novel polarized light-sources*  
J. Müller, F. Saas, A.L. Rogach, J. M. Lupton, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, März 2004
- *Electrically controlled light scattering of nanoparticles embedded in a liquid crystal*  
J. Müller, C. Sönnichsen, H. von Poschinger, G. von Plessen, T. A. Klar, J. Feldmann  
International Workshop on Nanostructures for Electronics and Optics (NEOP),  
Dresden, Oktober 2002
- *Electrically controlled light scattering with metal nanoparticles*  
J. Müller, H. von Poschinger, C. Sönnichsen, G. von Plessen, T. A. Klar, J. Feldmann  
International Liquid Crystal Conference (ILCC), Edinburgh (UK), Juli 2002
- *Electrically Controlled Light Scattering*  
J. Müller, H. von Poschinger, C. Sönnichsen, G. von Plessen, T. A. Klar, J. Feldmann  
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Long Beach (USA), Mai 2002
- *Elektrisch gesteuerte Lichtstreuung an Metallpartikeln*  
J. Müller, C. Sönnichsen, H. von Poschinger, G. von Plessen, J. Feldmann  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, März 2002
- *Single Particle Spectroscopy*  
J. Müller  
Workshops on Applications in Photonics and Optoelectronics, Riezlern (Österreich),  
September 2002

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>KURZFASSUNG .....</b>	<b>XI</b>
<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2 KOLLOIDALE HALBLEITERNANOKRISTALLE.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Strukturelle Eigenschaften .....</b>	<b>5</b>
2.1.1 Makroskopischer Halbleiterkristall .....	5
2.1.2 Halbleiter Nanokristall .....	8
2.1.3 Heterogen strukturierte Nanokristalle.....	12
<b>2.2 Optische und optoelektronische Eigenschaften .....</b>	<b>17</b>
2.2.1 Exziton im makroskopischen Halbleiterkristall.....	20
2.2.2 Exziton im Halbleiternanokristall.....	22
<b>2.3 Exziton im elektrischen Feld .....</b>	<b>31</b>
<b>3 EXPERIMENTELLE METHODEN.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie.....</b>	<b>37</b>
3.1.1 Bestimmung der Quanteneffizienz .....	38
<b>3.2 Fluoreszenz-Lebensdauerermessung .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3 Einzelpartikel-Fluoreszenz-Mikroskopie .....</b>	<b>41</b>
3.3.1 Experimenteller Aufbau .....	43
3.3.2 Probenpräparation.....	45
3.3.3 Datenerfassung und -auswertung.....	47
<b>3.4 Elektrodenstrukturierung zum Anlegen elektrischer Felder .....</b>	<b>51</b>
3.4.1 Elektrodenstruktur und Aufbau .....	51
3.4.2 Herstellungsprozess.....	52
<b>4 OPTISCHE SPEKTROSKOPIE EINZELNER KOLLOIDALER     NANOKRISTALLE.....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Nachweis einzelner Nanokristalle .....</b>	<b>55</b>
<b>4.2 Blinken: Die Unterbrechung der Emission durch Ionisationsereignisse .....</b>	<b>58</b>
4.2.1 Einfluss des Umgebungsmediums auf nichtstrahlende Zustände .....	59
<b>4.3 Spektren einzelner Nanokristalle.....</b>	<b>62</b>
4.3.1 Vergleich von Ensemble- und Einzelpartikelspektren.....	62
4.3.2 Phononkopplung im Nanokristall .....	64
4.3.3 Spektrale Diffusion und Linienbreite .....	67
<b>5 MANIPULATION DER LADUNGSTRÄGERWELLENFUNKTIONEN IN     HALBLEITERNANOSTÄBCHEN .....</b>	<b>71</b>

<b>5.1</b>	<b>Manipulation der Ladungsträgerverteilung durch das Aspektverhältnis .....</b>	<b>72</b>
5.1.1	Strahlende Rate und Wellenfunktionsüberlapp .....	73
5.1.2	Bestimmung der Bandstruktur durch einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment .....	77
5.1.3	Exzitonenergie in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses .....	79
<b>5.2</b>	<b>Verstärkung des Starkeffekts in Nanostäbchen .....</b>	<b>81</b>
5.2.1	Kontrolle der Emissionsenergie durch elektrische Felder .....	81
5.2.2	Vergleich zwischen Theorie und Experiment .....	85
5.2.3	Elektrisches Schalten der Emissionsintensität .....	89
5.2.4	Einfluss von spektraler Diffusion und Ladungen auf den Starkeffekt .....	90
5.2.5	Statistische Analyse des Starkeffekts .....	94
<b>6</b>	<b>BEOBACHTUNG DER DIFFUSION VON OBERFLÄCHENLADUNGEN AUF DER NANOMETERSKALA .....</b>	<b>99</b>
<b>6.1</b>	<b>Fluktuierende lokale elektrische Felder durch Oberflächenladungen .....</b>	<b>100</b>
6.1.1	Spektrale Diffusion bei tiefen Temperaturen .....	100
6.1.2	Lokale Feldänderungen durch Diffusion von Oberflächenladungen .....	104
6.1.3	Dynamik der Bewegung von Oberflächenladungen .....	107
<b>6.2</b>	<b>Temperatur- und Intensitätsabhängigkeit der spektralen Diffusion .....</b>	<b>112</b>
6.2.1	Temperaturabhängigkeit der Korrelation .....	112
6.2.2	Mechanismen der Diffusion von Oberflächenladungen .....	115
<b>6.3</b>	<b>Oberflächenladungen im erweiterten effektiven Massenmodell .....</b>	<b>118</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>ERWEITERTES EFFEKTIVES MASSENMODELL .....</b>	<b>127</b>
<b>B</b>	<b>NUMERISCHE ALGORITHMEN DES ERWEITERTEN EFFEKTIVEN MASSENMODELLS .....</b>	<b>132</b>
<b>C</b>	<b>VERTEILUNGSFUNKTION DER STARKVERSCHIEBUNG BEI ZUFÄLLIG ORIENTIERTEN NANOSTÄBCHEN .....</b>	<b>138</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>139</b>
	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>147</b>

## Kurzfassung

Kolloidale Halbleiternanokristalle sind aufgrund ihrer vom Ultravioletten bis weit ins Infrarote durchstimmbaren Emissionswellenlänge besonders interessante Nanostrukturen für zukünftige optoelektronische Bauelemente und werden daher zurzeit intensiv erforscht.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Untersuchung und Manipulation der Lichtemission von neuartigen, stäbchenförmigen Cadmiumselenid/Cadmiumsulfid (CdSe/CdS) Nanokristallen in einem Einzelpartikelfluoreszenzaufbau. Diese Nanokristalle bestehen aus einem sphärischen CdSe-Kern, an den ein CdS-Nanostäbchen monokristallin gewachsen wird. Dadurch entstehen räumlich asymmetrische Halbleiternanostäbchen mit einem Aspektverhältnis zwischen 1,6 und 4,0. Durch die Messung der strahlenden Rate konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass das Elektron über das gesamte Nanostäbchen delokalisiert ist, wohingegen das Loch im CdSe-Kern lokalisiert ist. Daher kann man durch die Länge des Cadmiumsulfidstäbchens den Wellenfunktionsüberlapp direkt manipulieren.

Die Wellenfunktionen und damit die Emissionsenergien können neben der Geometrie insbesondere auch durch externe elektrische Felder kontrolliert werden. Da die Größe dieses so genannten „Starkeffekts in quantenbeschränkten Strukturen“ mit der räumlichen Ausdehnung der Nanostruktur zunimmt, konnte in den Nanostäbchen ein, verglichen zu sphärischen Nanokristallen, deutlich erhöhter Feldeffekt beobachtet werden. Experimente an einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen zeigen aber nicht nur eine Verschiebung der Emissionsenergie um das 50-fache der Linienbreite, sondern zugleich eine feldinduzierte Abnahme der Emissionsintensität um eine Größenordnung.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich hervorragend mit einem theoretischen Modell vergleichen. Dazu wurde das effektive Massenmodell um die Coulombwechselwirkung ergänzt und durch eine finite Elemente Methode für asymmetrische Geometrien erweitert. Damit ist es möglich, sowohl die strahlende Rate, die Starkverschiebung der Emissionsenergie wie auch die Intensitätsmodulation durch elektrische Felder qualitativ und quantitativ vorherzusagen und den Starkeffekt in kolloidalen Nanokristallen durch ein quantenmechanisches Modell zu beschreiben.

Die Emissionscharakteristik wird nicht nur durch externe Felder, sondern auch durch Fluktuationen lokaler Felder beeinflusst, welche durch diffundierende Oberflächenladungen entstehen. Diese lokalen Feldveränderungen induzieren ebenfalls eine Starkverschiebung und führen zu einer zeitlichen Variation der Emissionsenergie. Durch die elongierte Form der Nanostäbchen ist es erstmals gelungen, bei kolloidalen Nanokristallen die Bewegung von Oberflächenladungen auf der Nanometerskala zu beobachten. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass man dabei zwischen einer zufälligen Bewegung der Oberflächenladungen um den Ladungsschwerpunkt und der Verschiebung des Ladungsträgerschwerpunkts unterscheiden kann.



# 1 Einleitung

Der Wettstreit um die zunehmende Miniaturisierung von Strukturen in Forschung und Technologie hat den Bereich der Nanometerskala erreicht und den Nanowissenschaften zu anhaltender Beachtung verholfen, dabei werden insbesondere die optischen Eigenschaften von quantenmechanischen Prinzipien dominiert<sup>[1-22]</sup>. Weiterentwicklungen in der Materialverarbeitung, kombiniert mit Fortschritten in der Probencharakterisierung, eröffnen völlig neue Möglichkeiten der Kontrolle und Manipulation auf der Nanometerskala und machen die interdisziplinären Nanowissenschaften zu einem Wegbereiter zukünftiger Technologien<sup>[23]</sup>.

Ein großer Bereich der Nanowissenschaften beschäftigt sich mit der Kontrolle und Manipulation von *optischen* Eigenschaften nanostrukturierter Objekte. Dies ist insbesondere im Hinblick auf zukünftige Technologien im Bereich der Telekommunikation von großem Interesse, da dort neben dem Datentransport auch die elektronische Datenverarbeitung durch schnelle optische Elemente ersetzt werden soll. Analog zu makroskopischen optisch aktiven Elementen, werden auch Strukturen im Nanometerbereich von halbleitenden Materialien dominiert. Der Vorteil dieser Materialklasse liegt darin, dass die Energien der Anregungsniveaus im Bereich der Photonenergien der optischen Telekommunikation liegen können. Diese Anregungsniveaus erlauben es, Photonen in elektrische Impulse bzw. umgekehrt elektrische Anregungen in Photonen umzuwandeln.

Reduziert man in makroskopischen Halbleitern die Bewegung der Ladungsträger auf den Nanometerbereich, so kann man nicht nur durch die Wahl des Halbleitermaterials und somit der Bandlücke, sondern auch über die Quantisierungsenergie die optischen Anregungen kontrollieren. Die Zustandsdichte nimmt dabei von einer kontinuierlichen Verteilung für makroskopische Systeme zu diskreten Linien bei 0-dimensionalen Strukturen hin ab. Räumlich stark beschränkte Systeme vereinen damit atomartige scharfe Energieniveaus mit einer Skalierbarkeit der Energiezustände. Der zusätzliche Freiheitsgrad der räumlichen Beschränkung hat insbesondere die Forschung an Quantenpunkten zu einem sich schnell entwickelnden Teilgebiet der Nanowissenschaften gemacht und bereits kommerzielle Anwendungen hervorgebracht<sup>[24,25]</sup>.

Bei Quantenpunkten kann man zwei Arten unterscheiden: epitaktisch gewachsene Quantenpunkte und kolloidal gewachsene Nanokristalle. In dieser Arbeit werden kolloidale Nanokristalle untersucht. Im Gegensatz zu epitaktischen Quantenpunkten, welche in eine

kristalline Umgebung eingebettet sind, haben letztere den Vorteil, dass sie in Lösung vorliegen, was eine einfache Prozessierung ermöglicht. Durch eine sehr variable Oberflächenchemie ist eine nahezu beliebige Funktionalisierung möglich, die ein Ausgangspunkt für Hybridsysteme, wie zum Beispiel Lichtsammelkomplexe<sup>[26,27]</sup>, sein kann. Kolloidale Nanokristalle werden auch als Markierungen in der Zell- und Molekularbiologie eingesetzt<sup>[15,28]</sup>. Verglichen mit Farbstoffen haben sie einen hohen Absorptionskoeffizienten und eine höhere Stabilität gegen photoninduziertes Bleichen.

Eine große Auswahl an Halbleitermaterialien und die nahezu freie Wahl über die Größe der Struktur ermöglichen es heute, Nanokristalle herzustellen, die, angefangen vom Ultraviolett bis hin zu Wellenlängen im Infrarot, optisch aktiv sind. Diese weite Skalierbarkeit der Anregungsenergie macht die kolloidalen Nanokristalle auch für aktive optische Bauelemente wie zum Beispiel Laser<sup>[29]</sup> interessant.

In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Manipulation und Untersuchung der optischen Eigenschaften von neuartigen kolloidalen Halbleiternanokristallen<sup>[30]</sup>. In diesen Nanokristallen werden durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Halbleitermaterialien ein asymmetrisches Bandschema und eine asymmetrische Geometrie gezielt kombiniert. Es kann gezeigt werden, dass diese Kombination erstmals die unabhängige Kontrolle der Ladungsverteilung von Elektron und Loch innerhalb eines Nanokristalls auf der Nanometerskala erlaubt. Darüber hinaus zeigen Experimente an einzelnen Nanokristallen, dass die Emissionseigenschaften dieser Nanostäbchen durch elektrische Felder kontrolliert und manipuliert werden können. Die asymmetrische Form ermöglicht erstmals experimentell den Einfluss der Geometrie und der Orientierung von kolloidalen Nanokristallen auf die Starkverschiebung zu untersuchen. Es kann gezeigt werden, dass die Nanostäbchen für Felder entlang ihrer Längsachse eine im Vergleich zu runden Nanokristallen vergrößerte Starkverschiebung aufweisen. Es werden Verschiebungen der Wellenlänge um das bis zu 50-fache der Linienbreite beobachtet. Da durch die elektrischen Felder sowohl die Emissionsenergie wie auch die Emissionsintensität über einen weiten Bereich kontrolliert werden kann, eignen sich diese neuartigen Nanokristalle als elektrooptische Modulatoren und Schalter.

Die Experimente zeigen zudem eine qualitative und quantitative Übereinstimmung mit einem erweiterten effektiven Massenmodell, welches um die Coulombwechselwirkung ergänzt wurde und durch eine finite Elemente Methode auf komplexe Geometrien erweitert wurde.

Aufgrund des asymmetrischen Aufbaus und der damit verbundenen asymmetrischen Verteilung der Wellenfunktionen innerhalb des Nanokristalls kann in diesem Materialsystem auch erstmals die Bewegung von Oberflächenladungen, welche in einer spektralen Diffusion resultiert, auf der Nanometerskala verfolgt werden. Die Abhängigkeit der spektralen Diffusion von lokalen elektrischen Feldern macht diese Nanostäbchen zu Feldstärkesensoren für die direkte Umgebung der Nanokristalle.

Es zeigt sich, dass man auch in kolloidalen Nanokristallen, die aufgrund ihrer nasschemischen Synthese einen deutlich höheren Grad an Unordnung als epitaktisch aus der Gasphase gewachsene oder lithographisch definierte Nanostrukturen haben, ebenfalls die fundamentalen Eigenschaften der Quantenmechanik beobachten und verstehen kann und die optischen Eigenschaften solcher Systeme gezielt manipulieren kann.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: in Kapitel 2 werden die grundlegenden Eigenschaften von Halbleiternanokristallen diskutiert. Nach einem Überblick über die Kristallstruktur werden die optischen Eigenschaften erläutert. Das effektive Massenmodell wird mittels finiter Elemente Methoden auf komplexe Geometrien wie Nanostäbchen erweitert. Für eine genaue Betrachtung befindet sich im Anhang eine Erweiterung dieses Modells unter Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung innerhalb des Nanokristalls. Den Abschluss des Kapitels bildet eine Diskussion des Starkeffekts in quantenbeschränkten Halbleiterstrukturen. Die experimentellen Methoden zur Bestimmung der optischen Eigenschaften werden in Kapitel 3 erläutert. Einen Schwerpunkt bildet dabei die Einzelpartikelfluoreszenzspektroskopie. Durch sie werden Eigenschaften wie die Linienbreite, die zeitliche Variation der Intensität („Blinking“) und die spektrale Diffusion von einzelnen Nanokristallen erst beobachtbar.

Das anschließende 1. Kapitel gibt einen Überblick über die Emissionseigenschaften einzelner Nanokristalle. In der Spektroskopie einzelner Nanokristalle wird neben spektralen Eigenschaften, wie Phononbanden von optischen und diskreten akustischen Phononen, auch eine zeitliche und energetische Fluktuation der Emissionsenergie und Linienbreite beobachtet. Die diesen Fluoreszenzeigenschaften zugrunde liegenden Mechanismen werden im Rahmen von Ladungen im, beziehungsweise in der direkten Umgebung des Nanokristalls diskutiert.

Kapitel 5 diskutiert die Manipulation der elektronischen Wellenfunktion der Ladungsträger innerhalb der Nanostäbchen. Dabei wird zunächst der Einfluss der Geometrie auf die Wellenfunktionsverteilung untersucht. Die Bestimmung der strahlenden und nichtstrahlenden

lenden Raten aus der Messung der Fluoreszenzlebensdauer und der Quanteneffizienz für verschiedene Aspektverhältnisse erlaubt einen direkten Vergleich zwischen Theorie und Experiment. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Wirkung von externen elektrischen Feldern auf die Wellenfunktion von einzelnen Nanostäbchen untersucht. Neben dem Einfluss der Orientierung zwischen Nanostäbchen und dem elektrischen Feldvektor wird die Abhängigkeit der Emissionsenergie, der Linienbreite und der strahlenden Rate bzw. der Quanteneffizienz vom externen Feld diskutiert. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine statistische Analyse der Feldabhängigkeit einzelner Nanostäbchen.

Neben externen Feldern spielen auch interne elektrische Felder, die von Oberflächenladungen her resultieren, bei Nanokristallen eine große Rolle. In Kapitel 6 wird der Einfluss der Bewegung von Oberflächenladungen auf die spektrale Dynamik diskutiert. Aufgrund der räumlichen Asymmetrie der Nanokristalle kann erstmals die Bewegung von Oberflächenladungen auf der Nanometerskala direkt in der spektralen Diffusion der Emissionsenergie beobachtet werden. Die Temperatur- und Anregedichteabhängigkeit dieser Bewegung wird diskutiert und ein mikroskopisches Modell entwickelt.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung.

## 2 Kolloidale Halbleiternanokristalle

In dieser Arbeit werden die optischen Eigenschaften von Halbleiternanokristallen untersucht und manipuliert. Ausgangspunkt der Untersuchungen sind neuartige Nanostäbchen, die eine heterogene Kristallstruktur aus zwei Halbleitermaterialien besitzen.

Um die Eigenschaften dieses neuen Systems zu verstehen, wird in diesem Kapitel daher zuerst anhand des makroskopischen Halbleiters die Kristallstruktur dieser Materialien erläutert. Anschließend wird die Synthese und Struktur von kolloidal gewachsenen Halbleiternanokristallen diskutiert. Dabei zeigt sich, dass die hexagonale Prismenstruktur, in denen die wurziten Nanokristalle wachsen, ganz wesentlich von Oberflächenenergien und chemischer Reaktionskinetik an den Kristallfacetten beeinflusst wird. Dies ermöglicht das asymmetrische Wachstum der hier untersuchten Nanostäbchen.

Aus den Strukturgrößen im Nanometerbereich ergeben sich fundamentale Änderungen der elektronischen Zustände und damit der optischen Eigenschaften. Die starke räumliche Beschränkung der Ladungsträger resultiert in atomartigen Energieniveaus, welche die Absorption und Emissionseigenschaften dominieren. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Quantisierung dieser elektronischen Zustände in Nanokristallen ausgehend vom effektiven Massenmodell diskutiert. Den Abschluss bildet eine Diskussion des Starkeffekts in quantenbeschränkten Halbleiterstrukturen (*engl. Quantum Confined Stark Effect, QCSE*), bei dem elektrische Felder aufgrund der räumlichen Beschränkung der Ladungsträger zu einer ausgeprägten Verschiebung der Exzitonenergie führen. Dies bildet den Ausgangspunkt für die spätere Untersuchung der Feldeffekte in den neuartigen Nanostäbchen.

### 2.1 Strukturelle Eigenschaften

#### 2.1.1 Makroskopischer Halbleiterkristall

Die Kristalle, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, bestehen aus Cadmiumselenid (CdSe) und Cadmiumsulfid (CdS). Beide Materialien gehören zur Klasse der Halbleiter. Generell unterscheidet man zwischen klassischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren anhand der Bandstruktur und der Energielücke zwischen dem höchsten besetzten Energieband (Valenzband) und dem niedrigsten Unbesetzten (Leitungsband). Im vollbesetzten Valenzband können die Elektronen unter Anlegen eines elektrischen Feldes keinen Strom transportieren, da alle vorhandenen Energiezustände auch besetzt sind. Gibt es jedoch keine Energielücke (Bandlücke  $E_g$ ) zum Leitungsband, bzw. überschneiden sich beide Bänder energetisch, so kann Ladungstransport durch die freien Zustände im Lei-

tungsband erfolgen. In diesem Fall spricht man von einem Metall. Bei Isolatoren verhindert eine große Bandlücke die Anregung von Ladungsträgern vom Valenzband in die freien Leitungsbandzustände (z. B. Diamant:  $E_g = 5,4 \text{ eV}$ ), so dass kein Stromtransport möglich ist. Bei halbleitenden Materialien dagegen ist die Bandlücke in einer Größenordnung, bei der durch die thermische Anregung bei Raumtemperatur Elektronen in die Leitungsbandzustände gehoben werden. Diese und die entsprechenden Fehlstellen (Löcher) im Valenzband tragen zum Stromtransport bei. Typischerweise haben Halbleiter ihre Bandlücken im Elektronvoltbereich, also bei einer Energie in der gleichen Größenordnung wie

Photonen des sichtbaren Lichts. Daher sind sie besonders interessant für optoelektronische Anwendungen. Einerseits lassen sich durch optische Anregungen Ladungsträgerpaare erzeugen, auf der anderen Seite rekombinieren Ladungsträgerpaare unter Emission eines Photons. Die Möglichkeit aus Halbleitermaterialien durch Strukturierung hochintegrierte Schaltelemente zu bauen, hat zu einem Siegeszug der Halbleiterelektronik und zu einem anhaltenden Interesse an den grundlegenden Eigenschaften dieser Materialklasse geführt. Tabelle 2.1 listet die Bandlücken typischer Halbleitermaterialien auf. Sowohl bei CdSe, als auch bei CdS handelt es sich um II-VI Halbleiter, also Verbindungen eines Übergangmetalls der Nebengruppe II B mit einem Chalcogen der Hauptgruppe VI. Die Bandlücke beträgt 1,84 eV bzw. 2,6 eV.

Material	Bandlücke (eV)
Ge*	0,744
Si*	1,17
GaAs	1,518
CdTe	1,60
CdSe	1,84
CdS	2,583
AgBr*	2,684
CuCl	3,395
ZnS	3,6

\* indirekter Halbleiter

Tabelle 2.1: Bandlücke  $E_g$  verschiedener Halbleitermaterialien.

### ***Kristallstruktur***

Ausschlaggebend für die Kristallstruktur und damit auch für die Form der später betrachteten Nanokristalle sind zum einen die Atom- bzw. Ionenradien und zum anderen der Bindungscharakter.

Der Bindungscharakter wechselt, ausgehend von einer homöopolaren Bindung in der IV. Hauptgruppe wie z. B. bei Silizium- oder Germanium-Kristallen, in eine ionische Kristallbindung bei Verbindungen zwischen der I. und VII. Hauptgruppe, wie z. B. Natriumchlorid. Dabei wird auch das Verhältnis der Atom- bzw. Ionenradien zur ionischen Bindung hin größer. Bei einer rein ionischen Bindung erwartet man aufgrund des Größenunterschieds in den Ionenradien eine dichteste Kugelpackung der Anionen, in deren Zwischenräume die Kationen eingebettet sind. Bis zu einem Verhältnis der Ionenradien

( $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$ ) von 0,41 sitzen die Kationen in der Tetraederlücke, für größere Verhältnisse sitzen sie in den größeren Oktaederlücken<sup>[31]</sup>.

Für CdSe und CdS liegt jedoch, obwohl die Ionenradienverhältnisse mit 0,50 bzw. 0,54 deutlich größer als 0,41 sind, noch die tetraedrische Koordination der Kationen vor. Diese Bevorzugung einer räumlichen Orientierung beruht auf dem dominierenden kovalenten Bindungscharakter dieser Halbleiterkristalle. Aus der Elektronegativität der Bindungspartner kann der kovalente Bindungsanteil bei CdSe- und CdS-Kristallen auf etwa 80 % abgeschätzt werden, wobei der kovalente Anteil bei CdS etwas größer ist als bei CdSe<sup>[32]</sup>.

Makroskopische CdSe- und CdS-Kristalle treten in drei Strukturen auf: hexagonales Wurtzit-, kubisches Zinkblende- und kubisches Natriumchloridgitter. Die Natriumchloridstruktur entsteht erst unter hohem Druck. Dort wird zwar die höchste Dichte erreicht, aber diese Koordination der Ionen steht dem kovalenten Bindungscharakter entgegen. Die kubische Zinkblendestruktur wird durch den ionischen Bindungsanteil bevorzugt, wohingegen die wurtzite Struktur für eine kovalente Bindung energetisch am günstigsten ist. Daraus ergibt sich für CdS im Vergleich zu CdSe eine höhere Tendenz zur Zinkblendestruktur. Bei den später betrachteten Nanokristallen kann die Kristallstruktur zusätzlich durch die Syntheseparameter beeinflusst werden. Da die in dieser Arbeit untersuchten Nanokristalle ausschließlich eine wurtzite Struktur haben, wird diese im Folgenden am Beispiel von CdSe diskutiert.

### *Wurtzite Kristallstruktur*

Das Anionengitter besteht aus hexagonal gepackten  $\text{Se}^{2-}$ -Schichten in einer einfachen ABAB-Abfolge. Es entstehen zwei Tetraederlücken pro Anion, von denen die Hälfte mit  $\text{Cd}^{2+}$ -Kationen besetzt ist. Damit ergibt sich sowohl für die Anionen, wie auch für die Kationen eine Koordinationszahl von 4 mit den Bindungspartnern in tetraedrischer Anordnung. Abb. 2.1 zeigt die rhomboedrische Einheitszelle und die aus drei solcher Zellen zusammengesetzte hexagonale Elementarzelle. Betrachtet man die rhomboedrische Elementarzelle mit ihren

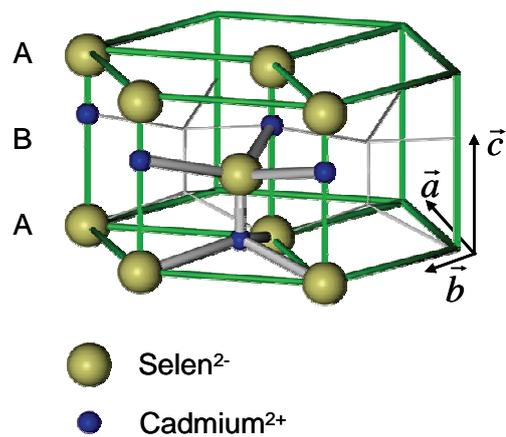


Abb. 2.1: Rhomboedrische Einheitszelle von wurtzitem CdSe (mit beteiligten Atomen, gelb entspricht  $\text{Se}^{2-}$  und blau  $\text{Cd}^{2+}$ ). Drei solcher Zellen zusammen ergeben die hexagonale Einheitszelle (grüne Gitterstruktur).

Innenwinkeln von  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$ , so ergibt sich für die rautenförmige Grundfläche eine Kantenlänge von  $a = b = 4,3 \text{ \AA}$  und für die Höhe der Elementarzelle eine Länge von  $c = 7,0 \text{ \AA}$ . Entlang der c-Achse zeigt sich eine bevorzugte Orientierung, in deren Richtung die Cadmium- und Selenatome in direkter Reihenfolge übereinander sitzen. Diese ekliptische Konfiguration der  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{Se}^{2-}$ -Ionen begünstigt eine zusätzliche Coulombanziehung zwischen den gegenüberliegenden, entgegengesetzt geladenen Ionen und damit eine zusätzliche Stabilisierung dieser Konfiguration<sup>[11]</sup>. Als Folge dieser Anziehung werden die in Abb. 2.1 senkrecht stehenden Cd-Se-Bindungen etwas verkürzt ( $2,58 \text{ \AA}$ , im Vergleich zu kubischen CdSe mit  $2,62 \text{ \AA}$ ). Dies bedeutet jedoch keine generelle Stauchung des Kristalls, sondern resultiert in einer Verschiebung des Kationenuntergitters in Richtung der anziehenden Kraft, was letztendlich für die Verkürzung der Bindung verantwortlich ist.

### 2.1.2 Halbleiter Nanokristall

Geht man vom makroskopischen Kristall zum Nanokristall über, so besteht die größte Herausforderung in der kontrollierten Herstellung von nanometergroßen Strukturen. Prinzipiell werden dabei zwei Ansätze verfolgt: beim so genannten „Top-Down Ansatz“ werden makroskopische Objekte zum Beispiel durch Elektronenstrahlolithographie bis in den Nanometerbereich strukturiert. Damit lassen sich z. B. Elektroden für die räumliche Beschränkung von Ladungsträgern auf der Nanometerskala erzeugen<sup>[33-35]</sup>. Der „Top-Down Ansatz“ soll hier nicht weiter diskutiert werden, da die hier verwendeten Nanokristalle mit dem zweiten Ansatz, dem „Bottom-Up Ansatz“ hergestellt wurden.

Dabei beginnt man mit elementaren Bausteinen und setzt diese meist durch selbstorganisierte Wachstumsprozesse zu nanometergroßen Objekten zusammen. Für die Herstellung von Nanokristallen haben sich dabei zwei Prozesse etabliert. Bei den so genannten epitaktisch gewachsenen Quantenpunkten nutzt man Verspannung im Kristallgitter zwischen unterschiedlichen Materialien. In dieser Arbeit werden kolloidale Nanokristalle untersucht, welche in einer chemischen Synthese hergestellt wurden. Nach einer kurzen Diskussion von epitaktischen Quantenpunkten wird im Folgenden daher ausführlicher auf die Synthese und Struktur von kolloidalen Nanokristallen eingegangen.

#### *Epitaktisch gewachsene Quantenpunkte*

Normalerweise versucht man in der Epitaxie Materialien aufeinander abzuschneiden, deren Gitterstrukturen miteinander kompatibel sind, um Fehlstellen und Spannungen zu vermeiden. Induziert man jedoch mit Absicht eine solche Verspannung z. B. durch das

Wachstum von InGaAs auf einem Substrat wie GaAs (die Gitterkonstanten unterscheiden sich um 4,5 %), so wird die Verspannung nach dem Wachstum von wenigen Monolagen InGaAs unter Bildung lokaler InGaAs Inseln minimiert. Bedeckt man diese Inseln anschließend wieder mit GaAs, so hat sich aufgrund der unterschiedlichen Bandlücken der beiden Materialien ein Quantenpunkt gebildet. Ein wesentlicher Vorteil dieser Herstellung besteht in der sehr gut definierten monokristallinen Struktur sowohl der Quantenpunkte, als auch der einbettenden Matrix. Da bei Quantenpunkten ein großer Anteil der Atome an der Oberfläche sitzt, ist eine Kontrolle der Oberfläche als Schnittstelle zur Umgebung von großer Bedeutung. Epitaktische Quantenpunkte sind aufgrund der monokristallinen Umgebung daher sehr stabile Emitter. Man kann Feinstrukturen und Energieaufspaltungen in Feldern detailliert untersuchen<sup>[36,37]</sup>.

Aufgrund des Herstellungsprozesses aus verspannten Monolagen ist der typische Abstand zwischen einzelnen Quantenpunkten etwa 30 nm bis 200 nm. Um einzelne Quantenpunkte zu untersuchen, muss man sich daher spezieller Techniken, wie z. B. nachträgliches Aufbringen von Masken zur räumlichen Selektion von kleinen Teilensembeln, bedienen. Da ein Herauslösen dieser Nanostrukturen nicht möglich ist, können diese Quantenpunkte nicht als Grundlage für Hybridsysteme oder als Bausteine für komplexere Strukturen dienen.

### ***Kolloidale Nanokristallsynthese***

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanokristalle wurden durch eine nasschemische Partikelsynthese hergestellt. Da die Nanokristalle anschließend in gelöster Form vorliegen, können sie sehr einfach chemisch modifiziert werden. In Abb. 2.2 sieht man die typischen Schritte für die Synthese von CdSe Nanokristallen<sup>[30]</sup>. Die Synthese kann in eine Nuklidbildung und das anschließende Wachstum der Nuklide unterteilt werden.

Zuerst werden in eine etwa 300°C - 360°C heiße Lösung aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Hexadecylamin (HDA), die gleichzeitig als Lösungsmittel und Stabilisatoren dienen, die Vorkomponenten (*engl. precursors*) aus Cadmiumdimethyl ( $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ) und Trioctylphosphinselen (TOP-Se) mit einer Temperatur von etwa 20°C injiziert. Dabei bilden sich  $(\text{Cd}^{2+}, \text{Se}^{2-})_3$  Monomere und aus diesen wiederum Kristallisationskeime. Die zugesetzte Lösungsmenge reicht zudem aus, die Temperatur so weit zu senken, dass nach einer kurzen Zeit keine weitere Nuklidbildung mehr stattfindet. Damit ist die erste Stufe der Synthese abgeschlossen.

Anschließend lässt man die Keime bei einer konstanten niedrigeren Temperatur (280°C – 300°C) solange wachsen, bis der gewünschte Kristalldurchmesser erreicht ist. Dabei lassen sich zwei Wachstumsmechanismen unterscheiden. Bei hohen Temperaturen und ho-

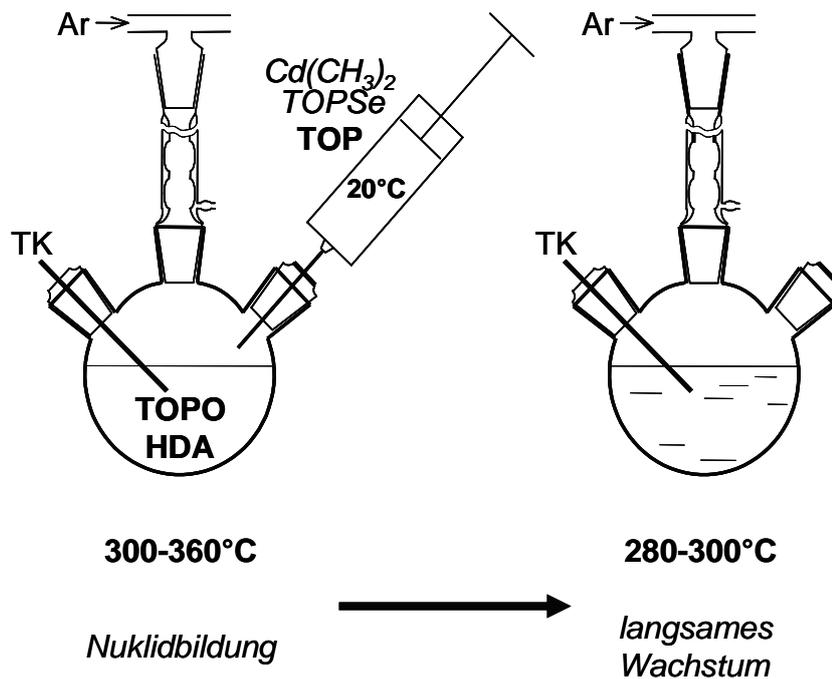


Abb. 2.2: Schema einer zweistufigen Nanokristallsynthese. Nach Injektion der Ausgangssubstanzen findet zuerst bei hohen Temperaturen eine Nuklidbildung statt. Anschließend wachsen die Nanokristalle bei niedrigerer Temperatur. Die Synthese wird in einer inerten Argon-Atmosphäre und unter aktiver Temperaturkontrolle (TK) durchgeführt.

hen Monomerkonzentrationen wird das Wachstum durch die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche beschränkt. Daher spricht man von einem kinetischen Kristallwachstum. Mit abnehmender Monomerkonzentration und Temperatur dominiert dagegen das thermodynamische Wachstum, welches von einer Minimierung der Oberflächenenergie geprägt ist. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Ostwaldreifung<sup>[38,39]</sup>. Bei dieser wachsen mit der Zeit die großen Nanokristalle auf Kosten der kleineren, da aus Gründen der Oberflächenenergie größere Kristalle thermodynamisch stabiler sind. Durch Ostwaldreifung werden auch energetisch ungünstigen Grenzflächen, Ecken und Kanten minimiert.

Rasches Abkühlen beendet den Wachstumsvorgang und führt zu CdSe Nanokristallen, deren Oberfläche mit TOP/TOPO/HDA Molekülen bedeckt ist.

Um ein kontrolliertes Kristallwachstum zu gewährleisten, ist die Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln und Oberflächenstabilisatoren, welche eine Agglomeration der Kristalle verhindern, von entscheidender Bedeutung<sup>[40]</sup>. Die Variation der Ausgangsmaterialien, Lösungsmittel, Oberflächenliganden und weiterer Syntheseparameter ermöglicht es, in der kolloidalen Nanokristallsynthese eine Vielzahl an unterschiedlichen Materialsystemen herzustellen.

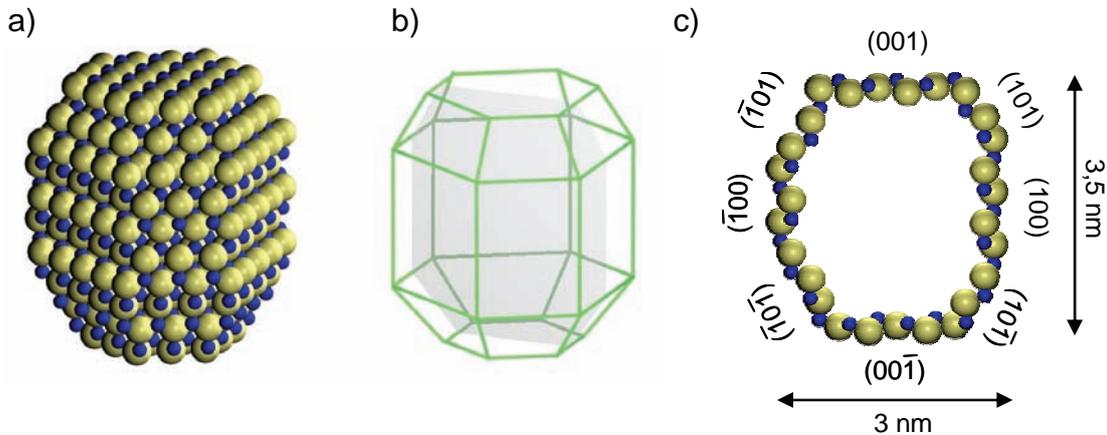


Abb. 2.3: Habitus eines perfekten wurtziten CdSe-Nanokristalls mit der Atomanordnung (gelb = Sulfid, blau = Cadmium) (a) und der Facettierung (b). (c) zeigt die äußeren Atome bei einem Schnitt durch die Längsachse des Kristalls (graue Fläche in (b)) mit Bezeichnung der Netzebenen.

### ***Kristallstruktur und Oberflächenfacetten von wurtziten Nanokristallen***

CdSe-Nanokristalle wachsen bevorzugt in einem hexagonalen Prisma (siehe Abb. 2.3)<sup>[41]</sup>. Die Ausbildung der Oberflächenfacetten wird dabei auf der einen Seite durch die Oberflächenenergien und auf der anderen Seite durch die chemische Reaktivität der unterschiedlichen Facetten kontrolliert.

Die Oberflächenenergie ergibt sich zum einen aus den ungesättigten Valenzen pro Fläche und zum anderen aus der Oberflächenladung. Auf der (001)- und (00 $\bar{1}$ )-Netzebene (Ober- und Unterseite) ist die Dichte an freien Valenzen am geringsten. Andererseits schließen diese beiden Ebenen jedoch entweder nur mit Cadmium- oder Selenatomen ab und sind dementsprechend elektrisch geladen. Auf den Seitenflächen ((100), bzw. ( $\bar{1}00$ )) ist andererseits die Anzahl der ungesättigten Valenzen größer, aber die Anzahl an Cd- und Se-Atomen gleich groß, woraus sich ungeladene Oberflächen ergeben. Die Minimierung der Oberflächenladung führt zur Ausbildung der schrägen (101)-Ebenen<sup>[41-43]</sup>.

Die chemische Reaktivität hängt im Wesentlichen vom Einfluss der stabilisierenden Oberflächenliganden (TOP/TOPO/HDA) ab. Insbesondere TOPO bindet dabei über den Sauerstoff an die freien Valenzen von Cadmiumatomen und reduziert somit deren Beitrag zur Oberflächenladung. Daher sind die cadmiumterminierten (001)-Ebenen in Gegenwart von TOPO-Liganden besonders stabil. An die selenterminierte (00 $\bar{1}$ )-Ebene dagegen binden keine Stabilisatoren, so dass diese Fläche besonders reaktiv ist und damit Ausgangspunkt für ein anisotropes kinetisches Wachstum sein kann<sup>[44]</sup>. Der in Abb. 2.3 exemplarisch gezeigte Kristall hat einen Durchmesser von 3 nm und ein Aspektverhältnis

von 1,2. Das Aspektverhältnis kann von 1,0 bei kleinen Nanokristallen bis etwa 1,5 bei großen Kristalldurchmessern (20 nm) variieren<sup>[45]</sup>.

Die unterschiedlichen Wachstumsmechanismen können gezielt genutzt werden, um ein asymmetrisches Wachstum zu forcieren<sup>[20,44,46]</sup>. Ausgangspunkt ist dabei das kinetische Wachstum unter hoher Monomerkonzentration auf der  $(00\bar{1})$ -Ebene, dadurch entstehen elongierte Nanokristalle mit hohem Aspektverhältnis<sup>[46]</sup>. Durch einen Wechsel vom kinetischen zum thermodynamischen Wachstum, z. B. durch Reduktion der Monomerkonzentration, können anschließend die schnell wachsenden Facetten durch langsamer wachsende  $(101)$ -Ebenen ersetzt werden, was in pfeil- und tannenbaumförmigen Nanokristallen resultiert<sup>[47]</sup>. Variiert man die Temperatur während des Wachstumsprozesses, so ist es auch möglich, verschiedene Kristallstrukturen aufeinander zu wachsen und somit 3-dimensionale Nanokristalle mit komplizierten Geometrien aus einem einzigen Halbleitermaterial herzustellen<sup>[20,47]</sup>.

Prinzipiell können Nanokristalle mit einer Photolumineszenz über den gesamten sichtbaren Bereich bis weit ins Infrarote synthetisiert werden. Abb. 2.4 zeigt eine Auswahl an möglichen Materialkombinationen und deren Emissionsspektren. Neben dem Material spielt auch die Größe eine entscheidende Rolle, wie man später in diesem Kapitel detailliert sehen wird.

### 2.1.3 Heterogen strukturierte Nanokristalle

Bisher wurden nur Materialsysteme betrachtet, die aus einem einzigen Halbleitermaterial bestehen. Es ist jedoch auch möglich, heterogene Nanokristalle aus unterschiedlichen Materialien zu erzeugen. Dazu werden die Reaktanden sukzessiv ausgetauscht, und die

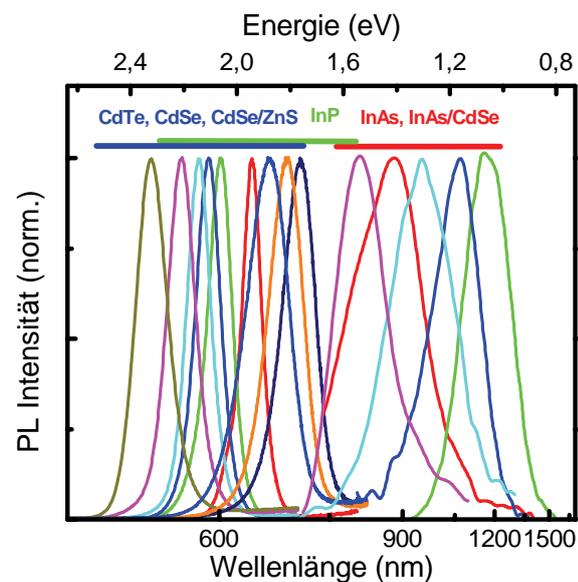


Abb. 2.4: Normierte Photolumineszenzspektren von Nanokristallen aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien und mit verschiedenen Größen.

Kristalle wachsen mit den jeweils vorhandenen Monomeren weiter<sup>[30,48-51]</sup>. Verwendet man dabei Materialien mit vergleichbaren Kristalleigenschaften (Gitterkonstante, Kristalltyp, Ionenradien) so kann ein monokristallines Wachstum erreicht werden und man erhält defektfreie Nanokristalle mit einer heterogenen Zusammensetzung.

Das einfachste Beispiel solcher Nanokristalle sind die Kern/Schale Kristalle<sup>[48,51,52]</sup>. Dabei wird um einen Nanokristallkern, z. B. aus CdSe, eine weitere typischerweise 1-2 Monolagen dicke Schale aus einem zweiten Halbleiter mit einer größeren Bandlücke wie z. B. Zinksulfid (ZnS; Bandlücke 3,6 eV) gewachsen<sup>[52]</sup>. Diese zusätzliche Energiebarriere beschränkt die erzeugten Ladungsträgerpaare im Kern und verringert den Überlapp zwischen deren Wellenfunktion und den Defektzuständen an der Oberfläche. Durch diese Art von Nanokristallen konnte eine signifikante Erhöhung der Quanteneffizienz von etwa 10 % auf mehr als 50 % erreicht werden<sup>[48,51,52]</sup>. Für einzelne Proben konnte auch eine Quanteneffizienz von nahezu 100 % beobachtet werden<sup>[48]</sup>.

Verwendet man dagegen Materialien, die in unterschiedlichen Gitterstrukturen kristallisieren, so kann man 3-dimensionale Objekte erzeugen<sup>[47,50,53]</sup>. Ausgangspunkt hierbei sind z. B. Cadmiumtellurid (CdTe)-Kerne mit einer Zinkblendestruktur. Auf deren Oberflächenfacetten kann ein zweites Material, z. B. CdSe in wurziter Kristallstruktur als Nanostäbchen gewachsen werden. An deren Ende wiederum können erneut CdTe-Kerne gewachsen werden, usw. Auf diese Weise ist es möglich, verästelte, dendrimerartige Strukturen aus Halbleitermaterialien auf der Nanometerskala 3-dimensional zu erzeugen. Da die einzelnen Materialien und zum Teil auch deren unterschiedliche Kristallstrukturen andere Bandlücken und verschiedene Potentialbarrieren haben, lassen sich vielfältige Bandschemata erzeugen<sup>[22,50]</sup>.

### ***CdSe/CdS Nanostäbchen***

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanostäbchen basieren ebenfalls auf wurziten CdSe- und CdS-Kristallen. Sie wurden von Dr. Dmitri Talapin in der Arbeitsgruppe von Prof. Weller in Hamburg synthetisiert<sup>[30]</sup>. Ausgangspunkt ist ein runder CdSe-Nanokristall mit einem Durchmesser von 2 nm. An diesen wird als zweites Halbleitermaterial CdS gewachsen, welches eine größere Bandlücke als CdSe hat (CdS: 2,6 eV, CdSe: 1,84 eV). Im Gegensatz zu einer CdS-Schale<sup>[48]</sup> wird hier das CdS nicht in einem isotropen Wachstumsprozess um den gesamten Kern gewachsen, sondern nur präferenziell auf einer Oberflächenfacette angelagert<sup>[30]</sup>. Dadurch entstehen Nanostäbchen aus CdS, an deren Ende sich ein runder CdSe-Nanokristall befindet. Abb. 2.5 zeigt Transmissions-Elektronen-Mikroskop Aufnahmen (TEM) von unterschiedlichen Nanostäbchen. In Abb. 2.5a sieht man die runden CdSe-Kerne, welche als Ausgangspunkt für die Synthese

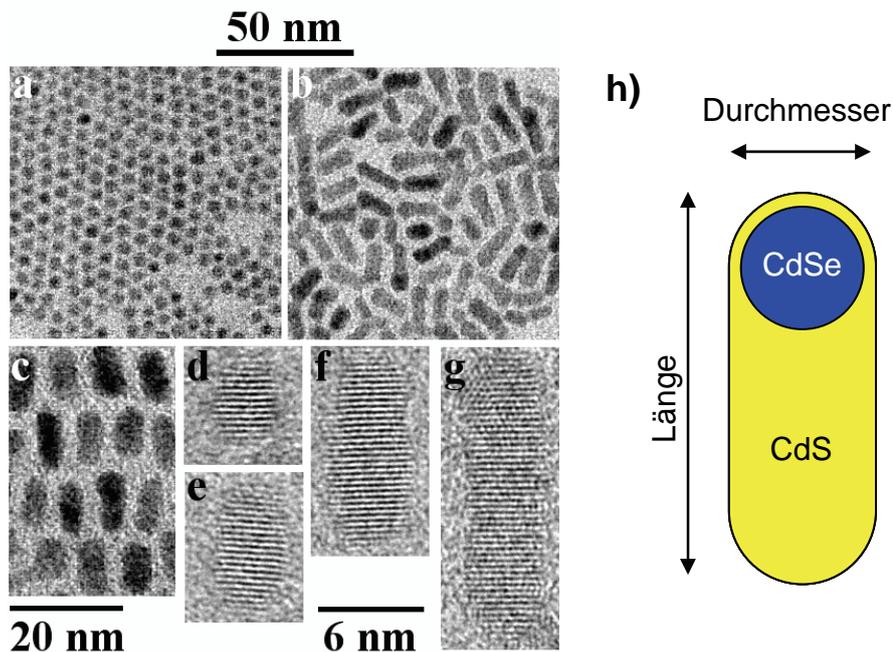


Abb. 2.5: Probenaufbau von CdSe/CdS Nanostäbchen. (a) TEM Aufnahme von runden CdSe-Kernen, die Ausgangspunkt der Synthese sind. (b), (c) TEM-Aufnahmen mit niedriger Auflösung von zwei unterschiedlichen Stäbchenlängen. (d) – (g) Hochauflösende TEM-Aufnahmen von Nanostäbchen mit zunehmendem Aspektverhältnis. (h) schematische Zeichnung der chemischen Zusammensetzung der Nanostäbchen<sup>[30]</sup>. (a) – (g) sind aus Talapin et al.<sup>[30]</sup>, Fig. 1 entnommen.

verwendet wurden. Die Abb. 2.5d bis g zeigen Nanokristalle mit unterschiedlicher Länge des CdS-Materials. Die Länge kann durch Kontrolle der Wachstumsbedingungen, insbesondere der Syntheszeit von nahezu rund (Aspektverhältnis  $\sim 1,6 = \text{Länge}/\text{Durchmesser}$ ) bis zu einem Aspektverhältnis von 4 eingestellt werden<sup>[30]</sup>. Da der Kontrast zwischen CdSe und CdS in TEM-Aufnahmen aufgrund der gleichen Kristallstruktur sehr gering ist, kann man den CdSe-Kern nur bei Aufnahmen mit niedrigerer Auflösung als Hell/Dunkel Unterschied ausmachen. Aufnahmen dieser Art zeigen in der Tat eine starke Asymmetrie mit einem Kern am Ende des Nanostäbchens<sup>[30]</sup>.

Verantwortlich für dieses asymmetrische Wachstum sind dabei im Wesentlichen dieselben Effekte wie bei reinen CdSe-Stäbchen<sup>[20,30,44,47]</sup>. Die hohe chemische Reaktivität der  $(00\bar{1})$ -Facette wird zusätzlich durch einen Unterschied in den Gitterkonstanten beider Materialien unterstützt: entlang der Längsachse (c-Achse) ist der Unterschied mit 4,2 % etwas größer als in der  $(001)$ -Ebene (3,8 %). Dadurch erhöht sich die Grenzflächenenergie auf den  $(100)$ -Facetten, verglichen mit den  $(001)$ -Facetten<sup>[30]</sup>. Die Synthese ist ausführlich bei Talapin et al. diskutiert<sup>[30]</sup>.

Da die Synthese bei niedrigen Temperaturen stattfindet, wird die Bildung einer Legierung verhindert und man hat eine klare Trennung zwischen CdSe und CdS in der Heterostruktur<sup>[30]</sup>. Weil das Wachstum präferenziell auf der  $(00\bar{1})$ -Facette stattfindet, wird der Durchmesser der Nanokristalle im Wesentlichen durch die Größe der CdSe-Kerne bestimmt und kann daher in einem weiten Bereich variiert werden. Eine genauere Analyse der TEM-Aufnahmen zeigt

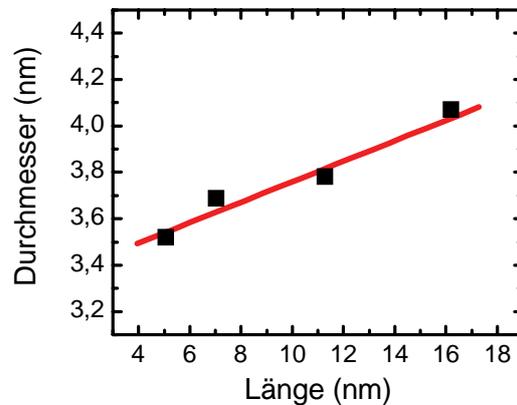


Abb. 2.6: Abhängigkeit des Durchmessers von CdSe/CdS Nanostäbchen von der Länge des Nanokristalls. Durchmesser und Länge wurden aus TEM-Aufnahmen abgelesen.

jedoch, dass der Durchmesser leicht mit dem Aspektverhältnis zunimmt. Daraus ist zu schließen, dass ein Wachstumsprozess von CdS auch auf den anderen Facetten stattfindet, aber aufgrund der niedrigeren chemischen Reaktivität eine deutlich geringere Wachstumsrate hat. Abb. 2.6 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Durchmesser des Nanokristalls und der Länge. Bei einer Gesamtlänge von 16 nm (Aspektverhältnis 4,0) beobachtet man eine Zunahme des Durchmessers um 0,6 nm. Dies entspricht 2 Monolagen von CdS, also einer geschlossenen Monolage um den kompletten Kern.

### ***Bandschema der CdSe/CdS-Nanostäbchen***

Die elektronischen Zustände innerhalb eines Halbleiterkristalls werden im Wesentlichen vom Bandschema bestimmt. Bei Heterostrukturen, die sich in der Bandlücke unterscheiden, hängt dieses von der Bandlücke und der relativen Lage der Bänder zueinander ab. Die Bandlücken für Halbleitermaterialien sind in der Regel sehr gut bekannt. CdS hat im Vergleich zu CdSe eine um 0,76 eV größere Bandlücke. Vergleicht man jedoch die Literatur für die relative Lage der Bänder untereinander, so zeigen sich wesentliche Unterschiede. Folgt man Nethercoat et al.<sup>[54]</sup>, so ergibt sich an der Schnittstelle einer CdSe/CdS Heterostruktur eine Typ I Anordnung mit einer Energiedifferenz im Leitungsband von 0,2 eV. In Abb. 2.7a ist das Bandschema eines Nanostäbchens entlang der Längsachse mit diesem Potentialunterschied gezeigt. Die Ladungsträger haben also sowohl im Leitungs- wie auch im Valenzband ihre niedrigste potentielle Energie im CdSe-Kern. Nach O'Donnel et al.<sup>[55]</sup> ergibt sich eine Typ II Konfiguration. Für das Elektron ist der Aufent-

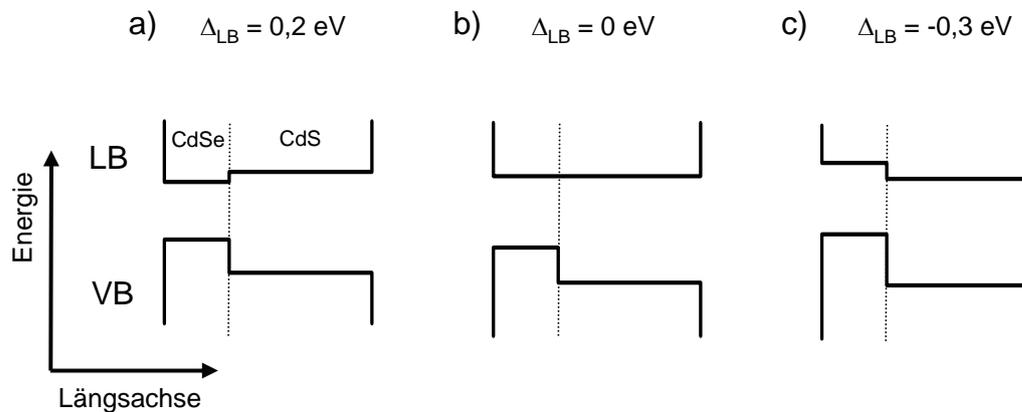


Abb. 2.7: Bandschema eines Nanostäbchens für verschiedene relative Lagen der Bänder zwischen CdSe und CdS. Gezeigt ist jeweils Leitungsband (LB) und Valenzband (VB) entlang der Längsachse des Nanokristalls. Die gestrichelte Linie entspricht der Grenzschicht zwischen CdSe und CdS. Von (a) nach (c) ist dabei der Potentialunterschied im LB von +0,2 eV über 0 eV auf -0,3 eV verändert worden. Zur Vereinfachung wurde für diese Darstellung die zusätzliche CdS-Schale um den Kern vernachlässigt.

halt energetisch im CdS am günstigsten und für das Loch im CdSe-Kern (Abb. 2.7c). Abb. 2.7b zeigt das Bandschema für einen flachen Übergang im Leitungsband.

Es ist also nicht möglich, aus der Literatur heraus die genaue Bandlage zu bestimmen. Allen Leitungsbandunterschieden gemeinsam ist jedoch ein relativ großer Potentialsprung im Valenzband. Daher kann man davon ausgehen, dass das Loch im CdSe Kern beschränkt ist. Wie spätere Rechnungen zeigen werden, hängt für das Elektron die räumliche Beschränkung stark vom Leitungsbandunterschied ab. Dieser muss daher experimentell bestimmt werden (siehe Abschnitt 5.1.2).

## 2.2 Optische und optoelektronische Eigenschaften

Ausgehend von der geometrischen Struktur, Zusammensetzung und Bandschemata der Nanokristalle, kann man deren optische und optoelektronische Eigenschaften untersuchen. Zunächst werden im Folgenden die Energiezustände von freien und anschließend von gebundenen Ladungsträgern in einem makroskopischen Kristall betrachtet. Davon ausgehend wird der Einfluss der Geometrie und der räumlichen Beschränkung auf die gebundenen Zustände untersucht. Zum Abschluss dieses Abschnitts wird die Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld und den Ladungsträgern im Nanokristall näher untersucht.

### *Bandstruktur des makroskopischen Kristalls*

Vernachlässigt man die Wechselwirkung von Elektronen untereinander, so kann man als einfachstes Modell für ein Elektron in einem Kristall eine stationäre Schrödingergleichung aufstellen, die neben dem Hamiltonoperator  $H$  nur noch ein periodisches Potential  $V_a$  enthält. Im Folgenden soll zur Vereinfachung zunächst nur eine Raumdimension betrachtet werden. Für einen 3-dimensionalen Kristall können die Gleichungen analog erweitert werden. Es ergibt sich damit:

$$[H(x) + V_a(x)] \psi(x) = E \psi(x). \quad (2.1)$$

Mit dem periodischen Potential ( $V_a(x+a) = V_a(x)$ ) ist die Lösung dieser Ein-Elektron-Schrödingergleichung:

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (2.2)$$

Dies entspricht einer ebenen Welle, moduliert mit einem gitterperiodischen Faktor  $u_k(x)$  für den gilt:  $u_k(x+a) = u_k(x)$ . Diese Formulierung heißt Bloch'sches Theorem und die Lösung ist die so genannte Bloch-Welle eines Elektrons. Aus der Periodizität des Modulationsfaktors folgt, dass Bloch-Wellen, deren Phase sich um ein geradzahliges Vielfaches von  $2\pi/a$  unterscheiden, identisch sind. Dies ist eine direkte Folge der Translationssymmetrie des Kristalls. Es genügt also, Wellenzahlen  $k$  zwischen  $-\pi/a$  und  $\pi/a$  zu betrachten. Dieser Wertebereich wird „Brillouin Zone“ des Kristalls genannt.

Für ein vernachlässigbar kleines Potential entspricht die Lösung einem freien Elektron, und die Dispersionsrelation ist daher eine Parabel. Abb. 2.8a zeigt die Dispersionsrelation eines freien Teilchens als graue Linie. Faltet man sie zurück in die Brillouin Zone (Abb. 2.8b), so ergeben sich für jede Wellenzahl mehrere Zustände mit den entsprechenden Energien. An den Rändern der Brillouin-Zone ( $\pm\pi/a$ ) schneiden sich verschiedene Para-

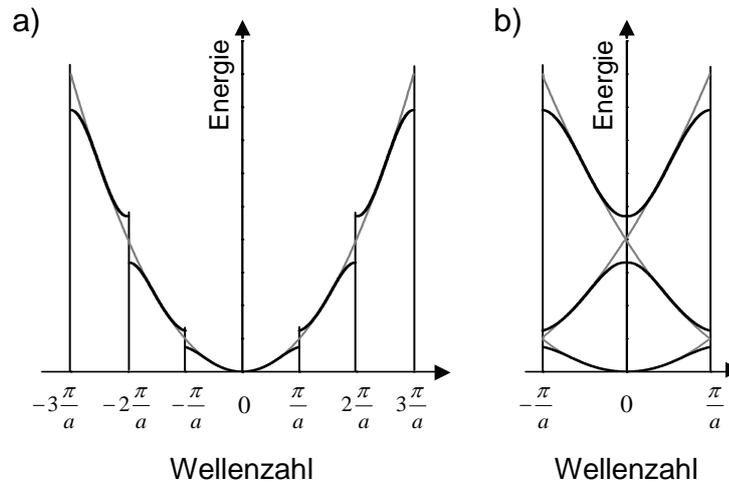


Abb. 2.8: Dispersionsrelation eines Elektrons in einem 1-dimensionalen Potential im erweiterten (a) und reduzierten (b) Zonenschema. Die graue Linie entspricht der Kurve eines freien Elektrons ohne Potential. Die schwarze Kurve entspricht schematisch einem Elektron in einem periodischen Gitter mit der Periodenlänge  $a$ .

beln und der Zustand ist entartet. Der Zustand lässt sich als Überlagerung der Bloch-Wellen ( $\psi_{\pi/a}$  und  $\psi_{\pi/a-2\pi/a} = \psi_{-\pi/a}$ ) beschreiben. Man erhält also zwei ortsfeste stehende Wellen ( $\psi_+ = \psi_{\pi/a} + \psi_{-\pi/a}$  und  $\psi_- = \psi_{\pi/a} - \psi_{-\pi/a}$ ) mit einer Periodenlänge von  $2a$ , die ihre Wellenbäuche entweder am Ort der Atomrümpfe oder dazwischen haben. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Elektron und Atomrümpfen führt ein Aufenthalt des Elektrons am Ort der positiven Gitterrümpfe jedoch zu einer Energieabsenkung. Sitzt das Elektron dagegen zwischen den Rümpfen, so kostet dies zusätzliche Energie. Daraus ergibt sich eine Aufhebung der Entartung und damit eine Aufspaltung der Energiewerte (schwarze Linien in Abb. 2.8). Das bedeutet aber auch, dass es Energielücken gibt, in denen es keine erlaubten Zustände mehr gibt. Diese Lücken werden in einem Kristall als Bandlücken (*engl. band gap*) bezeichnet. Innerhalb der einzelnen Bänder sind die Energiewerte weiterhin kontinuierlich.

### ***Effektive Masse***

Betrachtet man die Bewegung von Elektronen in einem Halbleiterkristall, so wird diese durch das gitterperiodische Potential beeinflusst. Die Bewegung lässt sich dabei durch das Konzept der effektiven Masse beschreiben<sup>[56]</sup>. In Analogie zu einem freien Teilchen gilt:

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

wobei  $\hbar$  die Heisenbergkonstante,  $m^*$  die effektive Masse und  $k$  die Wellenzahl des Elektrons ist. Bei einem freien Teilchen gilt:  $m^*(k) = m_0$ . In jedem periodischen Potential gibt es Extrema in der Bandstruktur. In der Nähe eines solchen kann man die Energie  $E(k)$  folgendermaßen nach Taylor entwickeln:

$$E(k) = E_0 + (k - k_0) \left. \frac{dE}{dk} \right|_{k=k_0} + \frac{1}{2} (k - k_0)^2 \left. \frac{d^2E}{dk^2} \right|_{k=k_0} + \dots \quad (2.4)$$

Misst man nun die Energie relativ zu  $E_0$  und die Wellenzahl relativ zu  $k_0$ , so erhält man:

$$E(k) = \frac{1}{2} k^2 \left. \frac{d^2E}{dk^2} \right|_{k=0} + \dots \quad (2.5)$$

In der Nähe eines Extremums können die Beiträge von höherer Ordnung vernachlässigt werden. Damit kommt man mit Gleichung (2.3) auf:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{d^2E}{dk^2} \right|_{k=0} = \text{const.} \quad (2.6)$$

Die effektive Masse gibt dabei die Reaktion auf eine externe Kraft wie zum Beispiel elektrische oder magnetische Felder an und kann über solche Experimente auch direkt gemessen werden<sup>[57]</sup>. Für ein freies Elektron gibt Relation (2.6) genau wieder die Masse  $m_0$ . Analoge Überlegungen führen zu einem äquivalenten Ergebnis für Löcher im Valenzband. Tabelle 2.2 enthält die effektiven Massen und weitere Materialkonstanten für CdSe und CdS.

	CdSe	CdS
$E_g$ [eV]	1,84	2,6
$a_{\text{hex}}$ [Å]	4,30	4,13
$c_{\text{hex}}$ [Å]	7,01	6,75
$m_{e,\text{eff}}^*/m_0$	0,13	0,18
$m_{h,\text{eff}}^*/m_0^+$	0,45 <sup>  </sup> / 1,1 <sup>⊥</sup>	0,7 <sup>  </sup> / 2,5 <sup>⊥</sup>
$r_{\text{Exciton}}$ (nm)	4,9	2,8
$R_y$ (meV)	16	29

<sup>+</sup> Die effektive Masse hängt für das Loch von der Orientierung des Nanokristalls relativ zur Vorzugsachse ab.

Tabelle 2.2: Bandlücke ( $E_g$ ), Gitterkonstanten für die hexagonale ( $a/c_{\text{hex}}$ ) Kristallstruktur, effektive Massen von Elektron und Loch ( $m_{e/h,\text{eff}}$ ), Exziton Bohr Radius ( $r_{\text{Exciton}}$ ) und Exziton Rydberg Konstante ( $R_y$ ) für CdSe und CdS.

### 2.2.1 Exziton im makroskopischen Halbleiterkristall

Bisher wurden Elektron und Loch als *freie* Teilchen in einem Halbleiterkristall angesehen, die beide gleichzeitig durch das Anregen eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband entstehen. Da diese beiden Partikel jedoch durch die Coulombanziehung attraktiv miteinander wechselwirken, kann sich ein gebundenes Elektron-Loch-Paar ergeben, das als Exziton bezeichnet wird. Die Energiezustände eines Exzitons ergeben sich aus folgendem Hamiltonoperator:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2 m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2 m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}. \quad (2.7)$$

Die ersten beiden Terme entsprechen den kinetischen Energien von Elektron bzw. Loch, der letzte Term enthält die Coulombwechselwirkung. Dieser Ausdruck entspricht in seiner Struktur exakt dem Ansatz für das Wasserstoffatom, nur mit unterschiedlichen effektiven Massen und einer relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$ . Der Lösungsformalismus ist daher direkt übertragbar. Es ergeben sich Energiezustände, die über eine Hauptquantenzahl  $n$  und eine Rydbergkonstante  $R_y$  (entspricht der Energie des Grundzustands) beschrieben werden können:

$$E_n = \frac{R_y}{n^2} \quad (2.8)$$

$$R_y = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot a_B} \quad (2.9)$$

In die Rydbergkonstante geht wiederum der Exzitonradius  $a_B$  (Exziton-Bohr-Radius) ein:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.10)$$

dabei entspricht  $\mu$  der reduzierten Elektron-Loch Masse:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2.11)$$

Da die effektiven Massen in Halbleitern kleiner sind als die Masse eines freien Elektrons und die dielektrische Konstante größer ist als im Vakuum, ergeben sich Exzitonradien in der Größenordnung von einigen Nanometern. Das Ladungsträgerpaar ist daher über einige tausend Gitteratome delokalisiert. Man spricht in so einem Fall von Wannier-Mott-Exzitonen, im Gegensatz zu Frenkel-Exzitonen für stark lokalisierte Ladungsträgerpaare<sup>[58]</sup>.

Die Bindungsenergie ist mit 1-100 meV für typische Halbleiter deutlich kleiner als die des Wasserstoffatoms. Die Werte für CdSe und CdS sind in Tabelle 2.2 angegeben.

### Valenzbandentartung

Die Grundlage für die obigen Betrachtungen ist ein gitterperiodisches Potential der Atomrümpfe. Bis zu diesem Punkt wurden die Potentiale als räumlich isotrop angesehen. Da die Ursache des Potentials aber Atomorbitale sind, die einen Drehimpuls und davon abhängig auch eine Orientierung haben, muss dieser Einfluss auf die Exzitonenergie berücksichtigt werden. Auch der Elektron- und Lochspin und dessen Kopplung an den Bahndrehimpuls kann bei einer detaillierten Betrachtung nicht mehr vernachlässigt werden. Abb. 2.9 zeigt die Bandstruktur wiederum in parabolischer Näherung unter Berücksichtigung dieser Einflüsse.

Das Leitungsband setzt sich aus dem 5s-Orbital des Cadmiums zusammen<sup>[59]</sup>. Dieses hat einen Drehimpuls von  $L = 0$ , ist damit räumlich isotrop und somit nur zweifach durch den Spin des Elektrons entartet. Im Fall des Valenzbandes dagegen ergeben sich aufgrund der 4p-Orbitale des Selens deutliche Energieaufspaltungen. Berücksichtigt man die Spin-Bahn Kopplung, so ergibt sich ein Gesamtdrehimpuls  $J = L+s, \dots, |L-s| = \{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\}$ . Für  $J = 3/2$  muss aufgrund der z-Komponente zwischen  $m_J = \pm 3/2$  (A-Exziton) und  $m_J = \pm 1/2$  (B-Exziton) unterschieden werden. Diese beiden Valenzbänder weisen nicht nur eine unterschiedliche Krümmung (und damit effektive Masse) auf, sondern haben auch aufgrund der Aufhebung der Symmetrie in der hexagonalen Struktur eine Energieaufspaltung von 25 meV für eine Wellenzahl von  $k = 0$ <sup>[45,60]</sup>. Für den Gesamtdrehimpuls  $J = 1/2$  ergibt sich durch die Spin-Bahn Kopplung das so genannte C-Exziton mit einem Energieunterschied von 0,42 eV<sup>[60]</sup>.

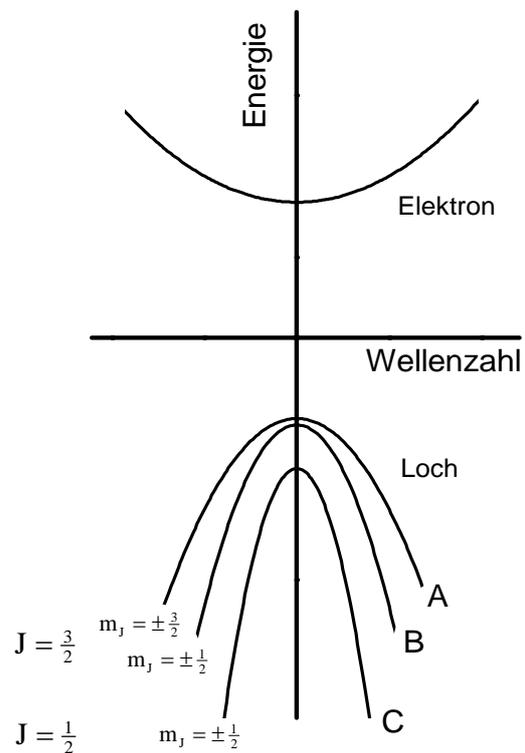


Abb. 2.9: Dispersionsrelation eines Exzitons in einem wurtziten Halbleiterkristall unter Aufhebung der Valenzbandentartung. Die Quantenzahlen für die Lochzustände und deren z-Komponenten sind angegeben.

### 2.2.2 Exziton im Halbleiternanokristall

Bisher wurde angenommen, dass das Exziton sich in einem unendlich ausgedehnten Kristall befindet, so dass Effekte wie räumliche Beschränkung der Ladungen durch Ränder keine Rolle spielen. Da im makroskopischen Kristall die Bewegungsrichtung ebenso wie der Impuls in keiner Raumrichtung eingeschränkt ist, nimmt die Zustandsdichte oberhalb der Bandlücke mit zunehmender Energie kontinuierlich zu (Abb. 2.10a). In epitaktischen Schichten ist es möglich, die Bewegung entlang einer Richtung einzuschränken, in Quantendrähten wird die Bewegung in 2 Dimensionen beschränkt. In diese Richtungen sind nur noch diskrete Energie- und Impulswerte zulässig. Dadurch entstehen in 1- und 2-dimensional beschränkten Systemen diskrete Sprünge in der Zustandsdichte, wobei in jedem Subband noch immer kontinuierliche Energiewerte existieren (Abb. 2.10b & c). Reduziert man die Bewegung der Ladungsträger jedoch in allen drei Raumdimensionen, so kommt man zu Quantenpunkten mit singulären Energiewerten in der Zustandsdichte (Abb. 2.10d). Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, hängen die Energiewerte dieser Zustände sehr stark von der räumlichen Beschränkung ab.

Dies ermöglicht es, durch die Geometrie der Nanokristalle die optischen Eigenschaften, unter anderem die Emissionsenergie, in einem weiten Bereich zu kontrollieren, und macht diese neue Art von Materialien zu einem viel versprechenden Ausgangspunkt für zukünftige Forschung und Anwendungen.

Im Folgenden werden die Einflüsse einer 3-dimensionalen räumlichen Beschränkung diskutiert. Ausgangspunkt ist dabei zunächst ein sphärisches Potential mit unendlich hohen Potentialbarrieren an den Rändern, dessen Radius variiert

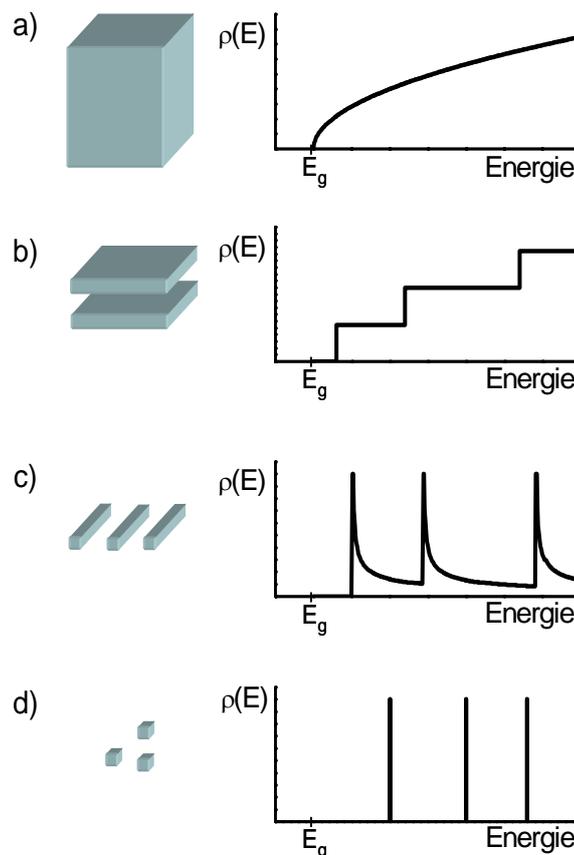


Abb. 2.10: Zustandsdichten für einen Ladungsträger in unterschiedlich beschränkten Dimensionen.  $E_g$  entspricht der Bandlücke des Makrokristalls

wird. Solange der Kristallradius deutlich größer als die Exzitonausdehnung ist, spürt das Exziton als Gesamtes die Beschränkung. Aufgrund der endlichen Ausdehnung des Kristalls kann dessen kinetische Energie nur noch diskrete Energiewerte annehmen. Dieser Bereich wird als schwache Beschränkung (*engl. weak confinement*<sup>[61]</sup>) bezeichnet. Ist dagegen der Kristalldurchmesser kleiner als der Exzitonradius, so wird die Quantisierungsenergie für Elektron und Loch jeweils deutlich stärker als die Coulombwechselwirkung. Daher kann man diese Situation als zwei in erster Näherung unabhängige Ladungsträger betrachten, bei der jeder für sich eine Quantisierung seiner Energiezustände erfährt<sup>[6,16,45,48,52,62]</sup>. Man spricht von starker Beschränkung (*engl. strong confinement*<sup>[61]</sup>). Im terminologisch strengen Sinn kann man dann auch nicht mehr von einem Exziton reden, da die attraktive Wechselwirkung nicht mehr den dominierenden Anteil an der Gesamtenergie hat. Dennoch wurde auch für diesen Bereich der Begriff „Exziton“ geprägt und wird daher weiterhin verwendet.

Da in beiden Bereichen die Quantisierung der Bewegungsenergie eines Teilchens (entweder ein Exziton oder ein Ladungsträger) in einem Potentialtopf die entscheidende Rolle spielt, wird im Folgenden kurz eine allgemeine Lösung dieses Problems skizziert. Anschließend wird diese Lösung auf die schwache und starke Beschränkung des Exzitons angewandt.

### ***Partikel im sphärischen symmetrischen Potentialtopf***

Gesucht wird die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für einen sphärischen Potentialtopf mit radialsymmetrischem Potential  $U(r)$ . Der Hamiltonoperator für dieses Problem ist:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + U(r), \quad \text{wobei } r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (2.12)$$

Aufgrund der radialen Symmetrie wird die Lösung in sphärischen Koordinaten gesucht. Damit ergibt sich der Laplace-Operator zu:

$$\nabla^2 = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \nu} \left[ \frac{\partial}{\partial \nu} \left( \sin \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \right) + \frac{1}{\sin \nu} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (2.13)$$

wobei  $r$  der radiale Abstand,  $\nu$  der azimutale und  $\varphi$  der radiale Winkel ist. Da das Potential radialsymmetrisch ist, lässt sich der Lösungsansatz separieren. Ohne in die mathematischen Details zu gehen, erhält man für die Lösung folgenden Ausdruck<sup>[63]</sup>:

$$\psi_{n,l,m}(r, \nu, \varphi) = \frac{u_{n,l}(r)}{r} Y_{lm}(\nu, \varphi). \quad (2.14)$$

$Y_{lm}(\nu, \varphi)$  sind die Laguerre-Polynome und enthalten die sphärischen Anteile der Lösung. Die Energieeigenwerte  $E_{n,l}$  werden durch die radiale Schrödingergleichung festgelegt:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{d^2}{dr^2} + U(r) + \frac{\hbar^2}{2Mr^2} l(l+1) \right] u_{n,l}(r) = E_{n,l} u_{n,l}(r). \quad (2.15)$$

Die Lösungen werden durch drei Quantenzahlen charakterisiert: die Hauptquantenzahl  $n$ , die Drehimpulsquantenzahl  $l$  und deren z-Komponente  $m$ . Entsprechend ihrem Drehimpuls werden die Zustände analog zum Wasserstoffatom mit s-, p-, d-, f-Zustände bezeichnet und sind  $(2l+1)$ -fach entartet ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ).

Im einfachsten Fall ist das Potential  $U(r)$  kastenförmig:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \leq a \\ \infty & \text{für } r > a \end{cases}, \quad (2.16)$$

die Energieeigenwerte lassen sich dann durch die Nullstellen der sphärischen Besselfunktion  $\chi_{nl}$  darstellen:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2Ma^2}. \quad (2.17)$$

Der Wert der ersten Nullstelle  $\chi_{10}$  entspricht genau  $\pi$ . Wie man sieht, sind die Energien proportional zum inversen quadratischen Radius des Kristalls. Daraus ergibt sich, dass für genügend kleine räumliche Beschränkungen sehr große Quantisierungsenergien auftreten können.

Mittels dieser Lösung können nun die verschiedenen Bereiche der räumlichen Beschränkung betrachtet werden, indem man für die Massen und Radien die entsprechenden Werte einsetzt.

### ***Schwache Beschränkung des Exzitons***

Bei der schwachen Beschränkung eines Exzitons ist dessen Schwerpunktsbewegung quantisiert. Die kinetische Quantisierungsenergie ist kleiner als die Coulombbindungsenergie. Ein typischer Halbleiternanokristall, bei dem dieser Bereich vorliegt ist zum Beispiel Kupferchlorid (CuCl). Dessen Exzitonradius beträgt 0,7 nm und die Rydbergenergie 190 meV<sup>[60]</sup>. Typische Nanokristalldurchmesser sind in der Größenordnung von

einigen Nanometern und damit größer als das Exziton. Die Gesamtenergie des Exzitons lässt sich aus der Bandlücke  $E_g$ , der Bindungsenergie und der Quantisierungsenergie für die Bewegung darstellen<sup>[16,45]</sup>:

$$E_{n,m,l} = E_g - \frac{R_y}{n^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{ml}^2}{2Ma^2}. \quad (2.18)$$

Dabei entspricht  $M$  der Schwerpunktsmasse des Exzitons. Der quantenmechanische Zustand wird durch jeweils zwei Quantenzahlen für den Energiezustand des Exzitons (1s, 2s, 2p, ...; siehe Abschnitt 2.2.1) und zwei Quantenzahlen für die Bewegungsenergie im Potentialtopf (ebenfalls 1s, 2s, 2p, ...; siehe vorheriger Abschnitt, unter Vernachlässigung der z-Komponente) beschrieben. Die Quantisierungsenergie für die Exzitonbewegung in einem 10 nm CuCl-Nanokristall liegt in der Größenordnung von einigen Millielektronvolt, ist also deutlich kleiner als die Bindungsenergie von 190 meV.

### Starke Beschränkung des Exzitons

Verkleinert man den Radius eines Nanokristalls weiter oder untersucht man Halbleiternanokristalle mit einem größeren Exzitonradius, so befindet man sich im Bereich der starken Beschränkung. Die Gesamtenergie des Exzitons ergibt sich dann aus der Bandlücke und den separaten Quantisierungsenergien der beiden Ladungsträger zu<sup>[16,45]</sup>:

$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2m_e^* a^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2m_h^* a^2} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu a^2}, \quad (2.19)$$

mit reduzierter Masse

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}. \quad (2.20)$$

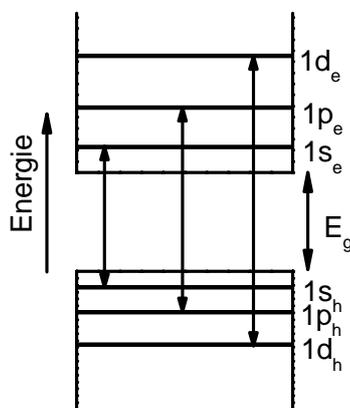


Abb. 2.11: Bandstruktur eines idealen, sphärischen Nanokristalls mit isotropen effektiven Massen und nicht wechselwirkenden Ladungsträgern. Die Linien entsprechen den Energieniveaus des Elektrons (1s<sub>e</sub>, 2p<sub>e</sub>, 1d<sub>e</sub>) und des Lochs (1s<sub>h</sub>, 2p<sub>h</sub>, 2d<sub>h</sub>). Die Pfeile zeigen die optisch erlaubten Übergänge.

Aufgrund der Energie- und Drehimpulserhaltung können in diesem einfachen Bild zwischen den Elektron- und den Lochzuständen nur Übergänge mit gleicher Haupt- und Drehimpulsquantenzahl angeregt werden. Abb. 2.11 zeigt ein solches Energieschema und die erlaubten Übergänge. Auf der einen Seite hat man sehr diskrete Übergänge wie in einem Atom, andererseits kann man deren energetische Position durch die Wahl von Größe und Material variieren (siehe Gleichung (2.19)). Dies macht klar, warum Nanokristalle manchmal auch als „künstliche Atome“ bezeichnet werden.

### **Coulombwechselwirkung**

In Gleichung (2.19) wurde angenommen, dass Elektron und Loch nicht miteinander wechselwirken. Aufgrund der starken räumlichen Beschränkung kommt es aber sogar zu einer Verstärkung der attraktiven Wechselwirkung, die zwar vom Betrag her kleiner als die Quantisierungsenergie ist, aber für einen quantitativen Vergleich nicht vernachlässigt werden kann<sup>[16,45,64]</sup>. Unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkung wird der Hamiltonoperator zu:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2 m_e^*(\vec{r}_e)} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2 m_h^*(\vec{r}_h)} \nabla_h^2 + V_e(r_e) + V_h(r_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}. \quad (2.21)$$

Die unabhängigen Potentiale für Elektron und Loch und die Ortsabhängigkeit der effektiven Massen drücken aus, dass bei einer heterogenen Zusammensetzung der Nanokristalle (z. B. Nanostäbchen aus Abschnitt 2.1.3) die Materialparameter für Elektron und Loch unterschiedlich sein können und von der räumlichen Position abhängen können.

Die Coulombwechselwirkung für den Übergang in den ersten angeregten Zustand wurde von mehreren Autoren mittels Variationsrechnung untersucht<sup>[64-66]</sup>. Die Energie des Grundzustandes kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$E_{1s \rightarrow 1s} = E_g + E_{Quant.} + E_{Coul.} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{10}^2}{2 \mu a^2} - 1,786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 a} \quad (2.22)$$

Diese Korrektur durch die Coulombwechselwirkung führt zu einer guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie<sup>[16]</sup>. Die Coulombwechselwirkung ist proportional zum inversen Nanokristallradius  $a$ , wohingegen die Quantisierungsenergie proportional zum quadrierten inversen Radius ist. Abb. 2.12a zeigt die Exzitonenergien für einen sphärischen CdSe-Nanokristall in Abhängigkeit vom Kristallradius, sowohl mit, als auch ohne Coulombwechselwirkung. In Abb. 2.12b ist die Energie in die verschiedenen

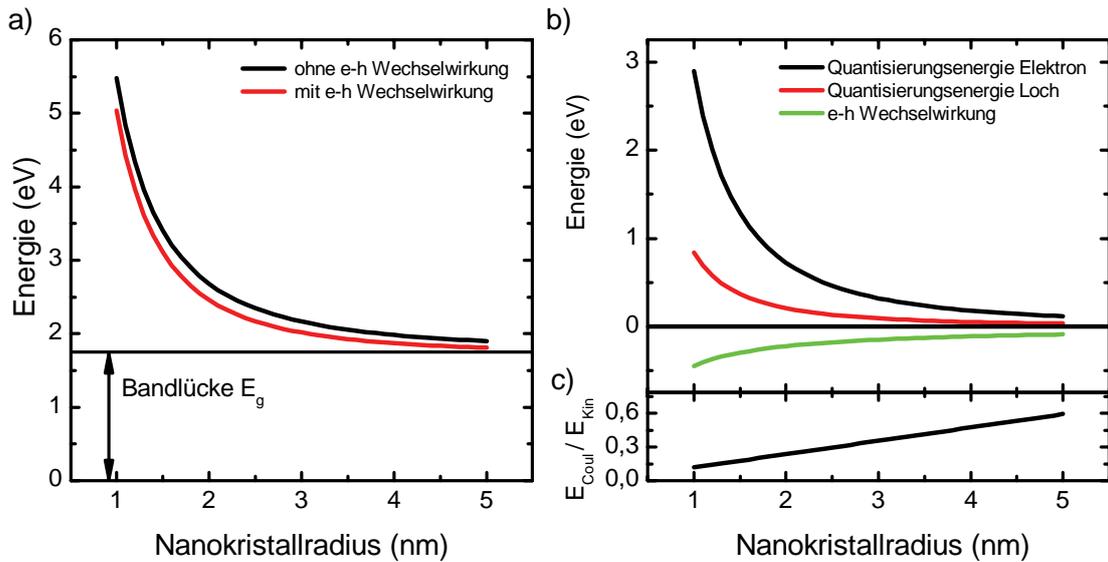


Abb. 2.12: Exzitonenergie in Abhängigkeit vom Nanokristallradius für einen runden CdSe-Kristall nach Gleichung (2.22). (a) Exzitonenergie mit und ohne Elektron-Loch (e-h) Wechselwirkung. (b) Aufteilung der Energie in die verschiedenen Energieanteile. (c) Verhältnis der Coulombenergie  $E_{Coul}$  zur Quantisierungsenergie  $E_{kin}$  in Abhängigkeit vom Nanokristallradius.

Energieanteile aufgeteilt. Die Quantisierungsenergie des Lochs ist um das Verhältnis der effektiven Massen geringer als die des Elektrons. Betrachtet man das Verhältnis der Coulombwechselwirkung zur gesamten Quantisierungsenergie (Abb. 2.12c), so zeigt sich, dass deren Anteil mit abnehmendem Radius linear abnimmt, was sich aus der unterschiedlichen Abhängigkeit dieser Energien vom Nanokristallradius erklärt. In dieser Arbeit werden Nanokristalle mit einem Radius von etwa 2 nm untersucht. Für diese Größe entspricht der Anteil der Coulombwechselwirkung etwa 20 % der Quantisierungsenergie (220 meV). Für die späteren quantitativen Vergleiche zwischen Theorie und Experimenten kann daher die Coulombwechselwirkung nicht vernachlässigt werden.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass die Energiezustände in sphärischen Nanokristallen gut verstanden sind. Vernachlässigt man in der starken Beschränkung die Coulombwechselwirkung, so können sie vollständig analytisch gelöst werden. Berücksichtigt man die Coulombwechselwirkung, so muss man auf Variationsrechnungen zurückgreifen, und die Energie ist nur noch für den Grundzustand geschlossen darstellbar (Gleichung (2.22)).

Möchte man dagegen Nanokristalle mit einer reduzierten Symmetrie untersuchen, so sind deren Energiezustände nicht mehr geschlossen darstellbar, und man muss numerische Lösungsverfahren verwenden, wie im nächsten Abschnitt beschrieben.

### **Numerische Lösung der Schrödingergleichung**

Betrachtet man erneut die Schrödingergleichung unter Verwendung des Hamiltonoperators aus Gleichung (2.12):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{x}) \right\} \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x}), \quad (2.23)$$

so zeigt sich, dass es sich aus mathematischer Sicht nur um eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung handelt, deren Eigenfunktionen und Eigenwerte gesucht werden. Eine solche Gleichung lässt sich mit Methoden der finiten Elemente Rechnung auch numerisch lösen<sup>[67]</sup>. Ohne auf die Theorie im Detail einzugehen, sei hier nur erwähnt, dass dazu die Geometrie, auf der die Lösung gelten soll, in eine endliche Zahl an Stützpunkten zerlegt wird. An diesen Stützpunkten wird dann die Lösung  $\psi(\vec{x})$  mittels numerischer Verfahren bestimmt, so dass an allen Punkten die Differentialgleichung (2.23) erfüllt ist. Die einzige weitere Voraussetzung für die Lösung ist die Vorgabe einer Randbedingung an die Lösung  $\psi(\vec{x})$ . Für die Schrödingergleichung mit unendlich hohen Potentialbarrieren muss die Wellenfunktion auf dem Rand  $\partial\Omega$  der Geometrie verschwinden:

$$\psi(\vec{x})|_{\vec{x} \in \partial\Omega} = 0. \quad (2.24)$$

Eine detaillierte Abhandlung über das numerischen Lösungsverfahren findet sich zum Beispiel in den „Numerical Recipies“ von W. H. Press et al.<sup>[67]</sup>.

Das Problem asymmetrischer Geometrien und Potentiale ist damit auf die Erzeugung eines entsprechenden Gitters aus finiten Elementen reduziert. Für die Lösung von partiellen Differentialgleichungen mittels finiter Elemente Methoden gibt es eine große Menge an algorithmischen Bibliotheken und Programmen. In dieser Arbeit wurden die kommerziell erhältlichen Programmpakete „FemLab 3.1“<sup>[68]</sup> und „MatLab 7.0“<sup>[69]</sup> verwendet.

Prinzipiell ist es möglich, die numerische Lösung in einer 3-dimensionalen Geometrie zu errechnen. Da die Rechenzeit und der Speicherbedarf jedoch stark von der Anzahl der Stützpunkte und diese wiederum von der Raumdimension abhängen, ist es von großem Vorteil, die Dimension durch geeignete Wahl eines Koordinatensystems zu reduzieren. Bei Nanostäbchen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, bietet es sich aufgrund der Symmetrieachse in der Längsrichtung an, Zylinderkoordinaten zu verwenden. Gleichung (2.23) lautet dann:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + U(r, \varphi, z) \right\} \psi(r, \varphi, z) = E \psi(r, \varphi, z), \quad (2.25)$$

wobei  $r$  die radiale Komponente und  $z$  die axiale Richtung auszeichnet. Da  $\psi(r=0, \varphi, z)$  kein äußerer Rand des Kristalls mehr ist, geht die Randbedingung dort in eine von Neumann-Bedingung über. Das heißt, dass der Wellenfunktionsfluss senkrecht zum Rand verschwinden muss. Diese Differentialgleichung hängt noch immer von drei Variablen ab. Sucht man jedoch nur die Lösung für den energetisch niedrigsten Zustand, so erwartet man für ein zylindersymmetrisches Potential eine radialsymmetrische Lösung. Da diese nicht mehr von einem Winkel abhängt, reduziert sich die Gleichung zu:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + U(r, z) \right\} \psi(r, z) = E \psi(r, z) \quad (2.26)$$

und lässt sich damit in einer 2-dimensionalen Geometrie lösen.

### ***Beispiel der finiten Elemente Lösung anhand eines Kern-Schale Partikels***

Abb. 2.13 zeigt einen typischen Nanokristall, der nicht mehr die einfachste mögliche Geometrie aufweist. Er besteht aus einem CdSe-Kern und ist mit einer sphärischen CdS-Schale umgeben. Auch wenn dieses Problem noch vollständig analytisch gelöst werden kann<sup>[6,62]</sup>, soll es hier als Beispiel dienen, um die finite Elemente Methode zu diskutieren. CdSe und CdS unterscheiden sich in der Bandlücke und den effektiven Massen von Elektron und Loch (siehe Tabelle 2.2). Da bei den numerischen Lösungen Elektron und Loch vorerst wiederum als unabhängige Ladungsträger betrachtet werden, kann Gleichung (2.26) für jeden Ladungsträger separat gelöst werden. Abb. 2.14b zeigt den Potentialverlauf. An dieser Stelle etwas willkürlich, wurde dabei im Leitungsband ein flacher Übergang zwischen CdSe und CdS angenommen, entsprechend größer ist die Potentialbarriere im Valenzband. Eine Begründung für dieses Bandschema findet sich später in dieser Arbeit (siehe Abschnitt 5.1.2). Mittels der finiten Elemente Algorithmen kann nun die Geometrie in Zylinderkoordinaten erstellt werden und mit Stützpunkten gefüllt werden (Abb. 2.14a). Anschließend wird die Differentialgleichung gelöst und zwar jeweils für Elektron

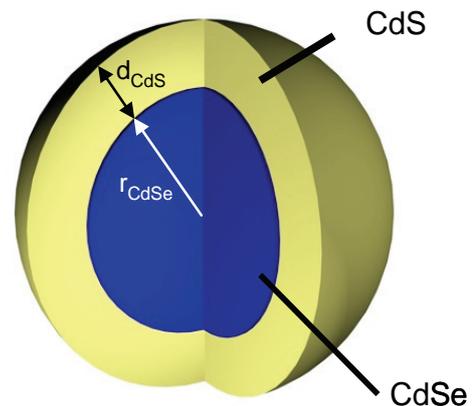


Abb. 2.13: Geometrischer Aufbau eines sphärischen Nanokristall mit einem CdSe-Kern mit einem Radius  $r_{\text{CdSe}}$  und einer CdS Schale der Dicke  $d_{\text{CdS}}$ .

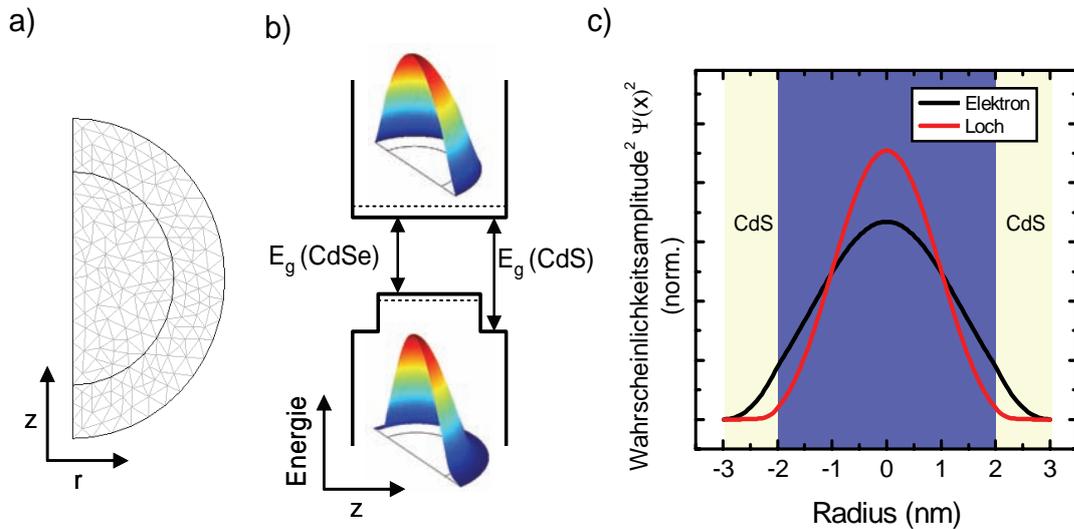


Abb. 2.14: Finite Elemente Lösung der Wellenfunktion in einem sphärischen Nanokristall. (a) Geometrie in Zylinderkoordinaten mit entsprechender Aufteilung in Stützpunkte. (b) Potentialverlauf in Leitungs- und Valenzband mit Falschfarbendarstellung der Lösung  $\psi$ . Die gestrichelten Linien entsprechen jeweils den Quantisierungsenergien. (c) Wahrscheinlichkeitsamplitude der Wellenfunktionen entlang der  $z$ -Achse.

und Loch (siehe Nebenbild Abb. 2.14b). Abb. 2.14c zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (normierte quadrierte Wellenfunktion) für beide Ladungsträger. Wie erwartet hat das Loch aufgrund des großen Potentialunterschieds im CdS seine größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern. Die Quantisierungsenergie liegt auch nur knapp oberhalb der Bandlücke von CdSe (siehe gestrichelte Linie in Abb. 2.14b), wohingegen das Elektron über den gesamten Nanokristall verteilt ist. Ausgehend von den Wellenfunktionen kann man nun Parameter wie zum Beispiel den Wellenfunktionsüberlapp in Abhängigkeit von der Geometrie studieren.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass das effektive Massenmodell, welches hier iterativ gelöst wurde, keine Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das finite Elemente Modell daher um einen Coulombwechselwirkungsterm erweitert. Dies ermöglicht die Berücksichtigung der Elektron-Loch Wechselwirkung in komplexeren, analytisch nicht mehr lösbaren, Geometrien wie zum Beispiel Nanostäbchen. Eine detaillierte Diskussion dieses erweiterten effektiven Massenmodells und dessen iterativer Lösung findet sich im Anhang A.

### 2.3 Exziton im elektrischen Feld

Bisher wurden die Energiezustände von ungestörten Exzitonen betrachtet. Deren optische Eigenschaften können durch Wahl von Material und Geometrie vom Ultravioletten bis weit ins Infrarote manipuliert werden. Diese Art von Kontrolle kann jedoch nur während der Synthese ausgeübt werden. Nach dem Herstellungsprozess und dem Einbau in eine Struktur oder Probe sind Material und Geometrie nicht mehr veränderbar. Denkt man jedoch bei Nanokristallen an eine Anwendung in optischen Schaltern und Modulatoren, so ist eine aktive Manipulation der Emission auch nach dem Einbau in Proben oder Strukturen erwünscht. In der Analogie von Nanokristallen als künstliche Atome denkt man dabei an den Starkeffekt durch elektrische Felder und den Zeeman-Effekt durch magnetische Felder. Für die optoelektronischen Anwendungen sind elektrische Felder von großem Vorteil, da sie deutlich einfacher zu erzeugen und zu kontrollieren sind als magnetische Felder.

Von der Untersuchung von gebundenen Elektron-Loch-Paaren in Halbleitern ist bekannt, dass man die Emissionsenergie durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes manipulieren kann<sup>[58]</sup>. In Analogie zur Atomphysik wird dabei von einer Stark-Verschiebung oder einem Starkeffekt gesprochen.

Legt man ein elektrisches Feld an einen makroskopischen Halbleiterkristall, so wird der Franz-Keldysh-Effekt beobachtet. Durch die Verkipfung der Bänder unter starken elektrischen Feldstärken ist eine Absorption von Photonen auch unterhalb der Bandkante möglich<sup>[70]</sup>. Betrachtet man die Wirkung eines elektrischen Feldes auf ein coulombgebundenes Exziton, so induziert das elektrische Feld durch das verkippte Bandschema einen zusätzlichen Ionisationskanal zum Heraustunneln eines der Ladungsträger. Dieser zusätzliche Kanal führt zu einer Verbreiterung der möglichen optischen Übergänge. Als Folge der Verkipfung ist die Emission zusätzlich rotverschoben. Die Separation von Elektron und Loch führt jedoch schon bei Feldstärken in der Größenordnung des klassischen Ionisationsfeldes ( $F_I = R_y / (8ea_B)$ ;  $R_y$ : Rydberg-Konstante,  $a_B$ : Exzitonradius) zu einer Ionisation und damit zu einer starken Reduktion der Emissionsintensität. Für CdSe ist das Ionisationsfeld etwa 4 kV/cm. Durch die Ionisation ist auch die Rotverschiebung auf etwa 10 % der Bindungsenergie begrenzt<sup>[71]</sup>, also auf Verschiebungen im Bereich von Millielektronvolt.

Miller et al. konnten 1984 zeigen, dass man durch die Begrenzung der Ladungsträgerbewegung in einer Dimension den Starkeffekt deutlich um etwa Faktor 10 vergrößern kann<sup>[3,72]</sup>. Dazu wurden die Exzitonen in einem GaAs-AlGaAs-Quantenfilm (*engl. quantum well*) unter einem elektrischen Feld senkrecht zum Quantenfilm untersucht. Miller et al. konnten Feldstärken von bis zum 50-fachen der Ionisationsfeldstärke anlegen und haben dadurch energetische Verschiebungen von 30 meV erreicht<sup>[3]</sup>. Abb. 2.15 zeigt die nach Gleichung (2.23) berechneten Wellenfunktionen in einem Quantenfilm ohne (a)

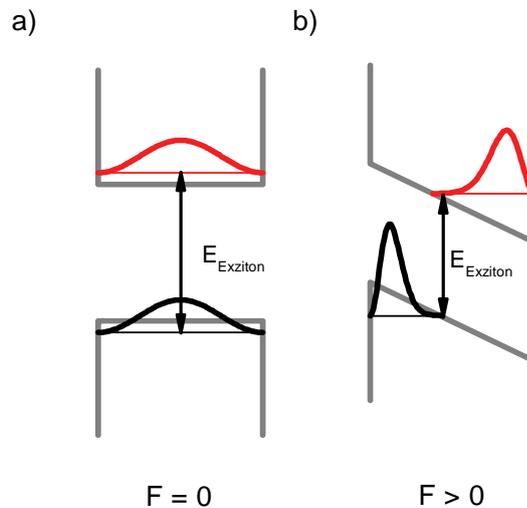


Abb. 2.15: Exziton in einem Quantenfilm ohne (a) und mit (b) einem externen elektrischen Feld. Die horizontalen Linien entsprechen den Energieeigenwerten der Wellenfunktionen. Die Gesamtenergie des Exzitons nimmt mit elektrischem Feld ab.

und mit (b) elektrischem Feld. Im Unterschied zum Franz-Keldysh-Effekt werden durch das Feld Elektron und Loch räumlich auseinander gezogen, wobei aber aufgrund der Potentialbarriere eine Ionisation erst bei sehr viel höheren Feldstärken stattfindet. Durch den Potentialabfall im Leitungs- und Valenzband nimmt dabei die Exzitonenergie ab. Theoretische Betrachtungen und Experimente zeigen eine quadratische Abhängigkeit der Stark-Verschiebung von der Feldstärke<sup>[3,72,73]</sup>. Dieser Effekt wird als Starkeffekt in quantenbeschränkten Halbleiterstrukturen (*engl. Quantum Confined Stark Effect, QCSE*) bezeichnet.

Anschaulich ist dabei sofort klar, dass die Stärke des QCSEs von der Breite des Quantenfilms abhängt<sup>[73,74]</sup>.

Abb. 2.16 zeigt die berechnete Wellenfunktion von Elektron und Loch in einem Quantenfilm mit zunehmender Potentialbreite. Dabei wurde ein konstantes externes elektrisches Feld angenommen (siehe Nebenbild). Deutlich zeigt sich, dass der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Wellenfunktion mit zunehmender Filmdicke zunimmt. Für sehr schmale Potentiale werden die Wellenfunktionen nur minimal beeinflusst, da innerhalb des Quantenfilms nur ein geringes Potential abfällt. Mit zunehmendem Potential wird eine deutliche Separation der Wellenfunktion beobachtet. Für schwache Felder ist der QCSE

proportional zur vierten Potenz der Quantenfilmbreite<sup>[73]</sup>. Da dieser Effekt zu starken energetischen Verschiebungen führt, findet er heute auch Anwendung in optoelektronischen Modulatoren. Ist der Quantenfilm um ein Vielfaches breiter als der Exzitonradius (schwache Beschränkung), so nähert man sich dem Fall eines makroskopischen Kristalls an, das Exziton dissoziiert im elektrischen Feld und man beobachtet wieder den Franz-Keldysh-Effekt.

Wesentlich beim QCSE im Quantenfilm ist die Orientierung des elektrischen Feldes relativ zum Film. Für Felder in der Ebene des Quantenfilms wird weiterhin der Franz-Keldysh-Effekt beobachtet, da die Exzitonen in dieser Richtung keine räumliche Beschränkung durch eine Potentialbarriere erfahren.

Im Gegensatz dazu ist bei Nanokristallen das Exziton in allen drei Raumrichtungen beschränkt. Konsequenterweise konnte daher der QCSE auch bei Nanokristallen beobachtet werden<sup>[14,17,75-81]</sup>.

Aufgrund der Probengeometrie (siehe Abschnitt 2.1.2) ist es sehr viel einfacher, elektrische Felder an epitaktische Quantenpunkte anzulegen<sup>[75-81]</sup>. In diesen Strukturen können aufgrund der geringen Schichtdicken im Bereich von einigen 100 nm durch kleine Spannungen sehr hohe elektrische Feldstärken erzeugt werden. Dennoch werden in den epitaktischen Quantenpunkten in der Regel nur Starkverschiebungen in der Größenordnung von 0,5 meV bis 5 meV beobachtet, nahezu unabhängig vom verwendeten Halbleitermaterial<sup>[14,17,75-81]</sup>. Ursache hierfür ist die relativ geringe Energiebarriere zwischen dem Quantenpunkt und der einbettenden Halbleitermatrix in der Größenordnung von einigen 10 bis 100 Millielektronvolt. Durch das Anlegen eines Feldes wird ein Tunneln insbesondere der Elektronen in den umgebenden Kristall induziert, was zum einen zu einer Reduk-

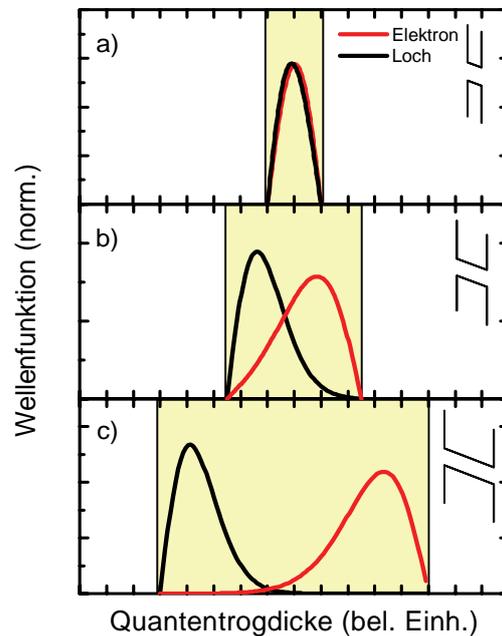


Abb. 2.16: Elektron- und Lochwellenfunktion in Quantenfilmen unterschiedlicher Breite und unendlich hohen Potentialbarrieren (gelb unterlegter Bereich) unter Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes. Die Nebenbilder zeigen jeweils schematisch die verwendeten Potentiale.

tion der Emissionsintensität<sup>[81]</sup> und zum anderen zu einer verbreiterten Emissionslinie<sup>[75-77,81]</sup> führt. Auch bei epitaktischen Quantenpunkten konnte gezeigt werden, dass die Größe des QCSEs mit der Ausdehnung der Quantenpunkte und damit der Wellenfunktion skaliert<sup>[78]</sup>.

Im Unterschied zu epitaktischen Quantenpunkten sind kolloidale Nanokristalle nicht in einen halbleitenden Kristall eingebettet, sondern von Oberflächenliganden mit einer großen Bandlücke umgeben. Entsprechend größer ist die Ionisationsenergie. Empedocles und Bawendi ist es 1997 gelungen, den QCSE an kolloidalen Nanokristallen zu beobachten und Starkverschiebungen von bis zu 75 meV zu beobachten<sup>[14,17]</sup>. CdSe-Nanokristalle (teilweise mit einer ZnS-Schale) wurden einzeln zwischen ineinander greifende Fingerelektroden platziert und die feldabhängige Emission bei tiefer Temperatur (10 K) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Starkeffekt in sphärischen Nanokristallen durch den quadratischen Anteil dominiert wird. Bei einigen Nanokristallen wurde zusätzlich ein zeitlich variables Dipolmoment beobachtet, dessen Ursache fluktuierenden lokalen elektrischen Feldern zugeschrieben werden konnte. Die Emissionsverschiebung  $\Delta E$  konnte durch ein Dipolmoment  $\mu$  und eine Polarisierbarkeit  $\alpha$  beschrieben werden:

$$\Delta E = \mu \cdot F + \frac{1}{2} \alpha \cdot F^2, \quad (2.27)$$

wobei  $F$  der elektrischen Feldstärke entspricht. Im Mittel wurde ein Dipolmoment von 88,3 Debye und eine Polarisierbarkeit von  $2,4 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$  beobachtet. Dabei zeigten sowohl Polarisierbarkeit als auch Dipolmoment eine starke Variation von Partikel zu Partikel. Die Polarisierbarkeit nahm mit dem Radius zu, von  $\alpha \approx 1,5 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$  bei 2 nm Radius um einen Faktor 2 bei 3,7 nm auf  $3,2 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$ . Dies wird in Analogie zu epitaktischen Nanokristallen und Quantenfilmen erwartet, da bei größeren Radien die Wellenfunktionen von Elektron und Loch räumlich stärker separiert werden können<sup>[72,73]</sup>.

Ausgehend vom effektiven Massenmodell wurde der QCSE auch von theoretischer Seite ausgiebig untersucht<sup>[82-84]</sup>. Es ist möglich, Exzitonenergien und Starkverschiebungen der einzelnen elektronischen Zustände quantitativ vorherzusagen. Für Nanokristalle mit einem Radius von 2 nm werden bei Feldstärken von etwa 300 kV/cm Verschiebungen von etwa 5 meV durch ein effektives Massenmodell berechnet<sup>[82]</sup>, ein Wert, der deutlich geringer ist, als von Empedocles und Bawendi beobachtet<sup>[14]</sup>. Auch hier wird die starke Abhängigkeit der Starkverschiebung von der Größe der Kristalle vorhergesagt<sup>[82]</sup>.

### *QCSE in asymmetrischen Nanokristallen*

Unabhängig von der Dimension der Beschränkung oder dem Materialsystem ist allen Beobachtungen des QCSEs gemeinsam, dass der QCSE eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Größe der Struktur besitzt. Mit zunehmender Ausdehnung des Objekts wird auch eine Verstärkung der Feldabhängigkeit beobachtet. Je größer das Volumen, desto stärker kann man Elektron und Loch voneinander trennen und desto größer ist die Rotverschiebung. Um also einen möglichst ausgeprägten Effekt zu erzielen, muss man das Volumen für die Separation vergrößern, ohne die charakteristischen Eigenschaften eines Exzitons zu verlieren.

Bisher wurden nur runde Quantenpunkte bzw. Nanokristalle untersucht. Bei diesen verändert sich jedoch mit dem Durchmesser auch gleichzeitig sehr stark die Emissionsenergie, da die 3-dimensionale räumliche Beschränkung verringert wird. Ziel muss es also sein, die räumliche Beschränkung möglichst in nur in einer Dimension zu beeinflussen. Die Exzitonenergie wird dann noch immer im Wesentlichen von den Abmessungen der unverändert gebliebenen Raumrichtungen dominiert. Dadurch lassen sich die Vorteile kolloidaler Nanokristalle, nämlich einfache Variation der Emissionsenergie, sowie leichte Prozessierbarkeit und Synthese zu neuartigen Strukturen mit einer Verstärkung des QCSEs verknüpfen.

Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, ist es gelungen, diese Voraussetzungen in heterostrukturierten Nanostäbchen (Struktur siehe Abschnitt 2.1.3) zu vereinen. Die Emissionsenergie wird dabei im Wesentlichen durch den konstanten Durchmesser des Nanostäbchen dominiert, wohingegen das Volumen durch die Länge der Nanostäbchen kontrollierbar ist. Zusätzlich wird das Loch im CdSe-Kern beschränkt, wohingegen das Elektron über das gesamte Nanostäbchen delokalisiert. Man kann also von einer gemischten Dimensionalität in der räumlichen Beschränkung beider Ladungsträger sprechen. Die Delokalisierung des Elektrons führt dabei, im Vergleich zu sphärischen Nanokristallen, zu einer Verstärkung des QCSE.



### 3 Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel erläutert die experimentellen Methoden, die zur Charakterisierung der Nanokristallproben verwendet wurden. Prinzipiell können sie in zwei Klassen aufgeteilt werden: Ensemblemessungen und Einzelpartikelmessungen. Bei Ensemblemessungen wird das Signal parallel von einer großen Anzahl an Nanokristallen aufgenommen, daher hat man in der Regel eine hohe Signalstärke. Dies bedeutet jedoch auch zwangsweise eine Mittelwertbildung über eine große Anzahl an Nanokristallen. Durch diese Mittelung gehen Informationen wie die Linienbreite und Fluktuation der Emission von einzelnen Nanokristallen verloren. Diese Eigenschaften können dagegen in Einzelpartikelmessungen untersucht werden. Aufgrund des geringen optischen Wirkungsquerschnitts einzelner Nanokristalle stellt dies besondere Anforderungen an den experimentellen Aufbau. Die wesentlichen Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit wurden aus Einzelpartikelfluoreszenzmessungen gewonnen. Dementsprechend werden die Ensemblemessungen, wie Absorptions-, und Photolumineszenzmessungen, sowie Lebensdauermessungen, nur kurz vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt auf der Beschreibung der Detektion der Emission von einzelnen Nanokristallen, um Eigenschaften wie homogene Linienbreite, spektrale Diffusion und elektrische Feldabhängigkeit der Photolumineszenz zu untersuchen. Bei einigen dieser Eigenschaften ist es dabei nötig, mehrere tausend Spektren von einem einzelnen Nanokristall aufzunehmen. Diese Datenmengen können nur in einem halbautomatisierten Auswerteverfahren bewältigt werden, welches hier vorgestellt wird. Wie bereits im letzten Kapitel dargestellt, ist die Manipulation der Photolumineszenz durch elektrische Felder ein wesentliches Ziel der Arbeit. Dazu wurde eine Elektrodenstruktur entwickelt, deren Aufbau und Herstellung im letzten Teil des experimentellen Kapitels erläutert werden.

#### 3.1 Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie

Die optische Dichte einer Probe charakterisiert die Möglichkeit, Photonen einer bestimmten Wellenlänge zu absorbieren. Um diese zu bestimmen wird typischerweise das transmittierte Licht durch eine Nanokristallprobe in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgezeichnet. Abb. 3.1 zeigt ein typisches Absorptionsspektrum, aufgenommen mit einem Cary 50 Spektrometer der Firma Varian. Deutlich ist eine Zunahme der Absorption zu kleineren Wellenlängen hin zu erkennen. Dies entspricht größeren Zustandsdichten bei höheren Energien bis hin zu einer quasi kontinuierlichen Absorption im Ultravioletten<sup>[85]</sup>. Es sind vier Maxima erkennbar, die verschiedenen Anregungszuständen des Exzitons zugeordnet

werden können. Das ausgeprägteste Maximum bei etwa 570 nm entspricht dabei der Besetzung des ersten angeregten Zustands.

Kennt man den Absorptionskoeffizienten  $\sigma$  bei einer bestimmten Wellenlänge<sup>[86]</sup>, so kann man nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz auch die Partikelkonzentration  $n$  aus folgendem Zusammenhang bestimmen<sup>[87]</sup>:

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

$d$ : Dicke der Küvette.

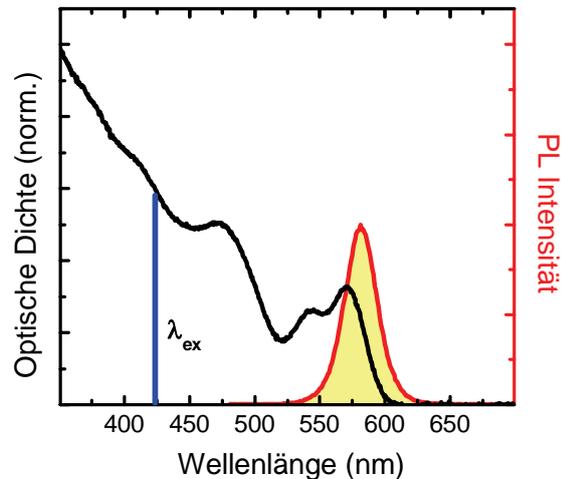


Abb. 3.1: Typisches Absorptions- (schwarze Kurve) und Photolumineszenz (PL, rote Kurve) Spektrum einer Nanokristallprobe in Lösung. Die blaue Linie entspricht der Anregewellenlänge  $\lambda_{\text{ex}}$  für die Photolumineszenzmessung.

Die Nanokristalle in dieser Arbeit lagen in einer Konzentration von  $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  vor.

Die Emissionseigenschaften der Nanokristalle können mittels des Photolumineszenzspektrums (PL-Spektrums) erfasst werden (Abb. 3.1: rote Kurve). Dazu wird die Probe im Bereich der kontinuierlichen Absorption monochromatisch angeregt (Abb. 3.1: blaue Linie) und die Emission spektral aufgelöst detektiert. Da die Nanokristalle nach Relaxation der Anregungsenergie nur aus dem niedrigsten optisch aktiven Zustand emittieren, wird nur ein Maximum detektiert. Die Daten in dieser Arbeit wurden mit einem Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian aufgenommen.

### 3.1.1 Bestimmung der Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz  $Q$  gibt an, welcher Anteil der absorbierten Photonen wieder durch Photolumineszenz emittiert wird. Sie ist also ein Maß für das Verhältnis von der strahlenden Emissionsrate zur Summe aller Emissionsraten:

$$Q = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nonrad}}}. \quad (3.2)$$

Dabei steht  $k_{\text{rad}}$  für den strahlenden Zerfallskanal und  $k_{\text{nonrad}}$  für die Summe aller nicht strahlenden Zerfallskanäle.

Aus der Kombination von Absorptions- und Photolumineszenzspektrum kann die Quanteneffizienz bestimmt werden. Dazu vergleicht man die spektral integrierte Emissions-

intensität unter Berücksichtigung der absorbierten Intensität  $I_{Abs}$ . Letztere bestimmt man aus der optischen Dichte  $OD$  und der eingestrahlten Intensität  $I_0$ . Für die Intensität der detektierten Photolumineszenz  $I_{em}$  gilt:

$$I_{em} = I_{Abs} \cdot Q = I_0 (1 - e^{-OD(\lambda_{ex})}) \cdot Q. \quad (3.3)$$

Um Reabsorption der Fluoreszenz zu vermeiden, werden die Proben auf eine optische Dichte kleiner als 0,02 verdünnt (Reabsorption  $< 5\%$ ). In der Praxis nähert man beim Vergleich der Quanteneffizienzen von verschiedenen Proben deren Absorption auf denselben Wert an, indem die Proben verdünnt werden. Dadurch ist die Anzahl der absorbierten Photonen bei beiden Proben gleich groß und man erhält die relative Quanteneffizienz direkt aus dem Vergleich der Flächen der PL-Emissionsspektren. Absolute Quanteneffizienzen können durch Vergleich mit einem Farbstoff bekannter Quanteneffizienz (z. B. Rhodamin 6G,  $Q = 95\%$  in Ethanol<sup>[88]</sup>) bestimmt werden.

### 3.2 Fluoreszenz-Lebensdauermessung

Aus den Absorptions- und Photolumineszenzspektren kann über die Quanteneffizienz nur das Verhältnis von der strahlenden Rate zur Gesamtzerfallsrate bestimmt werden. Zusammen mit einer zusätzlichen Messung der Fluoreszenzlebensdauer können auch die absoluten Raten bestimmt werden. Die Fluoreszenzlebensdauer kann mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen (engl. *Time-Correlated Single Photon Counting*, TCSPC) ermittelt werden<sup>[89]</sup>. Dazu werden die Nanokristalle mit kurzen Laserpulsen angeregt und der zeitliche Verlauf der Emission gemessen. Abb. 3.2 zeigt den schematischen Aufbau. Ausgangspunkt für die Anregung ist ein Ar-Ionenlaser gepumpter Titan-Saphir-Laser (MIRA, Coherent GmbH, Dieburg) mit einer Pulslänge von 120 fs und einer Wellenlänge von 800 nm. Die Repetitionsrate von 76 MHz entspricht einem Pulsabstand von 13,2 ns. Da dies in derselben Größenordnung war wie die Lebensdauer der zu untersuchenden Proben

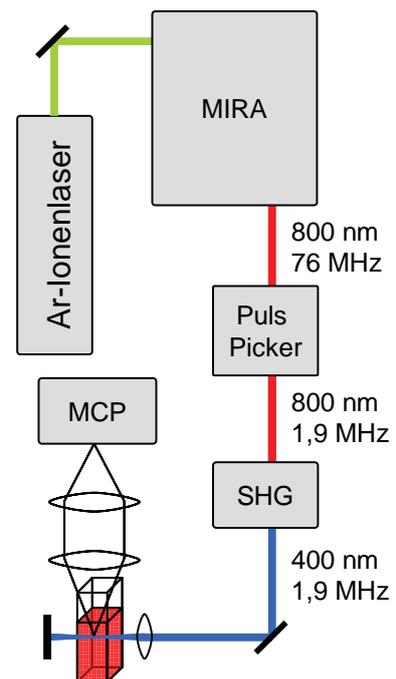


Abb. 3.2: Schematischer TCSPC Aufbau zum Messen der Fluoreszenzlebensdauer. Die Repetitionsrate wird durch einen Puls-Picker an die Lebensdauer der Proben angepasst. Das frequenzverdoppelte Licht wird seitlich in die Kuvette fokussiert. Senkrecht dazu wird die Photolumineszenz detektiert.

( $\tau_{fluor} \approx 13 \text{ ns}$ , siehe Abschnitt 5.1.1), wurde die Periode mittels eines Puls-Pickers um einen Faktor 40 reduziert. Dies stellt sicher, dass die Nanokristalle vor jeder erneuten Anregung in den Grundzustand relaxieren können. Die Anregung erfolgte bei der frequenzverdoppelten Wellenlänge von 400 nm (*engl. Second Harmonic Generation, SHG*). Der Anregepuls wird seitlich durch eine langbrennweitige Linse in eine Küvette mit der verdünnten Nanokristalllösung fokussiert. Die PL wird mittels senkrecht zur Anregung stehender Linsen auf eine Photokathode mit anschließender Mikrokanalplatte (*engl. Micro Channel Plate, MCP*) abgebildet. Diese erzeugt beim Auftreffen eines Photon einen Triggerpuls, aus dem zusammen mit dem Lasertrigger vom Puls-Picker die Dauer zwischen Anregung der Nanokristalle und Emission des Photons bestimmt wird. Aus einem Histogramm dieser Zeitdauern ergibt sich eine Zerfallskurve. Da das Detektorsystem nach der Detektion eines Photons eine Totzeit bis zum nächsten Anregepuls hat, muss sichergestellt werden, dass pro Anregezyklus deutlich weniger als ein Photon den Detektor erreicht. Ansonsten würde der Detektor ausschließlich durch die zu frühen Zeiten ankommenden Photonen ausgelöst, was die Messung zu einer verkürzten Lebensdauer verfälschen würde. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde daher die Intensität durch Graufilter so abgeschwächt, dass nur noch etwa jeder 100. Anregepuls in einem detektierten Photon resultierte.

Abb. 3.3 zeigt den typischen zeitlichen Verlauf der PL Intensität von CdSe/CdS Nanostäbchen (Aspektverhältnis 4,0:1) über vier Größenordnungen in der Intensität. Deutlich ist der nicht-exponentielle Charakter zu erkennen. Dies ist auf eine inhomogene Verteilung der Partikelgrößen und eine Fluktuation der Lebensdauer durch Unterbrechungen der Emission des einzelnen Nanokristalls zurückzuführen<sup>[30,90]</sup>. Die verschiedenen Größen resultieren in unterschiedlichen Lebensdauern und damit einem nicht-monoexponentiellen Zerfall des Ensembles. Dies erschwert die Extraktion einer strahlenden Lebensdauer  $\tau_{fluor}$ . Wie man später jedoch sehen wird, zeigen die in dieser Arbeit untersuchten Proben

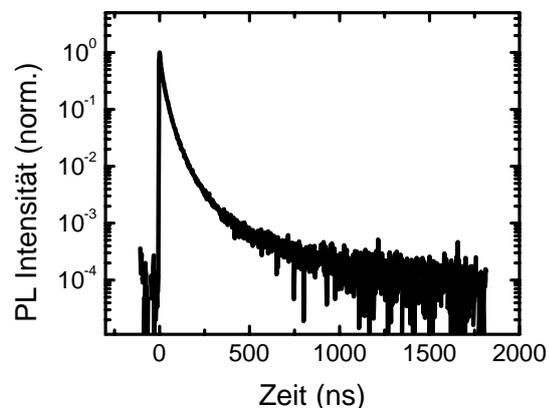


Abb. 3.3: Typische Zerfallskurve der PL-Intensität einer Nanopartikelösung von Nanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 1:4,0.

einen charakteristischen Zeitverlauf, der wiederum die Angabe einer einzigen Zerfallszeit sinnvoll macht (siehe Abschnitt 5.1.1).

Die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{fluor}$  ist invers proportional zur Summe der Zerfallsraten:

$$\frac{1}{\tau_{fluor}} = k_{rad} + k_{nonrad} \cdot \quad (3.4)$$

Mittels Gleichung (3.2) können nun aus der Quanteneffizienz  $Q$  und der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{fluor}$  die strahlenden und die nichtstrahlenden Raten ermittelt werden:

$$k_{rad} = \frac{Q}{\tau_{fluor}}, \quad (3.5)$$

$$k_{nonrad} = \frac{1-Q}{\tau_{fluor}}. \quad (3.6)$$

### 3.3 Einzelpartikel-Fluoreszenz-Mikroskopie

In Kapitel 0 wurde bereits gezeigt, dass der Radius der Nanokristalle einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionsenergie hat. Da die Partikelsynthese auf stochastischen Wachstumsprozessen basiert, ist eine Variation in der Größe und auch Form nicht zu vermeiden. Trotz gröbenselektiver Probenreinigung, wie z. B. Ausfällungen in orthogonalen Lösungsmitteln, bleibt eine Größenvariation im Prozentbereich<sup>[48]</sup>. Aus Abb. 2.12 kann man ableiten, dass bei einem Nanokristall mit 2 nm Radius, eine Größenvariation von 5 % in etwa einer Energievariation von 190 meV entspricht. Dies ist die Linienbreite, wie sie typischerweise in Absorptions- und PL-Spektroskopie beobachtet wird (Abb. 3.1). Absorptions- und PL-Spektren geben also ein Maß für die Inhomogenität innerhalb des Ensembles wieder und enthalten keine Information über die Linienbreite einzelner Emitter. Die Linienbreite des Ensembles wird daher auch inhomogene Linienbreite genannt.

Um dennoch die homogene Linienbreite einzelner Nanokristalle zu untersuchen, gibt es mehrere Methoden: Einzelpartikelspektroskopie, spektrales Lochbrennen oder Vier-Wellen-Mischen, wobei die ersten beiden in der Frequenzdomäne und Vier-Wellen-Mischen in der Zeitdomäne gemessen werden. Es zeigt sich, dass bei tiefen Temperaturen Linienbreiten im Bereich von 0,1 meV bis 10 meV<sup>[12,17]</sup>, also 2 bis 3 Größenordnungen schmalere als die inhomogene Verbreiterung, beobachtet werden.

Beim spektralen Lochbrennen wird mittels eines schmalbandigen Lasers nur ein Subensemble angeregt und damit eine Größenselektion in der Anregung durchgeführt. Im En-

semblespektrum zeigt sich ein Bleichen der Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge. Aus der spektraler Breite dieses „Lochs“ wiederum kann man auf die homogene Linienbreite schließen<sup>[10,91,92]</sup>.

Bei Vier-Wellen-Mischen Experimenten wird das Ensemble durch einen kurzen Laserpuls kohärent angeregt. Durch die inhomogene Verbreiterung präzessiert die Phase bei den einzelnen Subensembles unterschiedlich schnell und die Phasenbeziehung geht verloren. Durch einen zweiten, zeitlich um  $\tau_d$  verzögerten, Laserpuls wird die Präzession invertiert und nach der Zeit  $2 \cdot \tau_d$  überlagern sich die einzelnen Phasen wieder kohärent und ein Photon wird emittiert. Die Intensität des Vier-Wellen-Mischen-Signals nimmt mit der Dephasierungszeit  $T_2$  ab und kann daher durch Variation von  $\tau_d$  bestimmt werden. Für kolloidale Nanokristalle konnten Dephasierungszeiten in der Größenordnung von einigen Pikosekunden ermittelt werden<sup>[91,92]</sup>.

Beim spektralen Lochbrennen und Vier-Wellen-Mischen können somit homogene Linienbreiten  $\Gamma$  und Dephasierungszeiten  $T_2$ , die durch  $\Gamma = \hbar/2T_2$  verknüpft sind, bestimmt werden. Ist man jedoch an spektralen Informationen wie Phononkopplung, Anregungs- und Emissionszuständen oder spektraler Diffusion interessiert, so hat die Untersuchung der Emission von einzelnen Nanokristallen wesentliche Vorteile. Da man nur ein einzelnes Nanopartikel mit seiner lokalen Umgebung untersucht, wird die inhomogene Ensembleverbreiterung inhärent vermieden. Ihren Ursprung hat diese Methode in der Einzelmolekülspektroskopie<sup>[93-95]</sup>, da bei Molekülen ähnliche inhomogene Verbreiterungen beobachtet werden. Bei einzelnen kolloidalen Nanokristallen findet diese Methode seit 1996 Anwendung<sup>[12,13]</sup>. In der Einzelpartikelspektroskopie hat sich sehr schnell einer der Vorteile von kolloidalen Nanokristallen herausgestellt: da diese in Lösung vorliegen, können sie sehr einfach auf Einzelpartikelniveau verdünnt werden. Dies geschieht, ohne zusätzliche Methoden, wie zum Beispiel mit einem Elektronenstrahl lithographierte Masken zur räumlichen Selektion, verwenden zu müssen.

Bei der Einzelpartikelspektroskopie unterscheidet man zwischen Weitfeldmikroskopie und konfokaler Mikroskopie. Bei der ersten Methode erhöht man die räumliche Auflösung und insbesondere die Anregungsdichte durch eine beugungsbegrenzte Anregung durch ein Objektiv. Zusätzlich wird durch eine Blende die räumliche Auflösung in Strahlrichtung erhöht, wodurch sich durch die Ausblendung des Hintergrundsignals ein sehr hohes Signal-zu-Rauschverhältnis ergibt. Nachteil der konfokalen Mikroskopie ist die Notwendigkeit, das Bild seriell durch eine Abrasterung aufzunehmen. Da die hohe Anregedichte jedoch für die hier untersuchten Nanokristalle aufgrund ihres hohen Absorptionsquerschnitts nicht nötig war, wurde der wesentliche Vorteil der Weitfeldmikroskopie, die Möglichkeit, mehrere Nanokristalle gleichzeitig zu untersuchen, ausgenutzt.

### 3.3.1 Experimenteller Aufbau

Die Detektion der Fluoreszenz von einzelnen Nanopartikeln erfolgte im Wesentlichen in einem Mikroskopaufbau. In diesem wird die Probe durch einen Laser in einer Dunkelfeldkonfiguration angeregt und das vom Mikroskop aufgesammelte Licht über ein Spektrometer analysiert.

Abb. 3.4 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau. Zur Anregung wird ein Ar-Ionen Dauerstrichlaser (Model 2020, Spectra Physics Lasers GmbH, Darmstadt) mit einer Emission bei 457,9 nm verwendet. Ein schmalbandiger Anregefilter ( $\Delta\lambda = 5$  nm) blockiert das verbliebene Fluoreszenzlicht des Argon Gases. Da die Orientierung der Nanokristalle auf dem Substrat statistisch verteilt ist und sie eine starke Polarisationsabhängigkeit zeigen<sup>[30]</sup>, werden sie mittels eines  $\lambda/4$ -Plättchens mit zirkular polarisiertem Licht angeregt. Für polarisationsabhängige Messungen konnte an dieser Stelle ein motorisiertes  $\lambda/2$ -Plättchen eingebaut werden. Das Anregelicht wurde über eine Linse (Brennweite 100 mm) unter einem Winkel von  $60^\circ$  zur Normalen der Probe in einer Dunkelfeldkonfiguration auf die Probe fokussiert. Durch diesen Winkel wird das an der Probe reflektierte Anregelicht am Objektiv vorbei geleitet. Aufgrund der seitlichen Anregung ergibt sich eine elliptische Anregefläche von etwa 100  $\mu\text{m}$  Höhe auf 130  $\mu\text{m}$  Breite. Mit typischen Anregeleistungen von etwa 3 mW folgt eine Anregedichte von etwa 50 W/cm<sup>2</sup>. Die Proben sind unter Vakuum in einem Helium-Durchfluss-Mikroskop-Kryostat (Konti-Kryostat Micro, CryoVac mbH und CoKG, Troisdorf) auf einem Kühlfinger montiert. Die Temperatur ist über einen Bereich von 4,5 K bis 325 K einstellbar. Bei Raumtemperatur kann der Kryostat durch ein Magnetventil innerhalb von 3 s mit unterschiedlichen Gasen geflutet werden und so der Einfluss des Umgebungsmediums auf die Probenemission untersucht werden.

Das Fluoreszenzlicht wird durch ein Quarzfenster mittels eines Objektivs mit großem Arbeitsabstand (8 mm) und einer numerischen Apertur von 0,55 aufgesammelt. Das Objektiv verfügte über eine einstellbare Korrektur für den Strahlversatz durch das Quarzfenster. Durch einen Langpassfilter (467 nm) wurde das verbliebene Anregelicht herausgefiltert. Optional kann vor dem Spektrometer ein motorisierter Analysator für Polarisationsmessungen angebracht werden. Das Probenbild wird mit einer Vergrößerung von etwa 70:1 auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet. Dabei handelt es sich um ein 0,3 m PicoHR12 Spektrometer der Firma LaVision mit einem Spiegel zum direkten Betrachten des Probenbilds und zwei Gittern mit jeweils 300 Linien/mm und 1200 Linien/mm. Der Ausgang des Spektrometers wird auf eine CCD-Kamera (Sensicam QE, PCO AG, Darmstadt) mit einer Größe von 1376 auf 1040 Pixel abgebildet.

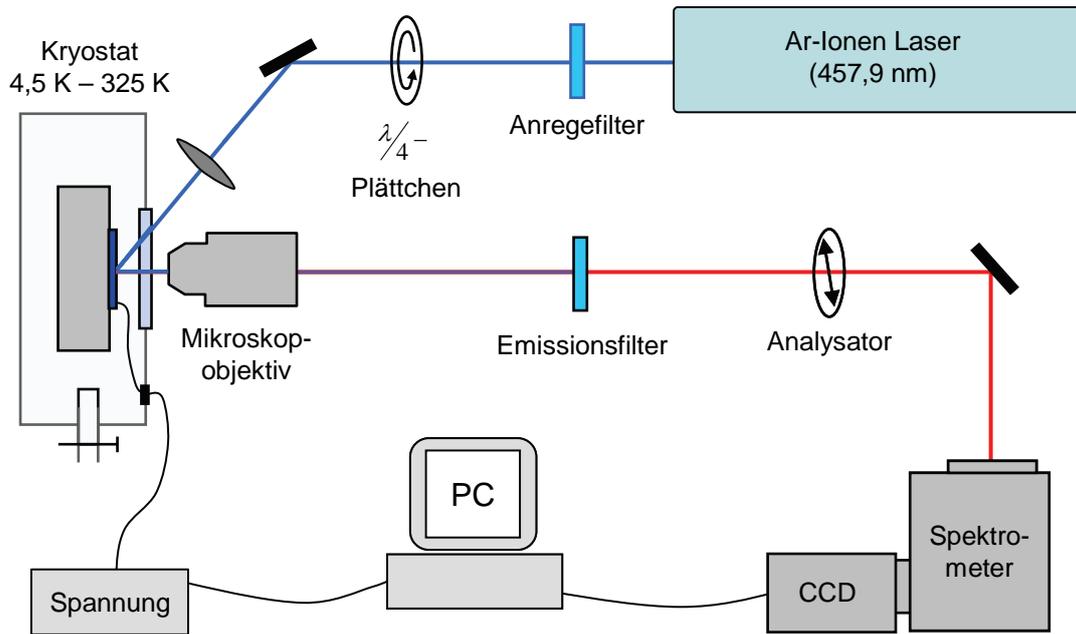


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau der Einzelpartikelfluoreszenzmikroskopie. Zur Beschreibung siehe Erläuterungen im Text.

Die Datenerfassung erfolgt über einen Computer (PC). Da ein wesentlicher Bestandteil der Messung die aktive Manipulation der Emission mittels elektrischer Felder ist, kann über den PC auch eine Hochspannungsquelle (Sourceterm 2400, Keithley Instruments GmbH, Germaring) synchron mit der Kamera angesteuert werden. Die elektrischen Signale werden über einen Vakuumdurchgang auf die Probe geleitet. Die spektrale Auflösung des gesamten Systems konnte für das Gitter mit 300 Linien/mm auf 0,5 nm und für das Gitter mit 1200 Linien/mm auf 0,12 nm bestimmt werden.

### ***Detektionseffizienz und Zählrate***

Um die schwache Lumineszenz eines einzelnen Nanokristalls möglichst rauschfrei zu detektieren, wird von einem Einzelpartikelspektroskopieaufbau eine hohe Aufsammeleffizienz erwartet. In dem hier verwendeten Aufbau ist sie im Wesentlichen durch das Objektiv, welches nur aus einem kleinen Raumwinkel die Abstrahlung der Probe aufammelt, beschränkt. Die Aufsammeleffizienz eines Mikroskopobjektivs ergibt sich zu<sup>[96]</sup>:

$$\eta_{\text{Objektiv}} = \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{1 - \left( \frac{NA}{n} \right)^2} \right). \quad (3.7)$$

Aus der numerischen Apertur  $NA$  des Objektivs und dem Brechungsindex  $n$  des umgebenden Mediums ( $n_{\text{Luft/Vakuum}} \approx 1$ ) folgt für das hier verwendete Objektiv eine Aufsammeleffizienz

effizienz von 8 %. Die verwendeten Linsen und Filter ergeben eine Detektionseffizienz von  $\eta_{\text{Filter/Linse}} = 60 \%$ , für das Spektrometer gilt etwa  $\eta_{\text{Spekt}} = 60 \%$  und für die CCD-Kamera etwa  $\eta_{\text{CCD}} = 70 \%$ . Insgesamt ergibt sich damit eine Detektionseffizienz von  $\eta_{\text{Gesamt}} = 2 \%$ .

Nach Leatherdale et al.<sup>[86]</sup> ist der Absorptionsquerschnitt eines runden Nanokristalls mit einem Durchmesser von 4 nm etwa  $\sigma_{\text{abs}} = 4,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Mit einer Anregungsdichte von  $S = 50 \text{ W/cm}^2$  bei 457,9 nm (= 2,71 eV) kann die Zahl der emittierten Photonen pro Sekunde folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$N_{\text{Nanokristall}} = \frac{S}{\hbar \omega} \sigma_{\text{abs}} = 5 \cdot 10^5 \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}. \quad (3.8)$$

Aus einer Detektionseffizienz von 2 % ergibt sich damit eine Zählrate von:

$$N_{\text{CCD}} = N_{\text{Nanokristall}} \cdot 2 \% = 10000 \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}. \quad (3.9)$$

Dies stimmt mit den beobachteten Zählraten überein.

### 3.3.2 Probenpräparation

In der Einzelpartikelspektroskopie werden Signale detektiert, die von Objekten in Nanometergröße (Wirkungsquerschnitt  $\sim 0,5 \text{ nm}^2$  für einen Nanokristall mit einem Radius von  $2 \text{ nm}$ <sup>[86]</sup>) emittiert werden. Die Mikroskopabbildung der Probe ist auflösungsbegrenzt, so dass man trotz räumlicher Selektion effektiv immer das Signal von ungefähr  $1 \mu\text{m}^2$  ( $= 10^6 \text{ nm}^2$ ) Probenfläche aufsammelt. Aus dem Verhältnis dieser Flächen folgt, dass man nur mit Substraten und Matrizen arbeiten kann, die mindestens einen etwa  $10^6$ -fachen geringeren Absorptionsquerschnitt haben wie die Nanokristalle. Zudem muss bei der Probenpräparation auf absolute Reinheit der verwendeten Substrate, Chemikalien, Behälter und Pipetten geachtet werden.

Da die Proben mit 457,9 nm Wellenlänge angeregt werden, können nur Materialien verwendet werden, die bei optischer Anregung in diesem Bereich keine Photolumineszenz zeigen. Zwei Substrate zeichneten sich durch einen besonders geringen Hintergrund bei einfacher Prozessierbarkeit aus: Quarzglas (Suprasil) und Siliziumwafer. Die Quarzsubstrate haben einen sehr hohen spezifischen Widerstand, daher sind sie insbesondere für das Anlegen von elektrischen Feldern in lateralen Elektrodenstrukturen geeignet. Die Siliziumsubstrate wurden aus einem 100 mm Wafer (Dicke 500  $\mu\text{m}$ ) geschnitten und hatten ein um Faktor 5 geringeres Hintergrundsignal als die Quarzsubstrate. Um eine Unterdrückung der Fluoreszenz durch Ladungstransfer vom Nanokristall in das Silizium zu vermeiden, waren die Wafer mit einer 300 nm dicken Schicht thermisch oxidiertem Siliziumdioxids

beschichtet. Deren Leitfähigkeit von 1 – 100  $\Omega\text{m}$  erlaubte jedoch nicht das Anlegen von hohen elektrischen Feldern.

Die Substrate werden vor ihrer Verwendung mehrmals in Ultraschallbädern mit unterschiedlichen Lösungsmitteln gereinigt. Dabei werden folgende Lösungsmittel und Prozessschritte angewendet:

- 1) 5 Minuten Aceton im Ultraschallbad
- 2) Spülen mit Isopropanol
- 3) 15 Minuten Toluol im Ultraschallbad
- 4) 2x 15 Minuten Reinstwasser im Ultraschallbad

Anschließend werden die Substrate für 30 Minuten bei 540°C in einem Ofen ausgeheizt. Dies erhöht die Benetzbarkeit mit der verdünnten Nanokristalllösung und zersetzt letzte möglicherweise verbliebene Reste von fluoreszierenden Substanzen. Substrate mit Aluminium-Elektroden werden statt im Ultraschallbad in erhitzten Lösungsmitteln gereinigt, da sich die Finger-Elektroden sonst ablösen.

Untersuchungen der gereinigten Substrate im Einzelpartikelauflösung zeigten, dass nach dieser Reinigung die Zählraten bei typischen Belichtungsintensitäten von 50 W/cm<sup>2</sup> in der Größenordnung von 1-10 s<sup>-1</sup>  $\mu\text{m}^{-2}$  lagen und damit zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die Detektionsrate eines einzelnen Nanokristalls (Gleichung. (3.9)) sind. Dadurch kann das Probensignal schon im bildgebenden Modus eindeutig vom Hintergrund unterschieden werden.

Auch die verwendeten Probenbehälter wurden vor ihrer Benutzung ausgeheizt, um mögliche photolumineszierende organische Substanzen zu zersetzen.

Die Nanokristalle liegen in hoher Konzentration ( $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ) gelöst in Toluol oder Chloroform vor. Um auf dem Substrat Filme mit einem mittleren Partikelabstand von etwa 5  $\mu\text{m}$  – 10  $\mu\text{m}$  zu erreichen, müssen sie um etwa 4 Größenordnungen verdünnt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass bei derart hohen Verdünnungen die Partikel in der Lösung nicht mehr stabil sind, da sich die stabilisierenden Oberflächenliganden ablösen und damit die Nanokristalle innerhalb weniger Stunden agglomerieren und ausfallen<sup>[97]</sup>. Es hat sich als praktisch erwiesen, von

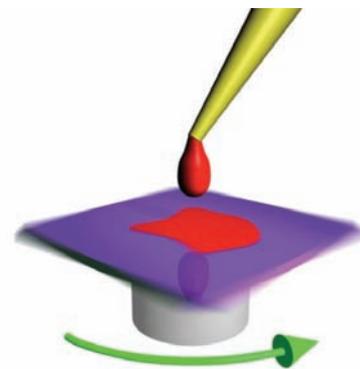


Abb. 3.5: Probenpräparation durch Aufbringen von hochverdünnter Nanopartikel-Lösung und anschließendem Aufschleudern zur Erzeugung eines dünnen Films.

einer vorverdünnten Lösung (1:100) auszugehen, welche auch über Wochen eine konstante Partikelkonzentration und Emission zeigt. Im letzten Verdünnungsschritt, kurz vor der Herstellung der Proben, wird der Lösung zusätzlich Polystyrol in der Konzentration von 5 mg/ml beigemischt. Polystyrol ist auf der einen Seite eine optisch nicht aktive Matrix, weswegen sie sich für Einzelpartikelspektroskopie eignet. Auf der anderen Seite verbessert es deutlich die Benetzungseigenschaften der Probenlösung auf den Substraten<sup>[97]</sup>. Bringt man die verdünnten Partikellösungen ohne Polystyrolmatrix auf, so ergeben sich starke lokale Schwankungen in der Partikeldichte. Durch Aufschleudern (*engl. spin coating*) der Lösung mit Polystyrol bei einer Umdrehungszahl von 5000 upm wurde dagegen ein gleichmäßiger Polymerfilm mit darin eingebetteten Nanokristallen erreicht. Die Filmstärke konnte mittels eines Dektaks (Veeco Dektak 6M, Stylus Profiler) auf etwa 25 nm Dicke bestimmt werden.

### 3.3.3 Datenerfassung und -auswertung

Ausgehend von hochverdünnten Nanokristallen, eingebettet in eine dünne Polymermatrix aus Polystyrol, werden die Nanokristalle mittels des Einzelpartikelbaus zuerst im bildgebenden Modus untersucht. Um die Nanokristalle räumlich zu selektieren, wird dazu der Eingangsspalt des Spektrometers derart verkleinert, dass in horizontaler Richtung nur jeweils ein Partikel gleichzeitig im Spalt ist. Abb. 3.6a zeigt ein derartiges Bild der Probe mit bereits verkleinertem Spalt. Wechselt man nun im Spektrometer vom bildgebenden Modus in den spektralen Modus durch Einschwenken eines Gitters, so wird die Emission in die horizontale Richtung (Abb. 3.6: x-Richtung) spektral aufgelöst. In vertikaler Richtung bleibt weiterhin die Ortsinformation erhalten. Diese Konfiguration ermöglicht es, mit einer Aufnahme bis zu 15 Nanokristalle simultan zu spektroskopieren.

Das Spektrum erhält man durch vertikale Summation über den Bereich der Einzelpartikel-emission (Abb. 3.6b, rote markierter Bereich; *engl. Region Of Interest, ROI*). Bei Bedarf kann man in einem Bereich ohne Nanopartikel den Hintergrund (Abb. 3.6b, gelb markierter Bereich) summieren und vom Spektrum abziehen. Bei Proben mit geringer Emissionsintensität kann durch die Akkumulation von Hintergrundsignal über die lange Integrationszeit das Spektrum signifikant beeinflusst werden. Abb. 3.6c zeigt ein Spektrum eines stark emittierenden einzelnen Nanokristalls nach Korrektur um den Hintergrund.

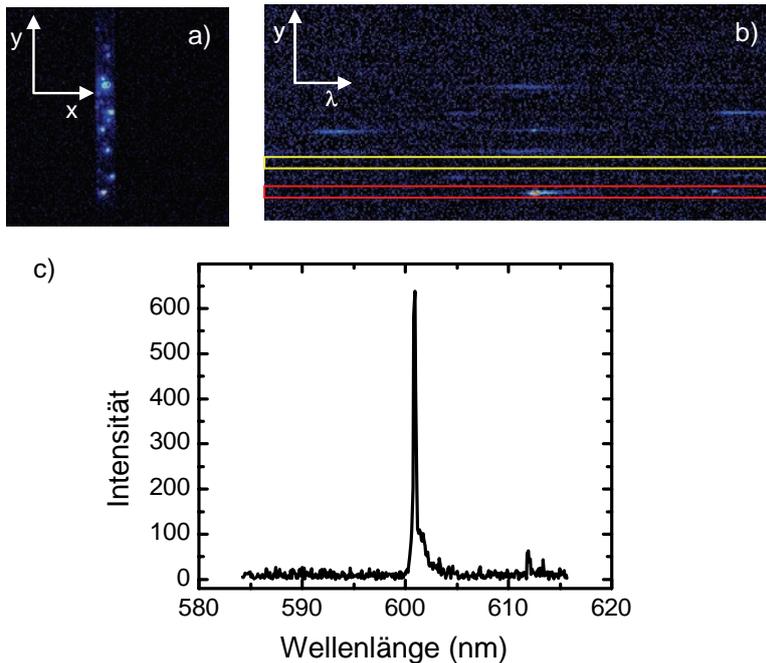


Abb. 3.6: Datenerfassung auf der CCD. (a) Im Bildbereich wird der Eingangsspalt des Spektrometers so weit geschlossen, dass in vertikaler Richtung nur noch einzelne Nanokristalle liegen. (b) Ortsaufgelöstes Spektrum von (a) nach Eindrehen eines Gitters statt des Spiegels. Die rote Linie markiert die Emission eines einzelnen Nanokristalls, dessen Emissionsspektrum in (c) vertikal addiert wurde. Die gelbe Linie markiert den gewählten Bereich zur Hintergrundkorrektur.

### *Halbautomatisierte Datenauswertung*

Ein Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung der spektralen Diffusion auf langen Zeitskalen. Dazu werden Serien von Spektren mit jeweils einer Sekunde Integrationszeit über einen Zeitraum von bis zu 1 ½ Stunden aufgezeichnet. Dadurch entstehen für jeden Nanokristall mehrere Tausend Spektren, aus denen jeweils Emissionsenergie und Linienbreite extrahiert werden müssen. Die Analyse dieser Anzahl an Spektren ist nur durch eine partiell automatisierte Routine zu bewältigen. Abb. 3.7 zeigt das Prinzip eines Algorithmus, der aus einzelnen Spektren automatisch diese Informationen extrahieren kann.

Das typische Emissionsspektrum kann durch eine Lorenzkurve beschrieben werden. Das Spektrum in Abb. 3.7a zeigt neben der Hauptemission auch eine Phononbande bei 27 meV Rotverschiebung, wie es typisch für CdSe ist<sup>[60]</sup>. Ziel des Algorithmus ist es, an eine solche Kurve eine Lorenzkurve anzupassen, wobei die Emissionsposition, -breite und auch Intensität von Spektrum zu Spektrum stark schwanken können. Passt man daher eine Lorenzkurve mit *beliebigen* Startparametern an, so versagt sehr häufig der  $\chi^2$ -Algorithmus. Eine wesentliche Voraussetzung für die Konvergenz ist also die Vorgabe von vernünftigen Anfangsparametern insbesondere für die Maximaposition der Lorenzkurve. Diese muss jedoch für jedes einzelne Spektrum ermittelt werden. Dazu wird ein Schwellwert (Abb. 3.7a, gestrichelte Linie) vorgegeben, dessen Überschreiten das zu bestimmende Maximum markierte. Idealerweise schneidet sich der Schwellwert mit der Messkurve nur zweimal. Der Mittelwert dieser beiden Schnittpunkte ist ein geeigneter Startwert für die

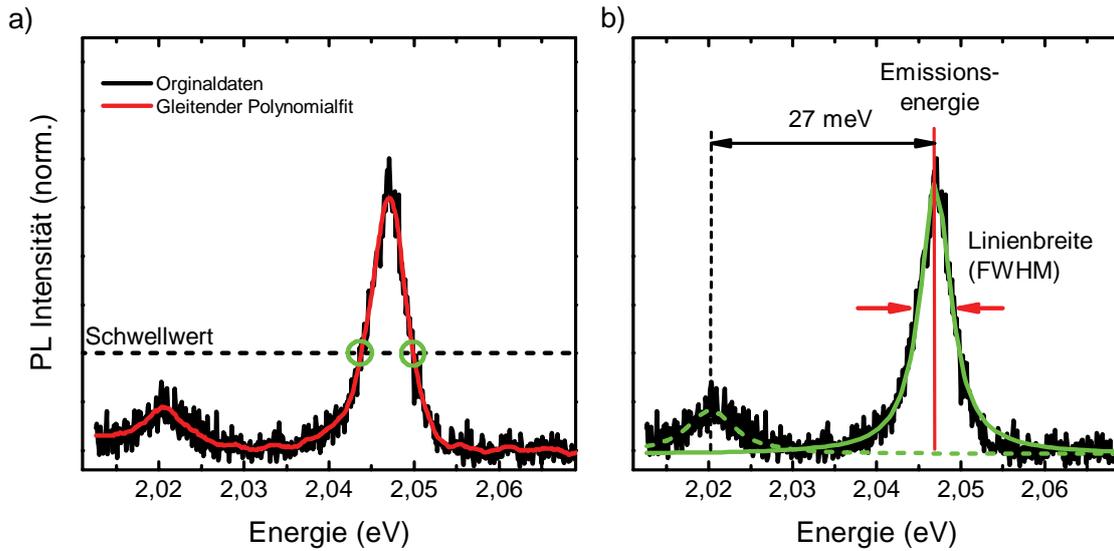


Abb. 3.7: Typisches Einzelpartikelspektrum. (a) Die Messwerte (schwarze Kurve) wurden mit einem gleitenden Polynom (rote Kurve) geglättet. Die Schnittpunkte der geglätteten Kurve mit einem Schwellwert markieren die Emissionsenergie des Nanokristalls. (b) Von der Emissionsenergie ausgehend kann eine Lorentzkurve angepasst werden (durchgezogene grüne Linie). Damit lassen sich Emissionsmaximum und Linienbreite extrahieren. Das rotverschobene Phononbande kann durch eine zweite Lorentzkurve (gestrichelte grüne Linie) charakterisiert werden.

$\chi^2$ -Lorenzkurvenanpassung. Aufgrund des Signalrauschens wird der Schwellwert im Übergangsbereich in der Regel mehrfach geschnitten. Daher werden die Rohdaten vor dem Suchen der Schnittpunkte jeweils mit einem gleitenden Polynomialfit geglättet (Abb. 3.7a, rote Linie). Gegenüber einem gleitenden Durchschnitt hat dieses Verfahren den Vorteil, die Maximalamplitude nicht zu verringern, was insbesondere bei sehr schmalen Linienbreiten und hohen Intensitäten zu besseren Ergebnissen führt. Häufig wird parallel zur Hauptemission ein zweites, um die Energie des longitudinalen optischen Phonons rotverschobenes, Replikat der Hauptlinie beobachtet. Daraus können unter anderem Informationen zur Phononkopplung extrahiert werden. Dazu wird eine zweite, relativ zum Hauptmaximum versetzte Lorentzkurve angepasst (Abb. 3.7b, grün gestrichelte Linie). Als wesentliche Charakteristika der angepassten Lorentzkurve ergeben sich die Emissionsposition  $E_0$  und die Linienbreite  $\Gamma$  (auch Halbwertsbreite, engl. *Full Width at Half Maximum*, FWHM):

$$I(E) = I_0 + A \frac{\frac{\Gamma}{2}}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (3.10)$$

wobei zusätzlich eine Verschiebung  $I_0$  berücksichtigt wird, die den eventuell verbliebenen Hintergrund ausgleicht.

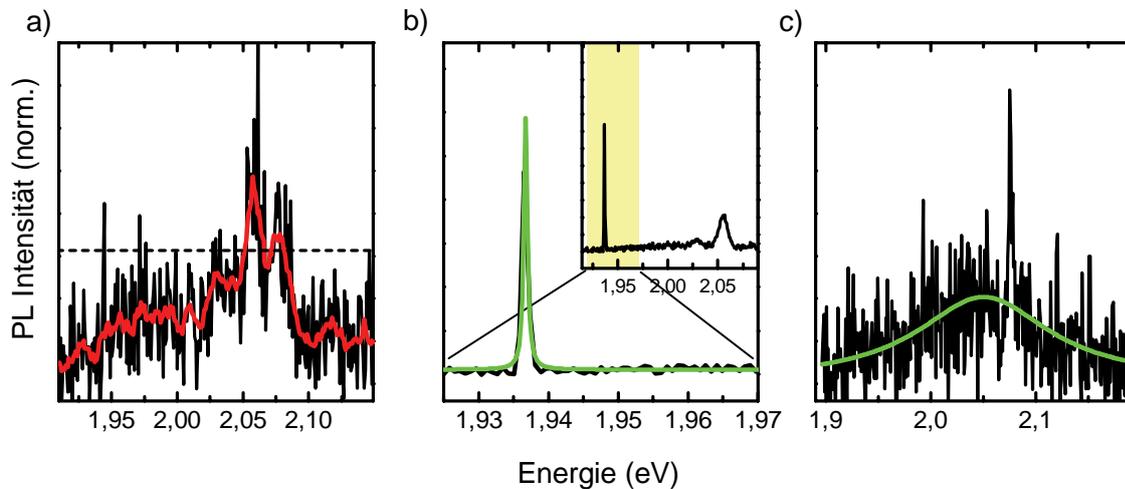


Abb. 3.8: Fehlerbilder für eine automatisierte Kurvenanpassung. (a) Der Schwellwert wird durch die geglättete Kurve (rot) mehrfach geschnitten. (b) Die Lorentzkurve (grün) wurde einem Maximum, hervorgerufen durch ein kosmisches Ereignis, angepasst. Das Spektrum zeigt einen Ausschnitt des vollständigen spektralen Bereichs (Nebenbild) (c) Anpassung der Lorentzkurve (grün) an den Hintergrund statt an die Emission des Nanokristalls bei 2,08 eV.

Die Anwendung dieser Routine funktioniert für die große Mehrheit der einzelnen Spektren bereits ausreichend gut. Dennoch gibt es drei typische Fehlerbilder, die sich durch einfache Auswahlkriterien vermeiden lassen und damit eine Nachsortierung der Ergebnisse nicht mehr erforderlich machen. Die typischen Fehler sind in Abb. 3.8 aufgeführt. In Abb. 3.8a wird der Schwellwert trotz Glättung der Messkurve mehrfach überschritten, da sich z. B. durch große spektrale Sprünge die Emissionsposition während der Integrationszeit deutlich verschoben hat. Diese Spektren können entweder komplett verworfen werden, oder aber man kann nur das am stärksten ausgeprägte Maximum auswählen. Abb. 3.8b zeigt ein Spektrum, wie es typischerweise durch ein kosmisches Ereignis auf dem CCD-Chip hervorgerufen wird. Durch Strahlung wird singulär auf einem Pixel besonders viel Energie deponiert, welche aber nicht von der Probe kommt. Diese Ereignisse kommen insbesondere bei sehr langen Integrationszeiten vor. Im Spektrum kann man sie deutlich durch ein extrem schmales und intensives Maximum erkennen. Aufgrund der hohen Intensität ist es für die Minimierung des  $\chi^2$ -Wertes günstiger, die Lorentzkurve an dieses Extremum anzupassen. Da deren Linienbreite deutlich unterhalb der Auflösung des Spektrometers liegt, können diese Spektren anhand eines Minimalwertes für die Linienbreite automatisch aussortiert werden. Auf der anderen Seite kommt es aber auch zu extrem breiten Linien, wenn die Lorentzkurve wiederum nicht mehr die Emissionslinie wiedergibt, sondern aufgrund des insgesamt günstigeren  $\chi^2$ -Wertes dem Hintergrund angepasst wurde (Abb. 3.8c). Auch in diesem Fall kann man die entsprechenden Spektren anhand ihrer nunmehr deutlich zu großen Linienbreite automatisch aussortieren.

Wendet man den obigen Algorithmus zusammen mit diesen Auswahlkriterien an, so können dadurch die spektralen Informationen mehrerer tausend Spektren innerhalb von wenigen Minuten extrahiert werden. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Ergebnisse zur spektralen Diffusion.

### 3.4 Elektrodenstrukturierung zum Anlegen elektrischer Felder

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit beruht auf der Untersuchung von feldinduzierten Effekten an Nanokristallen. Schon 1997 wurde durch Emedocles und Bawendi<sup>[14]</sup> gezeigt, dass es dazu nötig ist, Probengeometrien zu entwickeln, die Feldstärken von mehr als  $10^5$  V/cm erlauben. In vertikalen Schichtstrukturen, wie sie zum Beispiel bei Quantenfilmen<sup>[3,72]</sup> und organischen Leuchtdioden<sup>[98]</sup> verwendet werden, bilden die zusätzlichen Materialien des Schichtsystems eine Quelle für ein erhöhtes Hintergrundsignal, was die Einzelpartikelspektroskopie erschwert. Daher wurden laterale Fingerstrukturen verwendet, deren Aufbau und Herstellung im Folgenden erläutert wird.

#### 3.4.1 Elektrodenstruktur und Aufbau

Die lateralen Elektroden bestehen aus ineinander greifenden Aluminiumfingern. Zwischen diesen Fingern wird, wie auch bei unstrukturierten Substraten, eine 25 nm Polystyrolschicht mit einer hochverdünnten Nanopartikelkonzentration aufgebracht. Um mit der verfügbaren Hochspannungsquelle mit einer Ausgangsspannung von 1000 V Feldstärken von bis zu 1 MV/cm zu erzeugen, waren Elektrodenabstände kleiner als  $10\ \mu\text{m}$  nötig. Abb. 3.9a zeigt schematisch den Aufbau der Proben. Sie bestehen aus jeweils vier Fingerstrukturen, die paarweise durch die Kontaktstellen mit Spannung versorgt werden konnten. Diese redundante Version der Finger erlaubt auch bei Ausfall einer der Fingerstruktu-

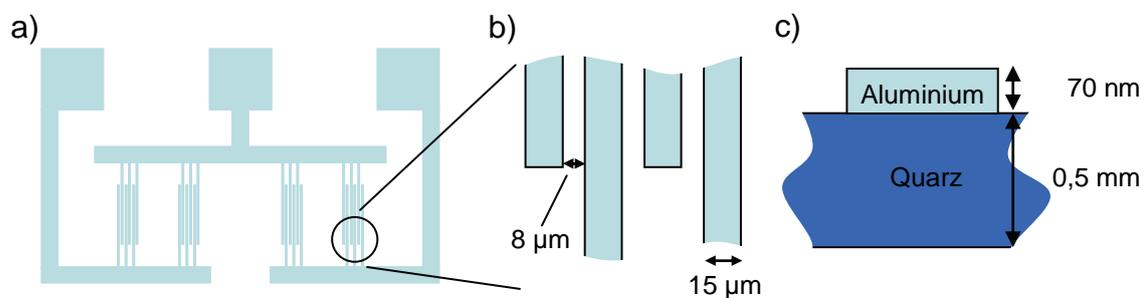


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau der Fingerelektroden. (a) Übersicht über die Gesamtstruktur mit jeweils 4 Elektrodenpaaren. (b) Detailausschnitt der Fingerstruktur mit Maßstab. (c) Laterale Probengeometrie (nicht maßstabstreu).

ren, z. B. durch einen Kurzschluss, die weitere Messung an den verbliebenen Elektroden. Dies hat sich insbesondere bei den Tieftemperaturmessungen, die eine längere Vorbereitungszeit benötigen, bewährt. Abb. 3.9b zeigt einen Ausschnitt der Fingerstruktur. Die Elektroden bestehen aus 15  $\mu\text{m}$  breiten Aluminiumstreifen mit einer Höhe von etwa 70 nm und haben einen Abstand von 8  $\mu\text{m}$ . Spannungen von 800 V entsprechen damit 1 MV/cm. Der vertikale Aufbau ist in Abb. 3.9c gezeigt (nicht maßstabsgetreu). Als Substrat wurden Quarzgläser (Suprasil; Durchmesser 25 mm; Dicke 0,5 mm) verwendet, da diese zum einen keine Lumineszenz haben und damit für Einzelpartikelspektroskopie geeignet waren und zum zweiten einen sehr hohen spezifischen elektrischen Widerstand haben, wodurch Kurzschlüsse und Leckströme durch das Substrat vermieden wurden. Bei der Verwendung von Siliziumsubstraten hat diese Art von Kurzschlüssen die maximale Spannung auf etwa 100 V begrenzt.

### 3.4.2 Herstellungsprozess

Die Elektrodenstrukturen wurden in einem Kontaktlithographieprozess mit anschließendem Aufdampfen der Aluminiumelektroden in einem Reinraum hergestellt. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Herstellungsprozesse gegeben:

Nach dem Reinigen der Substrate (Aceton und Isopropanol, jeweils 15 Minuten im Ultraschallbad) und anschließendem Trocknen wird zuerst der Photolack aufgebracht. Da dieser auf dem Quarzsubstrat nur schlecht haftet, ist eine 200 nm Schicht Haftvermittlers (AR 300-80, AllResist GmbH, Strausberg) nötig. Er wird im Spincoating-Verfahren bei 6000 upm aufgebracht und anschließend für 2 Minuten auf einer 200°C heißen Heizplatte getrocknet. Direkt anschließend wird ebenfalls durch Spincoaten der Photolack (AZ P 5350, AllResist GmbH, Strausberg) aufgebracht. Eine Umdrehungszahl von 4000 UPM resultiert in einer Lackdicke von 1  $\mu\text{m}$ . Der Photolack wird anschließend für 20 Minuten bei 96°C in einem Umluftofen getrocknet. Dadurch verdunstet das verbliebene Lösungsmittel. Vor dem Belichtungsprozess kühlen die belackten Substrate für ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur ab. Dabei kann der Photolack Luftfeuchtigkeit aufnehmen, die in der photochemischen Reaktion während der Belichtung nötig ist<sup>[99]</sup>. Die Belichtung findet in einem Kontaktlithographieverfahren in einem Mask-Aligner (MicroTec MA6, Suss MicroTec Lithographie GmbH, Garching) statt (Abb. 3.10a). Die Maske wurde nach einem Design zusammen mit Florian Schindler von einem kommerziellen Anbieter (Masken Lithographie & Consulting GmbH, Jena) hergestellt. Die Belichtungsenergie beträgt typischerweise etwa 140 mJ/cm<sup>2</sup>. Das belichtete Substrat wird anschließend für 30 Sekunden in einem KOH-Entwickler (AR 300-35, AllResist GmbH, Strausberg; Verdünnung 1:2 mit Reinstwasser) entwickelt. Eine geringfügige Überentwicklung gewähr-

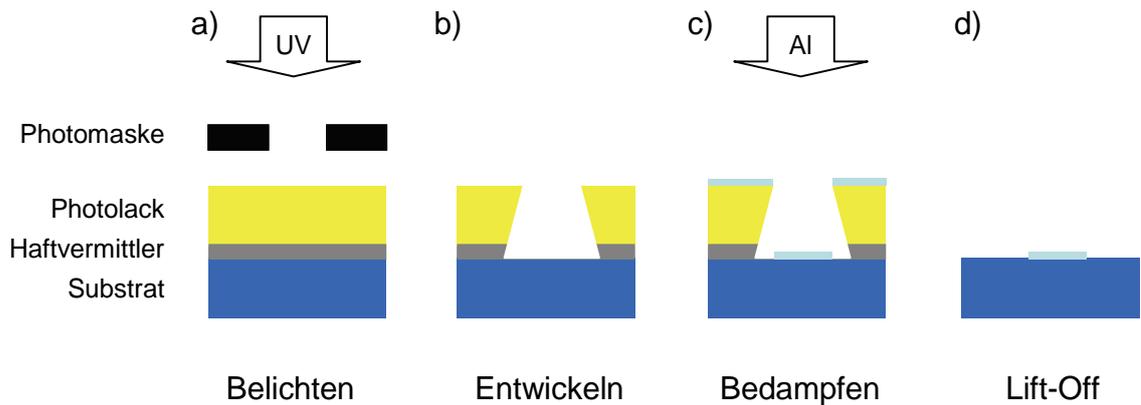


Abb. 3.10: Lithographieprozess zur Herstellung von Aluminiumstrukturen auf planaren Substraten. (a) Schichtsystem und Belichtung. (b) Querschnitt nach dem Entwicklungsvorgang. (c) Aufdampfen der Metallelektroden. (d) Aluminiumelektroden nach dem Lift-Off-Prozess.

leistet die Bildung einer Unterhohlung (*engl. Undercut*; Abb. 3.10b, frei entwickelte Struktur wird zum Substrat hin breiter). Diese ist für den Lift-Off Prozess nach dem Bedampfen mit Aluminium zum Ablösen des überflüssigen Aluminiums nötig.

Durch die thermische Verdampfung von Aluminium in einer Aufdampfanlage (Edwards Auto 306 Turbo, Horw, Schweiz) wird eine 70 nm Aluminiumschicht aufgebracht (Abb. 3.10c). Da durch den Undercut eine Spalte zwischen dem Aluminium auf dem verbliebenen Photolack und auf dem Substrat entsteht, kann das überflüssige Aluminium in einem Lift-Off Prozess zusammen mit dem verbliebenen Photolack und Haftvermittler in kochendem Aceton abgelöst werden. Übrig bleiben die Fingerstrukturen auf dem Quarzsubstrat (Abb. 3.10d).



## 4 Optische Spektroskopie einzelner kolloidaler Nanokristalle

Folgt man den Überlegungen aus Kapitel 0 und 1, so erwartet man für die Absorption eines Nanokristalls scharfe atomartige Übergänge und für die Emission eine diskrete, zeitlich konstante Emissionsenergie. Betrachtet man jedoch das Spektrum eines einzelnen kolloidalen Nanokristalls, so zeigt sich, dass dessen Emission bei kontinuierlicher Anregung weder zeitlich noch spektral konstant ist, sondern deutliche Fluktuationen auch in der Intensität aufweist<sup>[12,14,77,81,90,100-111]</sup>.

Dabei ist es zuerst wichtig festzustellen, dass man in einer verdünnten Probe tatsächlich einzelne Nanokristalle und nicht Agglomerate von Nanokristallen untersucht. Letzteres wird im Folgenden anhand von zwei typischen Merkmalen ausgeschlossen.

Anschließend werden die Ursachen und Mechanismen der zeitlichen Fluktuation der Emissionsintensität anhand von Messungen unter verschiedenen Umgebungsmedien untersucht. Im letzten Teil dieses Kapitels wird das Emissionsspektrum von einzelnen Nanokristallen diskutiert. Dessen zeitliche Fluktuation, die so genannte spektrale Diffusion, hat einen wesentlichen Einfluss auf die Linienform und –breite der Emission eines einzelnen Nanokristalls.

### 4.1 Nachweis einzelner Nanokristalle

Untersucht man ein nanometergroßes Objekt mit einem Fernfeldmikroskop, so entsteht eine beugungsbegrenzte Abbildung, deren räumliche Auflösung durch das Rayleighlimit in der Größenordnung der Wellenlänge liegt<sup>[87]</sup>. Die Informationen über Form und Orientierung der Nanoobjekte gehen im Bildbereich zunächst verloren, weswegen nicht mehr entschieden werden kann, ob man einzelne Nanokristalle oder kleine Agglomerate untersucht. Es ist zwar möglich, solche Informationen durch die Kombination verschiedener Techniken, wie z. B. Rasterkraftmikroskopie oder Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), zu bekommen<sup>[112]</sup>, dies stellt besondere Anforderungen an das Substrat und die Probenpräparation. Im Folgenden wird daher kurz anhand zweier weiterer Kriterien, einer Konzentrationsreihe und der diskreten Unterbrechung der Emission, sichergestellt, dass einzelne Nanokristalle vorliegen.

### **Konzentrationsreihe**

Typischerweise wird die Dichte der Nanokristalle auf der Probe mit einer Konzentrationsreihe eingestellt. Dabei beginnt man mit hohen Nanokristallkonzentrationen und verdünnt die Nanokristalllösung bis auf der Probe ein Polystyrolfilm mit der gewünschten Partikeldichte entsteht (siehe Abschnitt 3.3.2). Abb. 4.1 zeigt Fluoreszenzmikroskopaufnahmen einer solchen Konzentrationsreihe über zwei Größenordnungen der Verdünnung. Die Partikeldichte skaliert dabei mit der Konzentration von einem nahezu geschlossenen Film ( $10^{-3}$ ) bis zu vereinzelt Nanokristallen ( $10^{-5}$ ). Dabei bleibt die Helligkeit der einzelnen Punkte unverändert, ein wichtiger Hinweis, dass die einzelnen Emitter während der Verdünnung unverändert bleiben.

Ausgehend von der Konzentration der unverdünnten Nanokristalllösung ( $n_{\text{Nanokristall}} = 1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ) kann die Partikeldichte abgeschätzt werden. Die Ausgangslösung wird um einen Faktor  $f_{\text{Verd.}}$  verdünnt und mit Polystyrol versetzt ( $m_{\text{PS}} = 5 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ ). Da nach dem Ausbilden des Polymerfilms das gesamte Lösungsmittel verdampft ist, bestimmt sich die Partikelkonzentration  $c$  aus der Dichte der Nanokristalle  $c$  im Volumen des Polystyrols  $V_{\text{PS}}$ , wobei aufgrund der hohen Verdünnung das Eigenvolumen der Nanokristalle vernachlässigt werden kann:

$$c = f_{\text{Verd.}} \cdot \frac{n_{\text{Nanokristall}}}{V_{\text{PS}}} = f_{\text{Verd.}} \cdot \frac{n_{\text{Nanokristall}}}{\frac{m_{\text{PS}}}{\rho_{\text{PS}}}} \approx f_{\text{Verd.}} \cdot 1 \cdot 10^5 \frac{1}{\mu\text{m}^3}, \quad (4.1)$$

mit einer Dichte von Polystyrol von  $\rho_{\text{PS}} = 1,05 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ .

In einer unverdünnten Probe befänden sich also etwa  $10^5$  Nanokristalle pro Kubikmikrometer Polystyrol. Berücksichtigt man die Filmdicke  $d$  des Polystyrolfilms, so folgt für die Flächendichte  $A$ :

$$A = d \cdot c = d \cdot f_{\text{Verd.}} \cdot 1 \cdot 10^5 \frac{1}{\mu\text{m}^3}. \quad (4.2)$$

Bei einer Verdünnung von  $10^{-4}$  und der Filmdicke von 25 nm ergibt sich damit eine Flächendichte von  $0,25 \mu\text{m}^{-2}$ . Diese entspricht einem mittleren Partikelabstand von etwa  $2 \mu\text{m}$ . Aus Abb. 4.1b liest man einen etwas größeren Abstand von  $\langle r \rangle = 4,3 \mu\text{m}$  ab. Die Quanteneffizienz der Nanokristalle ist im Film deutlich geringer als in der Lösung. Dies äußert sich auf der Einzelpartikelebene darin, dass nicht alle Nanokristalle emittieren. Berücksichtigt man diese Voraussetzungen, so stimmt die abgeschätzte Größenordnung gut mit der beobachteten Dichte überein und man kann aus der Konzentrationsreihe schließen, dass einzelne separierte Nanokristalle untersucht wurden.

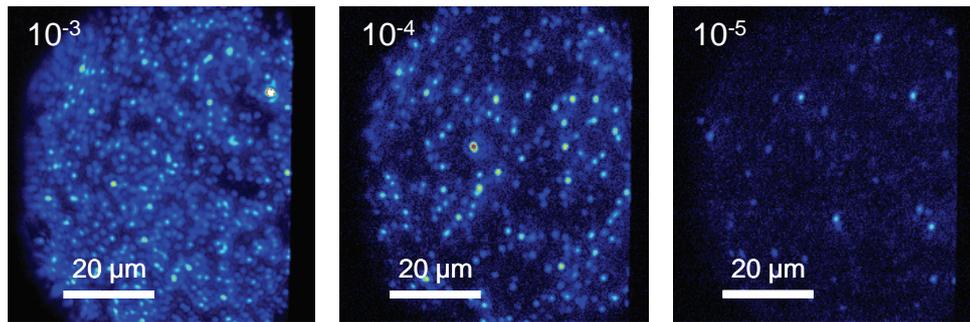


Abb. 4.1: Mikroskopbild eines 25 nm dicken Polystyrolfilms mit eingebetteten Nanostäbchen in unterschiedlicher Verdünnung  $f_{\text{verd.}}$ . Die Emissionsintensität ist in Falschfarben kodiert. Für die einzelnen Emittierer bleibt sie unabhängig von der Verdünnung.

### Spontane Fluoreszenzunterbrechung

Ein zweites, sehr starkes Indiz für die Beobachtung von einzelnen Nanokristallen kann aus dem zeitlichen Verlauf der integrierten Emissionsintensität abgeleitet werden. Schon zu Beginn der Untersuchung einzelner kolloidaler Nanokristalle konnten Nirmal et al.<sup>[13]</sup> zeigen, dass die Intensität eines einzelnen Nanokristalls diskontinuierlich zwischen einem emittierenden und einem nicht emittierenden „dunklen“ Zustand reversibel schaltet. Ursache und Mechanismus dieses Verhaltens werden im nächsten Abschnitt erläutert.

Abb. 4.2a zeigt den Intensitätsverlauf eines CdSe/CdS Kern/Schale Nanokristalls über 500 s mit einer Zeitauflösung von 1 s. In Abb. 4.2b ist das Histogramm der Intensitätsverteilung aufgetragen. Deutlich erkennt man zwei Emissionsniveaus. Die Emissionsintensität fluktuiert nahezu binär zwischen dem emittierenden und dem dunklen Zustand. Die Länge der An- und Auszeiten ist dabei statistisch verteilt. Beachtet man die Integrationszeit von 1 s, so kann man die dazwischen liegenden Intensitäten als Zustände verstehen, in denen der Nanokristall während der Integration nur partiell im emittierenden Zustand war. Würden innerhalb des beugungsbegrenzten Abbilds mehrere Nanokristalle emittieren, so erwartet man mehrere Emissionsniveaus, bzw. im Fall von Agglomeraten sogar eine kontinuierliche Fluk-

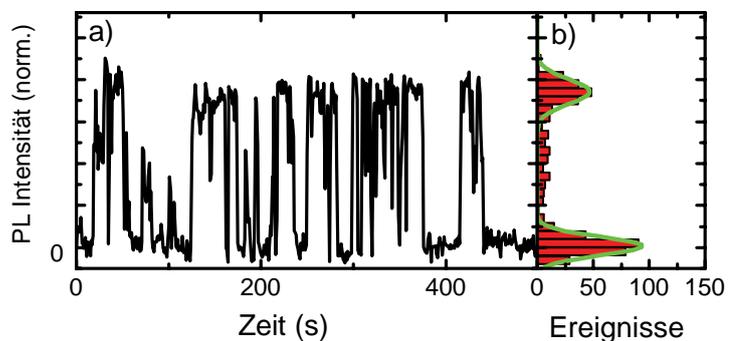


Abb. 4.2: (a) Zeitverlauf der Emissionsintensität eines runden CdSe/CdS Nanokristalls über 500 s mit einer zeitlichen Auflösung von 1 s. (b) Histogramm der Intensität aus (a). Die grüne Kurve entspricht der Anpassung von zwei Gaußkurven.

tuation. Aus dem Auftreten von zwei diskreten Intensitätsniveaus kann daher ebenfalls geschlossen werden, dass die beugungsbegrenzten Emitter nur aus einzelnen Nanokristallen bestehen.

## 4.2 Blinken: Die Unterbrechung der Emission durch Ionisationsereignisse

Die diskrete Unterbrechung der Emission von einzelnen Nanokristallen, das so genannte „Blinken“ (*engl. Blinking*), wie in Abb. 4.2 gezeigt, ist zwar eine sehr hilfreiche Eigenschaft, um die Beobachtung von einzelnen Nanokristallen zu verifizieren, aus der Sicht der Anwendung ist dieser Prozess aber von großem Nachteil.

Die Ursache für den dunkeln Zustand ist die Ionisation des Nanokristalls<sup>[13,113]</sup>. Wird dann ein Photon absorbiert und ein Exziton erzeugt, so handelt es sich um ein System mit drei Ladungsträgern. Der Energietransfer nach Rekombination des Elektron-Loch Paares zum dritten Ladungsträger durch Auger-Prozesse<sup>[19]</sup> und anschließender nichtstrahlender Relaxation ist deutlich schneller ( $\sim 100$  ps) als die strahlende Rekombination des Exzitons ( $\sim 10$  ns). Daher erscheint ein geladener Nanokristall dunkel<sup>[13,107]</sup>. Die Ionisation findet dabei durch die Lokalisierung eines der Ladungsträger an einer Defektstelle an der Oberfläche oder der direkter Umgebung des Nanokristalls statt<sup>[13,107,109]</sup>. Ein Verständnis der Ionisations- bzw. Neutralisationsprozesse kann aus der Statistik über die Länge der An- und Auszeiten ( $\tau_{an/aus}$ ) gewonnen werden. In den Experimenten zeigte sich, dass deren Wahrscheinlichkeit  $P(\tau_{an/aus})$  durch ein universelles Potenzgesetz mit dem Exponenten  $m$  beschrieben werden kann<sup>[103,107,109,110]</sup>.

$$P(\tau_{an/aus}) = \tau_{an/aus}^{-m} \quad (4.3)$$

Die Verteilung der An- bzw. Auszeiten ist unabhängig von der Temperatur und der Anregeleistung<sup>[107,109]</sup>. Daraus folgt, dass es offensichtlich keine Aktivierungsenergie für den Übergang in den ionisierten Zustand gibt, was auf einen Tunnelprozess der Ladungsträger zu den Defektstellen hinweist. Wären die Defektzustände dabei isoenergetisch, so würde man einen exponentiellen Zusammenhang zwischen den An- bzw. Auszeiten und deren Wahrscheinlichkeit erwarten<sup>[114]</sup>. Das Auftreten eines Potenzgesetz hingegen setzt eine energetische Verteilung der Energieniveaus voraus<sup>[103,107,109]</sup>.

Eine wichtige Frage in diesem Zusammenhang ist nun, ob man die Ionisations- oder Neutralisationsprozesse aktiv beeinflussen kann. Eine Verlängerung der Anzeiten, bzw. eine deutliche Verkürzung der Auszeiten wäre von großem Vorteil, da beides in einer Erhöhung der Quanteneffizienz und damit der Gesamtintensität resultiert. In Ensemblemessungen konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenzintensität stark vom Umgebungsmedium abhängt<sup>[115-117]</sup>. Dabei blieb bisher unklar, ob diese Zunahme auf eine erhöhte Emission einzelner Nanokristalle, oder eine Zunahme der Anzahl der emittierenden Nanokristalle zurückzuführen ist.

#### 4.2.1 Einfluss des Umgebungsmediums auf nichtstrahlende Zustände

Wie im Folgenden gezeigt wird, erlangt man durch die Untersuchung des Blinking-Verhaltens von einzelnen Nanokristallen unter verschiedenen Umgebungsmedien einen tieferen Einblick in die zugrunde liegenden Mechanismen und kann zwischen Ionisations- und Neutralisationsprozessen unterscheiden<sup>[110]</sup>. Hierzu wurden einzelne sphärische CdSe-Nanokristalle mit einer ZnS-Schale mit einer Dicke zwischen 1,2 und 4,2 Monolagen untersucht. Die Nanokristalle waren, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, hochverdünnt in einer 25 nm dicken Polystyrolmatrix eingebettet und konnten innerhalb von 3 s unterschiedlichen Gasen ausgesetzt werden. Im bildgebenden Modus wurde der zeitliche Verlauf der Emissionsintensität mit einer Integrationszeit von 138 ms aufgezeichnet. Daraus ließ sich sowohl die relative Anzahl, als auch die mittlere Emissionsintensität der emittierenden Nanokristalle bestimmen. Abb. 4.3 zeigt die PL-Emission einer typischen Probenstelle von Nanokristallen mit einer 1,2 Monolagen dicken CdS-Schale unter Vakuum (links) und an Luft (rechts). Die Kreise markieren Nanokristalle, die unter beiden Umgebungsmedien emittiert haben. Bei den Nanokristallen mit einer ZnS-Schale von 1,2 Monolagen nahm die Anzahl der emittierenden Kristalle im Mittel um einen Faktor 7 von Vakuum nach Luft zu. Die Emissionsintensität des einzelnen Nanokristalls lag an Luft im Mittel um einen Faktor 8,5 höher. Insgesamt emittierten die Nanokristalle an Luft also etwa um einen Faktor 60 stärker.

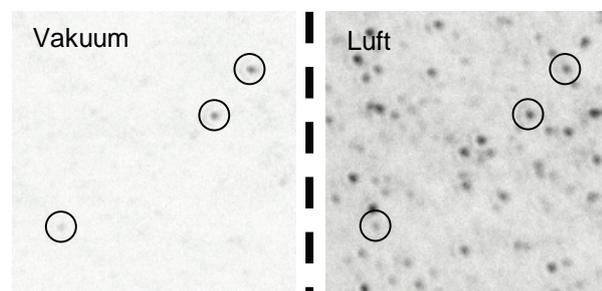


Abb. 4.3: Mikroskopbild (138 ms Integrationszeit) eines CdSe Nanokristalls mit einer CdS-Schale (1,2 Monolagen) einmal unter Vakuum und einmal unter Luft. Die Kreise markieren Nanokristalle, die unter beiden Umgebungsmedien emittiert haben.

Analog zu Kuno et al.<sup>[109]</sup> wird das Blinking-Verhalten anhand der Verteilung der An- und Auszeiten charakterisiert. Abb. 4.4 zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die An- und Auszeiten für zwei verschiedene Schalendicken (1,2 und 4,2 Monolagen) jeweils an Luft (offene Kreise) und in Vakuum (gefüllte Dreiecke). Die doppellogarithmische Auftragung zeigt einen linearen Zusammenhang, was das Potenzgesetz (Gleichung (4.3)) bestätigt. Der Exponent  $m$  ist für die Anzeiten sowohl von der

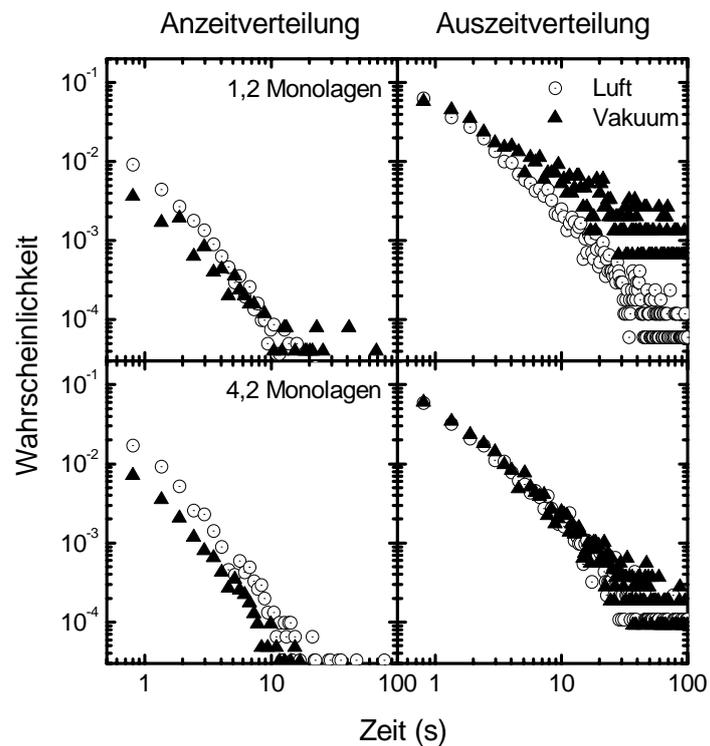


Abb. 4.4: Histogramm der An- und Auszeiten von zeitlichen Intensitätsverläufen von CdSe/ZnS Nanokristallen mit unterschiedlicher Schalendicke (1,2 und 4,2 Monolagen) an Luft (offene Kreise) und Vakuum (geschlossene Dreiecke) in doppellogarithmischer Auftragung.

Schalendicke, wie auch vom Umgebungsmedium unabhängig und beträgt für alle Anzeitverteilungen  $m = -1,55$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit vorherigen Experimenten von  $m = -1,52$ <sup>[107]</sup>. Bei den Auszeiten ändert er sich auf  $m = -1,25$ , mit einer entscheidenden Ausnahme für Nanokristalle mit einer dünnen Schale im Vakuum, dort beträgt er  $m = -1,05$ .

Daraus kann geschlossen werden, dass Nanokristalle mit dünner Schale in Vakuum deutlich längere Zeiten in nicht strahlenden Zuständen verbringen, als Nanokristalle mit einer dickeren Schale, unabhängig vom Umgebungsmedium. Dieser Zusammenhang konnte in vorherigen Untersuchungen nicht beobachtet werden<sup>[118,119]</sup>. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich daran, dass bisher Luft und Vakuum nicht direkt miteinander verglichen wurden. Dabei ist ein Vergleich von Luft und Vakuum von besonderem Interesse, da die meisten Raumtemperaturuntersuchungen an einzelnen Nanokristallen an Luft durchgeführt wurden<sup>[103,107,109,112,113]</sup>, im Gegensatz zu Tieftemperaturmessungen unter Vakuum<sup>[12,14,17,85,101,112]</sup>.

Diese Beobachtungen sind konsistent mit der Annahme, dass in einem Nanokristall ein nicht emittierender Zustand existiert, der eine sehr lange Lebensdauer in Vakuum hat. Die Lebensdauer ist dabei sehr empfindlich von der direkten Umgebung (Umgebungsgas bzw. ZnS-Schale) abhängig und wird an Luft deutlich verkürzt. Die Abnahme der Lebensdauer des dunklen Zustandes unter Luft zeigt, dass dieser Zustand durch eine Reaktion mit der Luft entvölkert werden kann. Der Neutralisationsprozess wird also beschleunigt. Da die Anzeiten jedoch nach dem Fluten mit Luft nahezu unverändert sind, beeinflusst das Umgebungsgas den Ionisationsprozess offenbar nicht.

Um den Mechanismus für die Emissionsverstärkung zu verstehen, wurde die Probe mit unterschiedlichen Gasen geflutet. Dabei konnte unter Einfluss von Helium und Stickstoff keine Verstärkung beobachtet werden. Flutet man dagegen die Nanokristalle mit einer dünnen ZnS-Schale mit Sauerstoff (99,98 % Reinheit), so erhöht sich die Intensität insgesamt um einen Faktor von 9. Da man eine deutliche Erhöhung der Emission nach Fluten mit trockenem Sauerstoff beobachtet, was im Gegensatz zu früheren Experimenten in Nanokristallfilmen<sup>[115]</sup>, aber im Einklang mit neuen Experimenten in Nanokristalllösungen<sup>[117]</sup> ist, folgt daraus, dass Sauerstoff alleine eine wesentliche Rolle bei der Neutralisation von ionisierten Nanokristallen spielt. Dennoch war der Effekt nach Fluten mit Luft um eine Größenordnung stärker. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Gasen besteht in der Luftfeuchtigkeit, so dass offensichtlich eine Kombination aus Wasser und Sauerstoff die wesentliche Rolle in der Entvölkerung von Oberflächendefekten spielt. In früheren Veröffentlichungen wurden mehrere Mechanismen zur Verstärkung der Fluoreszenz vorgeschlagen<sup>[115,116]</sup>. In diesen Experimenten wurde keine zeitliche Verzögerung zwischen dem Fluten und der Zunahme der Emission beobachtet und die Experimente waren reversibel. Dies macht eine chemische Reaktion z. B. der Oberflächenliganden oder eine Oxidation des Kristalls<sup>[118,120]</sup> unwahrscheinlich. Da es sich bei den Oberflächenladungen mit großer Wahrscheinlichkeit um Elektronen handelt<sup>[103,113]</sup>, ist ein direkter Ladungstransfer zum Umgebungsmedium, in diesem Fall Sauerstoff, am wahrscheinlichsten. Die Anwesenheit eines stark polaren Mediums wie Wasser führt dabei zu einer Verbreiterung des unbesetzten Zustandes des Sauerstoffs<sup>[121]</sup> und unterstützt damit den Ladungstransfer aus energetisch verteilten Defektstellen<sup>[110]</sup>.

Um dieses Modell zu verifizieren, wurde die Intensitätszunahme für verschiedene Schalendicken untersucht. Die Verstärkung der Emission nimmt stark mit der Schalendicke ab. Dabei findet der größte Schritt zwischen einer nominellen Schale von 1,2 und 1,9 Monolagen statt. Diese Abnahme ist in Übereinstimmung mit der Reaktion von CdSe-Defekten mit der Umgebung. Diese Defekte werden durch eine zunehmende ZnS-Schale

abgesättigt. Interessanterweise wurde bei einer Schalendicke von 1,2 Monolagen noch immer ein signifikanter Ladungstransfer beobachtet. Die starke Abnahme der PL-Verstärkung zu einer Schalendicke von 1,9 Monolagen lässt darauf schließen, dass der CdSe-Kern bei 1,2 Monolagen noch nicht vollständig bedeckt ist und daher das Wachstum der ZnS-Schale nicht vollständig gleichmäßig geschieht.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass die ionisierten, nichtstrahlenden Zustände eines Nanokristalls sehr empfindlich auf das Umgebungsmedium und die Oberflächenbeschaffenheit reagieren. Die Zunahme der Emission unter Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser legt nahe, Experimente an Luft durchzuführen, wie es häufig bei Raumtemperaturmessungen der Fall ist<sup>[103,107,109,112,113]</sup>. Möchte man jedoch Ergebnisse von Raumtemperatur- und Tieftemperaturexperimenten vergleichen (siehe z. B. Kapitel 6.2), müssen beide unter gleichen Bedingungen, also in Vakuum, durchgeführt werden.

### **4.3 Spektren einzelner Nanokristalle**

Bisher wurde nur die Emissionsintensität einzelner Nanokristalle betrachtet. Im Folgenden wird diese zusätzlich spektral aufgelöst. Nach einem Vergleich mit dem Ensemblespektrum und einer Diskussion charakteristischer Strukturen wie Linienbreite und Phononbande, wird der zeitliche Verlauf der Emissionsenergie betrachtet. Dabei zeigt sich eine spektrale Diffusion der Emission, was einen direkten Einfluss auf die Linienbreite hat.

#### **4.3.1 Vergleich von Ensemble- und Einzelpartikelspektren**

Abb. 4.5a zeigt ein Ensemble- und mehrere Einzelpartikelspektren von Nanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 1:4,0. Alle Messungen wurden unter denselben Anregungsbedingungen bei 5 K durchgeführt. Der einzige Unterschied war die Partikelkonzentration, die für das Ensemble etwa 4 Größenordnungen höher war, als für die Einzelpartikelspektroskopie. Die Ensembleemission hat eine Halbwertsbreite von 110 meV, deren Form entspricht einer Gaußverteilung. Ganz im Gegensatz dazu sind die Einzelpartikellinien um mehr als zwei Größenordnungen schmaler und haben eine ausgeprägte Substruktur. Sie sind dabei über den gesamten Bereich des Ensemblespektrums verteilt. Die Ursache hierfür ist die schon in Kapitel 3.3 diskutierte inhomogene Verbreiterung der Nanokristallgröße durch die nasschemische Synthese. Die Emissionsenergie hängt quadratisch von der Kristallgröße ab. Empedocles et al. konnten zeigen, dass die Kurvenform des Ensembles einem Histogramm der Emissionsenergien von einzelnen Nanokristallen entspricht<sup>[12]</sup>. Damit wird aus Abb. 4.5a unmittelbar deutlich, dass man in Ensemblespektren

wesentliche energetische Substrukturen, die deutlich schmaler als die inhomogene Linienbreite sind, nicht auflösen kann.

Abb. 4.5b zeigt vergrößert das Emissionsspektrum eines einzelnen Nanokristalls. Man erkennt deutlich drei Strukturen. Die Hauptemission dieses Nanokristalls liegt bei 2,064 eV und hat eine Halbwertsbreite von 800  $\mu\text{eV}$ . Da die Linienbreite bei der Untersuchung der Eigenschaften dieser Nanokristalle eine besondere Rolle spielt, wird sie im übernächsten Abschnitt detailliert besprochen. Neben der Hauptemission sind zwei weitere, rotverschobene Emissionsbanden erkennbar. Da diese im zeitlichen Verlauf immer genau im selben energetischen Abstand der Hauptemission folgten und alle drei Linien beim Blinken gleichzeitig an- bzw. ausgingen, kann ausgeschlossen werden, dass es sich um die Emission anderer Nanokristalle handelt. Ursache für diese zusätzliche Linie ist die Anregung von Phononen. Dabei entspricht die um 1,5 meV rotverschobene Linie der Anregung eines quantisierten akustischen Phonons<sup>[122]</sup> (siehe nächster Abschnitt). Die Emission bei 2,037 eV hingegen entspricht einer Kopplung an das longitudinale optische Phonon. Die Kopplungsmechanismen zwischen Exziton und Phonon werden im nächsten Abschnitt beschrieben. Zwischen diesen beiden Linien erkennt man ein nahezu verschwindendes Hintergrundsignal. Es wurden Signal zu Rauschverhältnisse von besser als 100:1 erreicht. Im Wesentlichen sind diese durch die Integrationszeit limitiert, die wiederum durch das Blinken und die später in diesem Kapitel besprochene spektrale Diffusion begrenzt ist.

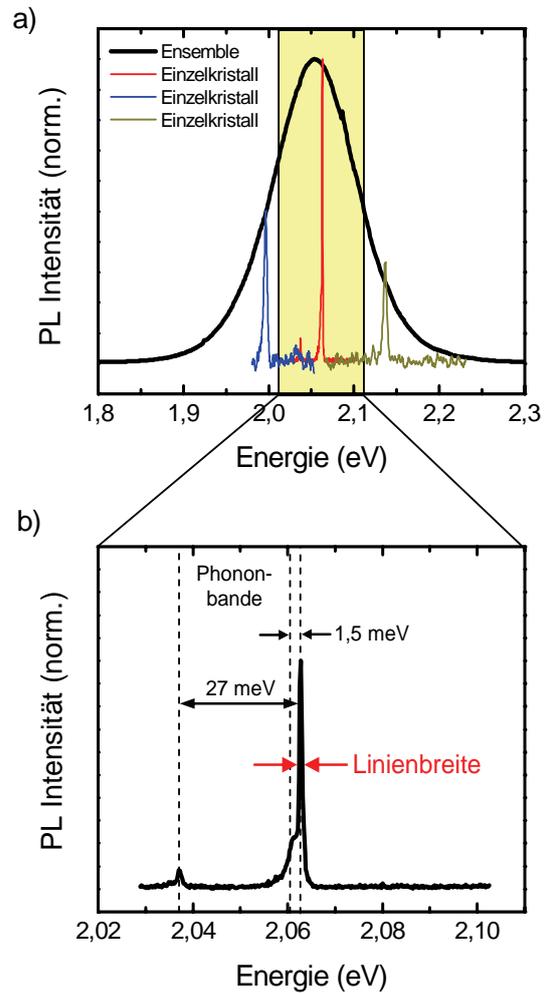


Abb. 4.5: (a) Tieftemperaturspektren (5 K) von einzelnen Nanostäbchen (rot, blau, lila) und das eines Ensembles (schwarz) (b) Vergrößerung eines Einzelpartikelspektrums aus (a). Neben dem Hauptmaximum sind zwei Phononbanden erkennbar.

### 4.3.2 Phononkopplung im Nanokristall

Unter Phononen versteht man die Quasiteilchen der kollektiven Schwingungsmoden in einem kristallinen Festkörper<sup>[56]</sup>. Diese Schwingungsmoden kann man grundsätzlich in zwei Klassen aufteilen: transversale und longitudinale Schwingungen, je nach Auslenkung der Atome relativ zur Ausbreitungsrichtung der Schwingung. Für den Fall einer mehratomigen Basis gibt es in beiden Klassen optische und akustische Phononen, welche sich durch die relative Bewegung der einzelnen Atomsorten in einer Elementarzelle zueinander unterscheiden. Findet die Schwingung der Atome gleichphasig statt, so spricht man von akustischen Phononen, ihre Schwingungsenergie geht für kleine Wellenzahlen in einem unendlich großen Gitter linear gegen Null. Schwingen die Atome dagegen in entgegengesetzter Phase, so spricht man von optischen Phononen, deren Energie sich für kleine Wellenzahlen einem endlichen Wert nähert<sup>[45]</sup>. Abb. 4.6 zeigt schematisch den Verlauf der Dispersionsrelation für die transversalen akustischen (TA) und optischen (TO) und die longitudinalen akustischen (LA) und optischen (LO) Phononen in einem Kristallgitter mit einer zweifachen Entartung der transversalen Phononen, wie es in wurzitem CdSe und CdS der Fall ist.

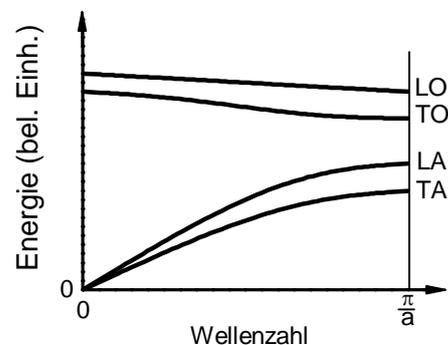


Abb. 4.6: Qualitativer Verlauf der Dispersionsrelation von optischen (transversal (TO), longitudinal (LO)) und akustischen (LA, TA) Phononen in einem Kristallgitter mit zweifacher Entartung der transversalen Phononen<sup>[45]</sup>.

### *Anregung von Phononen*

Bei Nanokristallen ist in der Emission eine deutliche Kopplung von Exziton und Phonon beobachtbar, welche auf unterschiedlichen Wechselwirkungen basiert. Dabei unterscheidet man drei Mechanismen: die Fröhlich-Kopplung an longitudinal optische Phononen und die piezoelektrische Kopplung, sowie Einschlusspotentialkopplung an akustische Phononen.

Die Fröhlich-Kopplung tritt in ionischen Kristallen auf. Sie wird durch ein elektrisches Feld hervorgerufen, welches aus einer unterschiedlichen Lokalisierung von Elektron und Loch resultiert. Durch das Feld werden die Kationen leicht in Richtung des Elektrons und die Anionen leicht in Richtung des Lochs verzerrt. Rekombiniert nun das Exziton, so verschwindet das temporäre elektrische Feld und die Gitteratome relaxieren wieder in die Gleichgewichtslage. Aufgrund der gegenphasigen Auslenkung der Kationen und Anionen

werden dabei bevorzugt optische Phononen angeregt<sup>[58]</sup>. Da diese Kopplung stark von der Separation der Ladungsträger abhängt, ist sie auch besonders sensitiv auf Änderungen des lokalen elektrischen Felds. Die longitudinalen optischen Phononen in CdSe und CdS haben deutlich unterschiedliche Energien (CdSe: 27,5 meV; CdS 38 meV)<sup>[60]</sup>. Damit kann das niederenergetische Phonon in Abb. 4.5b eindeutig einer Schwingung im CdSe-Kern zugewiesen werden. Bereits die Betrachtungen zur Bandstruktur der Nanostäbchen in Abschnitt 2.2.2 haben gezeigt, dass das Loch sehr stark im CdSe-Kern beschränkt sein muss. Da es aufgrund der höheren effektiven Masse auch deutlich stärker als das Elektron an optische Phononen koppelt, bestätigt die Rotverschiebung der Phononbande diese räumliche Beschränkung.

Die piezoelektrische Kopplung wird durch den piezoelektrischen Effekt hervorgerufen. Durch Verzerrungen des Gitters kommt es zu elektrischen Feldern innerhalb des Kristallgitters. Umgekehrt können daher elektrische Felder auch den Kristall verformen und damit Schwingungen anregen<sup>[58]</sup>.

Bei der dritten Kopplung, der Einschlusspotentialkopplung (*engl. deformation potential coupling*) führen die Phononen zu einer Bandrenormierung. Da Phononen periodisch die Gitterabstände variieren, beeinflussen sie auch die Bandstruktur des Kristalls und damit die Energieniveaus und die Verteilung der erzeugten Ladungsträger. Im Umkehrschluss kann damit eine Ladungsträgerumverteilung auch ein Phonon anregen.

Die beiden zuletzt genannten Kopplungen dominieren bei der Anregung von akustischen Phononen, da sie nicht zwangsläufig eine gegenphasige Auslenkung der Gitteratome hervorrufen, und spielen damit eine große Rolle bei der Thermalisierung von Elektronen aus höher angeregten Zuständen.

### ***Quantisierte akustische Phononen***

Die Wellenlänge eines Phonons kann nicht länger als die Ausdehnung des Objekts sein, in dem es schwingt. Bei optischen Phononen ist die Energie der Schwingung in erster Näherung unabhängig von der Wellenzahl (siehe Abb. 4.6). Das Energiespektrum wird daher in erster Näherung nicht durch die räumliche Ausdehnung des Kristalls beeinflusst. Bei akustischen Phononen jedoch nimmt die Energie für kleine Wellenzahlen linear ab. Ist die Wellenzahl aufgrund der endlichen Kristallausdehnung nach unten beschränkt, so gibt es daher auch eine minimale Energie für akustische Phononen. Dies bedeutet, dass die Energiewerte der Phononschwingungen in einem Nanokristall quantisiert sind. Für sphärische CdSe-Nanokristalle konnte dies am Ensemble experimentell bestätigt werden<sup>[91,92,122]</sup>. Neben dem optischen Phonon konnten für verschiedene Nanokristallradien auch die Ab-

sorption und Emission von quantisierten akustischen Phononen beobachtet werden. Die Energie der akustischen Phononen lag bei etwa 2,5 meV und skalierte wie von Takagahara<sup>[9]</sup> theoretisch vorhergesagt mit dem Nanokristallradius<sup>[122]</sup>.

Verändert man nicht nur den Radius, sondern erhöht zusätzlich auch das Aspektverhältnis, so erwartet man aufgrund des größeren räumlichen Volumens und damit der kleineren Wellenzahl des Phonons eine weitere Abnahme der Phononenergie. Dies ist konsistent mit der beobachteten energetischen Verschiebung von 1,5 meV bei Nanostäbchen (siehe Abb. 4.5b). In der Spektroskopie von einzelnen Nanokristallen wurde bisher noch nicht über die Beobachtung von diskreten akustischen Phononen berichtet, wenn auch in Einzelpartikeluntersuchungen von reinen CdSe-Stäbchen ähnliche Spektren beobachtet wurden wie in Abb. 4.5b<sup>[123]</sup>. Dort zeigte sich ebenfalls eine zusätzliche um 1,4 meV bis 2,0 meV zum Hauptmaximum rotverschobene Emission. Diese Linie wurde einer Exziton-Feinstruktur-aufspaltung zugewiesen, welche jedoch eine Änderung der Polarisation von linear polarisiert für die höherenergetische Emission zu zirkular polarisiert für die niederenergetischere Linie voraussetzt. Diese Voraussage konnte in den dortigen Messungen nur ansatzweise durch eine Reduktion des Polarisationsgrads von 0,95 auf 0,85 bestätigt werden<sup>[123]</sup>.

Abb. 4.7 zeigt den Polarisationsgrad der Hauptemissionslinie und des akustischen Phonons für den Nanokristall aus Abb. 4.5b bei 4,6 K. Deutlich erkennt man, dass beide Linien die gleiche Polarisation aufweisen. Dies macht eine Interpretation der zweiten Emissionslinie als Feinstrukturaufspaltung unwahrscheinlich und bestätigt die Beobachtung eines diskreten akustischen Phonons. Um dies weiter zu untersuchen, kann man zukünftig zum einen die Temperaturabhängigkeit der Phononemission ausmessen. Bei höherer Temperatur erwartet man nicht nur die Emission, sondern auch die Absorption von thermisch besetzten Phononen als zusätzliche höherenergetische Antistokes-Linie in der Photolumineszenz. Zum zweiten erwartet man, dass die Phononenergie mit dem Durchmesser und der Länge des Nanostäbchens skaliert. Diese Thematik ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

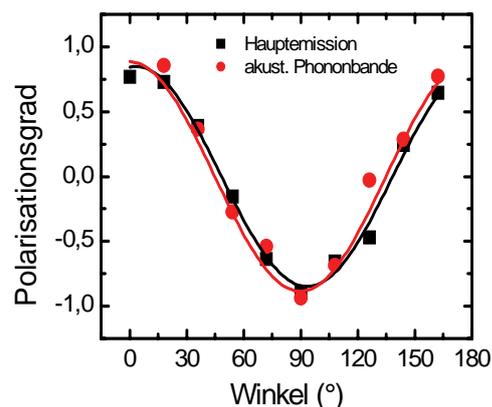


Abb. 4.7: Polarisationsgrad der PL-Emission des akustischen Phonons (rot) und der Hauptemission (schwarz) bei 2,06 eV des Nanokristalls aus Abb. 4.5b. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung Sinuskurven.

### 4.3.3 Spektrale Diffusion und Linienbreite

Typischerweise werden in der Einzelpartikelspektroskopie Linienbreiten zwischen 0,5 meV und 5 meV beobachtet<sup>[12,45,101,104,112]</sup>, vereinzelt auch weniger als 200  $\mu\text{eV}$ <sup>[17]</sup>. Diese Linienbreiten sind um mehr als zwei Größenordnungen breiter, als Messungen im Ensemble mittels Vier-Wellen-Mischen und Lochbrennen durch Palingis et al. ergeben haben<sup>[91,92]</sup>. Dort wurde eine Obergrenze der homogenen Linienbreite in kolloidalen Nanokristallen von 6  $\mu\text{eV}$  gefunden. Diese immense Diskrepanz zeigt sofort, dass es sich bei den Linienbreiten in der Einzelpartikelfluoreszenz nicht um intrinsische Eigenschaften der Nanokristalle handeln kann. Es konnte gezeigt werden, dass diese Linienbreite durch eine spektrale Diffusion der Emissionsenergie während der Integrationszeit verursacht wird<sup>[12,14,81,101,104]</sup>. Im Folgenden wird die Ursache für die spektrale Diffusion zunächst anhand der zeitlichen Entwicklung von Einzelpartikelfluoreszenz diskutiert. Die zeitliche spektrale Diffusion steht im direkten Zusammenhang mit der Linienbreite.

#### *Spektrale Diffusion*

In den bisherigen Betrachtungen wurde nur jeweils ein Spektrum eines Nanokristalls analysiert. Abb. 4.8 zeigt dagegen einen typischen zeitlichen Verlauf der Emission eines einzelnen runden CdSe/CdS Kern/Schale Nanokristalls über 120 s mit einer Integrationszeit von 1 s bei 5 K. Deutlich ist das Blinken mit zwei Unterbrechungen der Emission bei 30 s und 80 s zu erkennen. Extrahiert man die Emissionsenergie, so zeigt sich neben der Intensitätsvariation auch eine spektrale Variation der Emissionsenergie über mehrere Millielektronvolt. Dabei kann zwischen zwei Arten der Energieverschiebung unterschieden werden. Zum einen sieht man eine kontinuierliche diffusionsartige Änderung der Emissionsenergie in der Größenordnung von 1 meV bis 2 meV. Zum zweiten werden diskrete Sprünge, in diesem Fall von bis zu 8 meV, beobachtet. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich um die Emission von mehreren Nanokristallen handelt, da immer nur eine Linie gleichzeitig beobachtet wird. Bei diesem Nanokristall lassen sich drei Energieniveaus unterscheiden (gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien). Dies ist keine intrinsische Eigenschaft des Nanokristalls, sondern liegt an der kurzen Beobachtungszeit. Im Allgemeinen wird auch bei den diskreten Sprüngen eine kontinuierliche Verteilung der Energie beobachtet.

Ein ähnliches Verhalten kennt man auch aus der Einzelmolekülspektroskopie. Dabei führen Veränderungen in der chemischen Umgebung zu einer Verschiebung der Emissionsenergie<sup>[94,124,125]</sup>. Beim Exziton in einem Nanokristall hängt jedoch, aufgrund der starken räumlichen Delokalisierung der Ladung, die Energie nicht wesentlich von der chemischen Struktur der Oberfläche ab<sup>[10,17]</sup>. Daher beruht die spektrale Verschiebung auf einem ande-

ren Mechanismus: im Gegensatz zu Molekülen macht gerade die räumliche Delokalisierung der Ladungsträger die Exzitonen sehr empfindlich gegen elektrische Felder (siehe Kapitel 2.3). Die spektrale Verschiebung der Emissionsenergie konnte daher einer Änderung des lokalen elektrischen Feldes zugeordnet werden<sup>[12,14,17]</sup>. Durch eine Umorientierung von Ladungsträgern auf der Oberfläche oder in

der direkten Umgebung wird die lokale Feldstärke verändert. Dies induziert eine Starkverschiebung um bis zu 50 meV<sup>[12]</sup>. Diese Verschiebung wird auch als lokaler Starkeffekt bezeichnet<sup>[14,17]</sup>. Bei kolloidalen Nanokristallen führt gerade das Vorhandensein von ungesättigten Valenzen auf den Oberflächenfacetten (siehe Abschnitt 2.1.2), die nur etwa zur Hälfte durch Oberflächenliganden gesättigt werden können, zu einer quasi kontinuierlichen Verteilung von Oberflächendefektzuständen, die eine Bewegung von Ladungsträgern von einem Defekt zum nächsten ermöglichen.

In epitaktisch gewachsenen Quantenpunkten ist die spektrale Diffusion deutlich geringer<sup>[81,100,105,106,126,127]</sup>. Ursache hierfür ist eine Einbettung der Quantenpunkte in eine kristalline Umgebung und daher eine geringe Anzahl an Defektstellen.

Neuhauser et al.<sup>[104]</sup> konnten zeigen, dass die Unterbrechung der Emissionsintensität und die spektrale Diffusion in einem direkten Zusammenhang stehen. Ein großer diskontinuierlicher Sprung der Emissionsenergie ist in der Regel von einer Unterbrechung der Emissionsintensität begleitet, wie es auch in Abb. 4.8 beobachtbar ist. Bei der Ionisation wird ein Ladungsträger in einem Fallenzustand an der Oberfläche oder der direkten Umgebung des Nanokristalls gefangen. Am Neutralisationsprozess muss aber nicht notwendigerweise derselbe Ladungsträger beteiligt sein. Daher gehen mit diesen beiden Prozessen eine starke Veränderungen des lokalen Felds und damit diskontinuierliche Sprünge in der Emissionsenergie einher.

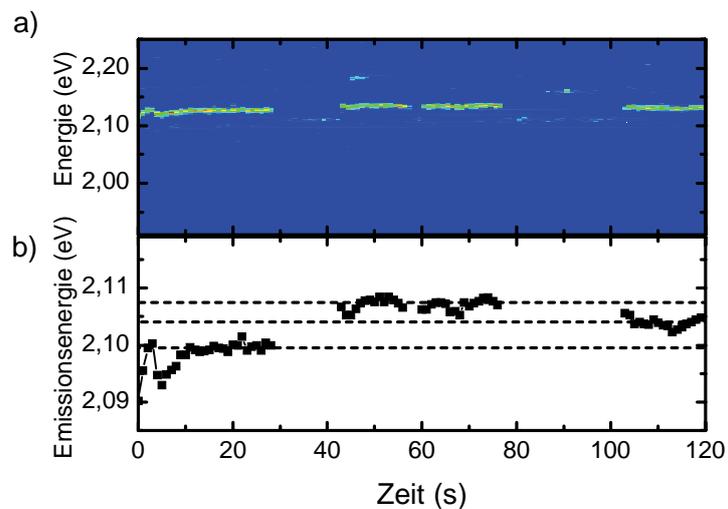


Abb. 4.8: (a) Zeitlicher Verlauf der PL-Emission eines einzelnen sphärischen Nanokristalls bei 5 K. Die Intensität ist in Falschfarben dargestellt. (b) Emissionsenergie extrahiert aus (a) mittels einer Lorentzkurvenanpassung. Die gestrichelten Linien markieren drei bevorzugte Emissionsenergien.

Experimente unter Variation der Anregeintensität und Integrationszeit zeigten, dass die treibende Kraft bei der spektralen Diffusion sowohl die bei nichtresonanter Anregung deponierte Überschussenergie zwischen der Anregungswellenlänge und der Exzitonenergie<sup>[101]</sup>, als auch die thermische Energie<sup>[128]</sup> ist. Eine Anregung mit 457,9 nm und eine Exzitonenergie von 2,1 eV entspricht einem Energieüberschuss von etwa 0,6 eV pro Anregung. Diese Überschussenergie und die thermische Energie führen zu einer Umorientierung der Ladungsträger in den Oberflächendefekten. Für die Überschussenergie konnte dabei gezeigt werden, dass die energetische Verschiebung der Emission durch die spektrale Diffusion von der Anzahl der absorbierten Photonen abhängt, also dem Produkt aus Intensität und Integrationszeit<sup>[101]</sup>. Wichtig bei Untersuchungen zur spektralen Diffusion ist es daher, die Anregungsdichte und Integrationszeit konstant zu halten.

### *Linienbreite*

Spektrale Diffusion findet jedoch nicht nur auf Zeitskalen statt, die länger als die Integrationszeit sind, sondern auch auf deutlich kürzeren. Seit Beginn der Einzelpartikelspektroskopie von Nanokristallen ist bekannt, dass die spektrale Diffusion auch die Linienbreite und -form der Spektren von einzelnen Nanokristallen dominiert<sup>[12,14,17]</sup>. Empedocles und Bawendi konnten durch Variation der Integrationszeit zeigen, dass sich die Linienform bei einer längeren Integrationszeit im Wesentlichen durch die spektrale Diffusion der Emission auf kürzeren Zeitskalen ergibt<sup>[101]</sup>.

Gleiches gilt für unterschiedliche Anregeintensitäten. Abb. 4.9 zeigt Spektren eines runden CdSe Nanokristalls bei 5 K unter unterschiedlichen Anregeintensitäten. Das oberste Spektrum wurde mit einer Intensität von 12 mW aufgenommen und zeigt eine Halbwertbreite von etwa 15 meV. Reduziert man die Intensität um einen Faktor 3, so werden die Spektren ebenfalls um denselben Faktor schmaler (Abb. 4.9b). Die Linienform wird symmetrischer. Bildet man ein Histogramm der Emissionsenergien unter niedrigeren Anregeintensitäten (Abb. 4.9c), so wird die Linienbreite und -form des obersten Spektrums nahezu reproduziert. Genauso kann man sich vorstellen, dass die Linienform der Spektren mit niedrigerer Intensität sich auch wieder durch eine spektrale Diffusion bei noch niedrigeren Intensitäten oder kürzeren Zeitskalen ergeben. Da beim spektralen Lochbrennen die spektrale Diffusion inhärent durch eine energetische Selektion in der Anregung vermieden wird, erklärt dieser Mechanismus die deutlich geringere Linienbreite, die dann durch intrinsische Eigenschaften der Nanokristalle dominiert wird.

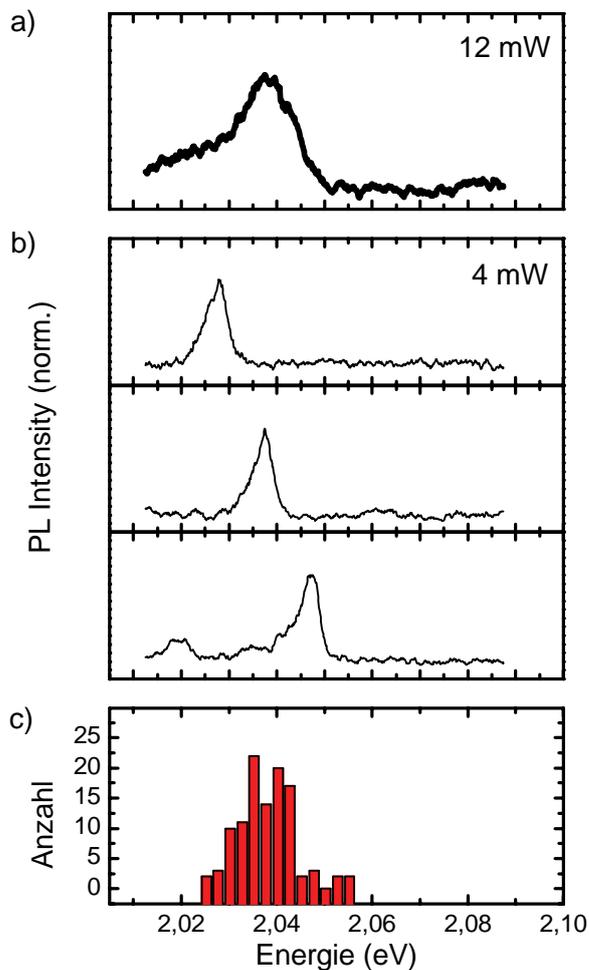


Abb. 4.9: Emissionsspektren eines einzelnen CdSe-Nanokristalls unter verschiedenen Anregeleistungen. (a) 12 mW, (b) 4 mW. (c) Histogramm der Emissionsenergie von 108 Spektren unter 4 mW Anregung.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass die Linienbreite und -form nicht durch intrinsische Eigenschaften des Exzitons dominiert werden, sondern Informationen über die Veränderung der Umgebung enthalten. Wie man später sehen wird, kann dieser Umstand genutzt werden, um Nanostäbchen als Sensoren für die lokale Umgebung zu verwenden.

## 5 Manipulation der Ladungsträgerwellenfunktionen in Halbleiternanostäbchen

Die Kontrolle von elektronischen Wellenfunktionen und deren räumlicher Beschränkung auf der Nanometerskala hat schon häufig zur Entdeckung neuer physikalischer Effekte oder einem besseren Verständnis von physikalischen Phänomenen geführt<sup>[3,72]</sup>. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Manipulation der elektronischen Wellenfunktionen in kolloidalen Halbleiternanostäbchen. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass durch aktive Kontrolle der räumlichen Beschränkung der Ladungsträgerverteilung innerhalb des Nanokristalls ein tiefer Einblick in die Physik von niedrigdimensionalen kolloidalen Halbleiternanokristallen möglich ist. Die Manipulation der Emissionseigenschaften ermöglicht optoelektronische Anwendungen wie die Modulation und das Schalten der PL-Emissionsenergie und -intensität.

Dazu werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen wird der Einfluss der Geometrie und der Symmetrie der Nanokristalle bei einem Übergang von einem quasi reinen Quantenpunkt zu einem Mischsystem aus Quantenpunkt und Quantendraht untersucht. Es zeigt sich, dass man die räumliche Beschränkung der beiden Ladungsträger eines Exzitons unabhängig voneinander beeinflussen kann.

Die Manipulation der Geometrie ist aber eine eher passive Kontrolle, da man die Form nach dem Herstellungsprozess nicht mehr verändern kann. Wie in Kapitel 2.3 gezeigt, ist schon aus 2-dimensionalen Quantenfilmen und sphärischen Nanokristallen bekannt, dass der QCSE stark von der räumlichen Beschränkung der Wellenfunktionen abhängt<sup>[3,14,17,72]</sup>. Dort wurde diskutiert, dass der Starkeffekt mit der Größe der Nanokristalle skaliert. Daher erwartet man bei Nanostäbchen im Vergleich zu runden Nanokristallen einen verstärkten QCSE, der aufgrund der räumlichen Asymmetrie zusätzlich noch von der Orientierung zwischen Feld und Längsachse des Nanokristalls abhängt. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird daher anhand von Einzelpartikelspektroskopie gezeigt, dass man durch das Anlegen eines elektrischen Feldes sowohl die Emissionsenergie, als auch die Emissionsintensität stärker als in runden Nanokristallen<sup>[14]</sup> modulieren kann<sup>[129]</sup>.

## **5.1 Manipulation der Ladungsträgerverteilung durch das Aspektverhältnis**

Die Manipulation der Wellenfunktionen von kolloidalen Halbleiternanopartikeln wurde bisher auf zwei unterschiedlichen Wegen verfolgt. Zum einen wurde in homogenen Materialsystemen die Geometrie verändert<sup>[20,44,46]</sup>. Dadurch kann die räumliche Beschränkung und die Symmetrie der Wellenfunktion kontrolliert werden. Zum anderen wurde in sphärischen Nanokristallen eine Schalenstruktur aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien realisiert<sup>[6,62]</sup>, wodurch sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger innerhalb des Nanokristalls kontrollieren lässt.

Der einfachen Anwendung der ersten Methode verdanken die Nanokristalle ihre weite Verbreitung. Nur durch Änderung der Nanokristallgröße kann man die Exzitonenergie in großen Bereichen verändern (siehe Abschnitt 2.2.2). Zusammen mit der Verwendung von Materialien unterschiedlicher Bandlücken erreicht man eine Skalierbarkeit der Nanokristallemission vom Ultravioletten bis weit ins Infrarote. Geht man einen Schritt weiter, so kann man nicht nur die Größe, sondern auch die Form der Nanokristalle verändern. Dabei wurde z. B. in homogenen Materialsystemen der Übergang vom Quantenpunkt zum Quantendraht untersucht. Bei diesem Übergang wird eine Änderung der Polarisation und eine Vergrößerungen der Stokes-Verschiebung beobachtet<sup>[46]</sup>.

Durch Verwendung von Schichtsystemen aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien mit verschiedenen Bandlücken konnten auf der anderen Seite runde Nanokristalle erzeugt werden, in denen die Ladungsträger eine Art sphärischen Quantenfilm in einem Quantenpunkt vorfinden<sup>[62]</sup>. Je nach Abfolge der Bandlücken und der relativen Bandkantenlagen können die Ladungsträger in unterschiedlichen Schichten lokalisiert werden. Dies ermöglicht z. B. die Lokalisierung der Wellenfunktion bei einem bestimmten Radius oder eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ladungsträgers im Kern<sup>[6]</sup>.

Diese Methode hat unter anderem zu einer erheblichen Verbesserung der Quanteneffizienz um mehr als eine Größenordnung geführt. Man kann um den emittierenden Nanokristallkern einen zweiten Halbleiter mit einer deutlich größeren Bandlücke wachsen lassen<sup>[52,108]</sup>. Ein solches System ist z. B. CdSe (Bandlücke 1,84 eV) mit einer ZnS Schale (3,6 eV). Durch die große Bandlücke in der Schale werden die Ladungsträger im Kern beschränkt. Deren Wellenfunktion hat einen wesentlich geringeren Überlapp mit den Defektstellen auf der Oberfläche. Ein Tunneln der Ladungsträger zu den Defektstellen wird somit unterdrückt, was zu einer Reduktion der nichtstrahlenden Raten und damit einer Erhöhung der Quanteneffizienz führt.

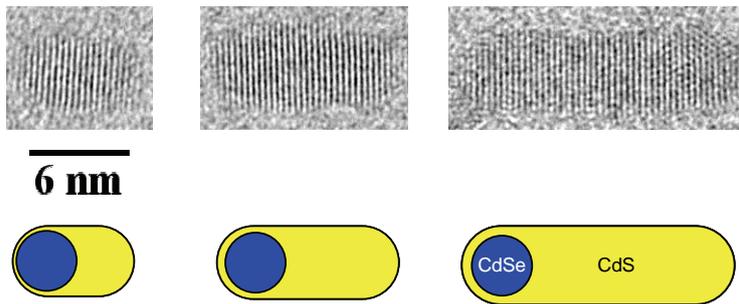


Abb. 5.1: TEM-Bilder von CdSe/CdS Nanostäbchen mit zunehmendem Aspektverhältnis. Schematisch ist die Zusammensetzung der Nanokristalle aus einem CdSe-Kern und einer CdS-Schale gezeigt, wie sie für die späteren Rechnungen angenommen wurde.

In den CdSe/CdS Nanostäbchen konnten nun beide Verfahren kombiniert werden. Wie in Abschnitt 2.1.3 diskutiert, bestehen sie aus einem runden CdSe-Kern und einer elongierten CdS-Schale, deren Länge in der Synthese variiert wurde. Abb. 5.1 zeigt TEM-Aufnahmen von Nanostäbchen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen. Darunter ist schematisch die Materialzusammensetzung skizziert, wie sie für die späteren Rechnungen angenommen wird. Diese Geometrie resultiert in einer neuen Materialklasse, die zum einen eine nicht triviale Bandstruktur aufweist, deren Geometrie von der Länge der CdS-Schale abhängt. Zum anderen ermöglicht sie einen quasi kontinuierlichen Übergang vom Quantenpunkt zum Quantendraht. Es wird sich zeigen, dass dabei insbesondere das Verhalten des Elektrons vom Leitungsbandkantenunterschied zwischen beiden Materialien abhängt. Je nach dessen Wert ändert sich der Wellenfunktionsüberlapp, dessen Quadrat proportional zur strahlenden Rate ist<sup>[72,73]</sup>. Aus dem Studium der Zerfallsdynamik kann man daher Informationen über die Bandstruktur der Nanokristalle erhalten.

### 5.1.1 Strahlende Rate und Wellenfunktionsüberlapp

Die strahlenden und die nichtstrahlenden Raten der Nanokristalle können, Gleichungen (3.5) und (3.6) folgend, aus der PL-Quanteneffizienz und der Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden.

#### *Photolumineszenzquanteneffizienz*

Die Quanteneffizienz der Nanostäbchen ist aus Messungen von Talapin et al.<sup>[30]</sup> bekannt (Abb. 5.2) und konnte, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, reproduziert werden. Nahezu sphärische Nanokristalle mit einem Aspektverhältnis von 1,6 haben mit 72 % eine sehr hohe Quanteneffizienz. Dies bestätigt eine gute Oberflächenpassivierung mit einer geringen Anzahl an Defektstellen. Die niedrige Synthesetemperatur begünstigt dabei ein langsames und daher defektfreies Wachstum der Kristallstruktur. Die niedrige Temperatur ist nötig, um eine elongierte Schale wachsen zu lassen<sup>[30]</sup>. Mit zunehmendem Aspektverhältnis

nimmt die Quanteneffizienz bis auf etwa 42 % bei einem Aspektverhältnis von 4,0 ab. Dies ist ein erster Hinweis auf eine geringere strahlende Rate bei höheren Aspektverhältnissen und gleichzeitig konstanter nichtstrahlender Rate.

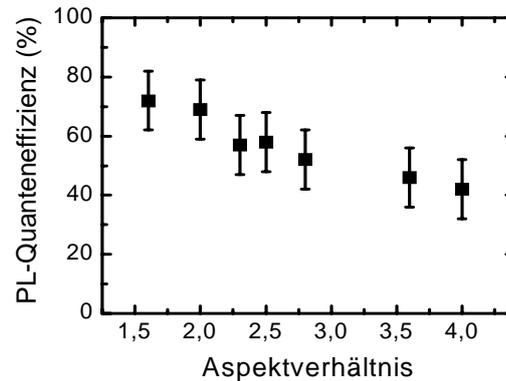


Abb. 5.2: PL-Quanteneffizienz von CdSe/CdS Kern-Schale Nanostäbchen in Abhängigkeit des Aspektverhältnis nach Talapin et al.<sup>[30]</sup>.

### Fluoreszenzlebensdauer

Abb. 5.3a zeigt normierte Fluoreszenzzerfallskurven von Nanostäbchen für sieben unterschiedliche Aspektverhältnisse in logarithmischer Darstellung. Diese wurden mit einem zeitkorrelierten Einzelphotonenaufbau (siehe Kapitel 3.2) an einer verdünnten Lösung in Toluol gemessen. Das Nebenbild zeigt den vergrößerten Ausschnitt der ersten 200 ns. Deutlich erkennt man eine signifikante Zunahme der Lebensdauer für die größeren Aspektverhältnisse 3,6 und 4,0. Für die kürzeren Partikel liegen die Zerfallskurven eng beieinander und erst eine Extraktion der Zerfallszeiten (siehe unten) zeigt eine leichte Zunahme mit dem Aspektverhältnis.

Die Zerfallscharakteristik weicht stark von einem monoexponentiellen Verhalten, wie man es für ein ideales Zweiniveausystem erwarten würde, ab. Dies ist ein typisches Zeichen für eine Verteilung der Lebensdauern innerhalb des Ensembles. Die Ursache liegt zum einen in der inhomogenen Verbreiterung durch eine Größenvariation, da die Lebensdauer stark von der Partikelgröße<sup>[130]</sup>, und wie man hier sieht, auch vom Aspektverhältnis abhängt. Andererseits ist bekannt, dass das Blinken der Emission eines einzelnen Nanokristalls in fluktuierenden Zerfallsraten resultiert, was ebenfalls zu einem nichtexponentiellen Zerfallscharakter führt<sup>[90,131]</sup>.

Die Zerfallszeit kann daher nicht direkt aus einer Zerfallskonstanten bestimmt werden. Um dennoch einen Richtwert für die Lebensdauer extrahieren zu können, wurde zunächst die Zeitdauer bis zum Abfall auf verschiedene Verhältnisse der Anfangsintensität ( $1/e$ ,  $1/10$ ,  $1/100$  und  $1/1000$ ) verglichen (siehe horizontale Linien Abb. 5.3a). Abb. 5.3b zeigt die damit extrahierten relativen Lebensdauern, normiert jeweils auf das Aspektverhältnis 1,6. Es zeigt sich, dass der relative Verlauf unabhängig von der Wahl der Zerfallsintensität

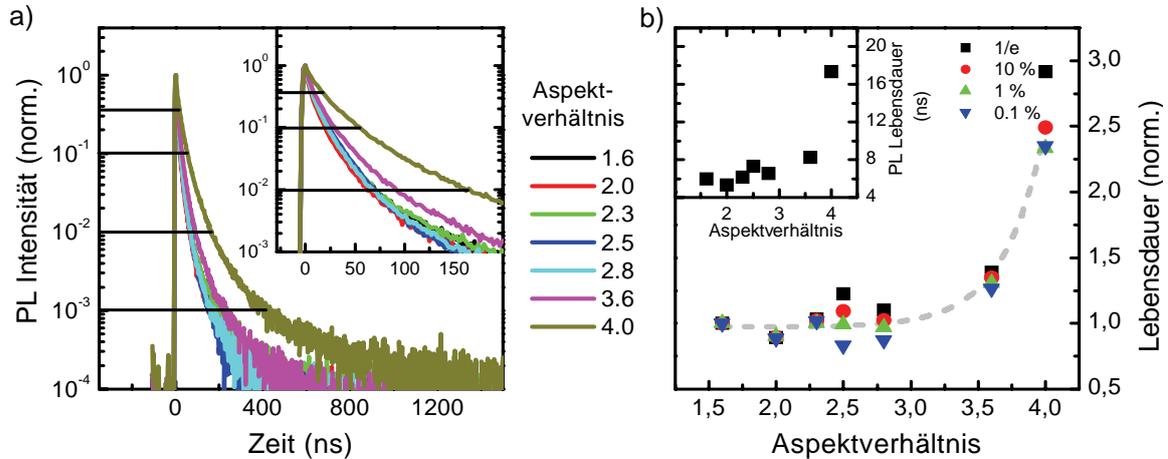


Abb. 5.3: (a) Normierte PL-Zerfallskurven von Nanostäbchen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen. Das Nebenbild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der ersten 200 ns. Die horizontalen Linien entsprechen den Intensitätswerten ( $1/e$ ,  $1/10$ ,  $1/100$  und  $1/1000$ ), bei denen die Lebensdauern abgelesen wurden. (b) Relative Lebensdauer der Nanokristalle für die Abfallzeit auf verschiedene Werte der Anfangsintensität aufgetragen gegen das Aspektverhältnis. Die Zerfallszeiten sind auf die Werte des Aspektverhältnisses 1,6 normiert. Die graue Linie dient zur Orientierung. Das Nebenbild zeigt die  $1/e$ -Lebensdauer.

ist. Daraus kann auf einen universellen Kurvenverlauf geschlossen werden. Die relative Lebensdauer nimmt zu höheren Aspektverhältnissen hin um mehr als einen Faktor von 2,5 zu, wobei für kleinere Verhältnisse als 3 die Fluoreszenzlebensdauer im Mittel nur einen kleinen Anstieg zeigt.

Da die relative Abhängigkeit der Lebensdauer unabhängig von der Wahl der Zerfallsintensität ist, bei der sie bestimmt wird, kann die  $1/e$ -Zeit für die weiteren Betrachtungen herangezogen werden (Abb. 5.3b, Nebenbild). Die Verwendung einer Zerfallszeit auf der Basis eines anderen Intensitätsverhältnisses würde nur zu einer linearen Skalierung führen und daher die nachfolgenden Ergebnisse qualitativ nicht verändern. Die  $1/e$ -Zeit nimmt mit dem Aspektverhältnis von 6 ns auf über 17 ns zu. Diese Zeiten sind in derselben Größenordnung wie bei sphärischen Nanokristallen<sup>[123]</sup>.

### ***Strahlende und nichtstrahlende Zerfallsraten***

Abb. 5.4 zeigt die aus der Quanteneffizienz und Fluoreszenzlebensdauer nach Gleichung (3.5) und (3.6) berechneten strahlenden und nichtstrahlenden Raten. Betrachtet man die strahlenden Raten, so zeigt sich eine Abnahme von  $0,12 \text{ ns}^{-1}$  um einen Faktor von 6 auf etwa  $0,02 \text{ ns}^{-1}$ , wobei eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Aspektverhältnis beobachtet

wird. Die nichtstrahlenden Raten zeigen im Vergleich zu den strahlenden Raten nur eine geringe Abhängigkeit vom Aspektverhältnis. Sie variieren insgesamt nur um etwa einen Faktor 2 und haben aufgrund der relativ großen Ungenauigkeit in der Bestimmung der Quanteneffizienz eine Streuung von 40 %.

Da die strahlende Rate proportional zum Quadrat des Wellenfunktionsüberlapps<sup>[72,73]</sup> ist, bestätigt sich hier direkt, dass die räumliche Separation der beiden Ladungsträger mit dem Aspektverhältnis zunimmt. Dies setzt eine unterschiedliche räumliche Beschränkung von Elektron und Loch voraus. Aus den Betrachtungen zum Bandschema konnte bereits geschlossen werden, dass, aufgrund des großen Unterschieds im Valenzband zwischen CdSe und CdS von mindestens 0,5 eV, das Loch in jedem Fall im CdSe-Kern beschränkt ist. Die Messung der strahlenden Rate erlaubt nun auch einen Rückschluss auf die Wellenfunktion des Elektrons. Da der Überlapp kontinuierlich mit dem Aspektverhältnis abnimmt, muss das Elektron in die CdS-Schale delokalisieren und damit ein 1-dimensionales Verhalten zeigen.

Die nichtstrahlende Rate ist im Wesentlichen durch eine Ionisation des Nanokristalls dominiert, die zu einer Lokalisierung eines Ladungsträgers an einem Oberflächendefekt führt. Wie bereits in Kapitel 4.2 diskutiert, ergeben sich daraus nichtstrahlende Auger-Prozesse im nunmehr geladenen Nanokristall. Bei einem Aspektverhältnis von 4,0 beobachtet man die geringste nichtstrahlende Rate. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass mit zunehmenden Aspektverhältnis auch eine dünne CdS Schale um den CdSe-Kern wächst, die bei einem Aspektverhältnis von 4.0 die Dicke einer Monolage erreicht (siehe

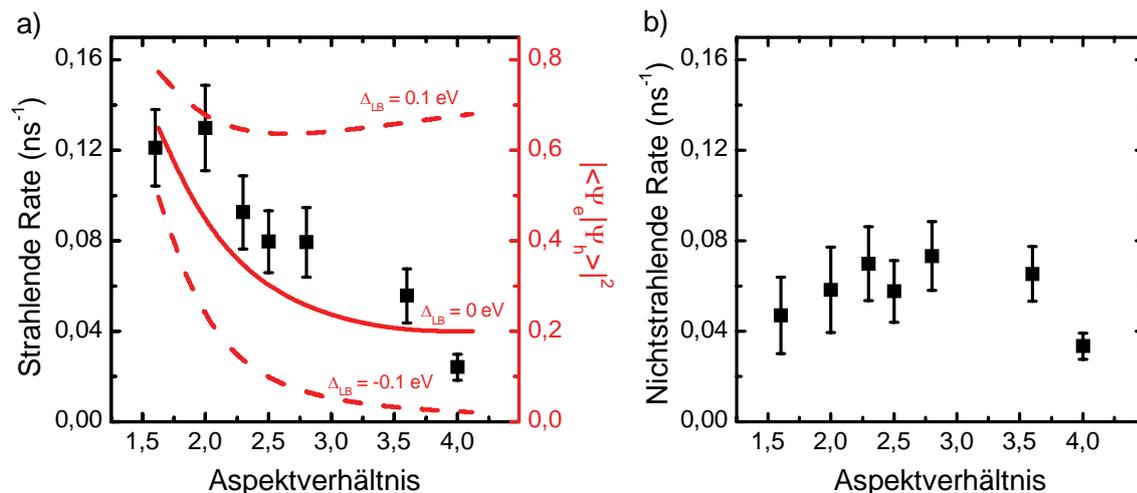


Abb. 5.4: Zerfallsraten für Nanostäbchen mit unterschiedlichem Aspektverhältnis. Errechnet aus der Quanteneffizienz und der Fluoreszenzlebensdauer. (a) Strahlende Rate. Die roten Kurven zeigen den mit einem erweiterten effektiven Massenmodell berechneten quadratischen Wellenfunktionsüberlapp zwischen Elektron und Loch für unterschiedliche Werte des Leitungsbandunterschieds  $\Delta_{LB}$  zwischen CdSe und CdS. (b) Nichtstrahlende Rate in Abhängigkeit des Aspektverhältnis.

Abschnitt 2.1.3) und damit die Defektstellen am CdSe absättigt. Zudem delokalisiert insbesondere die Elektronwellenfunktion aufgrund der geringeren räumlichen Beschränkung für höhere Aspektverhältnisse nicht mehr so stark in die Umgebung. Dadurch nimmt auch der räumliche Überlapp mit den Defekten an der Oberfläche ab.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass die Quanteneffizienz, wie in Abb. 5.2 gezeigt, hauptsächlich durch eine Veränderung der strahlenden Raten beeinflusst wird. Aus der Abnahme der strahlenden Rate konnte auf die Dimension der räumlichen Beschränkung der Ladungsträgerwellenfunktionen geschlossen werden.

### **5.1.2 Bestimmung der Bandstruktur durch einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment**

In Kapitel 2.3 wurde gezeigt, wie man ausgehend von einem effektiven Massenmodell für einen runden Nanokristall die Wellenfunktionsverteilung und die Energien von Elektron und Loch analytisch berechnen kann. Dieses Verfahren wurde mittels finiter Elemente Methoden auch auf asymmetrische Nanokristalle erweitert, bei dieser Erweiterung in Kapitel 2.3 wurde jedoch die Coulombwechselwirkung vernachlässigt. Möchte man jedoch einen quantitativen Vergleich mit dem Experiment durchführen, so muss die Wechselwirkungsenergie beider Ladungsträger berücksichtigt werden, da sie für sphärische Nanokristalle mit einem Radius von 2 nm etwa 20 % der Exzitonenergie ausmacht, wobei sie invers proportional zum Radius ist. Um daher Rechnungen für verschiedene Aspektverhältnisse qualitativ zu vergleichen, wurde die finite Elemente Methode durch ein Hartree-Verfahren um einen Coulombwechselwirkungsterm ergänzt. Die detaillierte Beschreibung findet sich in Anhang A. Dort wird auch gezeigt, dass dieses Verfahren bei runden Nanokristallen eine gute quantitative Übereinstimmung mit der analytischen Lösung hat.

Unter Verwendung dieses Modells kann nun nach dem Einfluss des Bandschemas auf die Wellenfunktionsverteilung gefragt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 diskutiert kann die genaue Lage der Bänder von CdSe und CdS zueinander nicht ohne weiteres aus der Literatur festgelegt werden<sup>[54,55,132]</sup> (siehe Abb. 2.7). Abb. 5.5 zeigt die Lösung des erweiterten Massenmodells für die drei Leitungsbandkantenunterschiede zwischen +0,1 eV und -0,1 eV für einen Nanokristall mit einem Aspektverhältnis von 4,0. Ist der Unterschied positiv (Typ I Struktur), so wird sowohl das Elektron, wie auch das Loch im CdSe lokalisiert. Daher haben Elektron und Loch einen großen Wellenfunktionsüberlapp

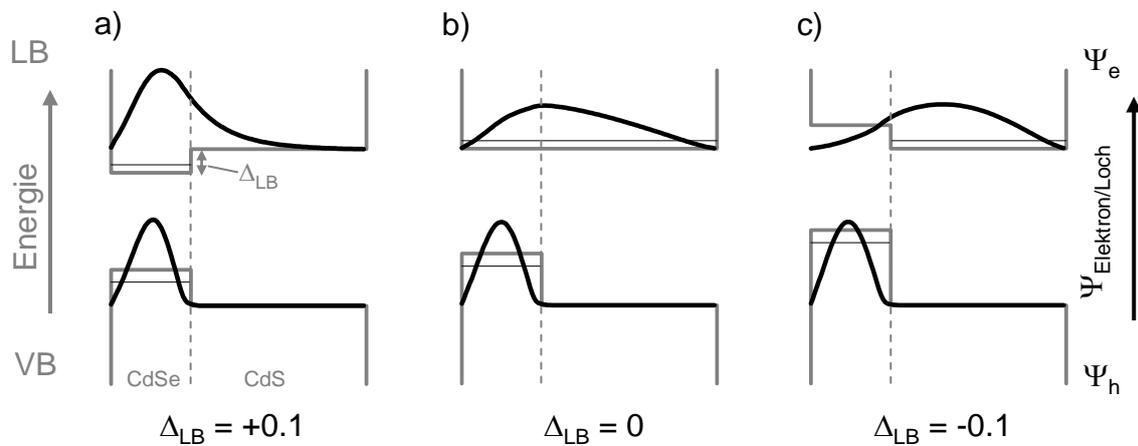


Abb. 5.5: Lösung des erweiterten effektiven Massenmodells für drei unterschiedliche Bandkantenübergänge  $\Delta_{LB}$  im Leitungsband zwischen CdSe und CdS. Die graue Linie zeigt die Bandstruktur im Leitungs- (LB) und Valenzband (VB). Die schwarzen Linien entsprechen der Wellenfunktion von Elektron ( $\Psi_e$ ) und Loch ( $\Psi_h$ ) entlang der Mitte des Nanostäbchens. Die horizontalen Linien entsprechen den Energieeigenwerten.

(85 %) und damit auch bei hohen Aspektverhältnissen eine große strahlende Rate. Für einen negativen Unterschied (Typ II Struktur, siehe Abb. 5.5c) sitzt das Elektron dagegen nahezu vollständig im CdS und der Wellenfunktionsüberlapp nimmt auf 15 % ab. Bei einem flachen Übergang zwischen beiden Materialien sinkt der Überlapp dagegen nur auf einen Wert von 45 % ab. Deutlich ist bei der Elektronwellenfunktion die Coulombwechselwirkung durch eine Verschiebung des Schwerpunktes zum CdSe-Kern zu erkennen.

Der Wellenfunktionsüberlapp wurde für den gesamten Bereich der untersuchten Aspektverhältnisse und zusätzlich für diese drei unterschiedlichen Leitungsbandkantenunterschiede berechnet. Die strahlende Rate ist proportional zum Quadrat des Wellenfunktionsüberlapps<sup>[72,73]</sup>, entsprechend zeigen die roten Linien in Abb. 5.4a den quadrierten Überlapp. Für einen positiven Unterschied  $\Delta_{LB} = 0,1$  eV ist er nahezu unabhängig vom Aspektverhältnis und nimmt nur um etwa 15 % ab. Für einen negativen Unterschied von  $-0,1$  eV dagegen lokalisiert das Elektron nahezu vollständig im CdS-Material. Der Überlapp ist für hohe Aspektverhältnisse sehr klein und nimmt im untersuchten Bereich der Aspektverhältnisse um mehr als einen Faktor von 20 ab.

Für einen verschwindenden Energieunterschied  $\Delta_{LB} = 0$  eV (durchgezogene Linie in Abb. 5.4) dagegen nimmt der berechnete quadratische Wellenfunktionsüberlapp in derselben Größenordnung ab wie die gemessenen strahlenden Raten. Das erweiterte effektive Massenmodell erlaubt es also, das Bandschema von CdSe/CdS Nanostäbchen genauer zu bestimmen. Es ergibt sich ein flaches Leitungsband, in dem das Elektron nur eine Änderung der effektiven Masse zwischen den beiden Materialien erfährt. Das Loch hingegen ist

durch einen Potentialtopf mit einer Tiefe von 0,76 eV ausschließlich auf den CdSe-Kern beschränkt, unabhängig von der Ausdehnung der CdS-Schale. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus der Phononkopplung an ein longitudinales optisches Phonon in CdSe (siehe Abschnitt 4.3.2).

Hier bestätigt sich die Annahme eines Systems mit gemischter Dimension für die Ladungsträgerbeschränkung. Der Kern ist ein 0-dimensionaler Quantenpunkt für das Loch, der gesamte Nanokristall ein 1-dimensionaler Quantendraht für das Elektron.

### **5.1.3 Exzitonenergie in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses**

Neben dem Wellenfunktionsüberlapp und der strahlenden Rate wird auch die Emissionsenergie durch die Geometrie des Nanokristalls bestimmt. Aus dem Modell in Anhang A ergibt sich unter Berücksichtigung der Bandlücke auch die Gesamtenergie des Exzitons. Abb. 5.6a zeigt den Vergleich zwischen der gemessenen Emissionsenergie (Quadrate) und den theoretischen Berechnungen für drei unterschiedliche Radien (durchgezogene Linien). Die Emissionsenergie verringert sich für den untersuchten Bereich um etwa 80 meV (etwa 4 %) und hängt damit deutlich schwächer vom Aspektverhältnis ab als die strahlende Rate, die um etwa 83 % abnimmt. Es zeigt sich, dass ein Radius von 2,0 nm in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist. Dieser Wert ist auch in guter Übereinstimmung mit den TEM-Bildern (siehe Abb. 2.6).

Berücksichtigt man, dass durch die elongierte Form die räumliche Beschränkung für die Wellenfunktion nur in einer Dimension und auch nur für das Elektron aufgehoben wird, so ist der Zusammenhang zwischen Exzitonenergie und Aspektverhältnis auch anschaulich verständlich. Die kinetische Energie des Exzitons wird immer noch im Wesentlichen durch die räumliche Beschränkung in der radiale Richtung bestimmt. Die Emissionsenergie kann daher durch den Durchmesser in weiten Bereichen variiert werden. Betrachtet man dagegen den Wellenfunktionsüberlapp in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis für verschiedene Radien, so sagt die Theorie voraus, dass er nahezu unabhängig vom Durchmesser der Nanokristalle ist (siehe Abb. 5.6b).

Zusammenfassend kann man daher sagen, dass durch die Veränderung der Geometrie unter Berücksichtigung der heterogenen Materialstruktur, die Wellenfunktionen von Elektron und Loch auf der Nanometerskala manipuliert werden können. Dabei ist es möglich, die Emissionsenergie und den Wellenfunktionsüberlapp unabhängig voneinander durch die zwei Parameter Radius und Aspektverhältnis einzustellen. Die Kombination eines 0-dimensionalen CdSe-Kerns mit einer 1-dimensionalen CdS-Schale, also die Kom-

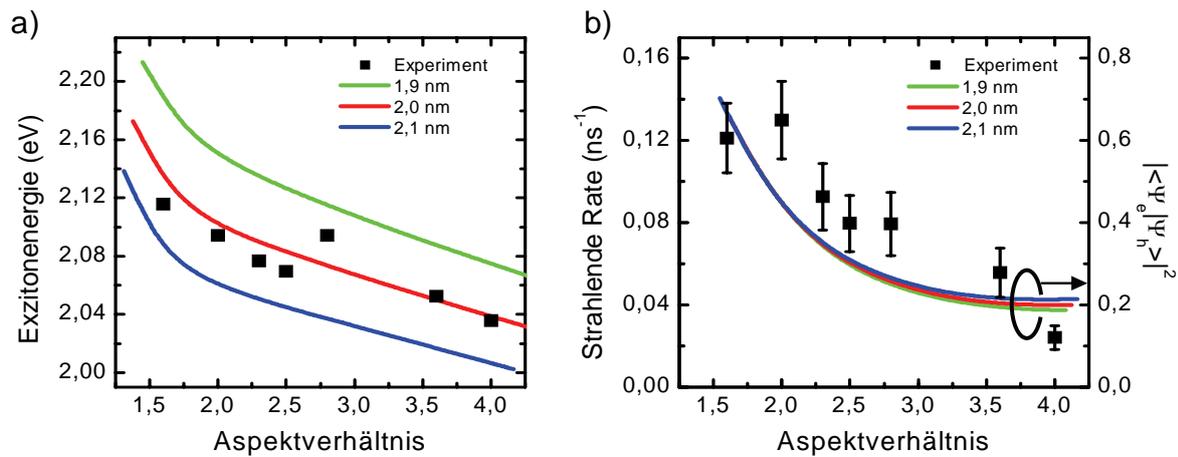


Abb. 5.6: (a) Gemessene Exzitonenergie für verschiedene Aspektverhältnisse (Quadrate). Die durchgezogenen Linien entsprechen den theoretischen Voraussagen für verschiedene Nanokristallradien. (b) Gemessene strahlende Rate für verschiedene Aspektverhältnisse (Quadrate). Die durchgezogenen Linien entsprechen der theoretischen Berechnung des quadrierten Wellenfunktionsüberlapps für verschiedene Nanokristallradien.

bination von Heterostruktur und asymmetrischer Geometrie, eröffnet damit neue Möglichkeiten für die gezielte Manipulation von Ladungsträgerverteilungen innerhalb von Nanokristallen.

## **5.2 Verstärkung des Starkeffekts in Nanostäbchen**

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass durch gezielte Manipulation der Materialzusammensetzung und der Geometrie die Verteilung der Ladungsträger innerhalb eines Halbleiternanokristalls auf der Nanometerskala kontrolliert werden kann. Dies hatte direkten Einfluss auf die optischen Eigenschaften wie Zerfallsraten und Exzitonenergie.

Möchte man Nanokristalle auch als optisch aktive Elemente z. B. in der Datenkommunikation einsetzen, so benötigt man jedoch auch nach dem Herstellungsprozess und Einbau in Bauelemente eine aktive Kontrolle über die Emission. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, besteht in der Verwendung von externen elektrischen Feldern. Schon aus der Atom-spektroskopie ist bekannt, dass sich die Emissionsenergie durch den Starkeffekt verschieben lässt<sup>[63]</sup>. Seit der Entdeckung des QCSEs 1984 durch Miller et al.<sup>[3,72]</sup> an 2-dimensionalen Quantenfilmen findet dieser Effekt auch in elektrooptischen Modulatoren eine technische Anwendung. Wie in Kapitel 2.3 diskutiert, wird dabei ausgenutzt, dass der Starkeffekt durch die Beschränkung der Ladungsträgerbeweglichkeit in einer Dimension signifikant verstärkt werden kann. Verglichen zu freien Exzitonen, bei denen der Franz-Keldysh-Effekt beobachtet wird, findet eine Ionisation erst bei sehr viel höheren Feldstärken statt. Die Stärke des QCSE nimmt mit der Größe der Struktur zu. Im Folgenden wird daher gezeigt, dass Nanostäbchen daher eine deutliche Verstärkung des QCSE verglichen zu sphärischen Nanokristallen zeigen.

### **5.2.1 Kontrolle der Emissionsenergie durch elektrische Felder**

Die elektrische Feldabhängigkeit der PL-Emission wurde an einzelnen Nanokristallen, welche hoch verdünnt zwischen Aluminiumfinger Elektroden aufgebracht wurden, untersucht (siehe Kapitel 3.4). Um eine Verbreiterung der Linien durch Phononstreuung zu vermeiden, wurden die Experimente bei 5 K durchgeführt.

In den Experimenten wurden etwa 300 Nanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 4,0 auf ihre feldabhängige Emission hin untersucht. Dabei zeigten 88 von ihnen eine zeitlich stabile Emission, aus der man die Feldabhängigkeit der Photolumineszenz extrahieren konnte. Aufgrund des Aufschleuderprozesses liegen die Nanokristalle in zufälliger Orientierung zum elektrischen Feldvektor. In einer parallelen Konfiguration zum Feld können die Ladungsträger maximal separiert werden. Liegt das Feld dagegen senkrecht zur Längsachse an, so können Elektron und Loch nur in radialer Richtung räumlich getrennt

werden. Dementsprechend wurde eine Verteilung der Starkverschiebungen in Abhängigkeit der Orientierung beobachtet. Am Ende dieses Kapitels (siehe Abschnitt 5.2.5) wird ausführlicher auf die Statistik in dieser Verteilung eingegangen.

Im Folgenden sollen die zwei Extremfälle, ein großer asymmetrischer Starkeffekt und ein nahezu verschwindender symmetrischer Starkeffekt diskutiert werden. Sie werden einer parallelen, bzw. senkrechten Orientierung zum elektrischen Feld zugeordnet. Die Orientierung konnte bisher experimentell nicht bestimmt werden, lässt sich aber, wie die nächsten Abschnitte zeigen, anhand theoretischer Betrachtungen vorhersagen.

### Elektrische Felder parallel zur Längsachse

Abb. 5.7a zeigt die normierten Spektren eines Nanostäbchens in Abhängigkeit des elektrischen Feldes in einer Falschfarbendarstellung. Deutlich sind zwei Charakteristika der Emission erkennbar, die bei allen Nanokristallen mit vergleichbarem QCSE beobachtbar sind. Zum ersten zeigt sich über eine elektrische Feldstärkenänderung von 600 kV/cm eine sehr ausgeprägte Verschiebung der Emissionsenergie von etwa 80 meV. Vergleicht man dies mit der durchschnittlichen Verschiebung bei runden Quantenpunkten, so zeigt sich hier ein etwa um einen Faktor 2 bis 10 stärkerer Effekt<sup>[14,76,77,106]</sup>. Zum zweiten beobachtet man eine asymmetrische Feldabhängigkeit. Für positive Felder ist die Emission nahezu

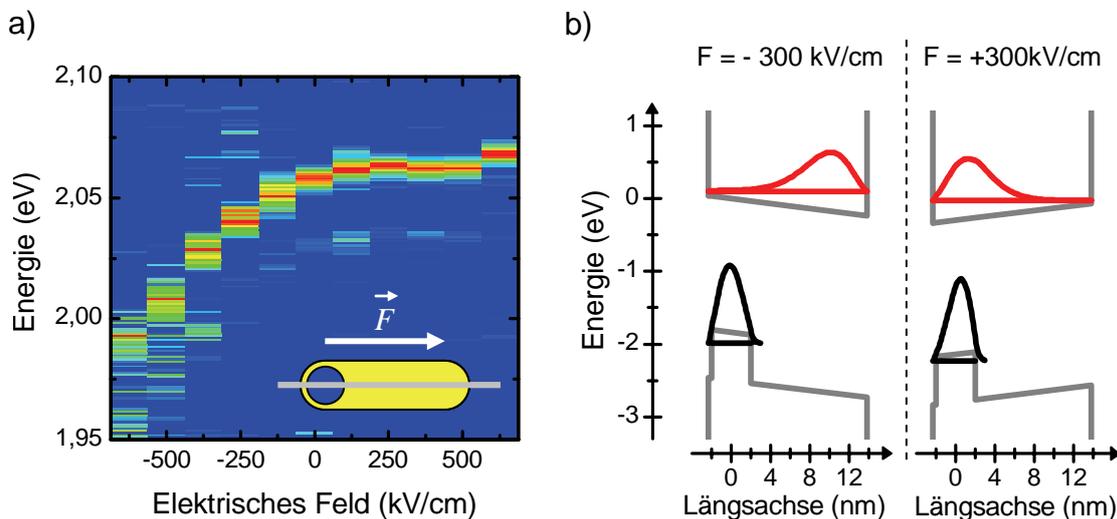


Abb. 5.7: Feldabhängige PL-Spektren eines einzelnen Nanostäbchens mit einem elektrischen Feld parallel zur Längsachse (a) Falschfarbendarstellung der PL-Spektren über dem elektrischen Feld. Das Nebenbild zeigt die angenommene Orientierung des elektrischen Feldes. (b) Bandschema (graue Linien) und Wellenfunktionsamplitude von Elektron (rot) und Loch (schwarz) unter einem konstanten externen elektrischen Feld von jeweils +300 kV/cm und -300 kV/cm. Die horizontalen Linien in der Bandstruktur entsprechen den Energieeigenwerten von Elektron und Loch. Die Wellenfunktionen wurden mittels des erweiterten effektiven Massenmodells aus Anhang A berechnet. Sie sind entlang des Schnitts durch die Längsachse (siehe graue Linie Nebenbild (a)) gezeigt.

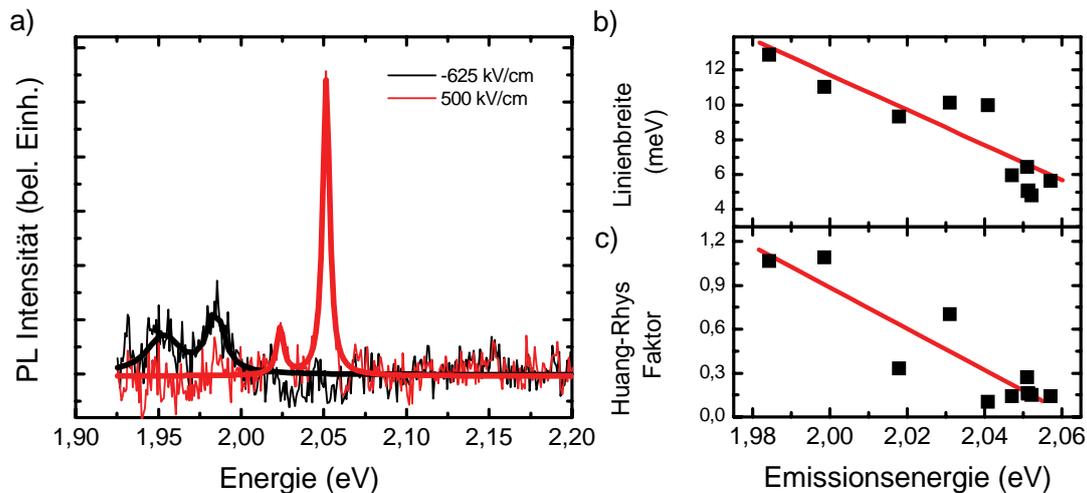


Abb. 5.8: (a) Unnormierte Spektren bei  $-625 \text{ kV/cm}$  und  $+500 \text{ kV/cm}$  aus Abb. 5.7. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Kurvenanpassung mit zwei Lorentzkurven. (b) und (c) zeigen die Abhängigkeit der Linienbreite (b) und des Huang-Rhys Faktors (c) von der Emissionsenergie. Die roten Linien dienen zur Orientierung.

unabhängig von der Feldstärke, sowohl in der energetischen Position, wie auch in der Linienbreite. Für negative Felder hingegen nimmt die Emissionsenergie nahezu quadratisch mit der Feldstärke ab. Diese Asymmetrie ist eine direkte Folge des Bandschemas des Nanokristalls. Abb. 5.7b zeigt die Wellenfunktion unter externem Feld, für jeweils  $+300 \text{ kV/cm}$  und  $-300 \text{ kV/cm}$ . Sie wurden mit dem erweiterten effektiven Massenmodell aus Anhang A berechnet. Für ein negatives Feld wird dabei das Elektron vom Loch separiert. Durch die relative Verschiebung der Energieniveaus zueinander nimmt die Exzitonenergie ab. Kehrt man dagegen die Feldrichtung um, so wird das Elektron in Richtung des Kerns verschoben. Aufgrund der großen Potentialdifferenz im Valenzband ist das Loch jedoch im Kern gefangen, und die relative Lage des Energieniveaus, und damit die Emissionsenergie, bleibt nahezu unverändert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

In Abb. 5.8a sind die unnormierten Spektren für zwei unterschiedliche Feldstärken gezeigt. Man erkennt neben der Rotverschiebung eine Verbreiterung der Hauptemission sowie eine Zunahme der Kopplung an die rotverschobene Phononbande des longitudinal optischen Phonons.

### ***Linienbreite***

Abb. 5.8b zeigt die Abhängigkeit der Linienbreite von der Emissionsenergie. Sie nimmt mit einer Rotverschiebung von  $80 \text{ meV}$  von etwa  $4 \text{ meV}$  um einen Faktor 4 auf mehr als  $12 \text{ meV}$  zu. Da die Linienbreite in kolloidalen Nanokristallen nicht durch die Lebensdauer

beschränkt ist, sondern, wie bereits in Abschnitt 4.3.3 diskutiert, durch Fluktuationen im elektrischen Feld, nimmt der Einfluss dieser Effekte aufgrund des quadratischen Anteils des QCSE für höhere elektrische Feldstärken zu. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen an sphärischen Nanokristallen<sup>[14]</sup>.

### Phononkopplung

Die Phononkopplung, gemessen durch den Huang-Rhys Faktor, also dem Verhältnis zwischen der Intensität der Hauptemission und der longitudinal optischen Phononbande, zeigt eine deutliche Zunahme für die rotverschobenen Spektren (Abb. 5.8c). Der Huang-Rhys Faktor nimmt von etwa 0,15 linear auf mehr als 1,0 zu. Diese Zunahme um etwa einen Faktor von 7 ist nahezu doppelt so groß wie bei sphärischen Nanokristallen<sup>[14]</sup>. Dies zeigt eine verstärkte Phononkopplung in Nanostäbchen im Vergleich zu sphärischen Nanokristallen und ist in Übereinstimmung mit der Zunahme der Fröhlich-Kopplung durch eine größere Elektron-Loch Separation und damit stärkere interne elektrische Felder.

### Elektrisches Felder orthogonal zur Längsachse

Abb. 5.9a zeigt die feldabhängige Emission eines Nanokristalls mit einem nahezu symmetrischen und sehr kleinen Starkeffekt ( $\Delta E < 3$  meV). Im Gegensatz zum gerade

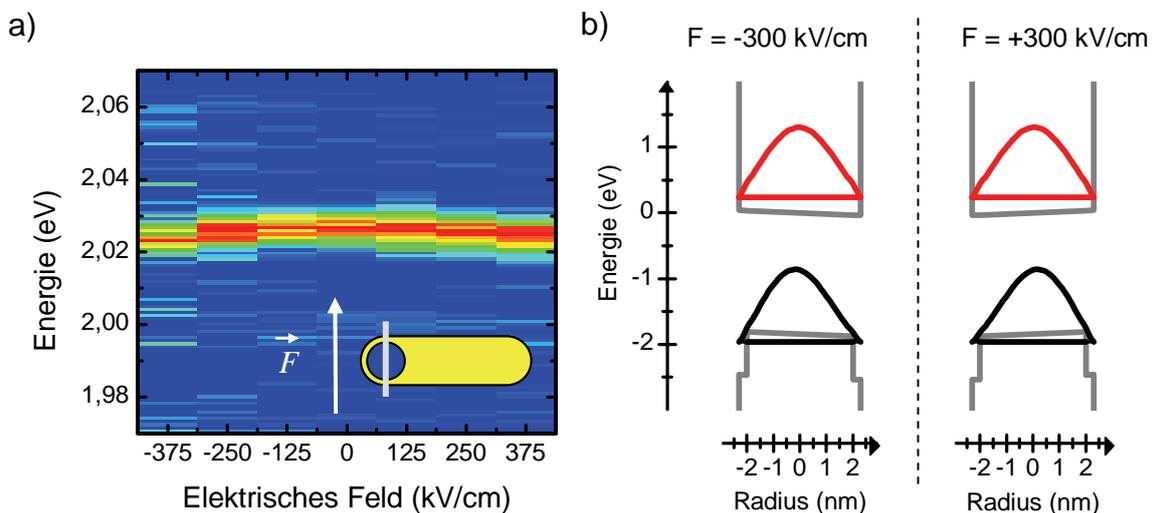


Abb. 5.9: Feldabhängige Emissionsspektren eines einzelnen Nanokristalle mit einem elektrischen Feld senkrecht zur Längsachse (a) Falschfarbendarstellung der PL-Spektren über dem elektrischen Feld. Das Nebenbild zeigt die angenommene Orientierung des elektrischen Feldes. (b) Bandstruktur (graue Linie) und Wellenfunktionsamplitude von Elektron (rot) und Loch (schwarz) unter einem konstanten externen elektrischen Feld von jeweils +300 kV/cm und -300 kV/cm. Die horizontalen Linien in der Bandstruktur entsprechen den Energieeigenwerten von Elektron und Loch. Die Wellenfunktionen wurden mittels des erweiterten effektiven Massenmodells aus Anhang A berechnet. Sie sind entlang eines Schnitts durch den CdSe-Kern (siehe graue Linie Nebenbild (a)) gezeigt.

diskutierten Nanostäbchen, bei dem ein Feld parallel zur Längsachse angenommen wurde, ist bei diesem Nanostäbchen die Linienbreite nahezu unabhängig vom elektrischen Feld. Abb. 5.9b zeigt die Ergebnisse der Rechnung für ein elektrisches Feld senkrecht zur Längsachse. Durch die starke räumliche Beschränkung in Feldrichtung, die kleiner als der Exzitonradius ist, können Elektron und Loch in radialer Richtung nur geringfügig separiert werden. Die räumliche Beschränkung entspricht im Wesentlichen der eines runden Nanokristalls, weswegen ein deutlich geringerer QCSE beobachtet wird.

## 5.2.2 Vergleich zwischen Theorie und Experiment

### *Erweitertes effektives Massenmodell*

Um die gemessene Feldabhängigkeit mit dem erweiterten effektiven Massenmodell (siehe Anhang A) zu vergleichen, wurde die Emissionsenergie mittels der Anpassung einer Lorenzkurve jeweils für die verschiedenen Feldstärken bestimmt. Abb. 5.10 zeigt die Emissionsenergie der beiden Nanostäbchen aus den vorherigen Abschnitten.

Aus dem Vergleich der Ensembleeigenschaften mit der Theorie konnte ein Nanokristallradius von 2 nm bestimmt werden (siehe Abschnitt 5.1.3). Wegen der inhomogenen Verbreiterung beobachtet man aber eine Verteilung der Radien und damit eine Variation der Emissionsenergie. Daher müsste der Radius für jedes Nanokristall, ausgehend von der Emissionsenergie ohne Feld, neu angepasst werden. Die Rechnung zeigt jedoch, dass eine leichte Variation des Radius keinen signifikanten Einfluss auf die Feldabhängigkeit der Photolumineszenz hat. Daher wurde die Abweichung der Größe des Nanokristalls vom Mittelwert von 2 nm durch geringfügige Variation der Bandlücke  $E_g$  ausgeglichen ( $\Delta E_g < 5\%$ ).

Dem Algorithmus in Anhang A folgend wurde die Emissionsenergie ohne weitere Freiheitsparameter berechnet. Die gestrichelte Linie in Abb. 5.10a entspricht der Rechnung für ein elektrisches Feld parallel zur Längsachse unter geeigneter Wahl des Vorzeichens. Qualitativ wird der Verlauf richtig wiedergegeben. Für positive Felder ergibt sich sowohl in der Theorie, als auch im Experiment eine nahezu feldunabhängige Emissionsenergie. Für negative Felder dagegen zeigt sich eine starke Rotverschiebung.

Quantitativ jedoch fällt die berechnete Kurve deutlich schneller ab als die gemessene. Physikalisch bedeutet dies, dass im Nanokristall ein deutlich schwächeres Feld anliegt, als durch die Spannung an den Elektroden induziert. Ursache hierfür ist eine Abschirmung des Feldes durch einen Kontrast in den dielektrischen Konstanten des Nanostäbchens und

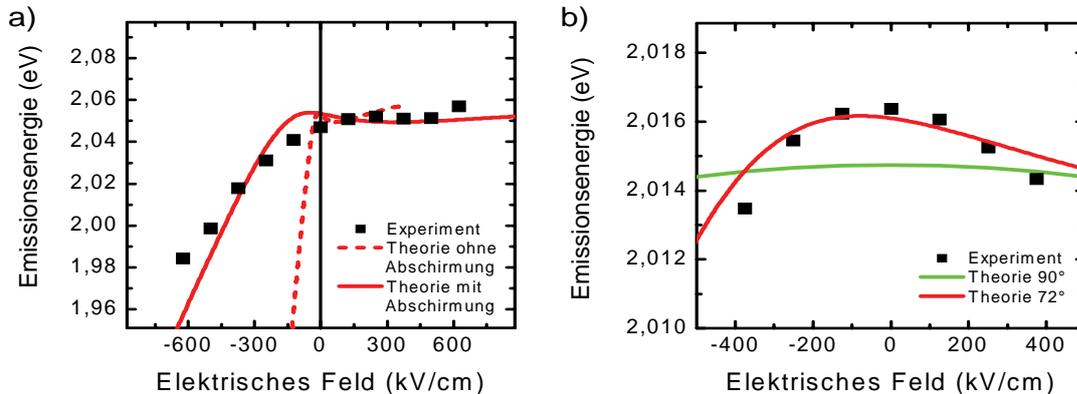


Abb. 5.10: Vergleich zwischen Experiment und Theorie. Die geschlossenen Quadrate entsprechen den Emissionsenergien für den Nanokristall parallel (a) und orthogonal (b) zum elektrischen Feld (siehe Abb. 5.7 und Abb. 5.9). Die gestrichelte rote Linie in (a) entspricht den Theoriewerten aus dem erweiterten Massenmodell (siehe Anhang A). Berücksichtigt man zusätzlich die dielektrische Abschirmung aufgrund eines Kontrasts in der dielektrischen Funktion zwischen Nanokristall und Matrix, so korrigiert sich die Feldstärkenskala zu der durchgezogenen Linie. In (b) ist die Berechnung zusätzlich für einen Winkel von  $72^\circ$  zwischen dem Feld und der Längsachse durchgeführt worden.

der Polystyrolumgebung. Polystyrol hat eine dielektrische Konstante zwischen 2 und 2,8. Für CdS gilt  $\epsilon = 10$  und für CdSe  $\epsilon = 9,5^{[60]}$ . Nimmt man eine mittlere dielektrische Konstante von 9,9, entsprechend des Volumenanteils der Materialien, so ergibt sich ein Verhältnis der dielektrischen Konstanten zwischen 3,5 und 5. Dies führt zu einer Abschirmung des externen elektrischen Feldes. Reduziert man nun das Feld im Nanokristall mit einem Faktor von 5, relativ zum angelegten Feld (Abb. 5.10a, durchgezogene rote Kurve), so ergibt sich auch eine qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Obwohl der Skalierungsfaktor beim Anpassen dieser einen Kurven ermittelt wurde, stellt sich heraus, dass alle Vergleiche zwischen Theorie und Experiment durch ein und denselben Skalierungsfaktor gut beschrieben werden können, was auf den universellen Charakter der Abschirmung hindeutet.

Abb. 5.10b zeigt denselben Vergleich für den Nanokristall mit dem Feld senkrecht zur Längsachse (siehe Abb. 5.9). Es wurde die Feldabhängigkeit für einen Winkel von  $90^\circ$  und  $72^\circ$  unter Berücksichtigung des Skalierungsfaktors berechnet. Ein Winkel von  $72^\circ$  zeigt hier die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Es wird ein deutlich schwächerer und nahezu quadratischer Effekt gemessen und vorhergesagt. Auch für diesen Fall stimmen Beobachtung und Experiment gut überein.

### *Semiempirisches Modell*

Um die Nanostäbchen mit den bisherigen Untersuchungen an sphärischen Nanokristallen zu vergleichen, wurden die Messdaten auch mit folgendem semiempirischen Modell nach Empedocles und Bawendi verglichen, welches von einem Dipolmoment  $p$  und einer Polarisierbarkeit  $\alpha$  ausgeht<sup>[14]</sup>:

$$\Delta E = p \cdot F + \frac{1}{2} \alpha \cdot F^2, \quad (5.1)$$

dabei entspricht  $F$  der elektrischen Feldstärke und  $\Delta E$  der relativen Starkverschiebung.

Abb. 5.11 zeigt, dass sowohl der Fall des parallelen wie auch des senkrechten elektrischen Felds durch das Anpassen dieser Gleichung gut beschrieben werden können. Tabelle 5.1 fasst die ermittelten Parameter für das Dipolmoment und das Polarisierbarkeitsvolumen zusammen. Sowohl das Dipolmoment, wie auch das Polarisierbarkeitsvolumen sind im Falle eines Feldes in Richtung der Längsachse des Nanokristalls deutlich größer. Das Dipolmoment für den parallelen Fall entspricht einer Ladungstrennung von Elektron und Loch von 2,7 nm. Vergleicht man diese Separation mit der Verteilung der Wellenfunktion nach dem effektiven Massenmodell (siehe z. B. Abb. 5.5b), so zeigt sich, dass dies in etwa dem Abstand der Ladungsschwerpunkte entspricht. Die Zunahme des Polarisierbarkeitsvolumen beim Übergang von senkrechter zu paralleler Feldorientierung um einen Faktor 4 folgt aus der größeren räumlichen Delokalisierung entlang der Längsachse und der damit verbundenen stärkeren Reaktion der Wellenfunktion des Elektrons auf externe Felder. Für den senkrechten Fall entspricht das Polarisierbarkeitsvolumen nahezu dem Wert für

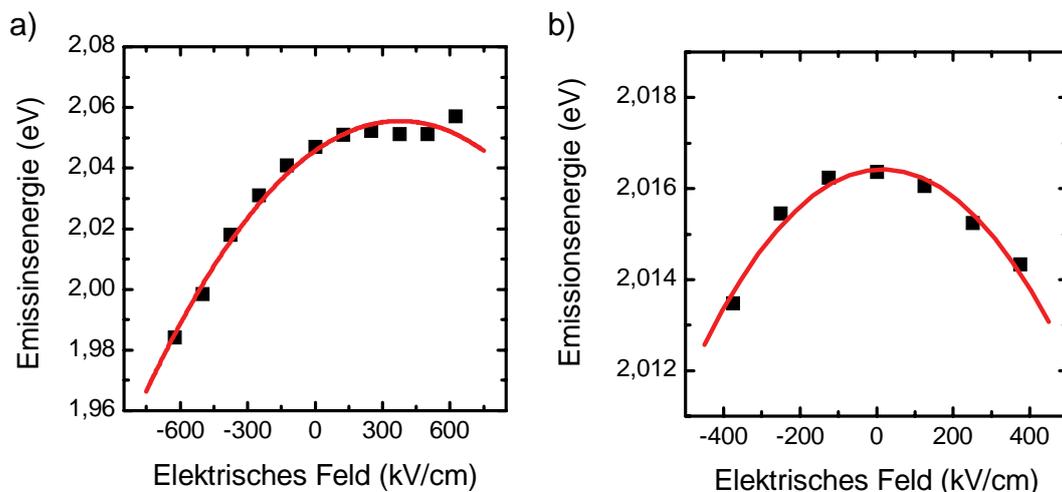


Abb. 5.11: Kurvenanpassung des semiempirischen Modells (rote Kurven) nach Empedocles und Bawendi<sup>[14]</sup> an einen Nanokristall unter vermuteter paralleler (a) und nahezu orthogonaler (b) Feldorientierung (siehe Abb. 5.7 und Abb. 5.9).

sphärische Nanokristalle, in guter Übereinstimmung mit der räumlichen Ausdehnung der Wellenfunktion in dieser Richtung. Das Dipolmoment von sphärischen Nanokristallen nach Empedocles et al.<sup>[14]</sup> ist

	Feld parallel	Feld senkrecht	Sphärische Nanokristalle*
Dipolmoment [D]	127±7	1,3±0,9	88
Polarisierbarkeitsvolumen [ $10^5 \text{ \AA}^3$ ]	5,1±0,6	1,3±0,2	1,4

\* aus Empedocles et al.<sup>[14]</sup>

Tabelle 5.1: Dipolmoment und Polarisierbarkeitsvolumen für ein paralleles und ein senkrecht Feld, relativ zur Längsachse eines Nanostäbchens und für sphärische Nanokristalle<sup>[14]</sup>.

deutlich größer, verglichen mit senkrechten Feldern an Nanostäbchen, jedoch wird in deren Arbeit auf starke Fluktuationen des Dipolmoments aufgrund von Oberflächenladungen hingewiesen. In der gegenwärtigen Arbeit konnten solche Effekte durch entsprechend niedrige Anregungsdichten weitgehend vermieden werden.

### Winkelabhängigkeit des QCSEs

Ausgehend von der Theorie kann man die Starkverschiebung in Abhängigkeit des Winkels zwischen dem Feld und der Längsachse des Nanokristalls berechnen. Dabei zeigt sich, dass die Feldstärke im Wesentlichen nur den absoluten Betrag der maximalen Rotverschiebung charakterisiert. Die funktionelle Form der Abhängigkeit wird durch den Winkel bestimmt. In Abb. 5.12 ist daher die berechnete Winkelabhängigkeit der Rotverschiebung für eine Feldstärke von 400 kV/cm aufgetragen. Man sieht für einen Winkel von 0° die stärkste Rotverschiebung. Dies entspricht einem parallelen Feld zur Längsachse und ermöglicht daher eine maximale Separation der Ladungsträger. Die Rotverschiebung nimmt mit zunehmendem Winkel kontinuierlich ab, bis sie bei einer senkrechten Konfiguration (90°) nahezu verschwindet. Der Kurvenverlauf verhält sich für kleine Winkel wie eine Kosinuskurve. Dies entspricht der Projektion des elektrischen Feldes auf die Längsachse des Nanokristalls (siehe Skizze Abb. 5.12).

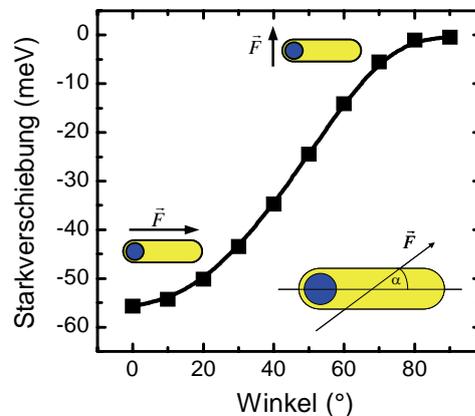


Abb. 5.12: Berechnete Starkverschiebung in Abhängigkeit des Winkels  $\alpha$  zwischen der Längsachse des Nanostäbchens und dem elektrischen Feld. Die durchgezogene Linie dient der Orientierung.

### 5.2.3 Elektrisches Schalten der Emissionsintensität

Betrachtet man die Einzelpartikelspektren in Abb. 5.8a, so erkennt man, dass durch das elektrische Feld nicht nur die Emissionsenergien verschoben werden, sondern auch die Emissionsintensität mit der Rotverschiebung deutlich abnimmt. Die Ursache liegt in dem kleinen Wellenfunktionsüberlapp für hohe Felder (siehe z. B. Abb. 5.7b). Analog zur Abnahme der strahlenden Rate bei zunehmendem Aspektverhältnis (siehe Abschnitt 5.1.1) ergibt sich daraus auch hier eine Abnahme der strahlenden Rate. Nach Gleichung (3.2) folgt daraus, unter der Annahme einer endlichen konstanten nichtstrahlenden Rate, auch eine Änderung der Quanteneffizienz und damit der Emissionsintensität mit dem elektrischen Feld.

Abb. 5.13 zeigt die unnormierten Spektren eines einzelnen Nanokristalls für 7 unterschiedliche Feldstärken. Für negative Felder ist deutlich eine Rotverschiebung zu erkennen, wohingegen sich für positive Felder nur eine geringe Zunahme der Emissionsenergie zeigt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem in Abb. 5.7 betrachteten Nanokristall. Jedoch ist der QCSE mit einer Verschiebung von 30 meV schwächer ausgeprägt. Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen dem Winkel und dem Starkeffekt (siehe Abb. 5.12) kann der Winkel auf etwa  $40^\circ$  abgeschätzt werden. Die durchgezogene Linie in Abb. 5.13a zeigt die feldabhängigen Berechnungen der Emissionsenergie mit dem erweiterten effektiven Massenmodell und stimmt mit den Beobachtungen gut überein. Betrachtet man die Emissionsintensität, so zeigt sich mit der Rotverschiebung der Emission eine deutliche Abnahme bis nahezu auf Hintergrundniveau bei  $-300$  kV/cm. Dies entspricht exakt der Erwartung aus einem abnehmenden Wellenfunktionsüberlapp zwischen den beiden Ladungsträgern. Aus der integrierten Emissionsintensität (Abb. 5.13b) zeigt sich eine Abnahme der Emissionsintensität um nahezu eine Größenordnung.

Um die beobachteten Intensitätsmodulationen mit dem berechneten Wellenfunktionsüberlapp zu vergleichen, muss man eine Annahme über die nichtstrahlende Rate einzelner Nanokristalle in einer Polymermatrix machen. Aus der Literatur ist bekannt, dass sie sowohl von Partikel zu Partikel stark schwankt, als auch zeitlich variiert<sup>[90,131]</sup>. Ursache hierfür sind Veränderungen in den nichtstrahlenden Kanälen durch Ionisations- bzw. Blinkingereignisse. Unter Berücksichtigung der Quanteneffizienz der Nanokristalle in Lösung wurde für den feldfreien Fall eine Effizienz von 50 % angenommen. Ohne Feld sind die strahlende und nichtstrahlende Rate daher gleich groß. Damit ist es möglich, den feldabhängigen Verlauf der Quanteneffizienz zu berechnen und mit der Emissionsintensität zu vergleichen (Abb. 5.13b, durchgezogene Linie). Die Rechnung stimmt qualitativ und quantitativ gut mit dem Experiment überein.

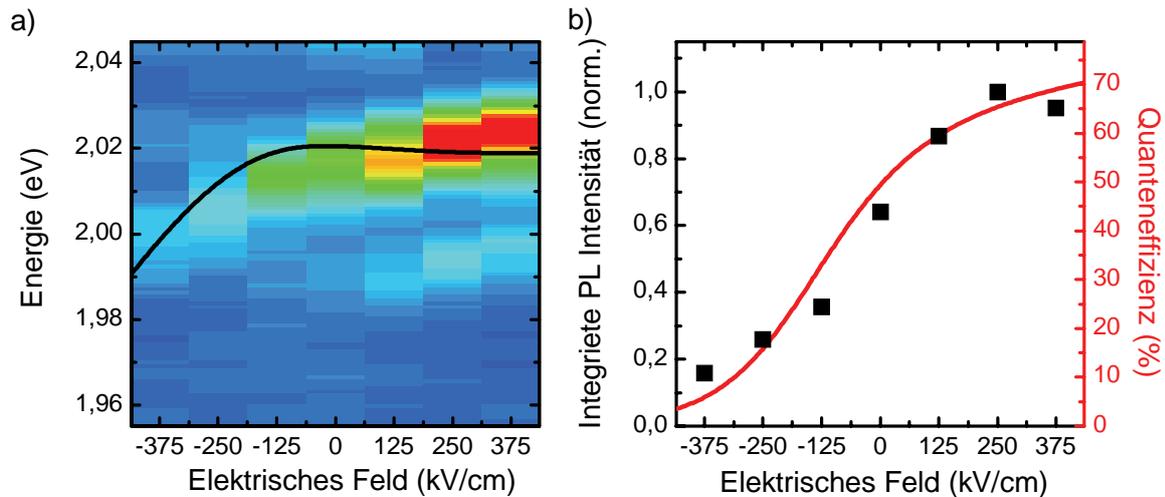


Abb. 5.13: (a) Unnormierte Spektren eines Nanostäbchens in Falschfarbendarstellung für verschiedene elektrische Feldstärken. Die Linie entspricht der theoretisch berechneten Emissionsenergie (siehe Text). (b) Integrierte Intensität aus (a). Die durchgezogene Linie entspricht der berechneten Quanteneffizienz (siehe Text).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes die Emissionsenergie von einzelnen Nanokristallen signifikant verändert werden kann. Unter Berücksichtigung einer Abschirmung des elektrischen Feldes innerhalb des Kristalls stimmen die theoretischen Erwartungen mit den beobachteten Ergebnissen überein. Die feldabhängige Intensität kann ebenfalls durch die Abnahme des Wellenfunktionsüberlapps verstanden werden. Die starke Modulation lässt diese Sorte von Nanokristallen besonders interessant für elektrooptische Modulatoren oder Schalter erscheinen.

#### 5.2.4 Einfluss von spektraler Diffusion und Ladungen auf den Starkeffekt

##### *Einfluss von spektraler Diffusion und Blinken*

Bisher wurde nur die Feldabhängigkeit der Photolumineszenz betrachtet. Wie aber bereits in Kapitel 1 diskutiert, spielen bei kolloidalen Nanokristallen spektrale Diffusion und Blinken der Emission eine wesentliche Rolle. Diese können nur aus dem zeitlichen Verlauf der Emission untersucht werden. Für feldabhängige Messungen muss die spektrale Diffusion möglichst vermieden werden, da auch sie in Abwesenheit eines externen Feldes zu einer Verschiebung der Emissionsenergie und Änderung der Intensität führt. Da die spektrale Diffusion proportional zur Anregeintensität ist (siehe Abschnitt 4.3.3), wurden

die Nanokristalle mit möglichst geringer Intensität angeregt. Die Größe der spektralen Diffusion kann durch eine alternierende Spannungsrampe mit einer Nullfeldmessung zwischen jedem Spannungswert mit dem QCSE verglichen werden.

In Abb. 5.14 sieht man eine solche Messung. Der Nanokristall befand sich zu Beginn der Messung in einem ionisierten Zustand und ging nach etwa 700 s in einen emittierenden Zustand über. Deutlich zeigt sich der asymmetrische QCSE. Für negative Feldstärken wird eine Blauverschiebung der Emission um etwa 15 meV beobachtet, für positive Feldstärken dagegen zeigt sich eine deutlich stärkere Rotverschiebung, die bei hohen Feldstärken den Messbereich verlässt. Betrachtet man die Emission ohne externes Feld, markiert durch die rote Linie, so zeigt sich zwar eine geringfügige spektrale Diffusion, die für spätere Messzeiten tendenziell eine leichte Verschiebung ins Rote verursacht. Sie ist aber mit einer Verschiebung kleiner als 5 meV deutlich geringer als die Starkverschiebung von mehr als 50 meV und beeinflusst die Messung daher nicht wesentlich. Den verschwindenden Einfluss der spektralen Diffusion erkennt man auch an der Stabilität der Emission. Die Feldabhängigkeit konnte über zwei Perioden des angelegten Spannungsverlaufs mit insgesamt mehr als 900 s

Messzeit zeitlich stabil und reproduzierbar aufgenommen werden. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass durch die geringe Anregeintensität der Einfluss der spektralen Diffusion auf den QCSE vernachlässigbar war. Zudem wurden für die Bestimmung des QCSEs nur Spektren ausgewertet, die eine reproduzierbare Starkverschiebung über mehrere Perioden des angelegten Spannungsverlaufs zeigten.

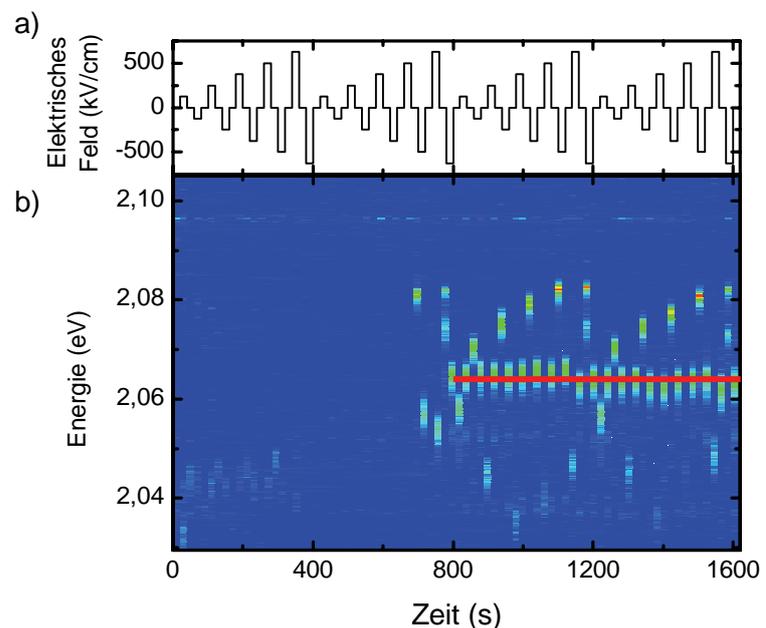


Abb. 5.14: Zeitlicher Verlauf der PL-Emission für eine treppenförmige Spannungsrampe mit einer Nullfeldmessung zwischen jedem Wert. (a) Zeitverlauf des externen Feldes. (b) Falschfarbendarstellung der Emission.

### ***Emission geladener Nanokristalle?***

Aus epitaktischen Quantenpunkten ist bekannt, dass sich durch Anlegen eines Potentials auch der Ladungszustand innerhalb eines Quantenpunkts auf dem Niveau einzelner Ladungsträger kontrollieren lässt<sup>[133]</sup>. Ursache hierfür ist die direkte Ankopplung der Nanokristalle an den Fermi-See der Zuleitungskontakte. Die externe Spannung verschiebt das Niveau des Quantenpunktes relativ zum Fermi-Level wodurch der Quantenpunkt kontrollierbar mit Elektronen besetzt werden kann. In der Photolumineszenz ergeben sich daher neben der Starkverschiebung auch diskrete Sprünge in der Emissionsenergie<sup>[133]</sup>. Diese können den unterschiedlich geladenen Quantenpunkten zugeordnet werden.

In kolloidalen Nanokristallen wurde ein derartiges feldabhängiges Aufladen eines Quantenpunktes bisher noch nicht beobachtet. In der Regel wird auch in dieser Arbeit nur eine Emissionslinie und deren charakteristische Starkverschiebung beobachtet. Unter besonders hohen Feldstärken ( $> 500$  kV/cm) ist jedoch bei einigen Nanokristallen neben der Hauptemission eine zweite Emissionslinien zu beobachten. In Abb. 5.15 sind zwei Beispiele gezeigt, bei denen eine um etwa 50 meV verschobene Emissionen zu erkennen ist. Dabei kann insbesondere in Abb. 5.15b ausgeschlossen werden, dass es sich um einen zweiten Nanokristall handelt, da sich bei 300 s und 900 s die charakteristische Feldabhängigkeit der Hauptemission bei 2,05 eV und der höherenergetisch verschobenen zweiten Emission synchron verändern.

Da es sich bei der zweiten Emission um eine diskrete Verschiebung handelt, liegt es nahe, diese einem geladenen Zustand zuzuordnen. Ein einfach geladener Nanokristall wird als Trion bezeichnet. Vergleicht man die Energieaufspaltung zwischen Exziton und der verschobenen Emission bei hohen Feldstärken von etwa 50 meV mit epitaktischen CdSe Quantenpunkten, so zeigt sich dort eine geringere energetische Rotverschiebung des Trions um 18 meV<sup>[105]</sup>. Berücksichtigt man die deutlich kleineren Volumen von kolloidalen Nanokristallen, welche in einer erhöhten Coulombwechselwirkung und damit höherer Energieaufspaltung resultiert, so erscheint die Energiedifferenz von 50 meV mit der Interpretation eines Trions konsistent zu sein. Auch in kolloidalen CdSe Nanostäbchen wurde bei der Untersuchung der Fein-Struktur der Photolumineszenz eine zweite, etwa um 20 meV verschobene Emission beobachtet, welche ebenfalls einem Trion zugeordnet wurde<sup>[123]</sup>. Hier konnte jedoch sowohl eine Energieverschiebung zu niedrigeren (Abb. 5.15a), wie auch zu höheren Emissionsenergien (Abb. 5.15b) beobachtet werden. Eine mögliche Interpretation der Blauverschiebung wäre die Neutralisation eines geladenen Nanokristalls durch das Feld.

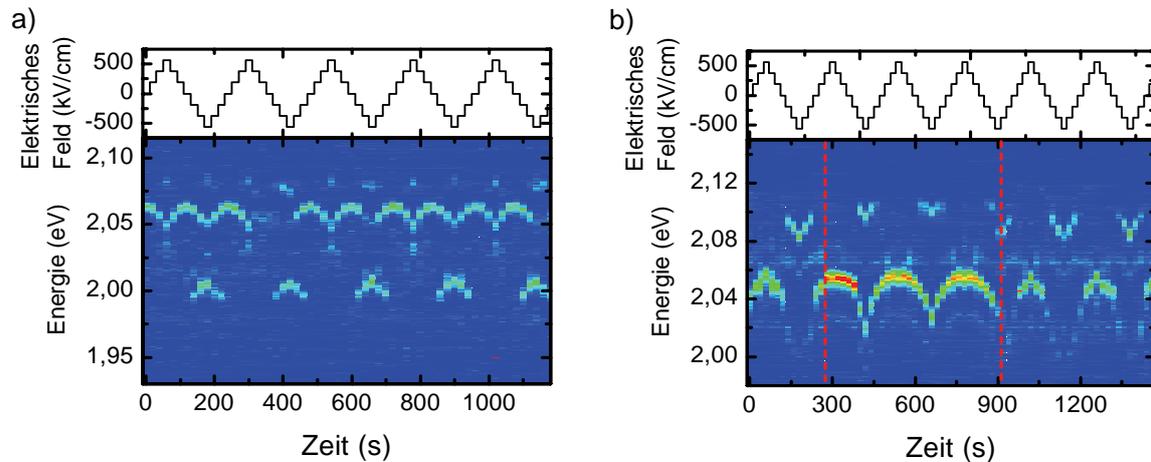


Abb. 5.15: Zeitlicher Verlauf der PL-Emission für eine treppenförmige Spannungsrampe für zwei unterschiedliche Nanokristalle ((a) und (b)). Die beiden Nanokristalle zeigen ein elektrisches Schalten zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Emissionsenergie.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es in diesen Nanokristallen erste Hinweise auf das Vorhandensein eines emittierenden, geladenen und elektrisch schaltbaren Zustandes gibt. Um diese Effekte jedoch tiefer zu verstehen sind weitere Experimente unter hohen Feldstärken notwendig. Zudem ist ein detailliertes Verständnis der Schnittstelle des Nanokristalls mit seiner direkten Umgebung und der relativen Lage zu den Energieniveaus in der Matrix und den Oberflächenliganden nötig, um eine Quelle für die zusätzliche Ladung im Nanokristall zu finden. Bislang wurde bei geladenen Nanokristallen eine Unterdrückung der strahlenden Emission durch Auger-Prozesse beobachtet<sup>[19,134]</sup>. Durch das zusätzliche elektrische Feld und das vergrößerte Volumen kann jedoch die Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander stark beeinflusst werden.

### ***Oberflächenladungen***

In Abb. 5.15b wurde bei 300 s und bei 900 s eine diskrete Veränderung im Emissionsverhalten beobachtet. Neben der Emissionsintensität ändert sich dabei auch die Feldabhängigkeit. Ähnliche Effekte wurden auch schon an runden Nanokristallen beobachtet<sup>[14]</sup>. Ursache für diese Änderung des QCSEs waren dort ähnlich dem Blinken und der spektralen Diffusion die Erzeugung und Annihilation von Oberflächenladungen. Deren Feld kann ein zusätzliches permanentes Dipolmoment induzieren und damit den Starkeffekt beeinflussen. Da diese Erzeugung und Umorientierung von Oberflächenladungen direkt mit der Anreizeintensität zusammenhängt (siehe Abschnitt 4.3.3), wurden diese

Effekte ebenso wie die oben diskutierte spektrale Diffusion aufgrund der niedrigen Anregeleistungen nur selten beobachtet.

### **5.2.5 Statistische Analyse des Starkeffekts**

Bisher wurde nur die Emission *einzelner* Nanokristalle diskutiert. Aufgrund der unterschiedlichen Emissionsenergien und Orientierungen ist es nicht möglich, spektrale Veränderungen im Millielektronvoltbereich im Ensemble zu beobachten. Auf der einen Seite hat die Einzelpartikelspektroskopie hier nun erstmals einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment ermöglicht. Auf der anderen Seite impliziert die Unsicherheit aufgrund der Größen- und Formvariation auch immer eine gewisse Unsicherheit bei der Interpretation der Einzelpartikeluntersuchungen. Diese Unsicherheit kann man durch zwei unterschiedliche Ansätze beseitigen. Zum ersten kann man versuchen, zusätzlich zu den optischen auch strukturelle Informationen über den Nanokristall zu bekommen. Dazu werden zum Beispiel Emissionsspektren und TEM-Aufnahmen von ein und demselben Nanokristall verglichen. Für kolloidale Nanokristalle wurden diese beiden Messmethoden 2002 von Koberling et al. erstmals kombiniert<sup>[112]</sup>. Es zeigt sich jedoch, dass dies technisch sehr aufwendig ist, besondere Ansprüche an das verwendete Substrat stellt und zudem die TEM-Aufnahmen den Nanokristall irreversibel beschädigen. Für die Untersuchung der Feldabhängigkeit der Emission ist diese Methode daher ungeeignet. Die zweite Möglichkeit, die strukturelle Unsicherheit zu überwinden, besteht darin, durch die Untersuchung von einer Vielzahl von Nanopartikeln wiederum eine Aussage über das durchschnittliche Verhalten des Ensembles zu bekommen. Werden die Nanokristalle statistisch ausgewählt, so gibt deren Mittelwert sehr gut das Ensembleverhalten der Probe wieder.

In dieser Arbeit wurde der QCSE an mehr als 300 einzelnen Nanokristallen untersucht. Die Anforderungen an zeitliche Stabilität (beobachtbar über mehrere Feldperioden), vernachlässigbare spektrale Diffusion und eine ausreichende Intensität, die eine zuverlässige Bestimmung der Emissionsenergie erlaubt, resultierten in 88 quantitativ auswertbaren Nanokristallen.

Nachfolgend wird gezeigt, dass sowohl die Orientierung des Nanokristalls, als auch die Variation der Größe bzw. Form in der Statistik beobachtbar sind. Dazu wird zunächst der Zusammenhang zwischen Intensitätsmodulation und Starkverschiebung untersucht. Verknüpft man zusätzlich die Größe der Starkverschiebung mit deren spektraler Position, so kann man Rückschlüsse auf die Größenverteilung und insbesondere die durchschnittliche Stärke des QCSEs bei einem durchschnittlichen Nanostäbchen ziehen.

### ***Korrelation zwischen Intensitätsmodulation und Starkverschiebung***

Aus den Spektren in Abb. 5.13 ergab sich, dass bei einem einzelnen Nanokristall eine Zunahme der Starkverschiebung mit einer Abnahme der Emissionsintensität korreliert. Wie die berechneten Wellenfunktionen zeigten, beruhte dies darauf, dass mit zunehmender Starkverschiebung auch die Ladungsträger räumlich stärker getrennt werden.

Dabei korreliert die Veränderung der Starkverschiebung und des Wellenfunktionsüberlapps stark mit der Orientierung zwischen dem elektrischen Feld und der Längsachse des Nanokristalls (siehe Abb. 5.12). Mit zunehmender Rotverschiebung wird auch eine Abnahme der Emissionsintensität beobachtet. Daher erwartet man eine Korrelation zwischen der Stärke des QCSEs und der Emissionsintensität. Abb. 5.16 zeigt die Intensitätsmodulation  $I_{\text{Max}}/I_{\text{Min}}$  über der maximal beobachteten Starkverschiebung an 88 Nanokristallen. Dazu wurde die integrierte PL-Emission des Spektrums mit maximaler und minimaler Emission im Verlauf einer Spannungsrampe in Relation zur maximal beobachteten Starkverschiebung gesetzt. Um alle Spektren unter gleichen Bedingungen zu vergleichen, wurden nur Spektren mit einer maximalen Feldstärke von 375 kV/cm berücksichtigt, da solche Amplituden an nahezu jeden Kristall angelegt werden konnten. Dies erklärt den kleinen Bereich von maximal 45 meV für die Starkverschiebung, verglichen mit den 80 meV aus Abb. 5.7.

In Abb. 5.16 erkennt man eindeutig eine Korrelation. Für größere Starkverschiebungen ist auch eine stärkere PL-Modulation zu beobachten. Die roten Vierecke zeigen die über jeweils 5 meV des QCSEs gemittelten Daten. Es ist ein nahezu linearer Zusammenhang zu beobachten. Die relativ große Streuung in der Korrelation erklärt sich durch die niedrigen Anregeintensitäten, welche verwendet wurde, um spektrale Diffusion zu minimieren. Die sich daraus ergebenden niedrigen Emissionsintensitäten resultieren in einer großen Streuung und einem nur kleinen dynamischen Bereich in der Intensitätsmodulation.

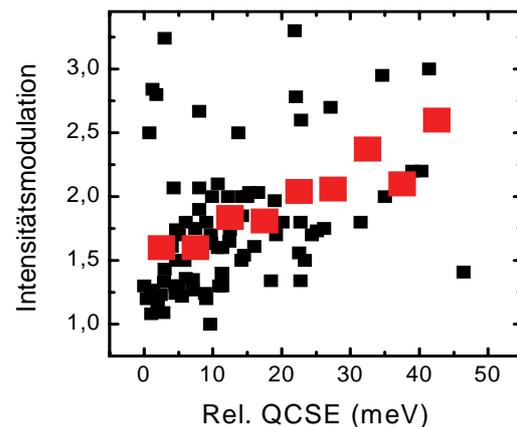


Abb. 5.16: Korrelation der feldabhängigen Intensitätsmodulation mit dem relativen QCSE, gemessen relativ zum hochenergetischsten Spektrum. Die roten Punkte zeigen die über jeweils 5 meV gemittelte Intensitätsmodulation.

### Abhängigkeit des QCSEs von der Nanostäbchengeometrie

Wie man aus Abb. 5.16 ablesen kann, variiert die Starkverschiebung unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen für externe Felder von 375 kV/cm zwischen 0 meV und 45 meV. Wie gerade diskutiert, beruht dies zum einen auf einer zufälligen Orientierung der Nanokristalle. Zum anderen muss in diesem Zusammenhang aber auch die Inhomogenität der Probe berücksichtigt werden. Betrachtet man eine typische TEM-Aufnahme (siehe z. B. Abb. 2.5b), so zeigt sich innerhalb der Probe eine deutliche Variation im Aspektverhältnis. Wie die Ensemblemessungen zeigen, korreliert eine Zunahme im Aspektverhältnis auch mit einer Abnahme der Exzitonenergie (Abb. 5.6). Daraus folgt, dass die Nanokristalle mit dem höchsten Aspektverhältnis auch die niedrigste Emissionsenergie haben. Anhand der Emissionsenergie lassen sich die Nanokristalle daher nach ihrer Geometrie sortieren. Abb. 5.17a zeigt die Größe des QCSEs für 88 Nanokristalle in Abhängigkeit von der Emissionsenergie. Eindeutig ist ein Zusammenhang zwischen der maximal beobachtbaren Starkverschiebung und der Emissionsenergie zu erkennen, der sich als Dreieck darstellt. Für niedrige Emissionsenergien, die einem höheren Aspektverhältnis entsprechen, sind auch größere Starkverschiebungen zu beobachten. Dagegen ist

für die Nanokristalle, die höherenergetisch emittieren, nur verschwindend kleiner QCSE beobachtbar, was direkt auf ein kleines räumliches Volumen schließen lässt, welches auch für die höherenergetische Emissionsenergie verantwortlich ist. Aus dem Histogramm der Emissionsenergien kann man eine mittlere Emissionsenergie von 2,05 meV ablesen, was dem Ensemblewert für diese Nanokristalle entspricht (Ensemblespektrum siehe Abb. 4.5a). Dies spricht wiederum für eine statistische Auswahl der Nanokristalle und zeigt, dass eine Mittelung über 88 Nanokristalle in guter Näherung den Ensemblemittelwert ergibt.

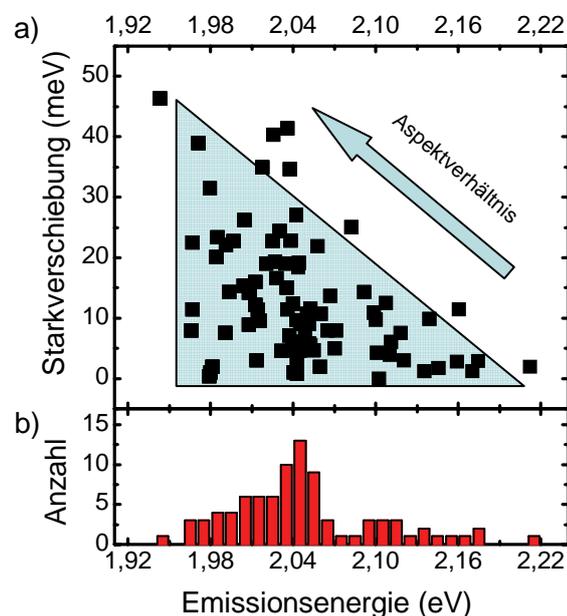


Abb. 5.17: (a) Korrelation zwischen der relativen Starkverschiebung und der Emissionsenergie. Mit abnehmender Emissionsenergie nimmt das Aspektverhältnis und damit die Stärke des QCSEs zu. (b) Histogramm der Emissionsenergie aus (a).

Die Tatsache, dass für alle Emissionsenergien und damit Aspektverhältnisse der Starkeffekt zwischen 0 meV und der maximalen Verschiebung kontinuierlich verteilt ist, ist eine direkte Manifestation der zufälligen Orientierung, wie in Abschnitt 5.2.1 diskutiert.

### *Durchschnittliche Größe des QCSEs*

Abb. 5.17 erlaubt nun eine Sortierung der Nanokristalle nach deren Geometrie. Davon ausgehend, dass die Nanostäbchen mit dem höchsten Aspektverhältnis von 4,0 im niederenergetischen Bereich emittieren, kann man aus deren Verteilung der Starkverschiebung den maximalen QCSE bei parallelem Feld abschätzen. Abb. 5.18 zeigt ein Histogramm von Starkverschiebungen für alle Nanokristalle mit einer Emissionsenergie kleiner als 2,05 meV. Dies entspricht 61 % der betrachteten Nanokristalle (also 54 Nanokristalle). Deutlich zeigt sich eine stufenförmige Verteilung. Bis zu einer Verschiebung von 25 meV sind 83 % der Nanokristalle gleich verteilt. Da man den Einfluss des Winkels zwischen dem Feld und der Verschiebung kennt, kann man unter der Annahme, dass die etwa 16 nm langen Nanostäbchen in der 25 nm dicken Polystyrolschicht isotrop in alle Raumrichtungen orientiert sind, die Verteilung zu einer Treppenfunktion abschätzen (siehe Anhang C). Wie man sieht, stimmt diese Abschätzung sehr gut mit der Beobachtung überein. Daraus folgt, dass bei einem externen elektrischen Feld von  $\pm 375$  kV/cm und bei Nanokristallen mit einem Aspektverhältnis von 4,0 der QCSE für ein paralleles Feld entlang der Längsachse 25 meV beträgt.

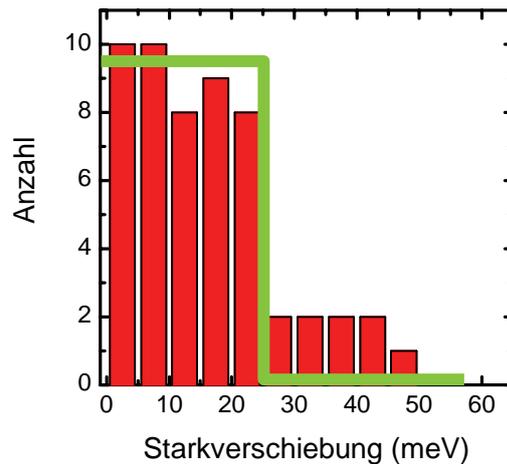


Abb. 5.18: Histogramm der Starkverschiebung für Nanokristalle aus Abb. 5.17 mit einer Emissionsenergie kleiner als 2,05 eV, also mit einem hohen Aspektverhältnis. Die grüne Linie entspricht der erwarteten Verteilung (siehe Anhang C)

### ***Zusammenfassung***

In diesem Kapitel konnte die Manipulation der elektronischen Wellenfunktionen in neuartigen Nanostäbchen durch zwei unterschiedliche Methoden gezeigt werden. Durch die Variation der Geometrie während der Nanokristallsynthese kann die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktionen kontrolliert werden. Da die Synthese eine nahezu unabhängige Kontrolle von Durchmesser und Länge, also dem Aspektverhältnis ermöglicht, können die Emissionsenergie und der Wellenfunktionsüberlapp, also letztendlich die strahlende Rate, in einem weiten Bereich variiert werden. Die experimentellen Ergebnisse können durch ein erweitertes effektives Massenmodell quantitativ verstanden werden. Zudem hat sich bestätigt, dass die Nanostäbchen eine 0-dimensionale Beschränkung für das Loch im CdSe-Kern haben, wogegen das Elektron 1-dimensional über den gesamten Kristall delokalisiert.

Legt man an die Nanostäbchen ein externes elektrisches Feld, so wird ein im Vergleich zu sphärischen Nanokristallen verstärkter QCSE beobachtet. Die Emissionsenergie kann um bis zu 80 meV verschoben werden. Mit zunehmender Rotverschiebung nimmt sowohl die Linienbreite wie auch die Phononkopplung zu und es wird eine starke Modulation der Emissionsintensität mit dem elektrischen Feld beobachtet. Die Abnahme der PL-Energie und der Emissionsintensität konnten wiederum durch das effektive Massenmodell quantitativ bestätigt werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass alle Vergleiche zwischen Theorie und Experiment durch einen einzigen Satz von Parametern beschrieben werden konnten. Dies zeigt die Universalität des erweiterten effektiven Massenmodells.

Diese Eigenschaften machen heterostrukturierte Nanostäbchen zu einem interessanten Materialsystem für zukünftige optoelektronische Schalter und Modulatoren.

## **6 Beobachtung der Diffusion von Oberflächenladungen auf der Nanometerskala**

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die PL-Emission von Nanokristallen durch elektrische Felder stark beeinflusst wird. Dies gilt jedoch nicht nur für externe, sondern auch für lokale Felder. Letztere sind, wie bereits in Kapitel 4.3 diskutiert, die Ursache für die spektrale Diffusion. Die Quellen für diese lokalen Felder sind fluktuierende Ladungen an der Oberfläche der Nanokristalle<sup>[14,101,104]</sup>. Erhöht man die Anregeintensität und beobachtet die Nanostäbchen über längere Zeiträume, so wird auch bei den Nanostäbchen eine spektrale Diffusion beobachtet.

Bisher war dieser Effekt parasitärer Natur, da er eine zeitlich konstante Emission, wie sie in vielen optoelektronischen Anwendungen benötigt wird, verhindert. In diesem Kapitel wird nun zum ersten Mal gezeigt, dass man aus der spektralen Diffusion Informationen über Ladungsträgerbewegungen an der Nanokristalloberfläche mit Nanometerauflösung extrahieren kann. In der spektralen Diffusion von Nanostäbchen tritt eine bisher nicht beobachtete, und bei runden Nanokristallen explizit auch nicht erwartete<sup>[14]</sup>, Korrelation zwischen der Emissionsenergie und der Linienbreite auf. Im ersten Teil dieses Kapitels wird diese Korrelation anhand von Tieftemperaturmessungen untersucht. Ein Vergleich mit den Starkverschiebungen durch externe Felder ermöglicht eine Interpretation der Ergebnisse im Rahmen eines Modells der Oberflächenladungsträgerdiffusion entlang der quasi 1-dimensionalen CdS-Schale. Die Position der Oberflächenladungen auf den Nanostäbchen hat direkten Einfluss auf die spektrale Dynamik der Emissionsenergie.

Im zweiten Teil wird die Dynamik der Oberflächenladungsdiffusion anhand deren Abhängigkeit von Anregeintensität und Temperatur analysiert. Es zeigt sich, dass sie konsistent mit einem Modell der Photon induzierten und thermisch aktivierten spektralen Diffusion ist<sup>[101]</sup>. Die spektrale Diffusion wird zum einen durch die Überschussenergie bei nicht resonanter Anregung induziert<sup>[101]</sup>, zeigt aber auch eine Temperaturabhängigkeit<sup>[128]</sup>, was auf eine thermische Aktivierung hindeutet.

Die Korrelation der Emissionsenergie und der Linienbreite und damit auch die Bewegung von Oberflächenladungen sind auch bei Raumtemperatur beobachtbar. Dies macht Nanostäbchen besonders interessant für lokale Ladungssensoren.

## **6.1 Fluktuierende lokale elektrische Felder durch Oberflächenladungen**

Die spektrale Diffusion, also Veränderungen in der spektralen Position der Emission eines einzelnen Nanokristalls, entspricht der räumlichen Bewegung bzw. Erzeugung von Oberflächenladungen<sup>[13,14,17,81,104,106,113,126]</sup>. Diese Prozesse ändern die lokale elektrische Feldstärke und induzieren damit einen QCSE im Nanokristall. Wie bereits in Abschnitt 4.3.3 diskutiert, finden diese Fluktuationen auf allen Zeitskalen statt. Daher muss man zwei Arten der Oberflächenladungsbewegung unterscheiden: räumliche Oszillationen der Ladungsträger um den Ladungsträgerschwerpunkt innerhalb der Integrationszeit und eine Verschiebung der Oberflächenladungen auf einer längeren Zeitskala. Räumliche Bewegungen um den Ladungsschwerpunkt führen zu einer Verbreiterung des Einzelpartikelspektrums<sup>[12,14,101]</sup>. Im Gegensatz zu epitaktischen Quantenpunkten<sup>[135]</sup> wird die Linienbreite kolloidaler Nanokristalle daher nicht durch intrinsische Dephasierungsprozesse bestimmt. Langsame Driftbewegungen des Oberflächenladungsträgerschwerpunkts konnten bisher bei runden Nanokristallen nicht beobachtet werden, da sich bei sphärischer Geometrie die Feldstärke durch eine Verschiebung der Ladungsträger entlang der Oberfläche nicht wesentlich ändert<sup>[14]</sup>.

Im Folgenden wird gezeigt, dass bei Nanostäbchen aufgrund der gebrochenen Symmetrie auch die Bewegung des Schwerpunkts von Oberflächenladungen beobachtet werden kann. Um den Einfluss der spektralen Diffusion in elongierten Nanokristallen zu untersuchen, werden die Emissionsspektren von einzelnen Nanokristallen zu verschiedenen Zeiten verglichen. Die PL-Emission von Nanostäbchen wird dazu in einem Tieftemperatureinzelpartikelspektroskopieaufbau, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, untersucht.

### **6.1.1 Spektrale Diffusion bei tiefen Temperaturen**

#### *Spektrale Dynamik der Photolumineszenz*

Die spektrale Diffusion lässt sich am besten in einer Falschfarbendarstellung der PL-Spektren über der Zeit darstellen. Abb. 6.1 zeigt zeitliche Entwicklung der Emission eines einzelnen Nanostäbchens über 1000 s. Die einzelnen Spektren wurden bei 5 K mit einer Integrationszeit von jeweils 1 s aufgenommen. In den ersten 300 s zeigte der Nanokristall eine nahezu konstante Emissionsintensität. Anschließend ging er für 200 s in einen dunklen Zustand über, der nur von kurzen Emissionen unterbrochen wurde. Nach etwa 600 s

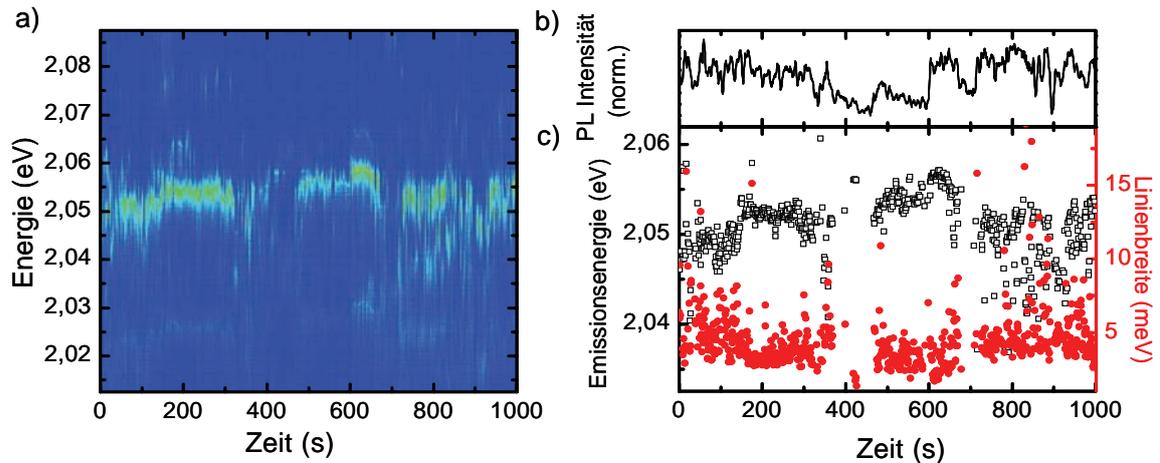


Abb. 6.1: Spektrale Diffusion eines einzelnen elongierten Nanokristalls über 1000 s mit jeweils 1 s Integrationszeit pro Spektrum. (a) Falschfarbendarstellung des Spektrums. (b) Integrierte PL-Intensität über der Zeit. (c) Abhängigkeit der Emissionsenergie (offenen Quadrate) und Linienbreite (rote Kreise) vom zeitlichen Verlauf der Emission.

emittierte der Nanokristall wieder auf dem anfänglichen Niveau, welches wiederum von kürzeren dunklen Phasen unterbrochen wurde.

Die spektrale Dynamik kann grob in zwei Bereiche eingeteilt werden. Eine Verschiebung der Emissionsenergie, die mit einer nahezu konstanten Emissionsintensität einhergeht, und sprunghafte Veränderungen der PL-Energie, welche häufig von einer Unterbrechung der Emissionsintensität durch einen dunklen Zustand begleitet ist<sup>[104]</sup>.

Es wurde bereits gezeigt, dass die Emissionsunterbrechungen auf allen Zeitskalen stattfindet (siehe Kapitel 4.2). Dunkler Zustände, die kürzer als 1 s sind, führen aufgrund der endlichen Integrationszeit nur zu einer Reduktion und nicht zu einer kompletten Unterbrechung der Intensität. Der Zusammenhang zwischen spektralen Sprüngen und Emissionsunterbrechungen konnte in ähnlichen Untersuchungen an runden Nanokristallen Ionisationsereignissen mit anschließender Neutralisation zugeordnet werden, welche eine Umorientierung der Oberflächenladungen zur Folge haben können<sup>[104]</sup>.

Mittels der halbautomatischen Datenauswertung wurde aus den Spektren jeweils die Emissionsenergie und die Linienbreite extrahiert, wie in Abb. 6.1c gezeigt. Man erkennt, dass die spektrale Position um etwa 17 meV zwischen 2,040 eV und 2,057 eV variiert. Die Linienbreite nimmt Werte zwischen 2 meV und etwa 15 meV an. Beide Fluktuationen sind reversibel und statistischen Ursprungs, was degenerative Effekte wie Photooxidation ausschließt<sup>[118,120]</sup>.

Folgt man dem zeitlichen Verlauf von Emissionsenergie und Linienbreite, so erkennt man eine Korrelation zwischen diesen beiden. Eine PL-Emission bei niedrigeren Energien ist

mit einer größeren Linienbreite verbunden. Besonders deutlich wird dies etwa bei 350 s und 670 s.

### ***Korrelation der Emissionsenergie mit der Linienbreite***

Abb. 6.2a – c zeigt jeweils zwei normierte Spektren dreier Nanokristalle bei 5 K, entnommen aus ähnlichen Aufnahmen wie in Abb. 6.1. Die Spektren wurden jeweils zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen und sind durch spektrale Diffusion energetisch zueinander verschoben. Abb. 6.2a entspricht dabei dem Nanokristall aus Abb. 6.1. Bei allen drei Nanokristallen ist die breitere Emissionslinie bei der niederenergetischeren Emission zu erkennen.

Besonders deutlich wird dieser Zusammenhang, wenn man die Linienbreite über der Emissionsenergie aufträgt (Abb. 6.2d – f, für die Nanokristalle aus a – c). Die offenen Quadrate entsprechen den Rohdaten analog zu Abb. 6.1c. Für alle drei Nanokristalle ist eine klare Korrelation in Form einer Zunahme der Linienbreite um einen Faktor 2 bis 5 mit einer Rotverschiebung der Emission zu erkennen. Man beobachtet Rotverschiebungen zwischen 15 meV und 35 meV. Alle Korrelationen zeigen eine relativ große Streuung der

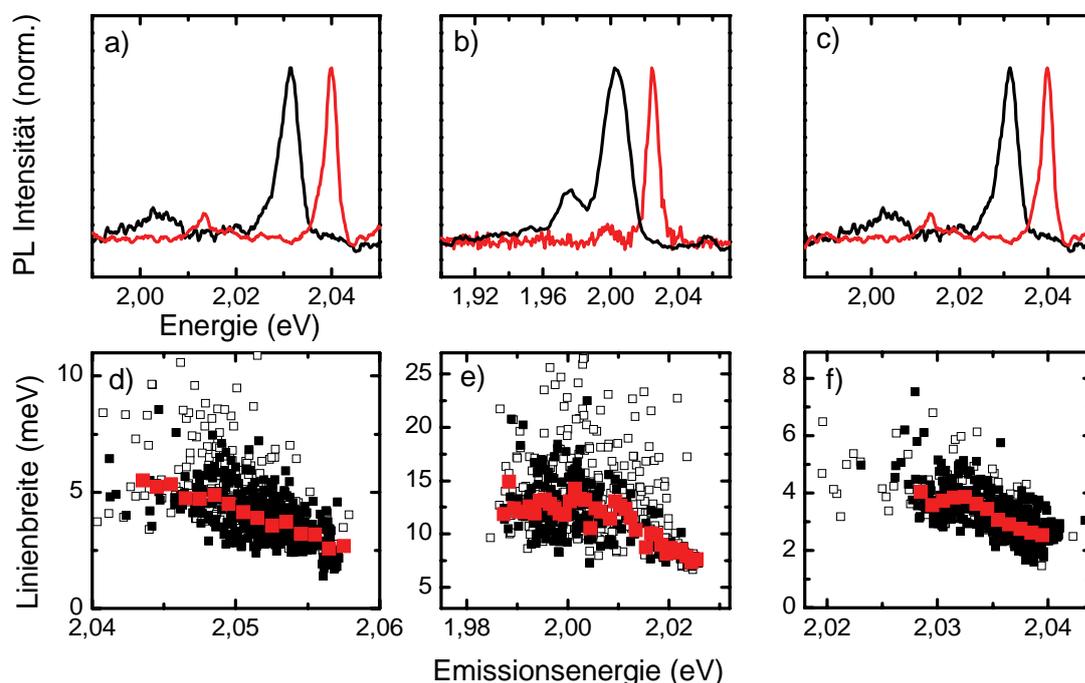


Abb. 6.2: Zusammenhang zwischen der Emissionsenergie und der Linienbreite für 3 Nanokristalle. (a) – (c) Zwei Einzelpartikelspektren (Integrationszeit 1 s) desselben Nanokristalls zu unterschiedlichen Zeiten. (d) – (f) Korrelation der Linienbreite mit der Emissionsenergie. Die offenen Quadrate entsprechen den Rohdaten, analog zu Abb. 6.1c. Die geschlossenen Quadrate entsprechen einer Filterung der Daten in Bezug auf die Stabilität der Emission (Erklärung siehe Text). Die roten Quadrate sind eine Mittelwertbildung über jeweils 1 meV. Die Daten in (a) und (d) entsprechen dem Nanokristall in Abb. 6.1.

Messdaten, die für die niederenergetischeren Datenpunkte zunimmt. Daraus ergibt sich eine konische Form, die bei etwa 50 % aller Korrelationen beobachtet werden kann. Aus dem Zeitverlauf von Linienbreite und Emissionsenergie (siehe z. B. Abb. 6.1c) erkennt man, dass die Streuung im Wesentlichen auf eine Streuung in der Bestimmung der Linienbreite zurückzuführen ist. Ursache hierfür ist die zeitliche Auflösung der Messung von 1 s. Findet während der Messung ein signifikanter Sprung der Emissionsenergie statt, so erscheint das Spektrum zusätzlich verbreitert.

### ***Reduktion der Streuung durch Filterung der Rohdaten im Hinblick auf die zeitliche Stabilität der Emission***

Um diese Effekte zu minimieren, wurden die Rohdaten nach zeitlicher Stabilität sowohl der Linienbreite, als auch der Emissionsenergie gefiltert. Die geschlossenen Quadrate in Abb. 6.2d – f markieren die Wertepaare, bei denen sich die Emissionsenergie vor und nach der Integration des einzelnen Spektrums um weniger als 2 meV und die Linienbreite um weniger als 4 meV verändert haben. Deutlich erkennt man, dass dadurch im Wesentlichen die großen Linienbreiten heraus sortiert werden. Die roten Datenpunkte zeigen einen Mittelwert über jeweils 1 meV der gefilterten Datenpunkte und machen die Korrelation durch eine weitere Reduktion der Streuung klarer.

### ***Reduktion der Streuung durch spektrale Filterung und Mittelwertbildung***

Eine zweite Möglichkeit, die Streuung zu reduzieren, besteht in der Mittelung der Spektren vor Bildung der Korrelation. Dazu werden die Spektren nach der Emissionsenergie sortiert. Anschließend wird über alle Spektren mit einer Emissionswellenlänge in einem kleinen Intervall  $\Delta E = 1$  meV gemittelt. Ein ähnliches Verfahren wurde kürzlich zur Analyse von Einzelmolekülspektren vorgestellt<sup>[136]</sup>. Das Ergebnis dieses Verfahrens für das Nanostäbchen aus Abb. 6.2b ist in Abb. 6.3 gezeigt. Neben der Zunahme der Linienbreite für niederenergetischere Spektren erkennt man nun auch die parallel verschobene Phononbande. Deren Intensität nimmt relativ zur Hauptemission ebenfalls zu rotverschobenen Spektren hin zu. Durch die Mittelwertbildung über bis zu 50 einzelne Spektren können spektrale Informationen wie Linienbreite, Phononkopplung und Intensitätsabhängigkeit direkt aus den nun rauscharmen Daten durch die Anpassung einer Lorenzkurve extrahiert werden. Abb. 6.3b -d zeigt die Linienbreite, Phononkopplung und PL-Intensität in Abhängigkeit der Emissionsenergie.

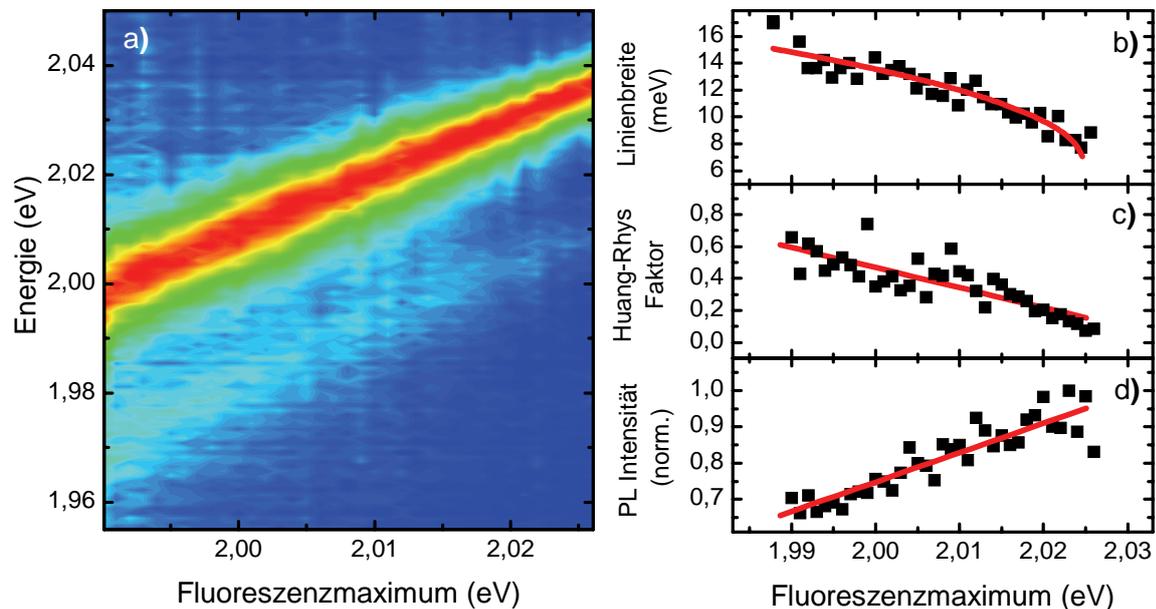


Abb. 6.3: PL-Spektrum des Nanokristalls aus Abb. 6.2b, sortiert nach zentraler Emissionsenergie und anschließend gemittelt. (a) Spektrum in Falschfarbendarstellung, blau entspricht niedriger Intensität, rot hoher Intensität. (b) Linienbreite, (c) Phononkopplung, (d) Integrierte PL-Intensität, jeweils über der Emissionsenergie. Die durchgezogenen Linien dienen der Orientierung.

Die Linienbreite nimmt von etwa 8 meV auf 16 meV in derselben Größenordnung zu, wie die gemittelten Daten aus Abb. 6.2e, jedoch mit einer deutlich reduzierten Streuung. Dies zeigt, dass beide Methoden der Datenauswertung vergleichbare Ergebnisse liefern. Die Phononkopplung, gemessen durch den Huang-Rhys-Faktor, nimmt mit einer Rotverschiebung der Emission um mehr als einen Faktor 6 zu. Ansatzweise ist dies auch in den einzelnen Spektren (z. B. Abb. 6.2b) anhand des Verhältnisses zwischen der Phononbande und der Hauptemission erkennbar. Die PL Intensität nimmt signifikant bei den rotverschobenen Spektren auf etwa 70% ab.

Insgesamt wurden etwa 50 Nanokristalle mit jeweils zwischen 1000 und 4000 Spektren untersucht. Davon zeigte etwa die Hälfte eine eindeutige Korrelation zwischen Linienbreite und Emissionsenergie.

### 6.1.2 Lokale Feldänderungen durch Diffusion von Oberflächenladungen

Der Mechanismus für die Korrelationen aus Abb. 6.2 und Abb. 6.3 kann verstanden werden, wenn man zu einer Oberflächenladungsbewegung als Ursache für die spektrale

Diffusion<sup>[14,17]</sup> und zum anderen die 1-dimensionale Geometrie der Nanostäbchen<sup>[30]</sup> berücksichtigt.

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass das Anlegen eines externen elektrischen Feldes ebenfalls in analogen Korrelationen zwischen Linienbreite, Phononkopplung bzw. PL-Intensität und Emissionsenergie resultierte (Abb. 5.8 und Abb. 5.13). Vergleicht man Abb. 6.3 mit diesen Ergebnissen, so legt dies nahe, dass auch die Korrelationen in der spektralen Diffusion auf den Einfluss von elektrischen Feldern zurückzuführen ist. Aus der Analogie zur Starkverschiebung bei externem Feld kann man ableiten, dass dabei die lokale Feldstärke stark variieren muss. Die Ursache für diese Feldänderung ist eine Variation des Abstandes zwischen Oberflächenladung und Exziton.

In der spektralen Diffusion von runden Nanokristallen wurde eine solche Korrelation bisher nicht beobachtet und auch explizit nicht erwartet<sup>[14]</sup>, da eine Verschiebung von Oberflächenladungen auf der sphärischen Oberfläche keine Abstandsänderung und damit auch keine Änderung der lokalen elektrischen Feldstärke hervorruft.

Bei Nanostäbchen dagegen wird durch das Aufwachsen einer elongierten CdS-Schale an einen runden CdSe-Kern die sphärische Symmetrie der Nanokristalle gebrochen. Es gibt eine quasi 1-dimensionale Raumachse, entlang der sich die Oberflächenladungen bewegen können. Damit können sie ihren Abstand zum Exziton verändern. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ist das Loch am Ort des CdSe-Kerns lokalisiert. Die Wellenfunktion des Elektrons dagegen, die im Wesentlichen die Emissionsenergie und den Wellenfunktionsüberlapp des Nanokristalls definiert (siehe Kapitel 5.1), kann im Nanokristall verschoben werden. Daher ist sie extrem sensitiv auf Veränderungen der lokalen elektrischen Felder. Sitzt die Oberflächenladung nahe am Kern, induziert sie im Exziton eine hohe lokale Feldstärke und damit einen QCSE. Je weiter die Oberflächenladung vom Kern entfernt ist, desto schwächer ist deren Einfluss auf die Exzitonenergie.

### ***Zwei Arten von Oberflächenladungsbewegungen***

Im Rahmen dieses Modells kann bei Nanostäbchen nun zum ersten Mal experimentell zwischen zwei Arten von Oberflächenladungsbewegungen unterschieden werden. Wie bereits in Abschnitt 4.3.3 diskutiert, ist die Linienbreite ebenfalls durch lokale Feldänderungen limitiert, jedoch auf einer Zeitskala, die kürzer als die Integrationszeit ist. Dieser Mechanismus ist schematisch in Abb. 6.4a skizziert. Ein Oberflächenladungsträger, der in der Nähe des CdSe-Kerns sitzt, induziert eine hohe lokale Feldstärke und resultiert damit in einer deutlichen Rotverschiebung. Da die Oberflächenladung auch während der

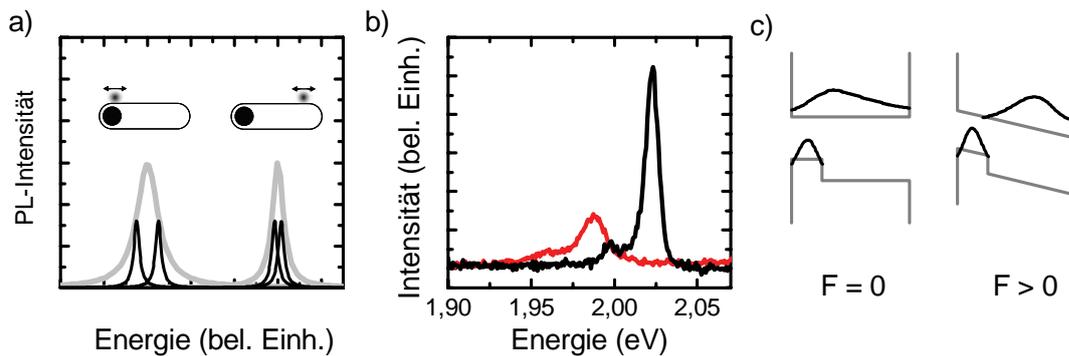


Abb. 6.4: (a) Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der lokalen Bewegung von Oberflächenladungen und den aufgenommenen Spektren. Durch eine räumliche Bewegung wird eine Starkverschiebung induziert. Durch die Integration wird über die einzelnen Spektren (schwarze Linien) gemittelt und insgesamt eine größere Linienbreite beobachtet (graue Linien). Dabei hängt die Verbreiterung von der Position der Oberflächenladung auf dem Nanokristall ab. (b) Unnormierte Spektren aus Abb. 6.3. Deutlich ist die niedrigere Intensität für das rotverschobene Spektrum zu erkennen (c) Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Feldstärke und dem Wellenfunktionsüberlapp.

Messung räumlich diffundiert, wird über eine Verteilung von Emissionsspektren (schwarze Linien) gemittelt, was in der beobachteten Linienbreite (graue Linie) resultiert. Sitzt die Ladung dagegen am entgegengesetzten Ende, so erwartet man aufgrund der gleichen Oberflächenbeschaffenheit zwar die gleiche räumliche Diffusion während der Integration. Da die Ladung nun aber insgesamt eine schwächere Feldstärke am Ort des Exzitons induziert, wird über eine deutlich kleinere Variation von Emissionsenergien gemittelt. Man kann also in Nanostäbchen aufgrund der gebrochenen Symmetrie eine Verschiebung des Ladungsträgerschwerpunktes und eine „Oszillation“ der Ladungsträger um einen Schwerpunkt unterscheiden. Dies ist die Ursache für die Korrelation zwischen der Linienbreite und der Emissionsenergie. Die Position der Oberflächenladung bestimmt die elektrische Feldstärke und damit die Rotverschiebung. Die räumliche Oszillation dagegen die Linienbreite.

### ***Zunahme der Phononkopplung***

Analog zur Separation der Ladungsträger durch externe Felder (siehe Kapitel 5.2) induzieren auch lokale Felder innerhalb des Nanokristalls ein Dipolmoment. Dessen Größe nimmt dabei mit zunehmender Separation, also mit zunehmender Rotverschiebung zu. Das interne Feld zwischen den Ladungsträgern führt über eine Gitterverzerrung zu einer verstärkten Anregung von optischen Phononen durch die Fröhlich-Kopplung (siehe Abschnitt 4.3.2). Man beobachtet daher für höhere Felder, also rotverschobene Spektren, eine Zunahme der Phononkopplung, wie z. B. in Abb. 6.3c zu erkennen.

### ***Veränderung der strahlenden Rate durch spektrale Diffusion***

Abb. 6.4b zeigt zwei unnormierte Spektren aus Abb. 6.3. Deutlich ist der Zusammenhang zwischen Emissionsenergie und Emissionsintensität aus Abb. 6.3d zu erkennen. Bisher wurden im Rahmen von Ladungen und Nanokristallen nur Änderungen der nichtstrahlenden Rate in geladenen Nanokristallen diskutiert<sup>[19]</sup>. Durch die Diffusion von Oberflächenladungen wird jedoch in erster Linie die strahlende Rate beeinflusst. Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abb. 6.4c gezeigt. Durch die Separation von Elektron und Loch als Folge des lokalen Feldes nimmt der Wellenfunktionsüberlapp ab. Dies resultiert, wie bereits im vorherigen Kapitel diskutiert, in einer Reduktion der strahlenden Rate und damit in einer Reduktion der Emissionsintensität für die rotverschobenen Spektren.

An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass das genaue Potential, welches durch die Oberflächenladungen induziert wird, nicht bekannt ist, da die spektrale Dynamik auch von einer Veränderung der Anzahl der Oberflächenladungen beeinflusst wird. Die Coulombenergie zweier 1 nm separierter Elektronen in einem Material mit dielektrischer Konstante  $\varepsilon = 10$  beträgt jedoch schon 150 meV. Selbst wenn man eine zusätzliche Abschirmung der Ladungsträger annimmt, macht dies die Akkumulation einer großen Anzahl an Ladungsträgern unwahrscheinlich. Dies ist in Übereinstimmung mit vorherigen Abschätzungen<sup>[137]</sup>. Auch wenn es nicht möglich ist, Ladungsträgeranzahl und deren Abstand zum Exziton getrennt zu untersuchen, zeigt die Korrelation dennoch eine Veränderung der Oberflächenladungsträgerdichte.

### **6.1.3 Dynamik der Bewegung von Oberflächenladungen**

Die vorherigen Betrachtungen haben gezeigt, dass die spektrale Diffusion bei Nanostäbchen qualitativ unterschiedlich zu sphärischen Nanokristallen ist. Die 1-dimensionale Struktur definiert eine Achse für Oberflächenladungsdiffusion. Dies ermöglicht erstmals, die Bewegung des Schwerpunkts der Oberflächenladungen von der räumlichen Oszillation der Oberflächenladungsverteilung zu unterscheiden.

Die bisher untersuchten Größen wie spektrale Rotverschiebung, Linienbreite, Intensität und Phononkopplung sind effektiv statischer Natur. Aufgrund der Mittelwertbildung in der Zeitdomäne enthalten sie keine Informationen mehr über die zeitliche Dynamik. Diese kann jedoch durch die Statistik der spektralen Verschiebung zwischen zwei aufeinander folgenden Spektren untersucht werden.

### ***Statistik der spektralen Diffusion***

Wie bereits zu Beginn des Kapitels diskutiert, kann prinzipiell zwischen zwei Arten von spektraler Diffusion unterschieden werden: zum einen die kontinuierliche Veränderung der Emissionsenergie mit einer konstanten Emissionsintensität, im Folgenden kontinuierliche spektrale Diffusion genannt, und zum anderen die sprunghafte Veränderung der Emissionsenergie, die meist mit einer signifikanten Unterbrechung der Emissionsintensität einhergehen, im Folgenden spektraler Sprung genannt<sup>[104]</sup>.

Betrachtet man die Emissionsenergie direkt aufeinander folgender Spektren, so ergibt sich die Energieverschiebung zu  $\Delta E = E_{Peak, i} - E_{Peak, i+1}$ . Für den Fall der spektralen Sprünge gilt dagegen  $\Delta E = E_{Peak, i} - E_{Peak, i+\tau}$ , wobei  $\tau$  die Dauer der Emissionsunterbrechung ist.

Abb. 6.5 zeigt die Histogramme dieser Energieverschiebungen für den Nanokristall aus Abb. 6.2d. Dabei wurden etwa 800 Ereignisse ohne Emissionsunterbrechung und etwa 90 spektrale Sprünge beobachtet. Die durchschnittliche Unterbrechung hatte eine Dauer von etwa 2 s. Dies zeigt, dass die PL-Emission einzelner Nanostäbchen zeitlich sehr stabil ist und nur von, mit der Emissionszeit verglichen, kurzen Auszeiten unterbrochen wird.

Für die kontinuierliche spektrale Diffusion ergibt sich eine Halbwertsbreite des Histogramms von etwa 1,5 meV. Das entspricht 7 % der gesamten Schwankungsbreite der Emissionsenergie von etwa 20 meV. Zwischen aufeinander folgenden Spektren treten nahezu keine Ereignisse mit einer Energieverschiebung größer als 3 meV auf. Dabei ist zu beachten, dass die zeitliche Auflösung auf 1 s beschränkt ist. Auszeiten der Emission durch Emissionsunterbrechungen durch kürzere Unterbrechungen werden nicht als solche erkannt und daher auch dem Histogramm der kontinuierlichen Diffusion zugeordnet. Bei den spektralen Sprüngen beobachtet man eine deutlich größere Halbwertsbreite von 3,3 meV (Abb. 6.5b, man beachte die gleiche Energieskala). Ein signifikanter Anteil der energetischen Verschiebungen ist dabei größer als 5 meV.

Beide Verteilungen sind im Rahmen der statistischen Schwankungen symmetrisch und es treten keine bevorzugten Energiesprünge auf. Die Nebenbilder in Abb. 6.5 zeigen eine Analyse der Verteilungsform in einer logarithmischen Darstellung. Bei der kontinuierlichen spektralen Diffusion wird die Verteilung weder durch eine Gaußfunktion (grüne Linie) noch durch eine Lorenzfunktion (rote Linie) korrekt beschrieben. Bei den spektralen Sprüngen macht die geringe Anzahl an Ereignissen eine Zuordnung der Kurvenform schwierig. Da jedoch ein signifikanter Anteil der Sprünge in den höher- bzw. niederenergetischen Flanken der Verteilung beobachtet werden kann, wird das Histogramm besser durch eine Lorenzkurve beschrieben.

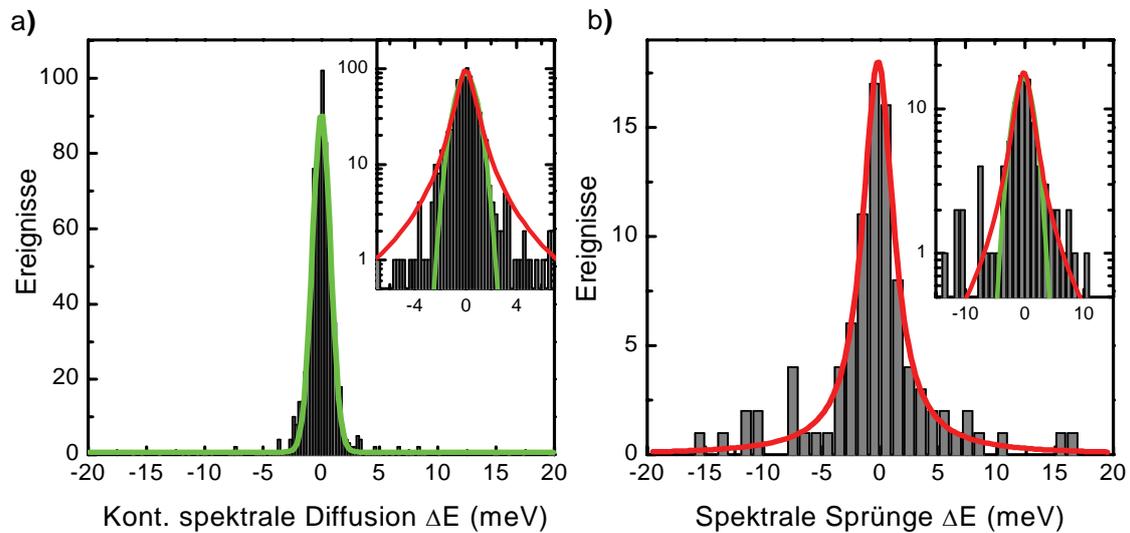


Abb. 6.5: Histogramm der Veränderung der Emissionsenergie aufeinander folgender Spektren für die kontinuierliche spektrale Diffusion (a) und für spektrale Sprünge (b). Die Daten entstammen der spektralen Diffusion von Partikel (d) in Abb. 6.2 und teilen sich 800:90 in spektrale Diffusion und spektrale Sprünge auf. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Kurvenanpassung einer Gaußkurve (grün) oder Lorenzkurve (rot). Die Nebenbilder zeigen die entsprechenden Daten noch mal in logarithmischer Darstellung.

Die signifikanten Unterschiede in der Verteilungsbreite zwischen kontinuierlicher spektraler Diffusion und spektralen Sprüngen sind in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Neuhauser et al. an sphärischen Nanokristallen<sup>[104]</sup>. Nach einer Unterbrechung der Emission durch ein Ionisationsereignis ändert sich nach dem anschließenden Neutralisationsereignis die Verteilung von Oberflächenladungen und damit das lokale Feld deutlich stärker, als während der kontinuierlichen Emission. Bei den spektralen Sprüngen in Abb. 6.5b werden Verschiebungen von bis 17 meV beobachtet. Dies entspricht der gesamten Breite der energetischen Verschiebung (siehe Abb. 6.2d). Daher ist davon auszugehen, dass es Ionisationsprozesse gibt, bei denen Ladungsträger an einem Ende des Nanokristalls in einen Oberflächenzustand lokalisieren und der Nanokristall anschließend durch einen Ladungsträger vom anderen Ende neutralisiert wird.

Die Symmetrie beider Verteilungen und die Tatsache, dass es keine bevorzugten Energiesprünge gibt, lassen auf eine kontinuierliche Verteilung der Position von Oberflächenladungen schließen. Dies ist in Übereinstimmung mit älteren Untersuchungen zu Fallenzuständen an Oberflächendefekten<sup>[4,138]</sup>, wo ebenfalls auf eine kontinuierliche Verteilung geschlossen wurde.

### *Räumliche Position von Oberflächenladungen auf dem Nanostäbchen*

Fasst man die bisherigen Ergebnisse zusammen, so kann man festhalten, dass die Bewegung von Oberflächenladungen kontinuierlich auf der gesamten Oberfläche des Nanokristalls stattfindet. Ladungsträger, die sich in der Nähe des Kerns bewegen, induzieren aufgrund ihres höheren Felds auch stärkere spektrale Verschiebungen. Da die räumliche Bewegung der Oberflächenladungen aufgrund der chemisch homogenen Oberfläche entlang der Längsachse unabhängig vom Abstand zum emittierenden CdSe-Kern sein sollte, erwartet man aber auch, dass Ladungen, die sich in der Nähe des Kerns bewegen, eine größere Stark Verschiebung induzieren, als Ladungsträger, die sich um die gleiche Strecke am entfernten Ende des Nanostäbchens verschieben. Dies folgt wiederum aus der quadratischen Feldabhängigkeit des QCSE.

Um diesen Zusammenhang experimentell zu bestätigen, wurde die spektrale Diffusion in Abhängigkeit von der Emissionsenergie, welche ein Maß für die Position der Oberflächenladung auf dem Nanokristall ist, ausgewertet. Abb. 6.6a zeigt eine Aufteilung der Korrelation zwischen Linienbreite und Emissionsenergie in 3 äquidistante Energiebereiche von jeweils 4,7 meV. Bereich 1 hat die stärkste Rotverschiebung und damit auch die höchste lokale Feldstärke. In diesem Bereich sind sich Exziton und Oberflächenladung

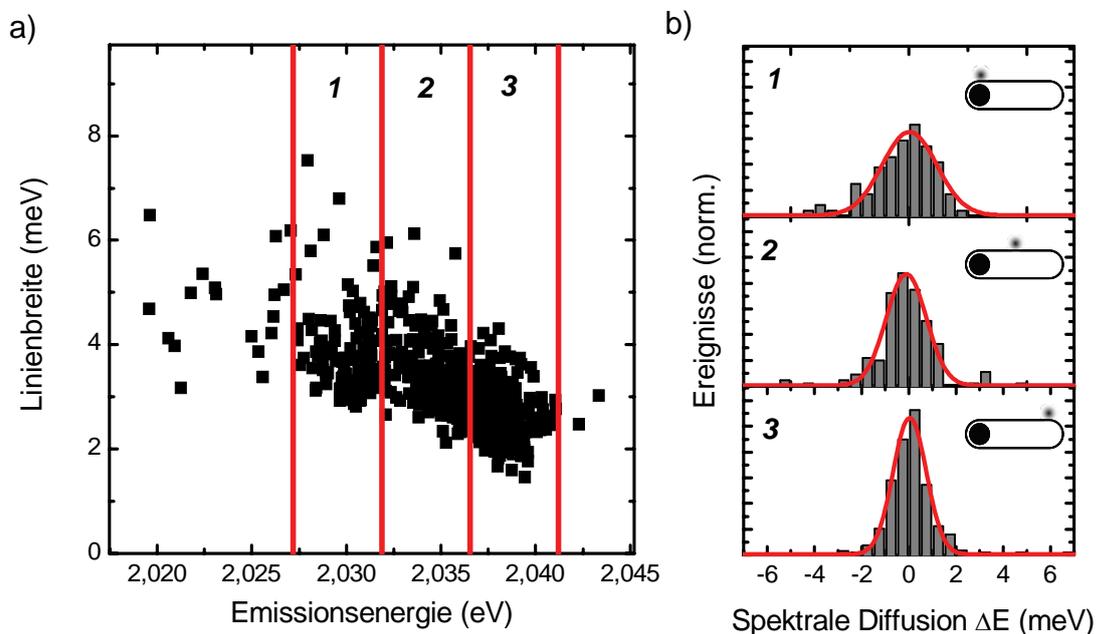


Abb. 6.6: Unterteilung des Histogramms für kontinuierliche spektrale Diffusion in drei energetische Bereiche von jeweils 4,7 meV Breite. (a) Korrelation zwischen Linienbreite und Emissionsenergie aus Abb. 6.2f. (b) Aufteilung der Verteilung der kontinuierlichen Spektralen Diffusion nach den drei Teilbereichen aus (a). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Anpassungen von Gaußkurven. Die Nebenbilder zeigen schematisch die Position der Oberflächenladungen.

sehr nahe, im Bereich 3 dagegen ist die Emissionsenergie höher und die Linienbreite schmaler, was einem größeren Abstand zwischen Ladung und Exziton entspricht. Abb. 6.6b zeigt die spektrale Diffusion für jeden der drei Teilbereiche. Die Anzahl an Ereignissen in den einzelnen Bereichen ist unterschiedlich groß (100, 180 und 430 Ereignisse in Bereich 1, 2 und 3), weswegen die Histogramme zur besseren Vergleichbarkeit auf die jeweilige Gesamtanzahl normiert sind.

Deutlich zeigt sich eine Abnahme der Verteilungsbreite mit einer Zunahme der Emissionsenergie. Im Bereich 1 beträgt die mittlere spektrale Verschiebung 2,9 meV, im Bereich 2 beträgt sie 1,7 meV und im Bereich 3 hat sie auf 1,4 meV abgenommen. Bewegungen des Ladungsschwerpunktes in der Nähe des Kerns (Bereich 1) führen also in der Tat zu einer Verstärkung der spektralen Diffusion im Vergleich zu Oberflächenladungen, die sich in größerer Entfernung vom Exziton bewegen (Bereich 3). In allen drei Teilbereichen sind wiederum keine Substrukturen in Form von ausgezeichneten Energieniveaus oder asymmetrischen Verteilungen beobachtbar. Daraus folgt auch auf kleineren Bereichen des Nanokristalls eine gleichmäßige Verteilung der Defektzustände.

Abb. 6.7 zeigt das Histogramm für Bereich 3 der kontinuierlichen spektralen Diffusion in vergrößerter und logarithmischer Darstellung. Passt man an diese Daten wiederum eine Lorenz- oder Gaußkurve an, so zeigt sich, dass diese Daten eindeutig durch eine Gaußverteilung beschrieben werden können. Die Bewegung der Oberflächenladungen kann also als rein statistisch zufälliges Springen zwischen verschiedenen Defektzuständen verstanden werden. Diese Analyse zeigt, dass die  $\Delta E$  Verteilung über den gesamten Energiebereich in Abb. 6.5a also als eine Summe von unterschiedlichen Gaußverteilungen zu sehen ist, deren Breite von der spektralen Energie und damit von der Position des Ladungsträgers auf der Oberfläche abhängt. Damit wird klar, weswegen die Verteilung als Ganzes nicht exakt durch eine Gaußverteilung beschrieben wird.

Die Wahl von genau 3 Unterteilungen für den konkreten Nanokristall ist willkürlich und eher durch die Anzahl an Messdaten bestimmt.

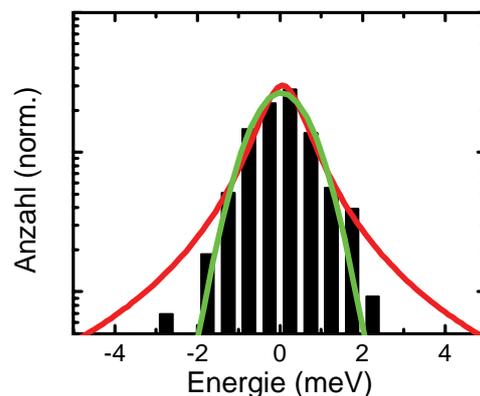


Abb. 6.7: Logarithmische Darstellung der Verteilung der spektralen Diffusion für die höherenergetischen Spektren in Abb. 6.6a. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Anpassung einer Gauß- (grün) bzw. Lorenzkurve (rot).

Man erwartet eine kontinuierliche Abnahme der Breite der spektralen Diffusion beim Übergang von der hochenergetischen zur niederenergetischen Emission.

Damit lassen sich also kontinuierliche Verschiebungen der Emissionsenergie durch eine Gaußverteilung beschreiben, deren Breite von der Position der Oberflächenladung auf dem Nanostäbchen abhängt. Findet jedoch aufgrund eines Ionisationsereignisses eine größere Umorientierung der Oberflächenladung statt, so entspricht die Verteilung der Energiesprünge einer Lorenzkurve. Ähnliches konnte auch bei  $\pi$ -konjugierten Polymeren beobachtet werden, wo ebenfalls eine geringfügige Änderung der Emissionsenergie durch gaußverteilte Energiesprünge beschrieben wird und eine starke Veränderung der Emission mit einer Lorenzverteilung der Energiesprünge einhergeht<sup>[139]</sup>.

## **6.2 Temperatur- und Intensitätsabhängigkeit der spektralen Diffusion**

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass man in Nanostäbchen bei tiefen Temperaturen die Schwerpunktsbewegung von Oberflächenladungen beobachten kann. Es stellt sich heraus, dass die diesem Effekt zugrunde liegende Korrelation zwischen Linienbreite und Emissionsenergie auch noch bei Raumtemperatur besteht und somit Nanokristalle auch als lokale Ladungssensoren bei Raumtemperatur fungieren<sup>[140]</sup>.

### **6.2.1 Temperaturabhängigkeit der Korrelation**

Abb. 6.8 zeigt den zeitlichen Verlauf der PL-Emission von drei Nanokristallen bei 5 K, 50 K und 300 K. Damit die unterschiedlichen Temperaturen vergleichbar sind, wurden alle Spektren mit einer Integrationszeit von 1 s aufgenommen. Bei allen Temperaturen beobachtet man spektrale Diffusion, die zu 300 K hin von einer zunehmenden Fluktuation in der Emissionsintensität begleitet ist. Die Linienbreite nimmt signifikant mit der Temperatur zu.

Trotz des abnehmenden Signal-zu-Rauschverhältnisses ist es möglich, Emissionsmaximum und Linienbreite auch noch bei 300 K aus den Spektren zu bestimmen. Abb. 6.9a zeigt jeweils zwei einzelne Spektren eines Nanostäbchens bei verschiedenen Temperaturen. Bei 5 K und 50 K erkennt man die um 27 meV rotverschobene Phononbande. Bei Raumtemperatur ist dies aufgrund der großen Linienbreite nicht mehr möglich. Vergleicht man jeweils die Linienbreite der zwei Spektren, so zeigt sich auch bei höheren Tempe-

raturen trotz der Zunahme der einzelnen Linienbreiten mit der Temperatur um etwa einen Faktor 60 noch immer eine breitere Emissionslinie für das rotverschobene Spektrum. Besonders deutlich wird dies, wenn man die Linienbreite gegen die Emissionsenergie aufträgt (Abb. 6.9b). Dabei wird wiederum zwischen den Rohdaten (offene Quadrate), den nach zeitlich konstanter Emission gefilterten Daten (geschlossene Quadrate) und den gemittelten Daten (rote Quadrate) unterschieden. Bei 5 K und auch bei 50 K ist wieder die konische Form der Streuung der Korrelation zu erkennen. Bei 300 K ist dies aufgrund der geringen Anzahl an Messdaten nicht möglich.

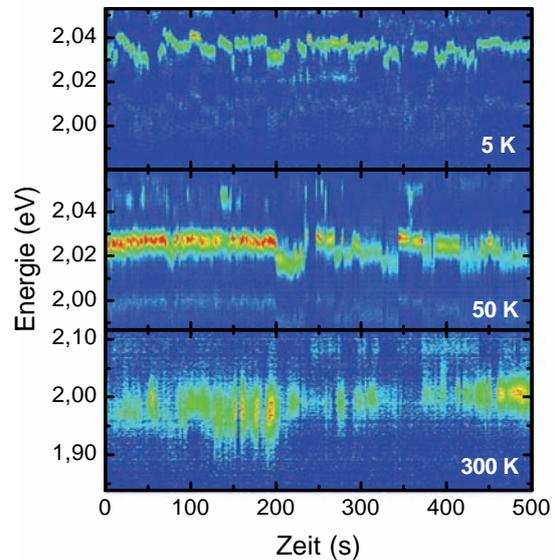


Abb. 6.8: Spektrale Diffusion von einzelnen Nano­stäbchen bei 5 K, 50 K und 300 K in Falschfarbendarstellung. Die Integrationszeit für ein einzelnes Spektrum betrug 1 s.

Abb. 6.9c fasst die Korrelation zwischen Linienbreite und Rotverschiebung für die verschiedenen Temperaturen und für jeweils 5 Nanokristalle mit insgesamt mehr als 7000 Spektren zusammen. Dazu werden nur die gemittelten Messdaten gezeigt. Da die Nanokristalle aufgrund der inhomogenen Verbreiterung an unterschiedlichen spektralen Positionen emittieren, wird nur die relative Verschiebung zum höchstenergetischsten Spektrum aufgetragen.

Hier erkennt man den universellen Charakter der Korrelation. Dies ist umso erstaunlicher, wenn man beachtet, dass die absolute Linienbreite von 5 K zu Raumtemperatur um fast zwei Größenordnungen zunimmt, wohingegen der energetische Bereich der spektralen Diffusion mit etwa 30 meV bis 40 meV nahezu unverändert bleibt.

Diese unterschiedliche Skalierung von Emissionsenergie und Linienbreite ist in Übereinstimmung mit dem Modell der Bewegung von Oberflächenladungen entlang der 1-dimensionalen CdS-Schale. Die Emissionsenergie wird durch die maximale Veränderung der elektrischen Feldstärke und damit durch den maximalen und den minimalen Abstand des Ladungsträgerschwerpunktes vom Exziton bestimmt. Dieser ist allein durch die Geometrie bestimmt und daher temperaturunabhängig. Die Linienbreite wird auf der anderen

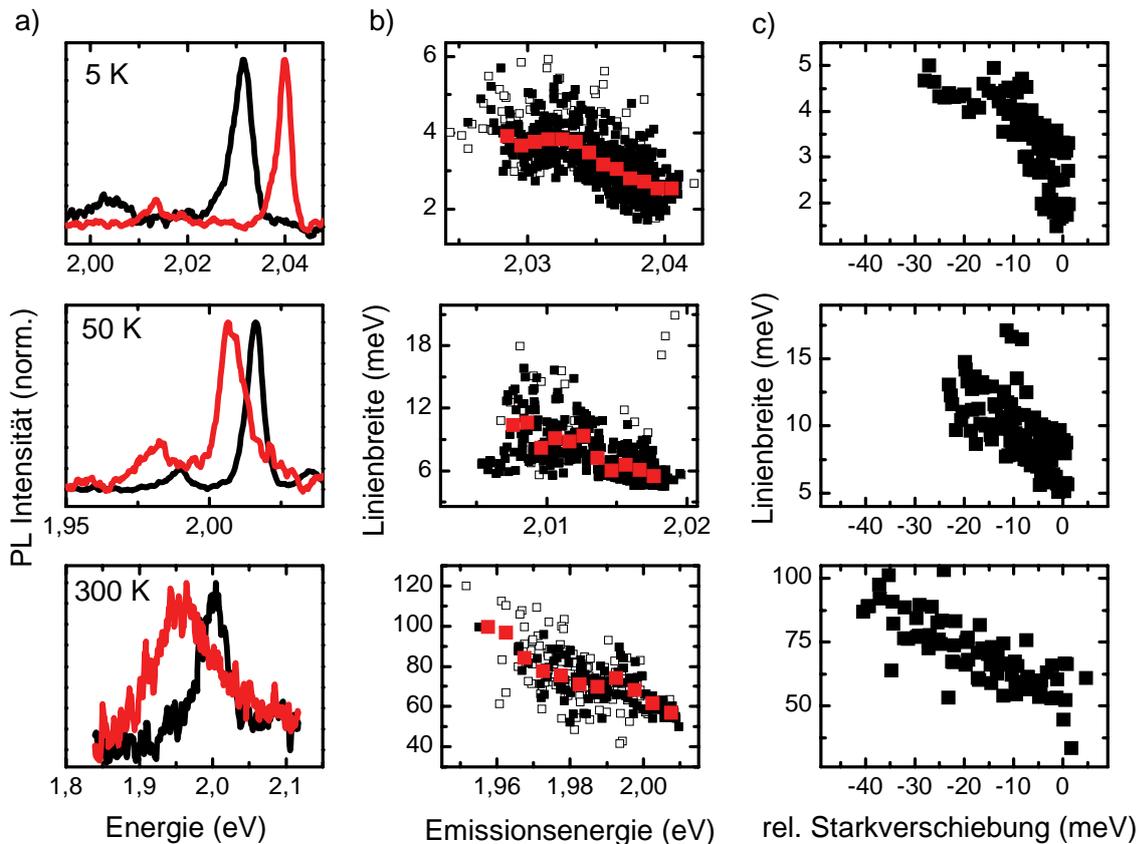


Abb. 6.9: Spektrale Diffusion bei 5 K, 50 K und 300 K. (a) zeigt jeweils zwei Beispielspektren aus Abb. 6.8. (b) Spektrale Korrelation zwischen Emissionsenergie und Linienbreite. Es sind jeweils die Rohdaten (offene Quadrate), nach zeitlicher Stabilität gefilterte Daten (geschlossene Quadrate) und die gemittelten Daten (rote Quadrate) aufgetragen. (c) Zusammenfassung der spektralen Diffusion von jeweils 5 Nanokristallen. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Emissionsenergie (inhomogene Verbreiterung) ist jeweils nur die relative Rotverschiebung zum jeweils höchstenergetischen Spektrum aufgetragen.

Seite von der räumlichen Oszillation der Oberflächenladungsdichte um dessen Schwerpunkt bestimmt. Diese Bewegung wiederum, die einem Transfer der Oberflächenladungen von einem Defektzustand zu einem anderen entspricht, ist ein energetisch aktivierter Prozess, der auch durch thermische Energie induziert wird<sup>[101]</sup>. Dies erklärt die Temperaturabhängigkeit.

### ***Phononverbreiterung bei Raumtemperatur***

Aufgrund obiger Überlegungen ist es auf den ersten Blick überraschend, dass die Linienbreite bei Raumtemperatur mit etwa 100 meV breiter ist als der Bereich der spektralen Diffusion von 40 meV. Selbst wenn die räumliche Diffusion so stark wäre, dass sich die Oberflächenladungen während der Integrationszeit entlang der gesamten Achse bewegten, würde man maximal eine spektrale Verbreiterung von der Größenordnung der spektralen

Diffusion erwarten. Dementsprechend muss es bei Raumtemperatur einen zweiten Beitrag zur Linienbreite geben, der nicht durch spektrale Diffusion hervorgerufen wird, sondern durch eine Streuung des Exzitons an akustischen und optischen Phononen<sup>[141,142]</sup>.

Während bei tiefen Temperaturen die Linienbreite durch spektrale Diffusion dominiert wird und daher deutlich breiter ist, als man es alleine von Dephasierungsprozessen erwarten würde<sup>[91,92]</sup> (siehe auch Abschnitt 4.3.3), beobachtet man bei Raumtemperatur auch eine Linienverbreiterung durch Dephasierungsprozesse, sowohl durch Streuung an optischen wie auch akustischen Phononen. Aus Photonecho-Experimenten konnte für sphärische Nanokristalle bei Raumtemperatur eine Dephasierungszeit von etwa 5 fs bestimmt werden<sup>[8]</sup>, was einer homogenen Linienbreite von etwa 60 meV entspricht. Dies stimmt gut mit den hier beobachteten Breiten überein und legt nahe, dass die schmalsten Linienbreiten von 50 meV Breite durch Streuprozesse und damit durch rasche elektronische Dephasierung bestimmt werden.

Bei Raumtemperatur setzt sich die Linienbreite also aus zwei Komponenten zusammen. Zum einen eine dephasierungsbedingte, intrinsische Linienbreite des strahlenden Zerfalls des Exzitons und zum zweiten durch die spektrale Diffusion aufgrund von Oberflächenladungsbewegungen.

## **6.2.2 Mechanismen der Diffusion von Oberflächenladungen**

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die Bewegung von Oberflächenladungen auch noch bei Raumtemperatur beobachtbar ist. Die Bewegung kann durch zwei Energiequellen induziert werden, zum einen durch die thermische Energie und zum anderen durch die überschüssige Photonenergie der nichtresonanten Anregung. Bei einer Anregewellenlänge von 457,9 nm und der typischen Emissionsenergie von etwa 600 nm entspricht dies ungefähr 0,6 eV pro optischer Anregung. Um den Einfluss dieser beiden Energien auf die spektrale Diffusion zu unterscheiden, werden im Folgenden zum einen die Anregeleistung und zum anderen die Temperatur variiert.

### ***Temperaturabhängigkeit der spektralen Dynamik***

Abb. 6.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der spektralen Diffusion. Dazu wird analog zu Abb. 6.5 wiederum die Verteilung der Energiedifferenz aufeinander folgenden Spektren für drei unterschiedliche Temperaturen aufgetragen, wobei zwischen kontinuierlicher spektraler Diffusion (Abb. 6.10a) und spektralen Sprüngen (Abb. 6.10b) unterschieden wird. Abb. 6.10c zeigt eine Zusammenfassung der Histogrammbreiten. Um eine bessere Statistik zu erhalten sind die Histogramme von jeweils mehr als 15 Nanokristallen zu-

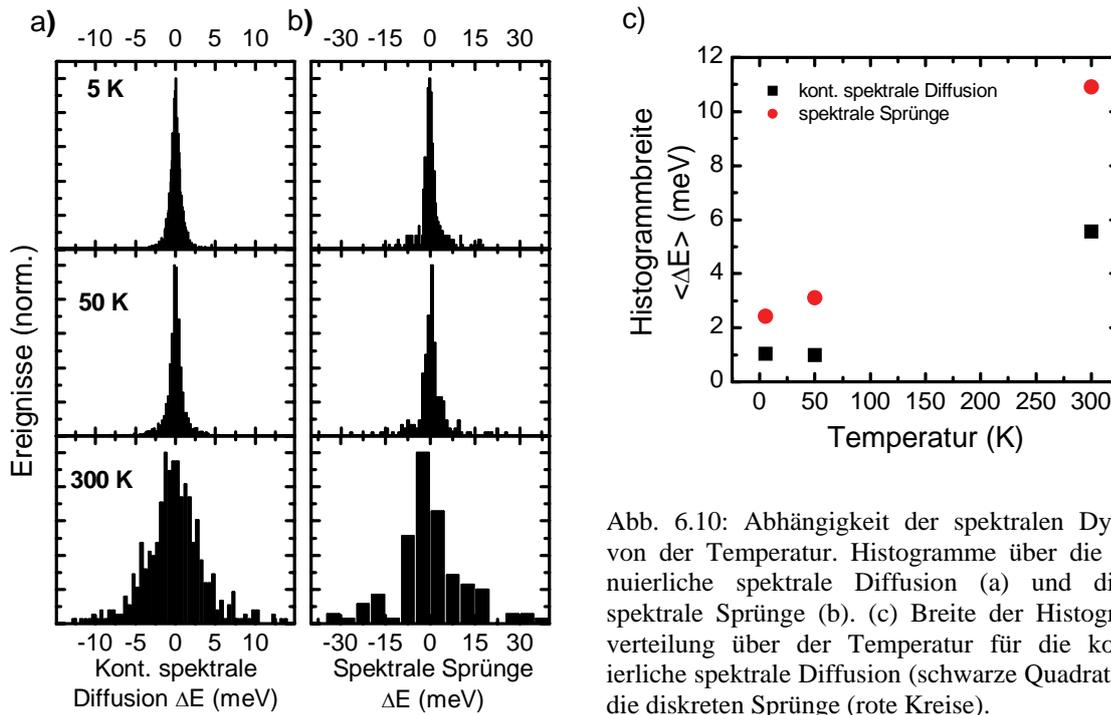


Abb. 6.10: Abhängigkeit der spektralen Dynamik von der Temperatur. Histogramme über die kontinuierliche spektrale Diffusion (a) und diskrete spektrale Sprünge (b). (c) Breite der Histogrammverteilung über der Temperatur für die kontinuierliche spektrale Diffusion (schwarze Quadrate) und die diskreten Sprünge (rote Kreise).

sammengefasst. Die Breite der Verteilungen stimmen bei 5 K gut mit den Beobachtungen an einem einzelnen Nanokristall überein (vgl. Abb. 6.5), was auf einen universellen Charakter des Diffusionsmechanismus schließen lässt. Beim Übergang von 5 K auf 50 K, also einer Größenordnung Änderung in der thermischen Energie, bleibt die Breite der Verteilung der kontinuierlichen spektralen Diffusion unverändert und auch die Histogrammbreite der spektralen Sprünge nimmt nur um etwa 20 % zu. Obwohl die thermische Energie zwischen 5 K und 300 K um einen Faktor von 60 zunimmt erhöhen sich beide Histogrammbreiten nur etwa um einen Faktor 4.

### ***Intensitätsabhängigkeit der spektralen Dynamik***

Abb. 6.11 zeigt die zur Temperaturabhängigkeit analoge Darstellung des Einflusses der Anregeintensität. Es sind die Histogramme für vier unterschiedliche Anregeintensitäten gezeigt, wiederum jeweils nach kontinuierlicher Diffusion und diskreten Sprüngen unterschieden. Die Halbwertsbreiten der Verteilung sind in Abb. 6.11c zusammengefasst. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde bei allen Messungen die Integrationszeit konstant gehalten. Dies schränkt den dynamischen Bereich in der Anregeintensität zwischen 15 W/cm<sup>2</sup> und 170 W/cm<sup>2</sup> ein. Für die kontinuierliche spektrale Diffusion beobachtet man eine lineare Abhängigkeit der Linienbreite von der Anregeintensität, wohingegen die spektralen Sprünge ein stark sublineares Verhalten zeigen, welches gut durch eine  $\sqrt{I}$  Abhängigkeit beschrieben werden kann.

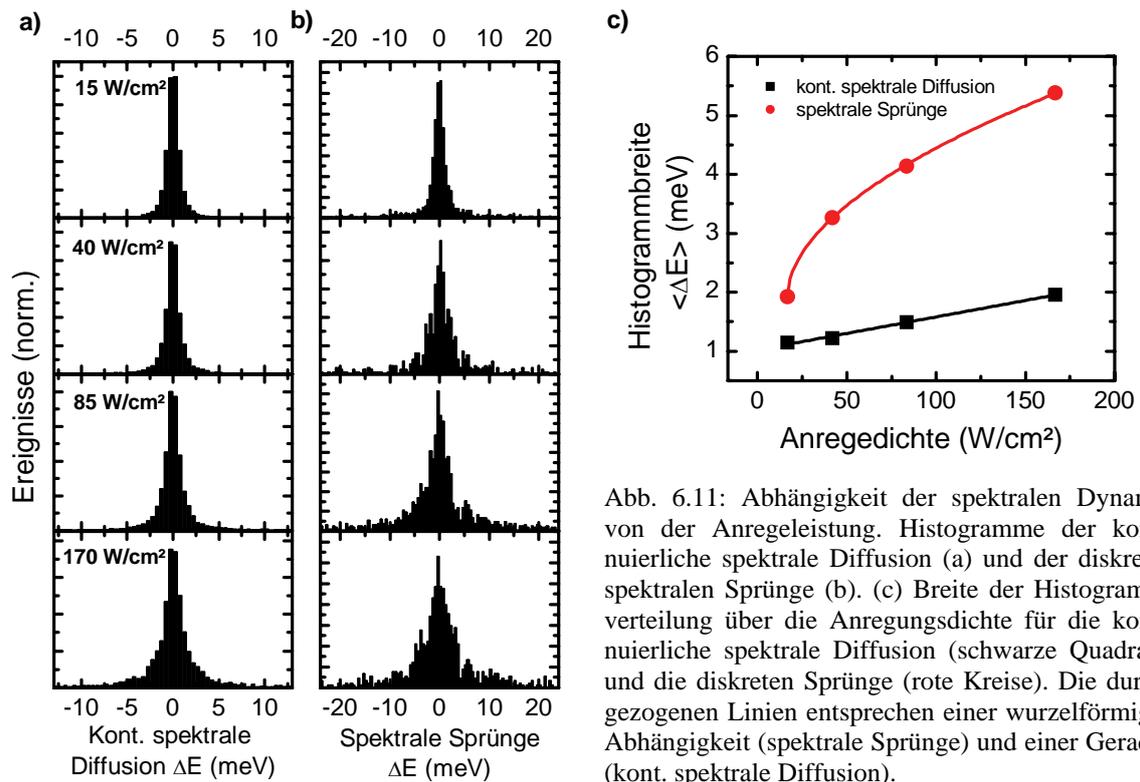


Abb. 6.11: Abhängigkeit der spektralen Dynamik von der Anregeleistung. Histogramme der kontinuierliche spektrale Diffusion (a) und der diskreten spektrale Sprünge (b). (c) Breite der Histogrammverteilung über die Anregungsdichte für die kontinuierliche spektrale Diffusion (schwarze Quadrate) und die diskreten Sprünge (rote Kreise). Die durchgezogenen Linien entsprechen einer wurzelförmigen Abhängigkeit (spektrale Sprünge) und einer Geraden (kont. spektrale Diffusion).

Obwohl die Intensität nur um eine Größenordnung zunimmt, steigt die Verteilungsbreite der spektralen Sprünge von 1,8 meV auf etwa 5,4 meV, also um einen Faktor 3. Vergleicht man diese Zunahme mit der Veränderung aufgrund der Erhöhung der thermischen Energie von 5 K auf 50 K in derselben Größenordnung, so kann man sagen, dass photoinduzierte Prozesse einen deutlich stärkeren Einfluss auf die spektrale Diffusion haben als thermische Prozesse. Dies ist in Übereinstimmung mit vorherigen Experimenten an sphärischen Nanokristallen, in denen eine thermisch aktivierte und Photon induzierte spektrale Diffusion beobachtet wurde<sup>[101]</sup>.

### 6.3 Oberflächenladungen im erweiterten effektiven Massenmodell

Fasst man die Ergebnisse zur spektralen Diffusion zusammen, so versteht man sie in einem mikroskopischen Bild, welches durch die Bewegung von Oberflächenladungen dominiert wird. Die treibende Kraft für diese Bewegungen ist dabei sowohl optischen, wie auch thermischen Ursprungs. Dabei kann zwischen den Ladungsträgern im Exziton und den Oberflächenladungsträgern unterschieden werden. Die hohe Quanteneffizienzen zeigt, dass die Ladungsträger des Exzitons im Wesentlichen strahlend rekombinieren, also nicht an den Oberflächendefekten lokalisieren.

Abb. 6.12 zeigt ein schematisches Verständnis der Bewegung und deren Einfluss auf das Emissionsspektrum. Die roten Kreise entsprechen der Oberflächenladung. Dabei ist deren genaue Art und Verteilung bisher nicht bekannt. Während der Messung der PL-Emission oszillieren diese auf der Oberfläche und verändern dabei den Abstand zum Exziton. Diese Abstandsänderung resultiert in einer Verschiebung der PL-Emission, was aufgrund der Integrationszeit als Linienverbreiterung beobachtet wird. Aufgrund der Zylindersymmetrie induziert nur die Bewegung entlang der Längsachse eine effektive Abstandsänderung zum Exziton.

Das lokale elektrische Feld hängt stark von der unbekannt Struktur und Anzahl der Oberflächenladungen ab und kann quantitativ im Folgenden nur grob abgeschätzt werden. Nimmt man in erster Näherung an, dass es sich bei der Oberflächenladung um ein einzelnes Elektron handelt, so kann man dessen Potential im erweiterten effektiven Massenmo-

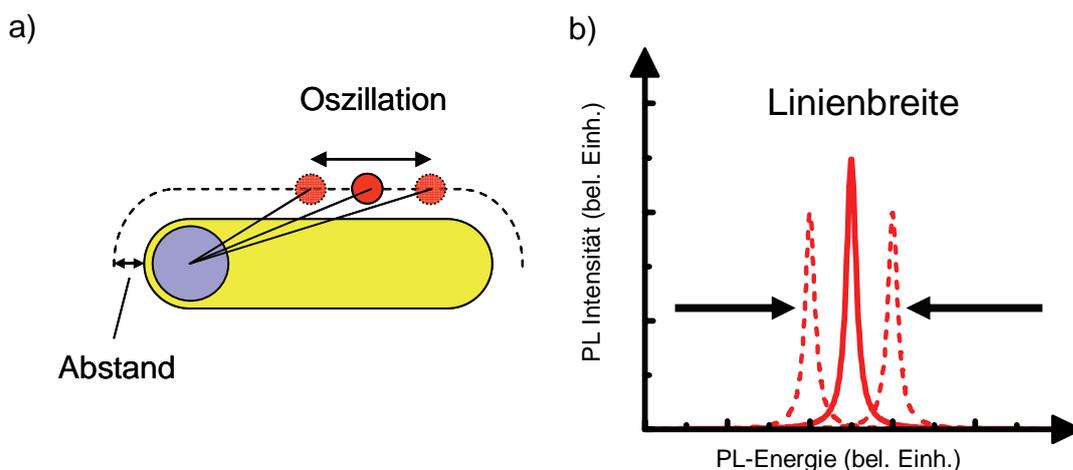


Abb. 6.12: Schematische Darstellung der Bewegung einer Oberflächenladung entlang der Längsachse eines Nanostäbchens. (a) Während der Integrationszeit verändert sich die Position der Oberflächenladung und damit das im Exziton induzierte elektrische Feld. (b) Daraus resultiert eine Variation der Emissionsenergie. Durch die Mittelung während der Integrationszeit führt dies zu einer Erhöhung der Linienbreite.

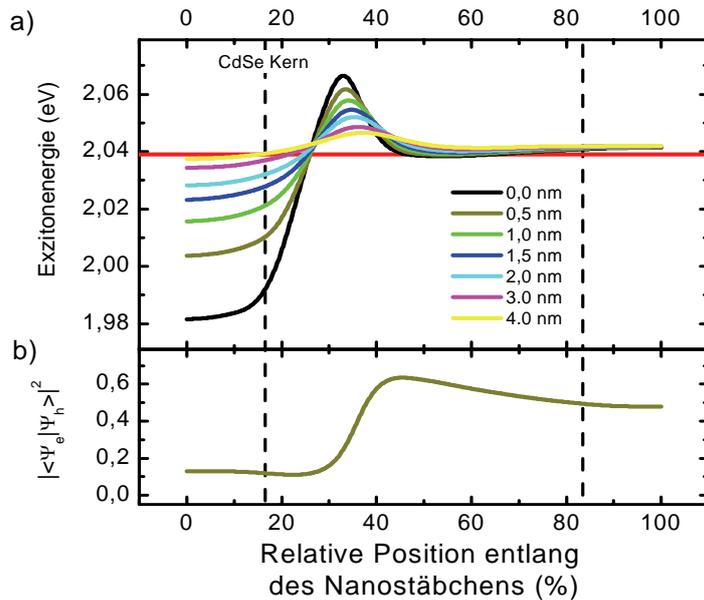


Abb. 6.13: Einfluss der Bewegung eines Elektrons entlang der Oberfläche des Nanostäbchens. Die Abszisse ist in relativen Einheiten der Oberflächenposition angegeben. 0 % entspricht der Position am CdSe-Kern, 100 % einer Position der Oberflächenladung am gegenüberliegenden Ende (siehe Skizze). Die gestrichelten Linien entsprechen dem Übergang der Längsachse in die Krümmung der Endkappen. (a) Exzitonenergie für verschiedene Abstände des Elektrons von der Oberfläche. Die rote Linie zeigt die Exzitonenergie für ein Nanostäbchen ohne Oberflächenladung. (b) Wellenfunktionsüberlapp von Elektron und Loch des Exzitons in Abhängigkeit der Position eines Elektrons an der Oberfläche im Abstand von 0,5 nm.

dell berücksichtigen. Lässt man dieses Elektron nun wie in Abb. 6.12a angedeutet um den Nanokristall wandern und variiert dabei den Abstand zur Oberfläche, so ergibt sich eine positionsabhängige Exzitonenergie wie in Abb. 6.13a gezeigt. Auf der Abszisse ist aufgrund der unterschiedlichen Weglängen, je nach Abstand von der Oberfläche, die relative Projektion des Elektrons auf die Oberfläche aufgetragen. 0 % entsprechen der Position am Kern, 100 % einer Position am gegenüberliegenden Ende. Die gestrichelten Linien zeigen den Beginn der Endkappen des Kristalls an. Die rote Linie entspricht der Exzitonenergie ohne Oberflächenladungen und man erkennt, dass die Exzitonenergie sich diesem Wert annähert, wenn das Elektron am gegenüberliegenden Ende des CdSe-Kerns liegt. Ist das Elektron in der Nähe des Kerns, so induziert die hohe Feldstärke eine Rotverschiebung. In Übereinstimmung mit den Experimenten, beobachtet man mit zunehmendem Abstand der Ladung vom Exziton eine Abnahme der Rotverschiebung.

Im Experiment werden Starkverschiebungen von etwa 40 meV beobachtet (siehe Abb. 6.9c). In den Rechnungen wird diese Verschiebung von einem Elektron im Abstand von etwa 0,5 nm vom Kern erreicht. Diese Abschätzung zeigt, dass das Potential eines einzelnen Elektrons in der Lage ist, den beobachteten QCSE quantitativ und qualitativ in der richtigen Größe vorherzusagen. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Abschätzungen über die Oberflächenladungsdichte auf Nanokristallfacetten<sup>[143]</sup>.

## Kapitel 6: Beobachtung der Diffusion von Oberflächenladungen auf der Nanometerskala

Obwohl die Größe der Rotverschiebung richtig angegeben wird, stößt das erweiterte effektive Massenmodell hier an seine Grenzen. Deutlich wird dies an der Zunahme der Exzitonenergie bei einer relativen Position auf der Oberfläche von etwa 35 %. Die Ursache dieser Zunahme liegt in der repulsiven Wechselwirkung zwischen der Oberflächenladung und dem Elektron des Exzitons. Sitzt die Oberflächenladung an einem der beiden Enden des Nanokristalls, so kann die Wellenfunktion des Elektrons des Exzitons diesem zusätzlichen Potential an das jeweils andere Ende ausweichen. Dies erklärt auch den starken Zusammenhang zwischen dem Wellenfunktionsüberlapp von Elektron und Loch und der Position der externen Ladung in Abb. 6.13b. Durch dieses Ausweichen wird die Elektron-Elektron Wechselwirkung minimiert. Sitzt die Oberflächenladung jedoch etwa in der Mitte des Nanostäbchen, so kann das Elektron nicht ausweichen und die repulsive Wechselwirkungsenergie resultiert in einer Blauverschiebung, welche im Experiment nicht beobachtet wird.

Der genaue Verlauf der Kurvenform in Abb. 6.13 hängt jedoch sehr stark von der detaillierten Geometrie und Verteilung der Oberflächenladungen ab. Um dieses Problem daher von theoretischer Seite besser zu verstehen, wäre eine genaue Kenntnis der Oberflächenladungsdichte nötig. Zudem müsste die Wechselwirkung der externen Ladungen mit dem Exziton berücksichtigt werden. Dies erfordert weitere Untersuchungen, bei denen zum Beispiel durch ein Rasterkraftmikroskop die Ladungsverteilung in der direkten Umgebung entweder vermessen werden oder sogar aktiv verändert werden kann.

### ***Zusammenfassung***

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die spektrale Diffusion von Oberflächenladungsträgern erstmals auf der Nanometerskala beobachtbar ist. Voraussetzung hierfür war die elongierte CdS-Schale, entlang der die Oberflächenladung ihren Abstand zum Exziton und damit die lokale Feldstärke ändern kann. Diese lokale Feldstärkenänderung konnte neben einer Korrelation der Linienbreite und der Emissionsenergie durch eine Zunahme der Phononkopplung und einer Abnahme der Emissionsintensität für rotverschobene Spektren beobachtet werden. Die Experimente machen es möglich, erstmals in der spektralen Diffusion zwei Arten von Bewegungen zu unterscheiden. Zum einen führen Oberflächenladungen eine zufällige Bewegung um ihren Ladungsträgerschwerpunkt aus. Zum anderen verändert sich der Abstand des Ladungsträgerschwerpunkts zum Exziton. Diese Bewegungen können sowohl bei Tieftemperatur, als auch bei Raumtemperatur unterschieden werden. Die temperaturabhängige spektrale Dynamik zeigt, dass die Bewegung im Wesentlichen durch die Überschussenergie bei der optischen Anregung der Ex-

## Kapitel 6: Beobachtung der Diffusion von Oberflächenladungen auf der Nanometerskala

zitionen angetrieben wird, wobei es auch eine thermische Aktivierung beobachtbar ist. Die gemessenen Energieverschiebungen können qualitativ mit dem erweiterten effektiven Massenmodell durch das Potential einer zusätzlichen Ladung beschrieben werden. Eine genaue quantitative Übereinstimmung erfordert jedoch genauere Kenntnisse über die Oberflächenladungsverteilung.

Die Experimente zeigen, dass man durch asymmetrische Nanokristalle zum einen einen tieferen Einblick in die Mechanismen der spektralen Diffusion erlangen kann, welche die Emission von kolloidalen Nanokristallen stark beeinflusst, und zum anderen aber diese Nanokristalle auch als lokale Ladungssensoren auf der Nanometerskala auch noch bei Raumtemperatur einsetzen kann.



## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Lichtemission von kolloidalen Halbleiternanostäbchen untersucht und manipuliert. Die optischen und optoelektronischen Eigenschaften einzelner Nanokristalle wurden in einem Fluoreszenzaufbau analysiert. Ergänzend konnten aus Ensemblemessungen der Fluoreszenzlebensdauer und der Quanteneffizienz die strahlende und die nichtstrahlende Rate bestimmt werden. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass man die Wellenfunktionen von Elektron und Loch in kolloidalen Halbleiternanostrukturen zum einen durch eine Variation der Geometrie und zum anderen durch externe elektrische Felder gezielt manipulieren kann. Ausgangspunkt dafür war eine neuartige Klasse von asymmetrischen Halbleiternanokristallen, die aus einem CdS-Stab bestehen, an dessen Ende ein sphärischer CdSe-Kern sitzt.

Zunächst wurde der Einfluss der Geometrie, insbesondere des Aspektverhältnisses, also dem Verhältnis von Länge zu Breite, auf die Emissionseigenschaften untersucht. Durch Messungen der strahlenden Rate für unterschiedliche Aspektverhältnisse konnte nachgewiesen werden, dass der Wellenfunktionsüberlapp zwischen Elektron und Loch mit zunehmendem Aspektverhältnis abnimmt. Durch einen Vergleich dieser Ergebnisse mit einem effektiven Massenmodell wurde das Bandschema innerhalb des Nanostäbchens bestimmt. Dazu musste das effektive Massenmodell zum einen um die Coulombwechselwirkung erweitert und zum anderen mittels finiter Elemente Methoden auch für asymmetrische Geometrien zugänglich gemacht werden. Das Bandschema und die berechneten Wellenfunktionen zeigen in Übereinstimmung mit dem Experiment, dass das Elektron über das gesamte Nanostäbchen delokalisiert ist, wohingegen das Loch quasi 0-dimensional im CdSe-Kern beschränkt ist. Diese unterschiedliche räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit erlaubt es nun erstmals, die strahlende Rate direkt über eine Variation des Aspektverhältnisses zu manipulieren.

Um die Emissionseigenschaften auch nach dem Herstellungsprozess, zum Beispiel in optischen Bauelementen, zu beeinflussen, wurde die Emission einzelner Nanostäbchen unter externen elektrischen Feldern untersucht. Dabei konnte erstmals der Einfluss einer asymmetrischen Geometrie und Materialzusammensetzung auf den QCSE in kolloidalen Nanokristallen beobachtet werden. Der QCSE hängt von der Orientierung zwischen der

Längsachse und dem elektrischen Feld ab. Für eine parallele Anordnung konnte ein im Vergleich zu sphärischen Nanokristallen erhöhter und asymmetrischer QCSE mit Verschiebungen der Emissionsenergie um das bis zu 50-fache der Linienbreite beobachtet werden. Ist das Feld dagegen orthogonal zur Teilchenachse, so ist der QCSE deutlich schwächer ausgeprägt und verläuft symmetrisch. Da durch das Feld die Wellenfunktionen von Elektron und Loch zudem räumlich getrennt werden, kann auch die Rekombinationsrate und somit die Emissionsintensität um etwa eine Größenordnung unterdrückt werden.

Durch eine Ergänzung des effektiven Massenmodells um ein externes Potential kann die feldabhängige Emissionsverschiebung sowie die Intensitätsmodulation sowohl qualitativ wie auch quantitativ verstanden werden. Dies unterstreicht den universellen Charakter des in dieser Arbeit verwendeten Modells.

Damit ist es zum ersten Mal gelungen, den QCSE an kolloidalen Nanostäbchen durch ein quantenmechanisches Modell unter Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung zu untersuchen. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment hat einen tiefen Einblick in die intrinsischen Eigenschaften solcher Systeme ermöglicht. Es hat sich gezeigt, dass sich diese neue Materialklasse aufgrund des erhöhten QCSEs besonders für elektrooptische Modulatoren und Schalter eignen könnte.

Die Emissionsenergie einzelner Nanostäbchen wird insbesondere bei höheren Anregungsdichten nicht nur durch externe elektrische Felder, sondern auch durch Fluktuationen lokaler elektrischer Felder beeinflusst. Ursache hierfür sind Bewegungen von Oberflächenladungen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die elongierte CdS-Schale eine 1-dimensionale Achse für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Oberflächenladungen definiert wird. Bewegungen von Oberflächenladungen entlang dieser Achse resultieren in einer Veränderung der lokalen Feldstärke, deren Wirkung erstmals auf fünf verschiedene Arten beobachtet werden konnte: erstens resultiert eine Annäherung der Oberflächenladung an das Exziton und die damit verbundene Feldzunahme in einer Rotverschiebung der Emission. Zweitens ist diese Rotverschiebung von einer Zunahme der Linienbreite begleitet. Drittens erzeugt die lokale Feldveränderung eine Zunahme der Phononkopplung. Da lokale Felder ebenfalls den Wellenfunktionsüberlapp der Ladungsträger beeinflussen, kann viertens eine Abnahme der Emissionsintensität mit der Rotverschiebung beobachtet werden. Betrachtet man fünftens die zeitliche Dynamik der Emissionsenergie, so konnte

für Oberflächenladungen in der Nähe des Exzitons eine Zunahme der spektralen Verschiebung zwischen aufeinander folgenden Spektren beobachtet werden.

Diese fünf Beobachtungen können in einem mikroskopischen Bild der Bewegung von Oberflächenladungen verstanden werden, in welchem die Bewegung von Oberflächenladungen in zwei Bereiche eingeteilt werden kann: zum einen führen Oberflächenladungen eine zufällige Bewegung um ihren Ladungsträgerschwerpunkt aus. Dies ist die Ursache für die beobachteten Linienbreiten in der Einzelpartikelspektroskopie. Zum anderen kann sich der Ladungsträgerschwerpunkt in den Nanokristallen verschieben und damit die lokale Feldstärke verändern. Dieser Effekt konnte für die Rotverschiebung der Emissionsenergie verantwortlich gemacht werden und wird bei sphärischen Nanokristallen nicht beobachtet.

Die Bewegung von Oberflächenladungen kann sowohl bei 5 K wie auch noch bei Raumtemperatur beobachtet werden. Somit können die Nanostäbchen als lokale Ladungssensoren mit einer räumlichen Auflösung im Nanometerbereich bei Raumtemperatur verwendet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass man auch in kolloidalen Nanokristallen, die aufgrund ihrer nasschemischen Synthese einen deutlich höheren Grad an Unordnung haben als epitaktische oder lithographisch definierte Nanostrukturen, ebenfalls die fundamentalen Eigenschaften der Quantenmechanik beobachten und verstehen kann und somit die optischen Eigenschaften solcher Systeme gezielt manipulieren kann. Die kontrollierte Manipulation zum Beispiel der Exzitonenergie ist eine wesentliche Voraussetzung für zukünftige optoelektronische Technologien.



## A Erweitertes effektives Massenmodell

In diesem Anhang wird eine Erweiterung der in Kapitel 2.2.2 vorgestellten finiten Elemente Methode diskutiert. Im Folgenden wird bei der Berechnung der Wellenfunktion und des Energieeigenzustandes eines Exzitons auch die Coulombwechselwirkung zwischen den beiden Ladungsträgern berücksichtigt.

Obwohl die räumliche Beschränkung der in dieser Arbeit betrachteten Exzitonen im Bereich der starken Beschränkung liegt, die kinetische Quantisierungsenergie also stärker ist als die Coulombwechselwirkung, konnte Brus<sup>[64]</sup> zeigen, dass bei sphärischen Nanokristallen dieser Größe die Coulombwechselwirkung etwa 20 % der gesamten Exzitonenergie ausmacht. Für einen quantitativen Vergleich zwischen Theorie und Experiment kann dieser Anteil daher nicht mehr vernachlässigt werden. Ausgehend vom Hamiltonoperator kann die Exzitonenergie mittels eines iterativen, selbstkonsistenten Hartree-Ansatzes auch unter Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung berechnet werden. Die Lösung dieses iterativen Ansatzes durch eine finite Elemente Methode ermöglicht die Untersuchung von beliebigen Geometrien. Für runde Nanokristalle wurde dieser Algorithmus in ähnlicher Weise schon von Lahel und Einevoll verwendet<sup>[5,144]</sup>.

Betrachtet man den vollständigen Hamilton-Operator für die Beschreibung eines Exzitons:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2 m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2 m_h^*} \nabla_h^2 + V_e(\vec{r}_e) + V_h(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}, \quad (\text{A.1})$$

so kann man ihn in Operatoren für das Elektron und das Loch zerlegen, die durch den Coulombterm gekoppelt sind. Ist die Coulombwechselwirkung klein relativ zur Quantisierungsenergie, und wird die Wellenfunktion daher im Wesentlichen durch den Potentialverlauf und die Geometrie bestimmt, so kann man die Coulombanziehung des einen Ladungsträgers auf den anderen auch als effektives Potential auffassen und damit die Gleichungen entkoppeln<sup>[145]</sup>:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2 m_e^*} \nabla_e^2 + V_e(\vec{r}_e) + V_{h,\text{effektiv}}(\vec{r}_e), \quad (\text{A.2})$$

$$H_h = -\frac{\hbar^2}{2 m_h^*} \nabla_h^2 + V_h(\vec{r}_h) + V_{e,\text{effektiv}}(\vec{r}_h). \quad (\text{A.3})$$

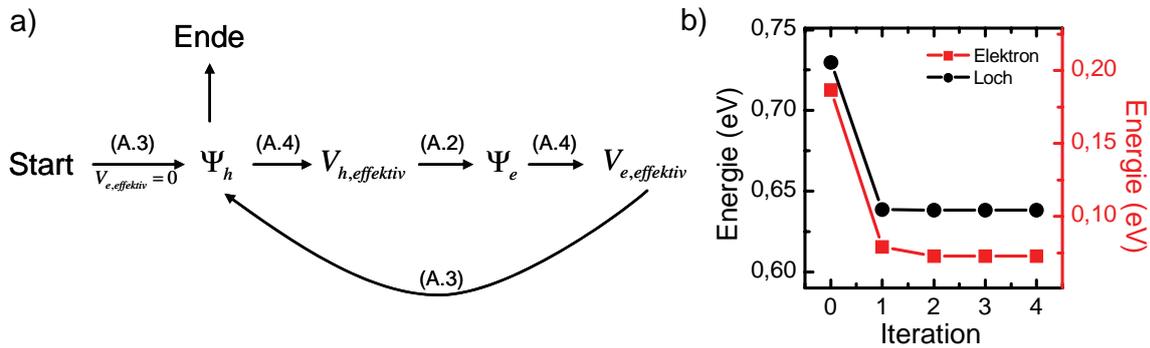


Abb. A.1: (a) Vorgehensweise beim iterative Verfahren zur Lösung des selbstkonsistenten Hartree-Ansatzes. (b) Exzitonenergie für Elektron (rot) und Loch (schwarz) in Abhängigkeit der Iterationsanzahl des Hartree-Verfahrens.

Das Wechselwirkungspotential  $V_{e/h,effektiv}$  ist dabei die Lösung der Poissongleichung, deren Ladungsverteilung durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des entsprechenden Ladungsträgers bestimmt ist:

$$\Delta V_{e/h,effektiv}(\vec{r}) = -\frac{\rho_{e/h}(\vec{r})}{\epsilon\epsilon_0} = -\frac{\mp e \cdot (\Psi_{e/h}(\vec{r}))^2}{\epsilon\epsilon_0}. \quad (A.4)$$

Abb. A.1a zeigt schematisch den Ablauf der iterativen Lösung dieser Gleichungen. Da die Wellenfunktion des Lochs aufgrund der stärkeren Lokalisierung im CdSe-Kern durch die Coulombwechselwirkung schwächer beeinflusst wird als die Elektronwellenfunktion beginnt die Iteration mit Gleichung (A.3) jedoch ohne den Wechselwirkungsterm. Aus dieser ungestörten Wellenfunktion des Lochs wird im nächsten Schritt nach Gleichung (A.4) das Coulombpotential des Lochs errechnet. Mittels dieses Potentials kann durch Gleichung (A.2) die Wellenfunktion des Elektrons berechnet werden. Anschließend folgt aus Gleichung (A.4) das Potential des Elektrons, welches in Gleichung (A.3) eingesetzt wird. Mit der Berechnung der Lochwellenfunktion ist eine Iteration abgeschlossen und der Zyklus beginnt von Vorne.

Abb. A.1b zeigt die Eigenenergie von Elektron und Loch in Abhängigkeit von der Anzahl der Iterationen für einen sphärisches CdSe-Nanokristall mit einem Durchmesser von 2 nm. Aufgrund des geringen Einflusses der Wechselwirkung auf die Wellenfunktionsverteilung konvergieren die Energiewerte innerhalb von drei Iterationen.

Dieser Algorithmus wurde in „FemLab 3.1“<sup>[68]</sup> unter der Verwendung von „MatLab“<sup>[69]</sup> zur Steuerung der Iteration umgesetzt. Für zylindersymmetrische Probleme wurden aus Gründen der Rechenzeit Gleichungen (A.2) bis (A.4) in Zylinderkoordinaten transformiert (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Die MatLab-Skripte finden sich im Anschluss an dieses Kapitel in Anhang B.

### Vergleich mit analytischer Lösung

Um eine Aussage über die Genauigkeit des oben beschriebenen Verfahrens zu bekommen, wurde die Exzitonenergie runder CdSe-Nanokristalle berechnet und mit der analytischen Lösung nach Brus<sup>[64]</sup> (Gleichung (2.22)) verglichen. Abb. A.2a zeigt die Quantisierungsenergie für die analytische Lösung (durchgezogene Linie) und für den iterativen finite Elemente Algorithmus (rote Kreise, 3 Iterationen) bei verschiedenen Nanokristallradien. Wie man sieht, liegen beide Kurven übereinander und zeigen qualitativ und quantitativ den gleichen Verlauf. Betrachtet man den relativen Unterschied zwischen der iterativen und der analytischen Lösung (Abb. A.2b), so zeigt sich, dass diese für einen Radius zwischen 1 nm und 5 nm kleiner als 4 % ist. Für einen Radius von 2 nm, der dem Durchmesser des CdSe-Kerns der hier verwendeten Kristalle entspricht, ist die relative Abweichung etwa 2 %. Diese sehr gute qualitative und quantitative Übereinstimmung beider Modelle zeigt, dass die Coulombwechselwirkung durch den iterativen Hartree-Ansatz aus den Gleichungen (A.2) bis (A.4) qualitativ und quantitativ richtig wiedergegeben wird. Daher wird dieser Ansatz im Folgenden auch für Geometrien verwendet, die einer analytischen Lösung nicht mehr zugänglich sind.

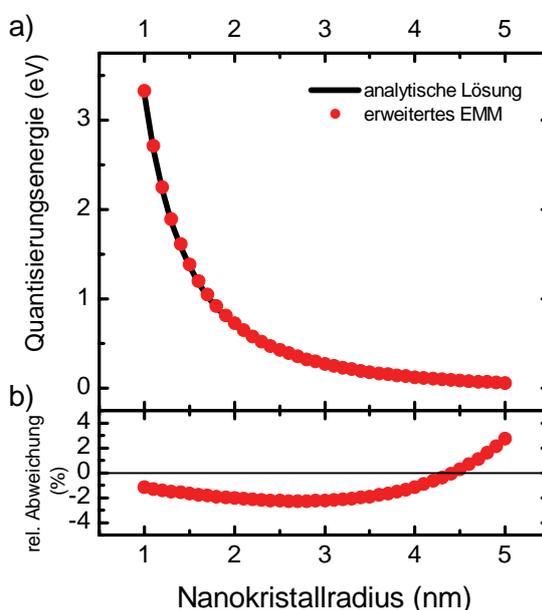


Abb. A.2: Vergleich der finite Elemente Rechnung (rote Kreise) mit der analytischen Lösung (schwarze Linie) nach Brus<sup>[64]</sup>. (a) Quantisierungsenergie eines sphärischen CdSe-Nanokristalls in Abhängigkeit des Radius (b) Relative Abweichung der Lösung des erweiterten effektiven Massenmodells von der analytischen Lösung.

### Numerische Lösung der Wellenfunktion von Nanostäbchen mit CdSe-Kern

Die Nanostäbchen, die in dieser Arbeit untersucht werden, bestehen aus einem CdSe-Kern mit einem Durchmesser von 2 nm, der am Ende eines CdS-Nanostäbchens sitzt (siehe Abb. A.3a). Die detaillierte Geometrie ist in Kapitel 0 diskutiert. Für diese Geometrie können nun durch den iterativen Hartree-Ansatz die Wellenfunktion und die Energieeigenwerte berechnet werden. Dabei wurden die in Tabelle 2.2 angegebenen Material-

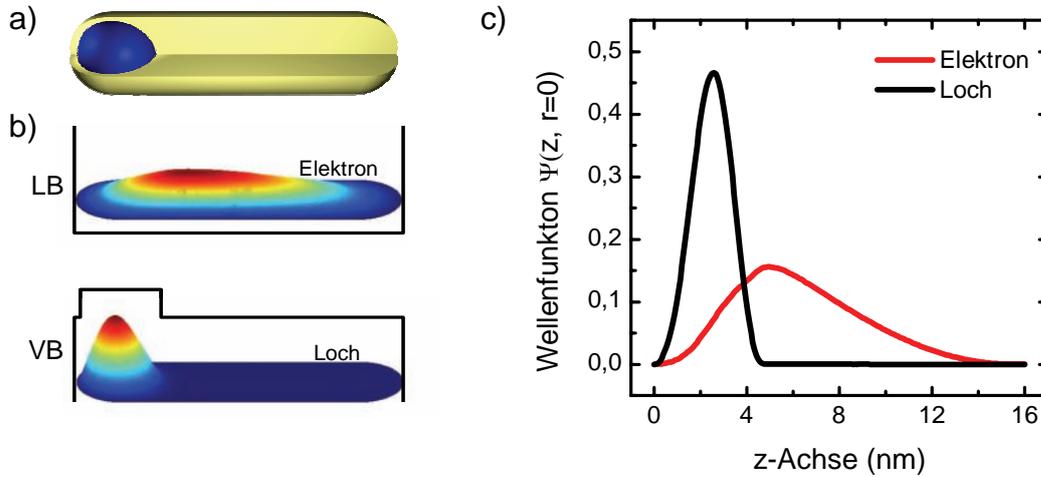


Abb. A.3: Berechnung der Wellenfunktion durch das erweiterte effektive Massenmodell für Nanostäbchen. (a) Die Nanostäbchen bestehen aus einem sphärischen CdSe-Kern (blau) und einer elongierten CdS-Schale (gelb). (b) Leitungsband (LB) und Valenzband (VB) entlang eines Schnitts durch die Längsachse mit 3-dimensionaler Falschfarbendarstellung der Wellenfunktion aus der Lösung des effektiven Massenmodells für Elektron und Loch (c) Wellenfunktion von Elektron (rot) und Loch (schwarz) entlang eines Schnitts durch die Längsachse des Nanokristalls.

konstanten verwendet. Abb. A.3b zeigt die schematische Bandstruktur für das Leitungs- und Valenzband entlang der Längsachse des Nanostäbchens und eine Falschfarbendarstellung der sich daraus ergebenden Lösung für die Elektron- und Lochwellenfunktion. In Abb. A.3c sieht man die beiden Wellenfunktionen in einem Schnitt entlang der Längsachse des Nanostäbchens. Das Loch ist aufgrund des großen Potentialunterschieds im Valenzband im CdSe-Kern lokalisiert. Im Gegensatz dazu ist die Wellenfunktion des Elektrons über den gesamten Nanokristall verteilt. Der Einfluss der Coulombwechselwirkung kann durch eine Verschiebung des Schwerpunktes der Elektronwellenfunktion in Richtung des Lochs beobachtet werden. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse des erweiterten effektiven Massenmodells für unterschiedliche Aspektverhältnisse, Durchmesser und Bandschemata des Nanostäbchens findet sich in Kapitel 5.1.

### ***Exzitonen im externen elektrischen Feld***

Aufgrund des numerischen Verfahrens ist es sehr einfach, neben einem flachen Bandschema auch beliebige zusätzliche externe Felder zu berücksichtigen. Dazu werden die Gleichungen (A.2) und (A.3) durch zusätzliche Potentiale ergänzt:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2 m_e^*} \nabla_e^2 + V_e(\vec{r}_e) + V_{h,effektiv}(\vec{r}_e) + V_{extern}(\vec{r}_e), \quad (\text{A.5})$$

$$H_h = -\frac{\hbar^2}{2 m_h^*} \nabla_h^2 + V_h(\vec{r}_h) + V_{e,\text{effektiv}}(\vec{r}_h) + V_{\text{extern}}(\vec{r}_h). \quad (\text{A.6})$$

Durch das externe Potential können dabei sowohl Ladungen an der Oberfläche (siehe Kapitel 6.3), wie auch konstante externe Felder berücksichtigt werden (siehe Kapitel 5.2). Für den Fall eines konstanten externen elektrischen Feldes ist das Potential durch

$$V_{\text{extern}}(r) = \vec{F} \cdot \vec{r} \quad (\text{A.7})$$

gegeben, wobei  $\vec{F}$  dem Feldstärkenvektor entspricht. Ist dieser parallel zur Längsachse, kann man weiterhin in Zylinderkoordinaten rechnen. Für Felder, die in einem Winkel zur Längsachse stehen, muss man die Lösung in einer 3-dimensionalen Geometrie berechnen.

In Abb. A.4 sind die Wellenfunktionen ohne elektrisches Feld und für ein Feld von +300 kV/cm und -300 kV/cm entlang der Längsachse verglichen. Es zeigt sich, dass das Loch unabhängig vom externen Feld im Kern lokalisiert ist. Für das Elektron dagegen wird die Wellenfunktion durch das Feld aufgrund der Delokalisierung über das gesamte Nanostäbchen stark verschoben. Eine detaillierte Diskussion der Feldabhängigkeit der Wellenfunktionen findet sich in Kapitel 5.2.

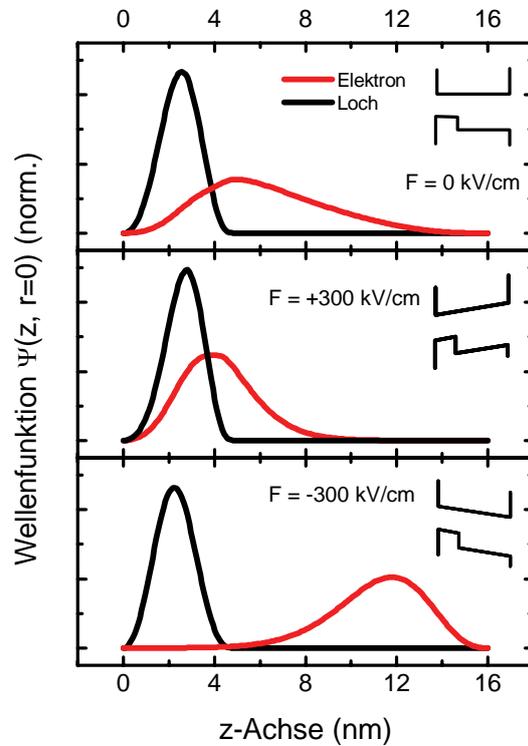


Abb. A.4: Elektron- (rot) und Lochwellenfunktion (schwarz) für unterschiedliche konstante elektrische Felder entlang der Längsachse des Nanostäbchens. Das Nebenbild zeigt die jeweilige Bandstrukturverkipfung durch das zusätzliche Feld.

## B Numerische Algorithmen des erweiterten effektiven Massenmodells

Der numerische Algorithmus zur Lösung des erweiterten effektiven Massenmodells wurde mittels der finiten Elemente Software „FemLab 3.1“<sup>[68]</sup> umgesetzt. Da es sich um eine sehr komplexe Software handelt, würde eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Lösungsschritte und der dazu nötigen Befehle den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die verwendeten Funktionen sind in der Dokumentation der Software ausführlich erklärt. Im Folgenden soll daher nur ein kurzer Überblick über den Algorithmus und das Basisskript, welches Ausgangspunkt der Berechnungen war, gegeben werden.

Der Algorithmus setzt das Lösen von 4 Differentialgleichungen (Schrödinger- und Poissongleichung jeweils für Elektron und Loch) auf einer gemeinsamen Geometrie voraus. Dazu bietet FemLab das so genannte „Multiphysics“-Konzept. Man definiert eine Geometrie und kann anschließend verschiedene Differentialgleichungen mit unterschiedlichen Materialkonstanten darauf lösen. Da man nur eine beschränkte Möglichkeit hat, iterative Lösungen dieser Gleichungen umzusetzen, wurde die FemLab-Software über ein MatLab-Skript gesteuert. Dies ermöglicht zudem eine einfache Erweiterung des Modells für komplexere Probleme und das automatische Variieren von Parametern, ohne in FemLab jedes Mal „von Hand“ die Parameter umsetzen zu müssen. Dies ist besonders nützlich, wenn man bedenkt, dass eine einzelne Berechnung mehrere Minuten in Anspruch nehmen kann.

Die im Folgenden diskutierte Routine berechnet die Energieeigenwerte, den Wellenfunktionsüberlapp und die Wellenfunktionen in 2-dimensionalen Zylinderkoordinaten. Dazu wurden die Gleichungen (A.2) bis (A.4), wie bereits in Kapitel 2.2 diskutiert, in Zylinderkoordinaten transformiert. Diese Reduktion um eine Dimension beschleunigt die Rechnungen maßgeblich. In einer 3-dimensionalen Struktur beträgt die typische Rechenzeit etwa 1 bis 5 Minuten, je nach Rechengenauigkeit und Geometrie des Nanostäbchens, in 2-dimensionalen Zylinderkoordinaten dagegen nur wenige Sekunden. Durch diesen Geschwindigkeitsvorteil konnten auch größere Parameterräume, wie externe Felder oder Bandkantenunterschiede, untersucht werden.

Die Hauptfunktion wurde in einer einzigen MatLab-Funktion implementiert:

```
[EElec, EHole, Ov1, femE, femH] =  
    BerechneNanostaebchen(Rad, AR, LBOffset, AnzIter)
```

Diese bekommt als Übergabewerte den Radius des CdSe-Kerns (`Rad`), das Aspektverhältnis (`AR`), den Potentialunterschied im Leitungsband zwischen CdSe und CdS (`LBOffset`) und die Anzahl der Iterationen (`AnzIter`) für die numerische Berechnung. Die Antwort der Funktion besteht aus: den Energieeigenwerten des Elektrons (`EElec`) und des Lochs (`EHole`), dem Wellenfunktionsüberlapp (`Ov1`) und der vollständigen Lösung der Elektron und Lochwellenfunktion in einer FemLab-Struktur (`femE`, `femH`). Letztere können über eine Schnittstelle von MatLab nach FemLab exportiert und dort graphisch oder numerisch weiterverarbeitet werden.

Innerhalb dieser Hauptfunktion werden 4 Unterfunktionen aufgerufen:

1. `MakeGeom`  
Erzeugen der 2-dimensionalen Geometrie, auf der die Lösung gesucht wird.
2. `SetzenVonKonstanten`  
Festsetzen von Umgebungsvariablen und Materialkonstanten.
3. `SetEquations`  
Implementation der Schrödinger- und Poissongleichung, jeweils für Elektron und Loch.
4. `LoeseGleichungen`  
Iterative Lösung des erweiterten effektiven Massenmodells nach dem Algorithmus in Anhang A und Rückgabe der Lösung.

Dieses Skript kann leicht durch Variation der entsprechenden Programmzeilen zum Beispiel um das zusätzliche Potential eines externen Feldes oder auch einer Oberflächenladung erweitert werden. Solche Potentiale können in der Unterfunktion `SetEquations` in der Implementation der Differentialgleichung berücksichtigt werden.

Das Skript zur Berechnung von Energieeigenfunktionen, Wellenfunktionsüberlapp und den Wellenfunktionen lautet:

## Anhang B: Numerische Algorithmen des erweiterten effektiven Massenmodells

```
function [EElec, EHole, Ovl, femE, femH] = BerechneNanostaebchen(Rad, AR, LBOffset, AnzIter)
% BerechneNanostaebchen: Erweitertes effektives Massenmodell (EeMm)
% Parameter: Rad:      Radius des CdSe-Kerns
%              AR:      Aspektverhaeltniss des Nanostaebchens
%              LBOffset: Leitungsbandoffset
%              AnzIter:  Anzahl der Iterationen fuer das EeMm
% Rückgabe:  EElec:    Energieeigenwert Elektron
%              EHole:   Energieeigenwert Loch
%              Ovl:     Wellenfunktionsueberlapp
%              femE:    FemLab-Loesung fuer das Elektron
%              femH:    FemLab-Loesung fuer das Loch

global fem          % FemLab Struktur
global mitShell    % = 0, falls ohne CdS-Schale um Kern, sonst 1
flclear fem        % Loeschen einer evt. schon vorhandenen Loesung aus vorherigen Rechnungen

% Berechnung der Dicke der CdS-Schale um den Kern. Der Skalierungsfaktor
% 0.09816 wurde aus TEM-Aufnahmen extrahiert
Shell = (AR - 1) * 0.09816;
Laenge = Rad*AR*2;
BandGapUnterschied = 0.66;          % Unterschied des Bandgaps zwischen CdSe und CdS

MakeGeom(Rad, Rad+Shell, Laenge);    % Zeichnen der Geometrie
SetzenVonKonstanten(LBOffset, mitShell); % Setzen von Materialkonstanten
SetEquations;                        % Setzen der Differentialgleichungen

% Berechne die Loesung
[EElec, EHole, Ovl, femE, femH] = LoeseGleichungen(AnzIter);
end

function MakeGeom(CoreR, ShellR, Laenge)
% MakeGeom erzeugt die Geometrie
% Parameter: CoreR:   Durchmesser des CdSe-Kerns
%              ShellR: Radius der CdS-Schale
%              Laenge: Lange des Nanostaebchens

global fem
global mitShell % Speichert, ob es um den Kern eine CdS-Schale gibt

mitShell = (CoreR == ShellR);

CdS = DrawHalfRod(ShellR, Laenge);
CdSe = DrawHalfCircle(CoreR);

clear s
s.objs={CdS,CdSe};
fem.draw=struct('s',s);
fem.geom=geomcsg(fem);

function Halbkreis = DrawHalfCircle(rad)
    zwkreis=ellip2(1,1,'base','center','pos',[0,0]);
    reck=rect2(2,4,'base','corner','pos',[-2,-2]);
    Halbkreis = geomcomp({zwkreis,reck},'ns',{'zwkreis','reck'],'sf','zwkreis-
reck','edge','none');
    Halbkreis = scale(Halbkreis, rad, rad, 0, 0);
end

function g = DrawHalfRod(rad, laeng)
    g1=rect2(rad,laeng,'base','corner','pos',[0,-rad]);
    g = fillet(g1,'radii',rad,'point',[2,3]);
end
end

function SetzenVonKonstanten(Bandkante, ohneShell)
%SetzenVonKonstanten setzt die Materialkonstanten und Normierungskonstanten
%
% Parameter: Bandkante:   Bandlueckenunterschied zwischen CdSe und CdS
%              AR:        Aspektverhaeltniss des Nanostaebchens

global fem

% Initialisieren und Erzeugen des Gitters
fem.mesh = meshinit(fem);

% Setzen der Materialkonstanten
```

```

fem.const={'hq','1.054573E-34','me','9.10939E-31','sch_coeff', ...
          'hq^2/(2*me*1E-18*qe)','Bandgap','0.66','qe','1.6021773E-19','eps0', ...
          '8.8542E-12','poi_coeff','1E9/eps0','pi','3.141592654','Ey','0'};
clear equ;
equ.ind = [1,2];
equ.dim = {'u_elec','u_hole','v_elec','v_hole'};

if (ohneShell)
    equ.expr = {'mElec',{0.13,0.18},'mHole',{0.45,0.7},'VElec', ...
               {0, Bandkante},'VHole',{0, 'Bandgap-VElec'},'epsmat',5.8};
else
    equ.expr = {'mElec',{0.18,0.13},'mHole',{0.7,0.45},
               ...'VElec',{Bandkante,0},'VHole',{Bandgap-VElec,0},'epsmat',5.8};
end
fem.equ = equ;

% Setzen der Normierungsbedingungen
fem.expr = {'u_elec_norm','u_elec/sqrt(Int_u_elec)','u_hole_norm',...
           'u_hole/sqrt(Int_u_hole)','rho_elec','u_elec_norm^2*qe','rho_hole',...
           'u_hole_norm^2*qe','VElec_ges','VElec-v_hole+y*Ey','VHole_ges',...
           'VHole-v_elec-y*Ey'};

clear elem
elem{1} = struct('elem',{'elcplscalar'],'var',{'Int_u_elec','Int_u_hole'],'g',...
                {'1'},'src',{'{{{{}},{{}},struct('expr',{'2*pi*x*u_elec^2'},...
                {'2*pi*x*u_hole^2'})}},'ipoints',{'4','4'],'ind',{'1','2'}}},...
                'geomdim',{'{{}},'global',{'1','2'}});
fem.elemcpl = elem;
end

function SetEquations
% SetEquations setzt die Differentialgleichungen und die Randbedingungen
% Eine ausführliche Diskussion der einzelnen Parameter würde den Rahmen
% dieser Arbeit sprengen. An dieser Stelle sei auf die entsprechende
% Dokumentation verwiesen.

global fem
global mitShell

if mitShell
    brd = [2,2,1,1,1,1];
else
    brd = [2,2,2,1,1,1,1,1];
end

% Application mode 1: Schrödingergleichung für das Elektron
clear appl
appl.mode.class = 'FlPDEC';
appl.dim = {'u_elec','u_elec_t'};
appl.name = 'SchroedElec';
appl.assignsuffix = '_SchroedElec';
clear bnd
bnd.type = {'dir','neu'};
bnd.ind = brd;
appl.bnd = bnd;
clear equ
equ.c = 'x*sch_coeff/mElec';
equ.a = 'x*VElec_ges';
equ.f = 0;
equ.da = 'x';
equ.ind = [1,1];
appl.equ = equ;
fem.appl{1} = appl;

% Application mode 2: Schrödingergleichung für das Loch
clear appl
appl.mode.class = 'FlPDEC';
appl.dim = {'u_hole','u_hole_t'};
appl.name = 'SchroedHole';
appl.assignsuffix = '_SchroedHole';
clear prop
prop.weakconstr=struct('value',{'off'],'dim',{'lm3','lm4'});
appl.prop = prop;
clear bnd
bnd.type = {'dir','neu'};
bnd.ind = brd;
appl.bnd = bnd;
clear equ

```

## Anhang B: Numerische Algorithmen des erweiterten effektiven Massenmodells

```
equ.c = 'x*sch_coeff/mHole';
equ.a = 'x*VHole_ges';
equ.f = 0;
equ.da = 'x';
equ.ind = [1,1];
appl.equ = equ;
fem.appl{2} = appl;

% Application mode 3: Poissongleichung für das Elektron
clear appl
appl.mode.class = 'FlPDEC';
appl.dim = {'v_elec','v_elec_t'};
appl.name = 'PoiElec';
appl.assignsuffix = '_PoiElec';
clear prop
prop.weakconstr=struct('value',{'off'},'dim',{{'lm5','lm6'}});
appl.prop = prop;
clear bnd
bnd.type = {'dir','neu'};
bnd.ind = brd;
appl.bnd = bnd;
clear equ
equ.c = 'x*epsmat';
equ.f = 'x*rho_elec*poi_coeff';
equ.ind = [1,1];
appl.equ = equ;
fem.appl{3} = appl;

% Application mode 4: Poissongleichung für das Loch
clear appl
appl.mode.class = 'FlPDEC';
appl.dim = {'v_hole','v_hole_t'};
appl.name = 'PoiHole';
appl.assignsuffix = '_PoiHole';
clear prop
prop.weakconstr=struct('value',{'off'},'dim',{{'lm7','lm8'}});
appl.prop = prop;
clear bnd
bnd.type = {'dir','neu'};
bnd.ind = brd;
appl.bnd = bnd;
clear equ
equ.c = 'x*epsmat';
equ.f = 'x*rho_hole*poi_coeff';
equ.ind = [1,1];
appl.equ = equ;
fem.appl{4} = appl;
fem.border = 1;
end

function [EElec, EHole, Ovl, femE, femH] = LoeseGleichungen(AnzIter)
% LoeseGleichung Iterieren der erweiterten effektiven Massenmodells
% Parameter: AnzIter: Anzahl der Iterationen für das EeMn
% Rückgabe: EElec: Energieeigenwert Elektron
%           EHole: Energieeigenwert Loch
%           Ovl: Wellenfunktionsüberlapp
%           femE: FemLab-Lösung für das Elektron
%           femH: FemLab-Lösung für das Loch

global fem;
% Initialisieren
SolH = 0; SolE = 0; SolHPot = 0; SolEPot = 0;

% Verwenden des Multiphysics-Modus
fem=multiphysics(fem);

% Erzeugen des erweitertes Mesh (extended mesh)
fem.xmesh=meshextend(fem);

fem.sol=femeig(fem, 'u', 0, 'solcomp',{'u_hole'}, 'outcomp',{'u_hole'}, ...
              'neigs', 1, 'shift', -1);
femH = fem;
EHole = fem.sol.lambda;
SolH = fem.sol.u;

if (AnzIter > 0)
    for i = 1:1:AnzIter
```

## Anhang B: Numerische Algorithmen des erweiterten effektiven Massenmodells

```

% Berechne Potential des Lochs
fem.sol=femlin(fem, 'u', femH.sol, 'solcomp',{'v_hole'}, ...
    'outcomp', {'v_hole'});
femHPot = fem;
SolHPot = fem.sol.u;

% Berechne Wellenfunktion des Elektrons
fem.sol=femeig(fem, 'u', femHPot.sol, 'solcomp',{'u_elec'}, ...
    'outcomp', {'u_elec'}, 'neigs', 1, 'shift', -1);
femE = fem;
EElec = fem.sol.lambda;
SoleE = fem.sol.u;

% Berechne Potential des Elektrons
fem.sol=femlin(fem, 'u', femE.sol, 'solcomp',{'v_elec'}, ...
    'outcomp', {'v_elec'});
femEPot = fem;
SolePot = fem.sol.u;

% Berechne Wellenfunktion des Lochs;
fem.sol=femeig(fem, 'u', femEPot.sol, 'solcomp',{'u_hole'}, ...
    'outcomp', {'u_hole'}, 'neigs', 1, 'shift', -1);
femH = fem;
EHole = fem.sol.lambda;
SolH = fem.sol.u;
end
else
% Falls keine Iteration durchgeführt wird die Elektronwellenfunktion
% ohne das Potential des Lochs berechnet
fem.sol=femeig(fem, 'u', 0, 'solcomp', {'u_elec'}, 'outcomp', ...
    {'u_elec'}, 'neigs', 1, 'shift', -1);
femE = fem;
EElec = fem.sol.lambda;
SoleE = fem.sol.u;
end

% Berechnung des Wellenfunktionsüberlapps
fem = FasseLoesungenZusammen(fem, SoleE, SolH, SolePot, SolHPot, AnzIter);

IntegriereElec = postint(fem, 'u_elec*u_elec');
IntegriereLoch = postint(fem, 'u_hole*u_hole');
Ovl = postint(fem, 'u_elec*u_hole');
% Normieren, da Elektron und Lochwellenfunktion unnormiert sind.
Ovl = Ovl / sqrt(IntegriereElec * IntegriereLoch);

function [fem] = FasseLoesungenZusammen(fem, SoleE, SolH, SolePot, SolHPot, AnzIter)
%FasseLoesungenZusammen schreibt alle Lösungen in eine FemLab Struktur
% Parameter: fem: FemLab Struktur in die die Lösung geschrieben wird
% SoleE: Wellenfunktionslösung des Elektrons
% SolH: Wellenfunktionslösung des Lochs
% SolePot: Potential des Elektrons
% SolHPot: Potentisl des Lochs
% AnzIter: Anzahl der Iterationen
% Rückgabe: fem: FemLab Struktur

anz = length(SoleE);
for i = 1:l:anz
    if SoleE(i) == 0
        if SolH(i) ~= 0
            SoleE(i) = SolH(i);
        else
            if (AnzIter > 0)
                if SolHPot(i) ~= 0
                    SoleE(i) = SolHPot(i);
                else
                    if SoleEPot(i) ~= 0
                        SoleE(i) = SoleEPot(i);
                    end
                end
            end
        end
    end
end
end
fem.sol = femsol(SoleE, 'lambda', 0);
end
end

```

## C Verteilungsfunktion der Starkverschiebung bei zufällig orientierten Nanostäbchen

Die Orientierung der Nanostäbchen in der Polystyrolmatrix ist zufällig. Dementsprechend variiert auch die Orientierung zu einem externen elektrischen Feld und damit die Größe des QCSE (siehe Kapitel 5.2).

Abb. C.1a zeigt ein Nanostäbchen (gelb) und einen Feldvektor (rot), der unter einem Winkel  $\alpha$  zur Längs-

achse orientiert ist. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion für diese Konfiguration ist proportional zum grünen Ausschnitt der Sphäre. Für eine infinitesimal kleinen Öffnungswinkel  $d\alpha$  ist diese Fläche wiederum proportional zum Radius dieser Mantelfläche und damit dem Sinus des Winkels  $\alpha$ . Berücksichtigt man aus Symmetriegründen nur Winkel bis  $90^\circ$  so ergibt sich daher die normierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zu:

$$P_\alpha(\alpha) = \sin(\alpha). \quad (\text{C.1})$$

Die Verschiebung  $\Delta E$  durch den QCSE ist in erster Näherung proportional zur Projektion des elektrischen Feldes auf die Längsachse:

$$\Delta E(\alpha) = E_0 \cos(\alpha), \quad (\text{C.2})$$

wobei  $E_0$  der maximalen Verschiebung entspricht. Mit der invertierten Verschiebung  $\alpha(\Delta E) = \cos^{-1}(\frac{\Delta E}{E_0})$  ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung des QCSE zu:

$$P_{\Delta E}(\Delta E) = P_\alpha(\alpha(\Delta E)) \left| \frac{d\alpha(\Delta E)}{d(\Delta E)} \right| = \sin(\cos^{-1}(\frac{\Delta E}{E_0})) \frac{1}{E_0 \sqrt{1 - \frac{\Delta E}{E_0}}} = \frac{1}{E_0}. \quad (\text{C.3})$$

Sie ist also konstant und damit unabhängig von der Starkverschiebung  $\Delta E$ . Das Histogramm der Stärke des QCSE ist also eine stufenförmige Verteilung, wie in Abb. C.1b gezeigt. Aus der energetischen Position der Stufe ( $E_0$ ) kann direkt der maximale QCSE für eine parallele Feldorientierung abgelesen werden.

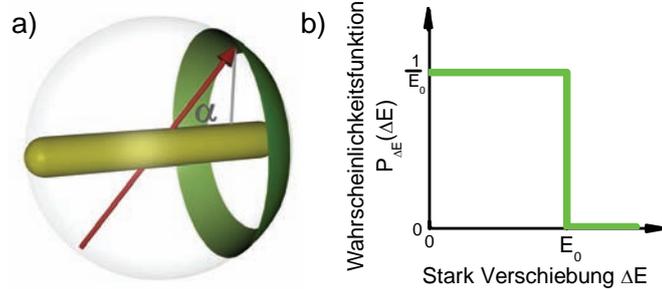


Abb. C.1: (a) Schematische Zeichnung des Zusammenhangs für den Winkel  $\alpha$  zwischen elektrischem Feld (roter Pfeil) und Nanostäbchenorientierung. Erläuterung siehe Text. (b) Wahrscheinlichkeitsverteilung des QCSE unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Orientierung der Nanostäbchen zum elektrischen Feld (siehe Text).

## Literaturverzeichnis

1. Alivisatos, A. P., *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots*. Science **271**, 933-937 (1996).
2. Ekimov, A. I., Hache, F., Schanneklein, M. C., Ricard, D., Flytzanis, C., Kudryavtsev, I. A., Yazeva, T. V., Rodina, A. V. und Efros, A. L., *Absorption and Intensity-Dependent Photoluminescence Measurements on Cdse Quantum Dots - Assignment of the 1st Electronic-Transitions*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics **10**, 100-107 (1993).
3. Miller, D. A. B., Chemla, D. S., Damen, T. C., Gossard, A. C., Wiegmann, W., Wood, T. H. und Burrus, C. A., *Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures - the Quantum-Confined Stark-Effect*. Physical Review Letters **53**, 2173-2176 (1984).
4. Eychmuller, A., Hasselbarth, A., Katsikas, L. und Weller, H., *Photochemistry of Semiconductor Colloids .36. Fluorescence Investigations on the Nature of Electron and Hole Traps in Q-Sized Colloidal Cds Particles*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics **95**, 79-84 (1991).
5. Einevoll, G. T., *Confinement of Excitons in Quantum Dots*. Physical Review B **45**, 3410-3417 (1992).
6. Haus, J. W., Zhou, H. S., Honma, I. und Komiyama, H., *Quantum Confinement in Semiconductor Heterostructure Nanometer-Size Particles*. Physical Review B **47**, 1359-1365 (1993).
7. Norris, D. J., Nirmal, M., Murray, C. B., Sacra, A. und Bawendi, M. G., *Size-Dependent Optical Spectroscopy of II-VI Semiconductor Nanocrystallites (Quantum Dots)*. Zeitschrift für Physik D-Atoms, Molecules and Clusters **26**, 355-357 (1993).
8. Schoenlein, R. W., Mittleman, D. M., Shiang, J. J., Alivisatos, A. P. und Shank, C. V., *Investigation of Femtosecond Electronic Dephasing in CdSe Nanocrystals Using Quantum-Beat-Suppressed Photon-Echoes*. Physical Review Letters **70**, 1014-1017 (1993).
9. Takagahara, T., *Electron-Phonon Interactions and Excitonic Dephasing in Semiconductor Nanocrystals*. Physical Review Letters **71**, 3577-3580 (1993).
10. Woggon, U., Gaponenko, S., Langbein, W., Uhrig, A. und Klingshirn, C., *Homogeneous Linewidth of Confined Electron-Hole-Pair States in II-VI-Quantum Dots*. Physical Review B **47**, 3684-3689 (1993).
11. Alivisatos, A. P., *Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry **100**, 13226-13239 (1996).
12. Empedocles, S. A., Norris, D. J. und Bawendi, M. G., *Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots*. Physical Review Letters **77**, 3873-3876 (1996).
13. Nirmal, M., Dabbousi, B. O., Bawendi, M. G., Macklin, J. J., Trautman, J. K., Harris, T. D. und Brus, L. E., *Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals*. Nature **383**, 802-804 (1996).
14. Empedocles, S. A. und Bawendi, M. G., *Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots*. Science **278**, 2114-2117 (1997).
15. Bruchez, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S. und Alivisatos, A. P., *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels*. Science **281**, 2013-2016 (1998).
16. Gaponenko, S. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
17. Empedocles, S. A., Neuhauser, R., Shimizu, K. und Bawendi, M. G., *Photoluminescence from single semiconductor nanostructures*. Advanced Materials **11**, 1243-1256 (1999).
18. Klimov, V. I., McBranch, D. W., Leatherdale, C. A. und Bawendi, M. G., *Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots*. Physical Review B **60**, 13740-13749 (1999).
19. Klimov, V. I., Mikhailovsky, A. A., McBranch, D. W., Leatherdale, C. A. und Bawendi, M. G., *Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots*. Science **287**, 1011-1013 (2000).
20. Peng, X. G., Manna, L., Yang, W. D., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, A. und Alivisatos, A. P., *Shape control of CdSe nanocrystals*. Nature **404**, 59-61 (2000).
21. Li, X. Q., Wu, Y. W., Steel, D., Gammon, D., Stievater, T. H., Katzer, D. S., Park, D., Piermarocchi, C. und Sham, L. J., *An all-optical quantum gate in a semiconductor quantum dot*. Science **301**, 809-811 (2003).

22. Li, J. B. und Wang, L. W., *Shape effects on electronic states of nanocrystals*. Nano Letters **3**, 1357-1363 (2003).
23. Alivisatos, A. P., Barbara, P. F., Castleman, A. W., Chang, J., Dixon, D. A., Klein, M. L., McLendon, G. L., Miller, J. S., Ratner, M. A., Rossky, P. J., Stupp, S. I. und Thompson, M. E., *From molecules to materials: Current trends and future directions*. Advanced Materials **10**, 1297-1336 (1998).
24. QDots. *Quantum Dot Corp., Hayward, USA*.
25. EviDots. *Evident Technologies Inc., New York, USA*.
26. Franzl, T., Klar, T. A., Schietinger, S., Rogach, A. L. und Feldmann, J., *Exciton Recycling in Graded Gap Nanocrystal Structures*. Nano Letters **4**, 1599 (2004).
27. Crooker, S. A., Hollingsworth, J. A., Tretiak, S. und Klimov, V. I., *Spectrally Resolved Dynamics of Energy Transfer in Quantum-Dot Assemblies: Towards Engineered Energy Flows in Artificial Materials*. Physical Review Letters **89** (2002).
28. Parak, W. J., Boudreau, R., Le Gros, M., Gerion, D., Zanchet, D., Micheel, C. M., Williams, S. C., Alivisatos, A. P. und Larabell, C., *Cell motility and metastatic potential studies based on quantum dot imaging of phagokinetic tracks*. Advanced Materials **14**, 882-885 (2002).
29. Chan, Y., Steckel, J. S., Snee, P. T., Caruge, J. M., Hodgkiss, J. M., Nocera, D. G. und Bawendi, M. G., *Blue semiconductor nanocrystal laser*. Applied Physics Letters **86**, 073102 (2005).
30. Talapin, D. V., Koeppe, R., Götzinger, S., Kornowski, A., Lupton, J. M., Rogach, A. L., Benson, O., Feldmann, J. und Weller, H., *Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality*. Nano Letters **3**, 1677-1681 (2003).
31. Huheey, J. E. *Anorganische Chemie* (de Gruyter, Berlin, New York, 1988).
32. Hollemann, A. F. und Wiberg, N. in *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (de Gruyter, Berlin, New York, 1985).
33. Holleitner, A. W., Blick, R. H., Hüttel, A. K., Eberl, K. und Kotthaus, J. P., *Probing and controlling the bonds of an artificial molecule*. Science **297**, 70-72 (2002).
34. Simmel, F., Blick, R. H., Kotthaus, J. P., Wegscheider, W. und Bichler, M., *Anomalous Kondo effect in a quantum dot at nonzero bias*. Physical Review Letters **83**, 804-807 (1999).
35. H. Qin, A. W. Holleitner, A. K. Hüttel, R. H. Blick, W. Wegscheider, M. Bichler, K. Eberl und Kotthaus, J. P., *Probing coherent electronic states in double quantum dots*. physica status solidi (c) **1**, 2094 (2004).
36. Karrai, K., Warburton, R. J., Schulhauser, C., Hogele, A., Urbaszek, B., McGhee, E. J., Govorov, A. O., Garcia, J. M., Gerardot, B. D. und Petroff, P. M., *Hybridization of electronic states in quantum dots through photon emission*. Nature **427**, 135-138 (2004).
37. Hogele, A., Alen, B., Bickel, F., Warburton, R. J., Petroff, P. M. und Karrai, K., *Exciton fine structure splitting of Single InGaAs self-assembled quantum dots*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures **21**, 175-179 (2004).
38. McCoy, B. J., *Distribution kinetics modeling of nucleation, growth, and aggregation processes*. Industrial & Engineering Chemistry Research **40**, 5147-5154 (2001).
39. Talapin, D. V., Rogach, A. L., Haase, M. und Weller, H., *Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: Theoretical study*. Journal of Physical Chemistry B **105**, 12278-12285 (2001).
40. Peng, X. G., Wickham, J. und Alivisatos, A. P., *Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "Focusing" of size distributions*. Journal of the American Chemical Society **120**, 5343-5344 (1998).
41. Shiang, J. J., Kadavanich, A. V., Grubbs, R. K. und Alivisatos, A. P., *Symmetry of Annealed Wurtzite Cdse Nanocrystals - Assignment to the C-3v Point Group*. Journal of Physical Chemistry **99**, 17417-17422 (1995).
42. Nosker, R. W. und Mark, P., *Madelung Constants near Principal Nonpolar Faces of Wurtzite and Zinblendes Crystals*. Surface Science **20**, 421-423 (1970).
43. Campbell, B. D. und Farnsworth, H. E., *Studies of Structure and Oxygen Adsorption of {0001} Cds Surfaces by Leed*. Surface Science **10**, 197-214 (1968).
44. Peng, Z. A. und Peng, X. G., *Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society **123**, 1389-1395 (2001).
45. Koberling, F. *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanokristallen* (Verlag Dr. Hut, München, 2001).
46. Hu, J. T., Li, L. S., Yang, W. D., Manna, L., Wang, L. W. und Alivisatos, A. P., *Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods*. Science **292**, 2060-2063 (2001).

47. Manna, L., Scher, E. C. und Alivisatos, A. P., *Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society **122**, 12700-12706 (2000).
48. Peng, X. G., Schlamp, M. C., Kadavanich, A. V. und Alivisatos, A. P., *Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility*. Journal of the American Chemical Society **119**, 7019-7029 (1997).
49. Mokari, T., Rothenberg, E., Popov, I., Costi, R. und Banin, U., *Selective growth of metal tips onto semiconductor quantum rods and tetrapods*. Science **304**, 1787-1790 (2004).
50. Milliron, D. J., Hughes, S. M., Cui, Y., Manna, L., Li, J. B., Wang, L. W. und Alivisatos, A. P., *Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology*. Nature **430**, 190-195 (2004).
51. Hashizume, K., Matsubayashi, M., Vacha, M. und Tani, T., *Individual mesoscopic structures studied with sub-micrometer optical detection techniques: CdSe nanocrystals capped with TOPO and ZnS-overcoated system*. Journal of Luminescence **98**, 49-56 (2002).
52. Dabbousi, B. O., Rodriguez-Viejo, J., Mikulec, F. V., Heine, J. R., Mattoussi, H., Ober, R., Jensen, K. F. und Bawendi, M. G., *(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites*. Journal of Physical Chemistry B **101**, 9463-9475 (1997).
53. Manna, L., Milliron, D. J., Meisel, A., Scher, E. C. und Alivisatos, A. P., *Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals*. Nature Materials **2**, 382-385 (2003).
54. Nethercot, A. H., *Prediction of Fermi Energies and Photoelectric Thresholds Based on Electronegativity Concepts*. Physical Review Letters **33**, 1088-1091 (1974).
55. O'Donnell, K. P., Parbrook, P. J., Yang, F., Chen, X., Irvine, D. J., Trager-Cowan, C., Henderson, B., Wright, P. J. und Cockayne, B., *The Optical-Properties of Wide Bandgap Binary-II-VI Superlattices*. Journal of Crystal Growth **117**, 497-500 (1992).
56. Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag, München, 1999).
57. Ibach, H. und Lüth, H. *Festkörperphysik* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995).
58. Klingshirn, C. *Semiconductor Optics* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997).
59. Mortimer, C. E. *Chemie, Das Basiswissen der Chemie* (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996).
60. Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, New Series, Group III* (Springer, Berlin, 1979).
61. Efros, A. L. und Efros, A. L., *Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere*. Soviet Physics Semiconductors-Ussr **16**, 772-775 (1982).
62. Mews, A., Eychmüller, A., Giersig, M., Schooss, D. und Weller, H., *Preparation, Characterization, and Photophysics of the Quantum-Dot Quantum-Well System CdS/HgS/CdS*. Journal of Physical Chemistry **98**, 934-941 (1994).
63. Mayer-Kuckuk, T. *Atomphysik* (Teubner, B. G., Stuttgart, 1997).
64. Brus, L. E., *Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State*. Journal of Chemical Physics **80**, 4403-4409 (1984).
65. Schmidt, H. M. und Weller, H., *Photochemistry of Colloidal Semiconductors .15. Quantum Size Effects in Semiconductor Crystallites - Calculation of the Energy-Spectrum for the Confined Exciton*. Chemical Physics Letters **129**, 615-618 (1986).
66. Kayanuma, Y., *Wannier Exciton in Microcrystals*. Solid State Communications **59**, 405-408 (1986).
67. Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. und Flannery, B. P. *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
68. FemLab 3.1, FemLab GmbH, Göttingen, Göttingen
69. Matlab 7.0, The MathWorks GmbH, Ismaning
70. Stillmann, G. E. und Wolfe, C. M. (ed. R. K. Willardson, A. C. B.) 380 (Academic, New York, 1977, 1977).
71. Dow, J. D. und Redfield, D., *Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges*. Physical Review B **5**, 594-610 (1972).
72. Miller, D. A. B., Weiner, J. S. und Chemla, D. S., *Electric-Field Dependence of Linear Optical-Properties in Quantum-Well Structures - Wave-Guide Electroabsorption and Sum-Rules*. IEEE Journal of Quantum Electronics **22**, 1816-1830 (1986).
73. Bastard, G., Mendez, E. E., Chang, L. L. und Esaki, L., *Variational Calculations on a Quantum Well in an Electric-Field*. Physical Review B **28**, 3241-3245 (1983).

74. Polland, H. J., Schultheis, L., Kuhl, J., Göbel, E. O. und Tu, C. W., *Lifetime Enhancement of Two-Dimensional Excitons by the Quantum-Confined Stark-Effect*. Physical Review Letters **55**, 2610-2613 (1985).
75. Heller, W., Bockelmann, U. und Abstreiter, G., *Electric-field effects on excitons in quantum dots*. Physical Review B **57**, 6270-6273 (1998).
76. Seufert, J., Obert, M., Rambach, M., Bacher, G., Forchel, A., Passow, T., Leonardi, K. und Hommel, D., *Manipulating single quantum dot states in a lateral electric field*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures **13**, 147-150 (2002).
77. Seufert, J., Obert, M., Scheibner, M., Gippius, N. A., Bacher, G., Forchel, A., Passow, T., Leonardi, K. und Hommel, D., *Stark effect and polarizability in a single CdSe/ZnSe quantum dot*. Applied Physics Letters **79**, 1033-1035 (2001).
78. Gotoh, H., Kamada, H., Ando, H. und Temmyo, J., *Lateral electric-field effects on excitonic photoemissions in InGaAs quantum disks*. Applied Physics Letters **76**, 867-869 (2000).
79. Fry, P. W., Itskevich, I. E., Mowbray, D. J., Skolnick, M. S., Finley, J. J., Barker, J. A., O'Reilly, E. P., Wilson, L. R., Larkin, I. A., Maksym, P. A., Hopkinson, M., Al-Khafaji, M., David, J. P. R., Cullis, A. G., Hill, G. und Clark, J. C., *Inverted electron-hole alignment in InAs-GaAs self-assembled quantum dots*. Physical Review Letters **84**, 733-736 (2000).
80. Raymond, S., Reynolds, J. P., Merz, J. L., Fafard, S., Feng, Y. und Charbonneau, S., *Asymmetric stark shift in AlxIn1-xAs/AlyGal-yAs self-assembled dots*. Physical Review B **58**, R13415-R13418 (1998).
81. Robinson, H. D. und Goldberg, B. B., *Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots*. Physical Review B **61**, R5086-R5089 (2000).
82. Menendez-Proupin, E. und Trallero-Giner, C., *Electric-field and exciton structure in CdSe nanocrystals*. Physical Review B **69**, 125336 (2004).
83. Pokutnyi, S. I., Jacak, L., Misiewicz, J., Salejda, W. und Zegrya, G. G., *Stark effect in semiconductor quantum dots*. Journal of Applied Physics **96**, 1115-1119 (2004).
84. Wen, G. W., Lin, J. Y., Jiang, H. X. und Chen, Z., *Quantum-Confined Stark Effects in Semiconductor Quantum Dots*. Physical Review B **52**, 5913-5922 (1995).
85. Htoon, H., Cox, P. J. und Klimov, V. I., *Structure of excited-state transitions of individual semiconductor nanocrystals probed by photoluminescence excitation spectroscopy*. Physical Review Letters **93**, 187402 (2004).
86. Leatherdale, C. A., Woo, W. K., Mikulec, F. V. und Bawendi, M. G., *On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots*. Journal of Physical Chemistry B **106**, 7619-7622 (2002).
87. Vogel, H. *Gerthsen Physik* (ed. Vogel, H.) (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995).
88. Kubin, R. F. und Fletcher, A. N., *Fluorescence Quantum Yields of Some Rhodamine Dyes*. Journal of Luminescence **27**, 455-462 (1982).
89. Dulkeith, E. *Optische Charakterisierung von Hybridsystemen aus Gold Nanopartikeln und Farbstoffmolekülen* (Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München, München, 2004).
90. Schlegel, G., Bohnenberger, J., Potapova, I. und Mews, A., *Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals*. Physical Review Letters **88**, 137401 (2002).
91. Palinginis, P., Tavenner, S., Lonergan, M. und Wang, H. L., *Spectral hole burning and zero phonon linewidth in semiconductor nanocrystals*. Physical Review B **67**, 201307 (2003).
92. Palinginis, P. und Wang, H. L., *High-resolution spectral hole burning in CdSe/ZnS core/shell nanocrystals*. Applied Physics Letters **78**, 1541-1543 (2001).
93. Orrit, M., *Single-molecule spectroscopy: The road ahead*. Journal of Chemical Physics **117**, 10938-10946 (2002).
94. Moerner, W. E., *A dozen years of single-molecule spectroscopy in physics, chemistry, and biophysics*. Journal of Physical Chemistry B **106**, 910-927 (2002).
95. Tamarat, P., Maali, A., Lounis, B. und Orrit, M., *Ten years of single-molecule spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry A **104**, 1-16 (2000).
96. Raschke, G. *Entwicklung eines konfokalen Mikroskops zur Spektroskopie einzelner Makromoleküle* (Diplomarbeit Ludwig-Maximilians-Universität München, 2000).
97. Saas, F. *Polarisierte Fluoreszenz einzelner asymmetrischer Halbleiter-Nanostäbchen* (Diplomarbeit Ludwig-Maximilians-Universität München, 2003).
98. Reufer, M., Walter, M. J., Lagoudakis, P. G., Hummel, B., Kolb, J. S., Roskos, H. G., Scherf, U. und Lupton, J. M., *Spin-conserving carrier recombination in conjugated polymers*. Nature Materials **4**, 340-346 (2005).

99. Müller, J. *Numerische Simulation zur Optimierung der optischen Lithographie mit großen Aspektverhältnis* (Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Mainz, 2001).
100. Blome, P. G., Wenderoth, M., Hubner, M., Ulbrich, R. G., Porsche, J. und Scholz, F., *Temperature-dependent linewidth of single InP/GaxIn1-xP quantum dots: Interaction with surrounding charge configurations*. *Physical Review B* **61**, 8382-8387 (2000).
101. Empedocles, S. A. und Bawendi, M. G., *Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots*. *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 1826-1830 (1999).
102. Kulik, D., Htoon, H., Shih, C. K. und Li, Y. D., *Photoluminescence properties of single CdS nanorods*. *Journal of Applied Physics* **95**, 1056-1063 (2004).
103. Kuno, M., Fromm, D. P., Johnson, S. T., Gallagher, A. und Nesbitt, D. J., *Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots*. *Physical Review B* **67**, 125304 (2003).
104. Neuhauser, R. G., Shimizu, K. T., Woo, W. K., Empedocles, S. A. und Bawendi, M. G., *Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots*. *Physical Review Letters* **85**, 3301-3304 (2000).
105. Patton, B., Langbein, W. und Woggon, U., *Trion, biexciton, and exciton dynamics in single self-assembled CdSe quantum dots*. *Physical Review B* **68**, 125316 (2003).
106. Seufert, J., Weigand, R., Bacher, G., Kummell, T., Forchel, A., Leonardi, K. und Hommel, D., *Spectral diffusion of the exciton transition in a single self-organized quantum dot*. *Applied Physics Letters* **76**, 1872-1874 (2000).
107. Shimizu, K. T., Neuhauser, R. G., Leatherdale, C. A., Empedocles, S. A., Woo, W. K. und Bawendi, M. G., *Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots*. *Physical Review B* **6320**, 205316 (2001).
108. Ebenstein, Y., Mokari, T. und Banin, U., *Fluorescence quantum yield of CdSe/ZnS nanocrystals investigated by correlated atomic-force and single-particle fluorescence microscopy*. *Applied Physics Letters* **80**, 4033-4035 (2002).
109. Kuno, M., Fromm, D. P., Hamann, H. F., Gallagher, A. und Nesbitt, D. J., *Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior*. *Journal of Chemical Physics* **112**, 3117-3120 (2000).
110. Müller, J., Lupton, J. M., Rogach, A. L., Feldmann, J., Talapin, D. V. und Weller, H., *Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals*. *Applied Physics Letters* **85**, 381-383 (2004).
111. Wang, L. W., *Calculating the influence of external charges on the photoluminescence of a CdSe quantum dot*. *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 2360-2364 (2001).
112. Koberling, F., Mews, A., Philipp, G., Kolb, U., Potapova, I., Burghard, M. und Basche, T., *Fluorescence spectroscopy and transmission electron microscopy of the same isolated semiconductor nanocrystals*. *Applied Physics Letters* **81**, 1116-1118 (2002).
113. Krauss, T. D. und Brus, L. E., *Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals*. *Physical Review Letters* **83**, 4840-4843 (1999).
114. Efros, A. L. und Rosen, M., *Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot*. *Physical Review Letters* **78**, 1110-1113 (1997).
115. Cordero, S. R., Carson, P. J., Estabrook, R. A., Strouse, G. F. und Buratto, S. K., *Photo-activated luminescence of CdSe quantum dot monolayers*. *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 12137-12142 (2000).
116. Wang, X. Y., Zhang, J. Y., Nazzal, A. und Xiao, M., *Photo-oxidation-enhanced coupling in densely packed CdSe quantum-dot films*. *Applied Physics Letters* **83**, 162-164 (2003).
117. Jones, M., Nedeljkovic, J., Ellingson, R. J., Nozik, A. J. und Rumbles, G., *Photoenhancement of luminescence in colloidal CdSe quantum dot solutions*. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 11346-11352 (2003).
118. van Sark, W. G. J. H. M., Frederix, P. L. T. M., Bol, A. A., Gerritsen, H. C. und Meijerink, A., *Blueing, bleaching, and blinking of single CdSe/ZnS quantum dots*. *ChemPhysChem* **3**, 871-879 (2002).
119. Koberling, F., Mews, A. und Basche, T., *Oxygen-induced blinking of single CdSe nanocrystals*. *Advanced Materials* **13**, 672-676 (2001).
120. van Sark, W. G. J. H. M., Frederix, P. L. T. M., Van den Heuvel, D. J., Gerritsen, H. C., Bol, A. A., van Lingen, J. N. J., Donega, C. D. und Meijerink, A., *Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy*. *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 8281-8284 (2001).

121. Marcus, A. *Special Topics in Electrochemistry* (ed. Rock, P. A.) (Elsevier, Amsterdam, 1977).
122. Woggon, U., Gindele, F., Wind, O. und Klingshim, C., *Exchange interaction and phonon confinement in CdSe quantum dots*. Physical Review B **54**, 1506-1509 (1996).
123. Le Thomas, N., Herz, E., Schops, O., Woggon, U. und Artemyev, M. V., *Exciton fine structure in single CdSe nanorods*. Physical Review Letters **94**, 016803 (2005).
124. Moerner, W. E., *Examining Nanoenvironments in Solids on the Scale of a Single, Isolated Impurity Molecule*. Science **265**, 46-53 (1994).
125. Vallée, R. A. L., Van Der Auweraer, M., De Schryver, F. C., Beljonne, D. und Orrit, M., *A microscopic model for the fluctuations of local field and spontaneous emission of single molecules in disordered media*. ChemPhysChem **6**, 81-91 (2005).
126. Türck, V., Rodt, S., Stier, O., Heitz, R., Engelhardt, R., Pohl, U. W., Bimberg, D. und Steingruber, R., *Effect of random field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots*. Physical Review B **61**, 9944-9947 (2000).
127. Besombes, L., Kheng, K., Marsal, L. und Mariette, H., *Few-particle effects in single CdTe quantum dots*. Physical Review B **65**, 121314 (2002).
128. Banin, U., Bruchez, M., Alivisatos, A. P., Ha, T., Weiss, S. und Chemla, D. S., *Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals*. Journal of Chemical Physics **110**, 1195-1201 (1999).
129. Müller, J., Lupton, J. M., Lagoudakis, P. G., Schindler, F., Koeppe, R., Feldmann, J., Talapin, D. V. und Weller, H., *Wavefunction Engineering in Elongated Semiconductor Nanocrystals with Heterogeneous Carrier Confinement*. Nano Letters **im Druck** (2005).
130. Kraus, R., Lagoudakis, P. G., Müller, J., Rogach, A. L., Lupton, J. M., Feldmann, J., Talapin, D. V. und Weller, H., *Interplay between Auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots*. J. Phys. Chem B **im Druck** (2005).
131. Fisher, B. R., Eisler, H. J., Stott, N. E. und Bawendi, M. G., *Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes*. Journal of Physical Chemistry B **108**, 143-148 (2004).
132. Trager-Cowan, C., Parbrook, P. J., Henderson, B. und O'Donnell, K. P., *Band Alignments in Zn(Cd)S(Se) Strained Layer Superlattices*. Semiconductor Science and Technology **7**, 536-541 (1992).
133. Urbaszek, B., Warburton, R. J., Karrai, K., Gerardot, B. D., Petroff, P. M. und Garcia, J. M., *Fine structure of highly charged excitons in semiconductor quantum dots*. Physical Review Letters **90**, 247403 (2003).
134. Klimov, V. I. und McBranch, D. W., *Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals*. Physical Review B **55**, 13173-13179 (1997).
135. Högele, A., Seidl, S., Kroner, M., Karrai, K., Warburton, R. J., Gerardot, B. D. und Petroff, P. M., *Voltage-Controlled Optics of a Quantum Dot*. Physical Review Letters **93**, 217401 (2004).
136. Hofmann, C., Aartsma, T. J., Michel, H. und Köhler, J., *Direct observation of tiers in the energy landscape of a chromoprotein: A single-molecule study*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **100**, 15534 (2003).
137. Shim, M. und Guyot-Sionnest, P., *Permanent dipole moment and charges in colloidal semiconductor quantum dots*. Journal of Chemical Physics **111**, 6955-6964 (1999).
138. Hasselbarth, A., Eychmüller, A. und Weller, H., *Detection of Shallow Electron Traps in Quantum Sized CdS by Fluorescence Quenching Experiments*. Chemical Physics Letters **203**, 271-276 (1993).
139. Schindler, F., Lupton, J. M., Feldmann, J. und Scherf, U., *A universal picture of chromophores in p-conjugated polymers derived from single-molecule spectroscopy*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **101**, 14695 (2004).
140. Müller, J., Lupton, J. M., Rogach, A. L., Feldmann, J., Talapin, D. V. und Weller, H., *Monitoring surface charge migration in the spectral dynamics of single elongated CdSe/CdS nanocrystals*. Physical Review B **eingereicht** (2005).
141. Bayer, M. und Forchel, A., *Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in In<sub>0.60</sub>Ga<sub>0.40</sub>As/GaAs self-assembled quantum dots*. Physical Review B **65**, 041308 (2002).
142. Borri, P., Langbein, W., Schneider, S., Woggon, U., Sellin, R. L., Ouyang, D. und Bimberg, D., *Ultralong dephasing time in InGaAs quantum dots*. Physical Review Letters **8715**, 157401 (2001).
143. Li, L. S. und Alivisatos, A. P., *Origin and scaling of the permanent dipole moment in CdSe nanorods*. Physical Review Letters **90**, 097402 (2003).
144. Laheld, U. E. H. und Einevoll, G. T., *Excitons in CdSe quantum dots*. Physical Review B **55**, 5184-5204 (1997).

145. Janssens, K. L., Partoens, B. und Peeters, F. M., *Magnetoexcitons in planar type-II quantum dots in a perpendicular magnetic field*. Physical Review B **64**15, 155324 (2001).



## Danksagung

Diese Dissertation entstand am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik der Ludwig-Maximilians Universität in München. Bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich sehr herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Jochen Feldmann. Durch sein zielsicheres Gespür für spannende Physik hat er der Arbeit immer wieder neue und richtungsweisende Impulse und Anregungen gegeben. Die vielen Gespräche und Diskussionsrunden haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Er hat mir die Möglichkeit gegeben, meine Ideen unter exzellenten experimentellen und wissenschaftlichen Rahmenbedingungen frei und selbständig umsetzen zu können. Besonders möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, meine Resultate auf Seminaren und internationalen Konferenzen präsentieren zu dürfen.

Ebenso gilt mein besonderer Dank Dr. John Lupton. Obwohl sein Schwerpunkt die Polymerphysik ist, war er auch ein äußerst kompetenter Ansprechpartner für Nanokristalle. Seine Tür stand für mich zu jedem Zeitpunkt für sehr viele, interessanten und anregende Diskussionen offen. Sein untrügerisches Gespür für Veröffentlichungen und seine Kenntnisse auch von vermeintlich kleinen Details aus allen möglichen Publikationen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne die Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horst Weller aus Hamburg. Bedanken möchte ich mich bei Dr. Dmitri Talapin, der die Nanokristalle, mit welchen sich diese Arbeit beschäftigt, synthetisiert hat. An dieser Stelle auch ein Dank an Dr. Andrey Rogach, der zu allen chemischen Fragen rund um Nanokristalle eine kompetente Antwort parat hatte.

Ein sehr herzlicher Dank geht an Florian Schindler für die sehr enge und gute Zusammenarbeit in unserer „Einzelpartikelsubgruppe“, insbesondere auch im Reinraum. Durch seine Erfahrungen in der Einzelpartikelspektroskopie war es mir möglich, schnell mit meinen

## Danksagung

---

Messungen zu beginnen. In diesem Zusammenhang möchte ich auch bei Florian Saas bedanken.

Bedanken möchte mich auch bei Dr. Thomas Klar. Zusammen mit ihm und Hubertus von Poschinger habe ich zu Beginn meiner Zeit in München einiges über Goldnanopartikel gelernt.

Ich möchte mich bei der gesamten „Feldmann Gruppe“ bedanken. Die Atmosphäre in der Gruppe ist äußerst kollegial und freundschaftlich und hat dadurch sehr dazu beigetragen, mich wohl zu fühlen und die ein oder andere wissenschaftliche oder persönliche Durststrecke zu überwinden. Namentlich möchte ich Robert Kraus, Andreas Biebersdorf, Gunnar Raschke, Thomas Franzl, Eric Dulkheit, Pavlos Lagoudakis, Martin Reufer, Clemens Hoffmann und Jürgen Müller nennen.

Danke auch an Anna Helfrich für ihre kompetente Unterstützung in den Präparationslabors. Ein besonderer Dank gilt Werner Stadler. Bei allen technischen Fragen und Problemen war er immer ein äußerst hilfsbereiter und kompetenter Ansprechpartner. Bedanken möchte ich mich auch bei Christian Holopirek für die gute Zusammenarbeit bei elektronischen und elektrischen Problemen. Danke auch an Frau Beier und Frau Adam für ihre Unterstützung bei allen bürokratischen Belangen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich immer in meiner Arbeit unterstützt hat. Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Sonja. Vielen Dank für dein grenzenloses Vertrauen und deine grenzenlose Unterstützung!