
Energietransfer in Nanokristall- Kaskadenstrukturen

Thomas Franzl



München 2006

Energietransfer in Nanokristall- Kaskadenstrukturen

Thomas Franzl

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

vorgelegt von
Thomas Franzl
aus Mühldorf/Inn

München
im Dezember 2006

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann

Zweitgutachter: Prof. Dr. S. Kehrein

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juni 2008

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit:

- *Fast Energy Transfer in Layer-by-Layer Assembled CdTe Nanocrystal Bilayers*
T. Franzl, D. S. Koktysh, T. A. Klar, A. L. Rogach, J. Feldmann, and N. Gaponik Appl. Phys. Lett., **84**, 2904 (2004)
- *Exciton Recycling in Graded Gap Nanocrystal Structures*
T. Franzl, T. A. Klar, S. Schietinger, A. L. Rogach, and J. Feldmann Nano Letters **4**, 1599 (2004)
- *High rate unidirectional energy transfer in directly assembled CdTe nanocrystal bilayers*
T. Franzl, A. Shavel, A. L. Rogach, N. Gaponik, T. A. Klar, A. Eychmüller, and J. Feldmann, Small **1**, 392 (2005)
- *Super efficient exciton funneling in layer-by-layer semiconductor nanocrystal structures*
T. A. Klar, T. Franzl, A. L. Rogach, and J. Feldmann Adv. Mat. **17**, 769 (2005)
- *CdSe:Te Nanocrystals: Band-Edge versus Te-Related Emission*
Thomas Franzl, Josef Müller, Thomas A. Klar, Andrey L. Rogach, and Jochen Feldmann, angenommen bei J. Phy.Chem. C

Weitere Veröffentlichungen:

- *Plasmon resonances in large noble-metal clusters*
C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G von Plessen, J. Feldmann, New J. Phys. **4** (2002) 93
- *Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods*
C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney Phys. Rev. Lett. **88**, 077402 (2002)
- *Biomolecular Recognition Based on Single Gold Nanoparticle Light Scattering*
G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Sönnichsen, T. A. Klar, and J. Feldmann, A. Nichtl, and K. Kürzinger Nano Letters, **3**, 935 (2003)

Vorträge auf Konferenzen Workshops und Seminaren:

- *Temperature dependent fluorescence quantum efficiency and cascaded energy transfer in nanocrystal structures*
Thomas Franzl, Thomas A. Klar, Stefan Rohmoser, Andrey L. Rogach, and Jochen Feldmann, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, März 2006
- *Energy transfer and exciton recycling in nanocrystal multilayer structures*
Thomas Franzl, Stefan Schietinger, Thomas A. Klar, Andrey Rogach, Jochen Feldmann, Riezlern, 2005
- *Exciton recycling in graded gap nanocrystal structures*
Thomas Franzl, Thomas A. Klar, Stefan Schietinger, Andrey L. Rogach, and Jochen Feldmann, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore (USA), Mai 2005
- *Energy transfer and exciton recycling in nanocrystal multilayer structures*
Thomas Franzl, Stefan Schietinger, Thomas A. Klar, Andrey Rogach, Jochen Feldmann, Gruppenseminar Prof. M. Bayer und U. Woggon, Dortmund, Januar 2005
- *Exciton recycling in graded gap nanocrystal structures*
Thomas Franzl, Thomas A. Klar, Stefan Schietinger, Andrey L. Rogach, and Jochen Feldmann, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, März 2005
- *Exciton recycling in graded gap nanocrystal structures*
Thomas Franzl, Thomas A. Klar, Stefan Schietinger, Andrey L. Rogach, and Jochen Feldmann, Herbsttagung der Material Research Society of Amerika, Boston (USA), Dezember 2004
- *Energy transfer between monolayers of highly luminescent CdTe nanocrystals*
T. Franzl, D. Koktysh, S. Schietinger, N. Gaponik, T. A. Klar, A. L. Rogach, J. Feldmann, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, März 2003

- *II-VI-semiconductor quantum dots: Charge-trapping, gain and lasing*
T. Franzl, A. Rogach, J. Feldmann Applications in Photonics and Optoelectronics, Riezlern, 2002
- *Coupling of plasmon modes in metal nanoparticle pairs*
T. Franzl, C. Sönnichsen, G. von Plessen, and J. Feldmann, ECAMP VII, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, April 2001

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	xix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Optische Eigenschaften von Halbleiternanokristallen	5
2.1.1 Makroskopischer Halbleiterkristall	6
2.1.2 Exzitonen in makroskopischen Kristallen	8
2.1.3 Exzitonen in Halbleiternanokristallen	10
2.2 Resonanter Energietransfer zwischen Halbleiternanokristallen	17
2.3 Temperaturabhängiges Verhalten der CdTe Nanokristalle	21
3 Experimentelles	27
3.1 Halbleiternanokristalle aus CdTe	27
3.1.1 Chemische Synthese	27
3.1.2 Größenselektion	29
3.2 Herstellung von Nanokristallmonolagen	30
3.2.1 Schichtsysteme aus Nanokristallen und Polymer	30
3.2.2 Schichtsysteme ohne Polymer	34
3.2.3 Schichtdickenbestimmung	35
3.3 Experimentelle Aufbauten	36
3.3.1 Zeitintegrierte Spektroskopie	36
3.3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie	39
4 Energietransfer zwischen CdTe Nanokristallen	47
4.1 Energietransfer in Polymer/Nanokristall Schichtsystemen	49
4.1.1 Zeitintegrierte Experimente	50
4.1.2 Zeitaufgelöste Experimente	54
4.2 Energietransfer in Schichtsystemen ohne Polymer	61

5	Energietransfer in Nanokristallkaskaden	67
5.1	Probenaufbau	67
5.2	Experimentelle Ergebnisse	70
5.3	Diskussion der Ergebnisse	73
6	Fluoreszenz in Abhängigkeit von Temperatur und Anregung	79
6.1	Experimentelle Daten	79
6.2	Diskussion und Modell	85
7	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	97

Abbildungsverzeichnis

2.1	Dispersionsrelation des Volumenhalbleiters CdTe.	7
2.2	Banddiagramm eines direkten Halbleiters in der Nähe der Bandlücke. Im Bereich der Bandlücke lassen sich sowohl Leitungs- als auch Valenzband durch eine parabolische Näherung beschreiben.	8
2.3	Vergleich zwischen direktem und indirektem Halbleiter. Während beim direkten Halbleiter eine optische Anregung mit einem Photon der Energie E_G möglich ist (linkes Bild), wird bei einem indirekten Halbleiter ein Photon mit der Energie $> E_G$ oder die Wechselwirkung mit einem Phonon benötigt.	9
2.4	Schematische Darstellung der Zustandsdichte in Systemen verschiedener Dimensionalität	10
2.5	Fluoreszenzeigenschaften von Nanokristallen verschiedener Materialien und verschiedener Größen. CdTe Nanokristalle mit Durchmesser zwischen 2 und 4 nm werden mit einer UV- Lampe beleuchtet und emittieren Licht in verschiedenen Farben (linkes Bild). Die rechte Seite zeigt Fluoreszenzspektren verschieden großer Nanokristalle aus typischen II- VI Materialien. Dabei lässt sich die Emission sowohl durch die materialspezifische Bandlücke als auch durch die größenabhängige quantenmechanische Einschränkungsenergie variieren.	11
2.6	Darstellung eines Nanokristalls als sphärischer Potentialtopf. Für Elektronen und Löcher lassen sich die Energieniveaus quantenmechanisch als Potentialtopf beschreiben. Die Übergangsenergien werden von der Bandlücke und den Quantisierungsenergien bestimmt. Optische Übergänge sind nur zwischen Niveaus gleicher Haupt- und Drehimpulsquantenzahl erlaubt.	14
2.7	Energieniveauschema berechnet von Efros und Rosen [1]. Zur Modellierung der Niveaus in Nanokristallen wurde ein Mischen der unterschiedlichen Valenz- und Leitungsbänder berücksichtigt.	16

2.8	Schematische Darstellung des Energietransfers, wie er von Förster beschrieben wurde. Für ein Koppeln müssen die Emission des Donors und die Absorption des Akzeptors spektral überlappen (linkes Bild). Zusätzlich müssen Donor und Akzeptor einen Abstand von wenigen Nanometern haben, da in die Transferrate die sechste Potenz des Abstandes eingeht.(rechtes Bild)	18
2.9	Ablauf eines irreversiblen Energietransferprozesses: 1. Absorption eines Photons durch den Donor 2. Schnelle Relaxation im Donor zum ersten angeregten Zustand 3. Transfer der Energie zum Akzeptor 4. Relaxation im Akzeptor 5. Emission eines Photons durch den Akzeptor.	19
2.10	Abhängigkeit der Bandlücke des CdTe von der Temperatur. Die gestrichelte Linie entspricht Messwerten, die durchgezogene Kurve ist eine Modellrechnung von Camassel et.al.[2]	22
2.11	Wärmekapazität von CdTe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelte Linie entspricht wieder gemessenen Werten, durchgezogen ist eine Modellrechnung von Biernacki [3] gezeigt.	24
3.1	Schematischer Aufbau der Syntheseapparatur. Nach dem Einleiten des Te-Gases wird die Lösung erhitzt und Nanokristalle beginnen zu wachsen.	28
3.2	Schematische Darstellung eines CdTe Nanokristalls inklusive einer einhüllenden Schicht aus TGA Molekülen	29
3.3	Fluoreszenzspektren einer Ausgangslösung und von drei gröbenselektierten Fraktionen	30
3.4	Quantenchemisch berechnete Struktur des verwendeten positiv geladenen Polymers	31
3.5	Glassubstrate werden abwechselnd in eine Lösung aus PDDA und Nanokristallen getaucht, um Monolagen abzuschneiden.	32
3.6	Verschieden große Nanokristalle werden schichtweise angeordnet. Das Ausbilden der Monolagen basiert auf der Elektrostatischen Anziehung zwischen den negativen Ladungen auf der Oberfläche der Kristalle und den positiven Ladungen eines Polymeres.	33
3.7	Monolagen mit unterschiedlichen Oberflächenstabilisatoren können auch ohne eine Polymerzwischenlage aufgebracht werden.	34
3.8	Schichtdickenmessung mit Hilfe eines Dektak 6M. Das Profil wurde an einer Probe aus 150 Lagen Nanokristallen gemessen.	36

3.9	Schematische Darstellung des verwendeten Transmissionsspektrometers. Nachdem eine Wellenlänge durch den Monochromator ausgewählt wurde, wird die Intensität vor und nach der Probe vermessen, und daraus die Extinktion bestimmt.	38
3.10	Aufbau des Lumineszenz- Spektrometers. Sowohl die Anregungs- wie auch die Detektionswellenlänge lässt sich über einen Monochromator festlegen.	39
3.11	Aufbau des Lasersystems	42
3.12	Funktionsweise einer Streakkamera. Einfallende Photonen werden sowohl spektral als auch zeitlich voneinander getrennt.	44
3.13	Typisches CCD Bild einer Streakkameraaufnahme. Während in Richtung der Abszissenachse Photonen verschiedener Wellenlängen aufgefächert werden, stellt die Ordinatenachse den zeitlichen Verlauf einer Fluoreszenz dar.	45
4.1	Schematische Darstellung der Proben. Die Referenzproben bestehen aus je 2 Lagen an Nanopartikeln einer bestimmten Größe (A und B). In der Energietransferprobe wechseln sich die Größen von Monolage zu Monolage ab.	50
4.2	Absorptions und Fluoreszenzspektren der verwendeten Nanokristalle. Orange schraffiert ist der Bereich des spektralen Überlapps markiert.	51
4.3	Die Absorptionsspektren der Referenzproben sind in Grün und Rot dargestellt. Deutlich erkennbar sind die Anteile der 2 Nanopartikelgrößen auch in der Absorption der ET- Probe (Orange).	52
4.4	Fluoreszenz der Referenz- und der ET- Proben, normiert auf deren Absorption bei der Anregewellenlänge	53
4.5	Vergleich der PLE- Spektren von einer reinen Akzeptorprobe (rot) und den Akzeptoren in der ET- Probe (orange)	54
4.6	Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität bei verschiedenen spektralen Positionen innerhalb der inhomogen verbreiterten Ausgangslösung der verwendeten Nanokristalle.	55
4.7	Fluoreszenzverlauf an verschiedenen spektralen Positionen nach einbringen der Partikel in einen dichtgepackten Film. Grün, orange und rot entsprechen unterschiedlichen spektralen Positionen von kurzweilig über das Fluoreszenzmaximum bis hin zur langwelligen Flanke des Fluoreszenzspektrums.	56

4.8	Während im linken Bild die Fluoreszenzverläufe der Donorpartikel in der Referenzprobe und der Mischprobe verglichen werden, zeigt das rechte Bild den selben Vergleich für die Akzeptornanokristalle.	58
4.9	Die Dreiecke stellen die jeweilige Energietransferrate an der entsprechenden Position innerhalb der Donorfluoreszenz dar.	59
4.10	Schematische Zusammenfassung der verschiedenen Energietransferprozesse im Mischsystem.	60
4.11	Schematische Darstellung der verwendeten Proben. Um die erste Schicht an Nanokristallen auf dem Substrat zu fixieren, werden 1 bzw 2 Polyelektrolytlagen verwendet (A und B). Zwischen den Nanokristalllagen hingegen wird auf eine Polyelektrolytschicht verzichtet (C).	61
4.12	Absorptionsspektren der 2 Referenz- sowie der Mischprobe.	62
4.13	Fluoreszenzspektren der 3 untersuchten Proben, normiert auf die Absorption.	63
4.14	Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz in der ET- Probe. Die farbigen Spektren entsprechen der Fluoreszenz zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung (0, 100, 500 1000 und 1500 ps). Gestrichelt ist die Fluoreszenz der Referenzproben dargestellt.	64
4.15	Vergleich der Emission der Donornanopartikel in der Referenzprobe und der Mischprobe	65
5.1	Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der verschiedenen Nanokristallgrößen, die für den Aufbau einer Kaskade verwendet werden sollen. Die Kristalldurchmesser betragen dabei 1,7, 2,5, 3,2 und 3,5 nm. Dabei wurden die verschiedenen Größen so ausgewählt, dass die Emission einer Nanopartikelgröße exakt mit dem ersten Absorptionsmaximum der nächst größeren Nanokristalle zusammenfällt. 68	68
5.2	Schematische Darstellung der Referenzstruktur (links) und der Kaskadenstruktur (rechts). Während die Referenzprobe aus 7 Lagen der größten Nanokristalle mit einem Durchmesser von 3,5 nm besteht, wird die Größe der Kristalle in der Kaskade systematisch vergrößert und anschließend wieder verkleinert. Unterhalb der Strukturen ist das Bandlückenprofil der Proben dargestellt. Während es bei der Referenzprobe flach ist, entsteht in der Kaskade ein trichterförmiges Profil.	69

-
- 5.3 Hier sind die Absorptionsspektren der Kaskade (schwarz durchgezogen) und der einzelnen Referenzproben (farbige Einlage) gezeigt. Die gestrichelte Linie zeigt die gewichtete Absorption berechnet aus den einzelnen Referenzproben. Sie spiegelt die tatsächliche Kaskadenabsorption wieder. In der Kaskade wurde allerdings leicht mehr Material eingelagert. 70
- 5.4 Vergleich der Fluoreszenzspektren von Referenz und Kaskade. Beide Spektren wurden auf ihre Absorption bei der Anregungswellenlänge von 350 nm normiert. Die Emission der Kaskade entspricht in ihrer spektralen Charakteristik exakt der Referenzprobe. Die Emissionsstärke ist um einen Faktor 4 erhöht. 72
- 5.5 Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz von Referenz und Kaskade. Die Emission der zentralen Lage der Kaskade weist eine deutlich verlängerte Emission auf. Dies zeigt den Energietransfer aus den äußeren Schichten hin zum Zentrum der Kaskade. 73
- 5.6 Schematische Darstellung der Situation in der Referenzprobe. Bei einer hochenergetischen Anregung (linkes Bild) treten folgende Prozesse auf: Eine Relaxation erfolgt zum ersten angeregten und optisch Aktiven Niveau (blaue Pfeile), von wo aus eine Rekombination unter Emission eines Photons erfolgt (roter Pfeil), oder die Anregung in einem Fallenzustand gefangen wird (gelber Pfeil, gestrichelte Linien), von wo aus sie nichtstrahlend zerfällt. Bei einer resonanten Anregung (rechtes Bild) treten die selben Prozesse auf, allerdings ist ein Einfangen in Fallenzuständen aufgrund der verringerten Überschussenergie stark vermindert. 74
- 5.7 Vergleich zwischen dem Verlauf der Absorption der Referenzprobe und ihres Anregungsspektrums. Mit zunehmender Anregungsenergie driften beide Spektren mehr und mehr auseinander. Die Quanteneffizienz ist deshalb stark abhängig von der Anregungsenergie. 75

- 5.8 Darstellung der Vorgänge in einer Kaskade. Während, wie in der Referenzprobe, eine Relaxation in einen optisch aktiven Zustand oder in einen Fallenzustand erfolgen kann, ist eine Anregung im Fallenzustand nicht für die Fluoreszenz verloren. Die Anregungsenergie kann durch Energietransfer aus einem Fallenzustand in einen optisch aktiven Zustand der nächsten Schicht recycelt werden (grüne Pfeile). Da der Transfer resonant erfolgt, profitiert man nun von der erhöhten Quanteneffizienz der resonanten Anregung. Vergleicht man die Absorption der Kaskade mit ihrem Anregungsspektrum (unterer Bildteil) so sieht man, dass diese nun parallel verlaufen. Die Effizienz ist somit weniger stark von der Anregungsenergie abhängig. 77
- 6.1 Spektrale Eigenschaften einer untersuchten Referenzprobe. Die Absorption der Probe, bestehend aus 12 Lagen einer Partikelgröße, ist rot dargestellt, die Fluoreszenz blau. Zwischen dem ersten optischen Übergang in der Absorption und der Emission ergibt sich eine Stokes-Verschiebung von 73 nm. 80
- 6.2 Emission der Referenzprobe bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Die unterschiedlich farbigen Spektren entsprechen unterschiedlichen Anregungswellenlängen (dunkelblau = 375 nm, blau = 400 nm, grün = 563 nm, orange = 580 nm). Mit zunehmender Energie der Anregenden Photonen, und damit zunehmender Überschussenergie sinkt die Fluoreszenzeffizienz deutlich. 82
- 6.3 Vergleich der Fluoreszenzausbeute bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Proben temperatur wurde von 6 K auf 250K systematisch erhöht. Das linke Bild zeigt das temperaturabhängige Verhalten unter hochenergetischer Anregung, während im linken Bild die Anregung resonant geschieht. Bei resonanter Anregung ist die Fluoreszenzausbeute deutlich stärker von der Temperatur abhängig als unter hochenergetischer Anregung. In beiden Bildern wurde die selbe Skala für die Fluoreszenzintensität verwendet. 83

- 6.4 Vergleich der über das gesamte Spektrum integrierten Fluoreszenzintensität bei verschiedenen Temperaturen und Anregungswellenlängen. Während gerade für tiefe Temperaturen die Intensität bei hochenergetischer Anregung kaum von der Temperatur abhängt (blauer Graph), zeigt sich bei resonanter Anregung eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit (grüne Kurve). Generell liegt die Fluoreszenzausbeute bei resonanter Anregung deutlich über der Ausbeute bei hochenergetischer Anregung. 84
- 6.5 Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz gemessen mit einer Streakkamera. Bei einer Temperatur von 6 K nimmt die Fluoreszenz unter hochenergetischer Anregung (blau dargestellt) schneller ab als bei resonanter Anregung (grün). 85
- 6.6 Modell der Energieniveaus eines CdTe Nanokristalls in einem exzitonschen Bild. S_0 stellt hier den Grundzustand, S_1 den ersten angeregten Zustand dar. T sind Fallenzustände. Für einen Übergang zwischen S_1 und T muss eine Energiebarriere ΔE_s überwunden werden. Da im Normalfall die Fallenzustände T energetisch tiefer liegen als S_1 , ist die Energiebarriere für den Rückweg von T nach $S_1, \Delta E_t$, größer als ΔE_s . 86
- 6.7 Vergleich der Situationen bei 6 K unter unterschiedlichen Anregungsenergien. Während bei resonanter Anregung die Energiebarriere zu den Fallenzuständen nur schwer Überwunden werden kann (linkes Teilbild), ist dies bei hoher Anregungsenergie deutlich leichter möglich. Sowohl ein direktes Einfangen eines Ladungsträgers als auch ein relaxieren und anschließendes Einfangen werden durch die hohe Überschussenergie ermöglicht (rechtes Bild). 87
- 6.8 Linkes Bild: Energieniveaus eines Nanokristalls nach [4]. Erhöht man bei resonanter Anregung, ausgehend von einer Temperatur von 6 K, die Temperatur auf 250 K (rechtes Bild), so können mehr und mehr Exzitonen in Fallenzuständen gefangen werden, da mit zunehmender thermischer Energie die Energielücke g_1 immer leichter Überwunden werden kann. 88

- 6.9 Vergleich des Fluoreszenzverlaufs bei resonanter Anregung (560nm) und unterschiedlichen Probertemperaturen (oberes Bild). Während Anregungen, die den Zustand S_1 populieren, schnell zerfallen, wird der langlebige Teil der Fluoreszenz durch die Rücktransportrate von T nach S_1 bestimmt (schematische Darstellungen unten). Da es mit steigender Temperatur leichter wird, ΔE_t zu überwinden, nimmt die Rate $T \rightarrow S_1$ zu, die Fluoreszenzintensität nimmt damit schneller ab. 90

Zusammenfassung

Halbleiter Nanokristalle sind derzeit Gegenstand intensiver Untersuchungen. Aufgrund ihrer flexiblen optischen Eigenschaften, die zum einen durch das Material, zum Großteil aber auch einfach durch ihre Größe bestimmt werden, sind sie vielversprechende Kandidaten für optoelektronische Anwendungen. In dieser Arbeit werden Nanokristalle als Bausteine für Überstrukturen verwendet. Um dies zu realisieren, werden hier CdTe Nanokristalle monolagenweise auf ein Glassubstrat aufgebracht. Dabei werden die Größen der Kristalle von Monolage zu Monolage systematisch variiert, so dass sich ein Bandlückenprofil ergibt, das sich trichterartig zum Zentrum der Kaskade hin verringert. Dies ermöglicht es, durch Energietransferprozesse Anregungsenergie über mehrere Lagen von Nanokristallen hinweg zu transportieren.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zum einen gezeigt werden, dass sich CdTe Nanokristalle aufgrund ihrer chemischen Beschaffenheit ideal eignen, Strukturen mit Hilfe eines sogenannten Layer- by- Layer Verfahrens zu erzeugen, um damit einen Energietransfer zwischen Partikeln verschiedener Größen zu realisieren. Dabei konnte eine hohe Transferrate von bis zu $(75\text{ps})^{-1}$ erreicht werden.

Nachdem ein effektiver und sehr schneller Energietransferprozess in Nanokristallschichtsystemen nachgewiesen worden war, konnte eine Kaskade für einen effektiven und gerichteten Energietransport realisiert werden. Dabei stellte es sich heraus, dass zusätzlich zum vorher Beobachteten Transfer auch Anregungen, die in Fallenzuständen gefangen sind, recycelt werden können, und sich damit die Fluoreszenzausbeuten der Strukturen deutlich erhöhen. Die Effizienz einer Kaskade lag dabei um einen Faktor 4 über der Effizienz einer entsprechenden Referenzprobe. Damit konnte eine Erhöhung der Anregungsdichte um einen Faktor 28 erreicht werden.

Zusätzlich konnte durch temperaturabhängige Experimente ein tieferer Einblick in die fundamentalen Prozesse gewonnen werden, die die Fluoreszenzeffizienz solcher Nanokristalle bestimmen.

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten standen viele technologische Entwicklungen ganz im Zeichen der Miniaturisierung. Vor allem in der Elektronik wurde die Integrationsdichte weiter und weiter erhöht. Auch in der Optik und Optoelektronik ist eine starke Tendenz zu immer kleineren und integrierten Systemen festzustellen. Neue Materialsysteme, Herstellungsverfahren und Analysemöglichkeiten treiben diesen Trend immer weiter und schneller voran. Dabei dringt man mehr und mehr in einen Größenbereich vor, in dem die Eigenschaften der Systeme maßgeblich von quantenmechanischen Effekten beeinflusst sind, und eine klassische Beschreibung nicht mehr ausreicht. Dieses Vordringen bewirkt aber auch, dass neue Materialien und Methoden für verschiedenste Anwendungen diskutiert werden. Anwendungsbereiche, in denen diese neuartigen Materialsysteme und Techniken mittlerweile Einzug halten, sind die Telekommunikation, neuartige Einzelphotonenquellen, Laser [5–13], Solarzellen [14–16] oder auch Leuchtdioden und Displays [5, 17–21].

Für viele dieser Teilbereiche der Optoelektronik wurden in den letzten Jahren vor allem niederdimensionale Halbleitersysteme diskutiert [17, 22–29]. Die Einschränkungen für Ladungsträger in ihrer Bewegungsfreiheit führt in solchen Materialien dazu, dass ihre optischen Eigenschaften nicht nur von ihrem Material bestimmt werden, sondern auch über ihre Größe beeinflusst werden können. Gerade Systeme, die in allen Raumrichtungen eingeschränkt sind, sogenannte Quantenpunkte, werden als vielversprechende Kandidaten für zukünftige Anwendungen gehandelt.

Halbleiterquantenpunkte lassen sich in zwei Klassen einteilen. Zum einen die epitaktisch hergestellten Quantenpunkte, die meist in eine kristalline Umgebung eingebettet sind, zum anderen nasschemisch hergestellte kolloidale Quantenpunkte. Letztere haben gegenüber den epitaktischen Quantenpunkten einige Vorteile. Da sie als Lösung vorliegen, können sie sehr flexibel in verschiedenste Strukturen integriert werden. Außerdem ist es über eine chemische Modifikation ihrer Oberfläche möglich, sie mit verschiedensten chemischen Funktionalisierungen zu versehen, was sie flexibel im

Hinblick auf Hybridsysteme macht [17, 30–39]. Zusätzlich erlaubt dies den Einsatz in der Biochemie, wo sie als Biosensoren [30] oder als Fluoreszenzmarkierungen verwendet werden [40–45]. Im Vergleich zu klassischen Markern aus Farbstoffen weisen sie einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt auf und sind zusätzlich sehr stabil gegen Ausbleichen. Da sowohl durch die Auswahl verschiedener Materialien, vor allem aus der Klasse der II-VI- Halbleiter, aber auch durch die Größe der Nanokristalle die Energie für optische Übergänge leicht manipuliert werden kann, sind sie vom UV-Bereich bis hin zu den üblichen Telekommunikationswellenlängen im nahen Infrarotbereich einsetzbar [46, 47]. Die in dieser Arbeit verwendeten CdTe Nanokristalle haben einen typischen Durchmesser von 2 - 5 Nanometern. Ihre niedrigsten optisch aktiven Übergänge befinden sich bei Wellenlängen, die das sichtbare Spektrum zwischen 480 und 750 nm abdecken. Durch ihre spezielle chemische Synthese sind sie an der Oberfläche durch kurzkettige Glykolsäuren stabilisiert, welche sie in Wasser löslich und damit gerade diese CdTe Nanokristalle für biochemische Anwendungen interessant machen. Die vorhandenen negativen Ladungen auf der Oberfläche ermöglichen es aber auch, gezielt Monolagen dieser Nanokristalle unter Verwendung eines von G. Decher vorgestellten Verfahrens herzustellen [48].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung sogenannter Kaskadenstrukturen. Kaskaden aus CdTe Nanokristallen wurden hergestellt, indem Nanokristalle verschiedener Größen systematisch auf Substraten abgeschieden wurden. Als Vorbild solcher Kaskaden dienten sowohl Lichtsammelkomplexe [49], wie sie aus der Natur bekannt sind, aber auch Strukturen aus der Halbleitertechnologie, die ein kaskadenförmiges Bandlückenprofil aufweisen [22, 50]. Natürliche Lichtsammelkomplexe sind dabei so aufgebaut, dass Photonen aus dem Spektrum der Sonne in ringförmigen Molekülen absorbiert werden, von wo aus die absorbierte Energie über mehrere Schritte in ein Reaktionszentrum geleitet wird. Ähnlich geht man in Halbleiterstrukturen vor. Hier werden injizierte Ladungsträger über ein trichterförmiges Bandlückenprofil eingefangen und zu einer aktiven Schicht im Zentrum der Struktur geleitet. Dies ermöglicht es nun, Ladungsträger in dieser zentralen Schicht zu konzentrieren, Inversion zu erzeugen und mit Hilfe einer solchen Struktur einen Laser zu betreiben [22, 23, 51]. Für die Realisierung einer Nanokristallkaskade stellten sich vor allem drei zentrale Fragen:

1. Gibt es einen Prozess, wie zum Beispiel den Energietransfer, der es erlaubt,

Energie in einer Nanokristallkaskade einzufangen und zum Zentrum der Struktur zu transportieren?

2. Lässt sich eine Kaskade mit trichterförmigen Bandlückenprofil aus CdTe Nanokristallen aufbauen, die einen solchen Prozess nutzen kann?
3. Ist der Transport tatsächlich effektiv genug, um mit Hilfe einer Kaskade die optischen Eigenschaften maßgeblich zu verbessern?

Diese Fragen werden in der vorliegenden Arbeit beantwortet. Es wird gezeigt, dass sich aus CdTe Nanokristallen tatsächlich ein Schichtsystem aufbauen lässt, welches ein trichterförmiges Bandlückenprofil aufweist. Durch einen försterartigen Energietransferprozess wird Energie in eine zentrale Lage aus Nanokristallen transportiert, wo sie zur Fluoreszenzausbeute der Kaskade beitragen. Die Quanteneffizienz einer solchen Struktur ist im Vergleich zu herkömmlichen Schichtsystemen um einen Faktor 4 erhöht, was einer Erhöhung der Anregungsdichte um einen Faktor 28 entspricht. Dies ist möglich, da nicht nur Anregungen aus strahlenden Zuständen transportiert werden, sondern darüber hinaus auch Anregungen aus nichtstrahlenden Oberflächenzuständen recycelt werden können. Zusätzlich zeigt sich, dass man mit Hilfe von temperaturabhängigen Messungen einen tieferen Einblick in die fundamentalen optischen Prozesse in Halbleiter Nanokristallen gewinnen kann.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich deshalb wie folgt:

In Kapitel 2 sollen Grundlagen, die zur Diskussion der Ergebnisse notwendig sind, vermittelt werden. Dabei wird als erstes eine Beschreibung der Nanokristalle als 0-dimensionales Halbleitersystem eingeführt. Die Energieniveaus können in erster Näherung durch einen sphärischen Potentialtopf beschrieben werden. Aufgrund der starken Einschränkung der Ladungsträger kann die Coulombwechselwirkung als Störung betrachtet werden. Zusätzlich wird ein erweitertes Modell von Efros und Rosen et. al. vorgestellt [1], das vor allem für sehr kleine Nanokristalle eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefert. Außerdem sollen im Kapitel 2 Grundlagen zum Thema Energietransfer gegeben werden, da die Nanokristalle über einen Energietransfer, wie ihn Theodor Förster erstmalig beschrieben hat, miteinander koppeln. Am Ende dieses Kapitels wird zusätzlich auf temperaturabhängige Effekte in Halbleiterpartikeln eingegangen werden, da dies ermöglicht, die Prozesse in den

Quantenpunkte detaillierter zu beschreiben.

Kapitel 3 befasst sich anschließend mit den experimentellen Details dieser Arbeit. Es wird zum einen auf die verwendeten Meßaufbauten eingegangen, die sowohl für zeitintegrierte als auch zeitaufgelöste Spektroskopie verwendet worden sind. Ein weiterer wichtiger Abschnitt befasst sich mit der Synthese der CdTe Nanokristalle. Die in wässriger Lösung vorliegenden Nanokristalle werden dann Monolage für Monolage auf Substraten abgeschieden (Layer- by Layer, LbL). Auch diese Vorgehensweise wird in Kapitel 3 näher beschrieben.

Die Ergebnisse der Untersuchung von Schichtsystemen aus CdTe Quantenpunkten werden dann in den Kapiteln 4-6 vorgestellt. Kapitel 4 befasst sich mit dem Energietransfer zwischen verschiedenen großen Nanokristallen. Hier wird im Besonderen auf die Effizienz des Energietransfers eingegangen, zum anderen wird aber auch die Dynamik eines solchen Prozesses untersucht. Zusätzlich wird auch der Einfluss des Abstandes zwischen den koppelnden Partikeln diskutiert. Kapitel 5 stellt die zentralen Ergebnisse dieser Doktorarbeit dar. Hier wird gezeigt, dass sich eine Kaskade aus kolloidalen Quantenpunkten tatsächlich realisieren lässt und sich damit die Effizienz solcher Nanokristallfestkörper deutlich steigern lässt. Die Ergebnissen werden anhand eines Modells diskutiert. Außerdem wird auf den zugrundeliegenden Mechanismus genauer eingegangen. Um einen tieferen Einblick in die fundamentalen Prozesse in den verwendeten Nanokristallen zu gewinnen, wird im letzten Kapitel die Fluoreszenzausbeute in Abhängigkeit der Temperatur und der Anregungsenergie experimentell genauer betrachtet, und anhand eines Einzelpartikelmodells diskutiert. Die Arbeit endet mit einer kurzen Zusammenfassung und einem Ausblick.

2 Grundlagen

Im ersten Kapitel dieser Arbeit wird nun auf die theoretischen Grundlagen eingegangen, die zum Verständnis der Ergebnisse benötigt werden. Dabei werden in Abschnitt 2.1 Volumenhalbleiter kurz beschrieben, das Hauptaugenmerk liegt dann aber in der Beschreibung der CdTe Nanokristalle als 0-dimensionales System. Insbesondere werden Methoden vorgestellt, die es ermöglichen, Energieniveaus in diesen Nanokristallen zu berechnen. Zusätzlich werden in diesem Kapitel auch die optischen Eigenschaften kolloidaler Nanokristallösungen betrachtet.

Da der wesentliche Teil der Arbeit sich mit dem Energietransfer zwischen Nanokristallen beschäftigt, wird die Theorie von Förster in Abschnitt 2.2 beschrieben. Außerdem wird ein Ausblick auf erweiterte Modelle gegeben. Der letzte Abschnitt dieses Grundlagenkapitels gibt dann einen detaillierten Einblick in temperaturabhängige Effekte, die zum Verständnis der verschiedenen Prozesse in Nanokristallen notwendig sind.

2.1 Optische Eigenschaften von Halbleiternanokristallen

Die Eigenschaften von kolloidalen Halbleiternanokristallen lassen sich durch bekannte Theorien aus der Festkörper- und Molekülphysik beschreiben. Sie stellen quasi eine Mischung aus Molekül und Volumenhalbleiter dar. Sie weisen zum einen die geordnete Gitterstruktur eines Kristalls auf, in ihre Eigenschaften fließt also die Bandlücke des Volumenkristalls mit ein. Zum anderen treten durch die Niederdimensionalität diskrete Energiezustände auf, wie man sie von Molekülen her kennt. Diese Phänomene sollen im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

2.1.1 Makroskopischer Halbleiterkristall

Die Eigenschaften eines Festkörpers werden maßgeblich durch seine Anordnung der Atome in Form eines periodischen Gitters bestimmt. Dabei wird die exakte Anordnung der Atome innerhalb des Gitters durch die Gittervektoren \mathbf{R} bestimmt. Während die an festen Orten befindlichen Atomrümpfe ein periodisches Potential $U(\mathbf{r})$ erzeugen, können sich Elektronen in diesem Potential bewegen. Damit ergibt sich ein Hamilton-Operator der Form [52]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Dabei ist U wegen der Gitterperiodizität translationsinvariant, d.h. $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Als Lösung erhält man ebene Wellen $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, multipliziert mit einer periodischen Funktion $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ mit $(u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}))$, wobei n die Vielfachheit der Bloch-Lösung darstellt und \mathbf{n} einem Wellenvektor entspricht. Man erhält also als Lösung der Schrödingergleichung die so genannte Blochfunktion:

$$\psi_{n\mathbf{k}} = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

Da die beiden möglichen Lösungen aber am Rand der 1. Brillouinzone nicht mehr wie beim freien Elektron entartet sind, lassen sich nun nicht erlaubte Energiewerte, sogenannte Bandlücken, für Elektronen im Festkörper berechnen. Typischerweise wird dies in Form eines Dispersionsdiagramms gezeichnet. Hierbei werden die erlaubten Energiewerte gegenüber den entsprechenden Impulswerten aufgetragen. Die Berechnung kann mit Hilfe einer Pseudopotential- Methode erfolgen. Für den Volumenhalbleiter CdTe wurde dies von Cohen et. al. durchgeführt [53]. Das Ergebnis der Rechnung ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

Hier ist bereits zu erkennen, dass es Bereiche gibt, in denen die Bänder Extrema aufweisen, während es energetische Bereiche gibt, die nicht erlaubt sind. Die Extrema lassen sich nun als Reihe entwickeln, und somit in einer ersten Näherung als parabolisch beschreiben. Dabei erhält man für die erlaubten Energiewerte

$$E(k) = \sum \frac{1}{2} k_i^2 \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} = \sum \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_{e^*}(k_i)} \quad (2.3)$$

wobei $m_{e^*}(k_i)$ die richtungsabhängige effektive Masse ist. Da sich eine tatsächliche Bandlücke E_G ergibt, die Extrema also energetisch voneinander getrennt sind, und

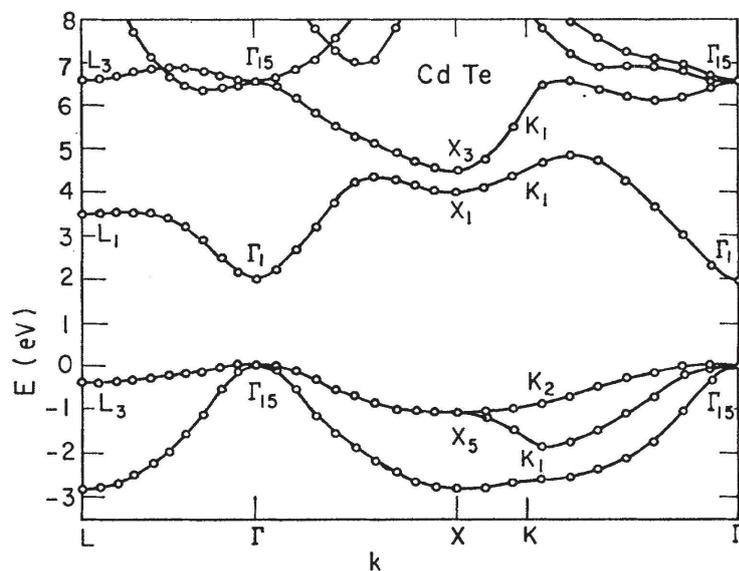


Abbildung 2.1: Dispersionsrelation des Volumenhalbleiters CdTe.

nicht überlappen, handelt es sich bei CdTe um einen Halbleiter. Dies impliziert, dass ein Halbleiter wie CdTe bei einer Temperatur $T=0$ ein Isolator ist, da alle Zustände im höchsten besetzten Niveau (dem Valenzband) gefüllt sind, während die Zustände im niedrigsten nicht besetzten Band (dem Leitungsband) leer sind. Zur elektrischen Leitfähigkeit tragen also nur Elektronen bei, die bei einer Temperatur $\neq 0$ thermisch über die Bandlücke hinweg angeregt werden, und somit freie Zustände vorfinden, die es ihnen erlauben, sich im Kristallgitter zu bewegen.

Die Dispersionsrelation eines direkten Halbleiters kann schematisch wie in Bild 2.2 dargestellt werden. Sowohl die Valenzbänder als auch das Leitungsband sind parabolisch genähert.

Neben einer thermischen Anregung der Elektronen kann ein Übergang vom Valenz- in das Leitungsband auch durch die Absorption eines Photons eintreten. Dabei ist zu beachten, dass das Photon eine größere Energie als die Bandlücke besitzen muss, also $\hbar\omega = E_{\text{Photon}} \geq E_G$. Der Impuls der Photonen ist im Vergleich zum Impuls eines Elektrons verschwindend gering, daher sind im Dispersionsdiagramm nur senkrechte

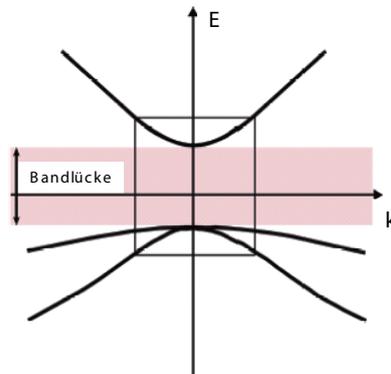


Abbildung 2.2: Banddiagramm eines direkten Halbleiters in der Nähe der Bandlücke. Im Bereich der Bandlücke lassen sich sowohl Leitungs- als auch Valenzband durch eine parabolische Näherung beschreiben.

Übergänge möglich. Man unterscheidet deshalb so genannte direkte und indirekte Halbleiter, je nachdem, ob das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes beim selben Wellenvektor k auftreten (direkt) oder nicht (indirekt).

Während bei einem direkten Halbleiter ein Elektron durch ein Photon der Energie E_G angeregt werden kann (siehe Bild 2.3a), ist bei einem indirekten Halbleiter zusätzlich die Wechselwirkung mit einem Phonon nötig, welches den fehlenden Impuls bereitstellt (2.3b). Wie in Bild 2.1 zu sehen ist, handelt es sich bei CdTe um einen direkten Halbleiter. Die Bandlücke beträgt für CdTe 1,56 eV. Tabelle 2.1 enthält die wichtigsten Materialkonstanten für CdTe.

Materialparameter	Wert für Cd Te
Bandlücke	1,56 eV
effektive Masse e	0,14 m_0
effektive Masse h_l	0,35 m_0
ϵ_r	7,2

Tabelle 2.1: Materialparameter eines makroskopischen CdTe Halbleiterkristalls.

2.1.2 Exzitonen in makroskopischen Kristallen

Wurde bisher von einer optischen Anregung gesprochen, so wurde davon ausgegangen, dass ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband gehoben wird. Dabei

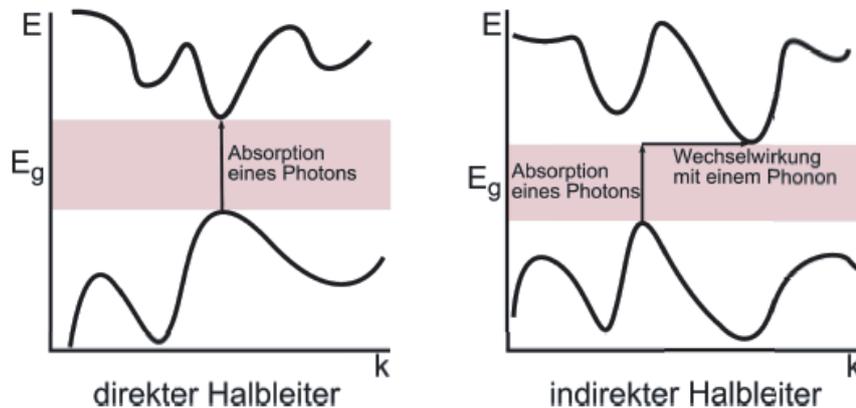


Abbildung 2.3: Vergleich zwischen direktem und indirektem Halbleiter. Während beim direkten Halbleiter eine optische Anregung mit einem Photon der Energie E_G möglich ist (linkes Bild), wird bei einem indirekten Halbleiter ein Photon mit der Energie $> E_G$ oder die Wechselwirkung mit einem Phonon benötigt.

hinterlässt es ein Loch im Valenzband. Da beide Ladungsträger über eine Coulombanziehung wechselwirken, können sie nicht einzeln betrachtet werden. Es kann sich ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, ein sogenanntes Exziton, bilden. Da ein Exziton aus einer positiven und einer negativen Ladung besteht, lässt es sich entsprechend dem bekannten Wasserstoffatom quantenmechanisch beschreiben, allerdings mit geänderten effektiven Massen und einer anderen Dielektrizitätskonstante ϵ . Die Energiezustände des Exzitons lassen sich folglich durch den Hamiltonoperator:

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

beschreiben. Hier stellen die ersten beiden Terme die kinetischen Energien von Elektron und Loch dar, der letzte Term entspricht der Coulombwechselwirkung. Mit den bekannten Lösungen für das Wasserstoffatom ergeben sich Energiezustände in Abhängigkeit einer Hauptquantenzahl n und der Rydbergkonstante R_y :

$$E_n = \frac{R_y}{n^2} \quad (2.5)$$

$$R_y = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a_B} \quad (2.6)$$

Die Rydbergkonstante enthält wiederum den Bohrschen Radius des Exzitons

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.7)$$

wobei μ der reduzierten Masse mit $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ entspricht. Da sich aufgrund der relativ geringen effektiven Masse und des hohen Brechungsindizes der Halbleiternanokristalle Exzitonradien um die 5 Nanometern ergeben, spricht man hier von Wannier-Mott-Exzitonen. Die typischen Bindungsenergien liegen im Bereich einiger 10 meV [54].

2.1.3 Exzitonen in Halbleiternanokristallen

Im folgenden Abschnitt sollen nun Halbleiternanokristalle betrachtet werden. Da im ausgedehnten Festkörper keine räumliche Beschränkung für die Bewegung der Ladungsträger, sowie keine Einschränkung für den Impuls herrscht, nimmt die Zustandsdichte oberhalb der Bandlücke in Form einer Wurzelfunktion zu (siehe Bild 2.4, linkes Teilbild).

Beschränkt man nun die Bewegung in einer Richtung, wie es zum Beispiel in epitaktisch gewachsenen Quantenfilmen der Fall ist, so erhält man einen stufenförmigen

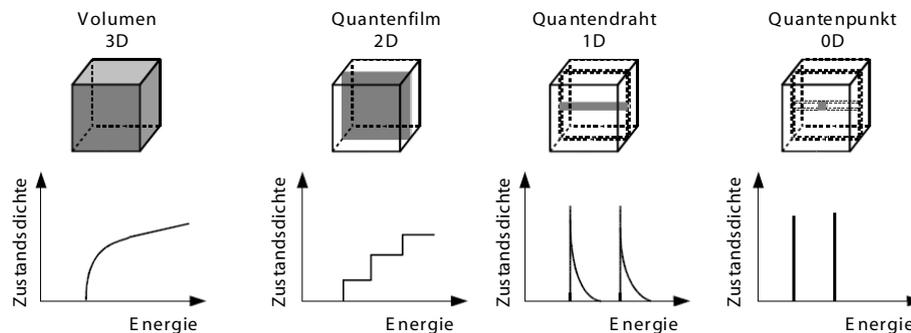


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Zustandsdichte in Systemen verschiedener Dimensionalität

Verlauf der Zustandsdichte. Bei einer Einschränkung in 2 Dimensionen entstehen weitere Sprünge in der Zustandsdichte (siehe Bild 2.4, mittlere Abbildungen), wobei in beiden Fällen aber noch kontinuierliche Energiewerte auftreten. Erst bei einer Beschränkung in allen 3 Raumrichtungen treten diskrete Werte auf, wie in Bild 2.4 rechts gezeigt ist. Die Lage dieser diskreten Energiewerte wird massiv von der räumlichen Einschränkung bestimmt. Dadurch lassen sich zum Beispiel die optischen Eigenschaften von kolloidalen Halbleiternanokristallen nicht nur durch ihre Materialzusammensetzung variieren [46], sondern werden maßgeblich durch ihre Größe bestimmt[55].

Da im Fall von CdTe, aus dem die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel bestehen, der typische Durchmesser im Bereich von 2 - 5 nm liegt, und damit der Durchmesser deutlich unterhalb des Bohrschen Radius des Exzitons in diesem Material liegt, spricht man hier von starker Einschränkung (engl. strong confinement). Der deutliche Einfluss der Größe auf die Lage der erlaubten Energiewerte lässt sich einfach zeigen, indem man die Fluoreszenz verschieden großer Nanokristalle betrachtet, wie es in Abbildung 2.5 zu sehen ist.

Wie sich die Größe der Nanokristalle auf die spektralen Eigenschaften der

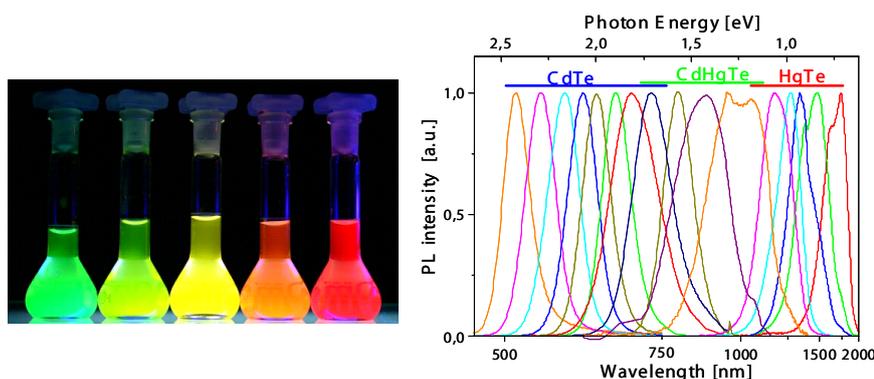


Abbildung 2.5: Fluoreszenzeigenschaften von Nanokristallen verschiedener Materialien und verschiedener Größen. CdTe Nanokristalle mit Durchmesser zwischen 2 und 4 nm werden mit einer UV-Lampe beleuchtet und emittieren Licht in verschiedenen Farben (linkes Bild). Die rechte Seite zeigt Fluoreszenzspektren verschieden großer Nanokristalle aus typischen II- VI Materialien. Dabei lässt sich die Emission sowohl durch die materialspezifische Bandlücke als auch durch die größenabhängige quantenmechanische Einschränkungsenergie variieren.

Nanopartikel auswirkt, soll nun näher untersucht werden. Da im Bereich der starken Einschränkung der Einfluss der Quantisierung deutlich stärker ist als der Einfluss der Coulombwechselwirkung, können Elektron und Loch in erster Näherung als unabhängige Teilchen betrachtet werden. Die Coulombwechselwirkung soll dann als weiterer Term in die Berechnung der Energieeigenwerte eingeführt werden. Durch diese starke Einschränkung kann man eigentlich nicht mehr von einem Exziton im klassischen Sinn sprechen. Da dieser Begriff aber in der Literatur auch für Nanokristalle geprägt ist, soll er auch weiterhin verwendet werden.

Partikel im sphärischen Potentialtopf und starke Einschränkung

Eine Berechnung der Energieeigenwerte der Ladungsträger im Nanokristall lässt sich erreichen, indem man die zeitunabhängige Schrödingergleichung eines sphärischen Potentialtopfs löst, der durch ein radialsymmetrisches Potential $U(r)$ bestimmt wird. Der Hamiltonoperator dieses Systems lautet also [56]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

wobei $\mathbf{r} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ist. Aufgrund der radialen Symmetrie werden die Lösungen in sphärischen Koordinaten angegeben. Es ergibt sich ein Laplace- Operator:

$$\nabla^2 = -\frac{1}{\mathbf{r}^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\mathbf{r}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) - \frac{1}{\mathbf{r}^2} \frac{1}{\sin(\theta)} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (2.9)$$

Hierbei stellt r den radialen Abstand vom Zentrum des Potentials dar, während θ und φ die Winkelkoordinaten darstellen. Man erhält hierfür die Lösung

$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = \frac{\mathbf{u}_{n,l}(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2.10)$$

in der $Y_{l,m}$ die Laguerre- Polynome sind. Damit werden die Energieeigenwerte durch die radiale Schrödingergleichung festgelegt:

$$E_{n,l} \mathbf{u}_{n,l}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{d^2}{dr^2} + U(r) + \frac{\hbar^2}{2Mr^2} l(l+1) \right] \mathbf{u}_{n,l} \quad (2.11)$$

Die Lösungen werden durch 3 Quantenzahlen analog zum Wasserstoffatom charakterisiert: Die Hauptquantenzahl n , die Drehimpulsquantenzahl l und die z -Komponente des Drehimpulses m . Entsprechend ihrem Drehimpuls werden die Energieniveaus mit s, p, d, und f bezeichnet. Betrachtet man nun das einfachste Potential, einen sphärischen Potentialtopf mit $U(r) = 0$ für $r \leq a$ und $U(r) = \infty$ für $r > a$ (a ist der Partikelradius), so lassen sich die Energieeigenwerte durch die sphärischen Besselfunktionen χ_{nl} beschreiben:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2ma^2} \quad (2.12)$$

Hier ist bereits zu erkennen, dass durch die quadratische Abhängigkeit der Energiewerte vom Durchmesser des Potentialtopfes sehr hohe Quantisierungsenergien auftreten können.

Betrachtet man nun einen Nanokristall als System mit starker Einschränkung, so erhält man die Gesamtenergie des Exzitons aus der Bandlücke des Halbleitermaterials und den Quantisierungsenergien der beiden Ladungsträger.

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

wobei $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ wieder die reduzierte Masse darstellt [57]. Die einzelnen Energieniveaus lassen sich schematisch, wie in Bild 2.6 gezeigt, veranschaulichen.

Wie hier bereits angedeutet ist, sind optisch nur Übergänge zwischen Niveaus gleicher Haupt und Drehimpulsquantenzahl erlaubt, um sowohl Energie- als auch Drehimpulserhaltung zu gewährleisten.

Coulombwechselwirkung des Exzitons im Nanokristallsystem

In Gleichung 2.13 wurde für die Berechnung der Energieeigenwerte angenommen, dass Elektron und Loch unabhängig voneinander im Nanokristall existieren. Obwohl die attraktive Coulombwechselwirkung im Falle der starken Einschränkung deutlich kleiner als die Quantisierungsenergie ist, kann sie dennoch nicht vollständig außer Acht gelassen werden. Für den Hamiltonoperator ergibt sich deshalb:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + U_e(\mathbf{r}_e) + U_h(\mathbf{r}_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left| \vec{r}_e - \vec{r}_h \right|} \quad (2.14)$$

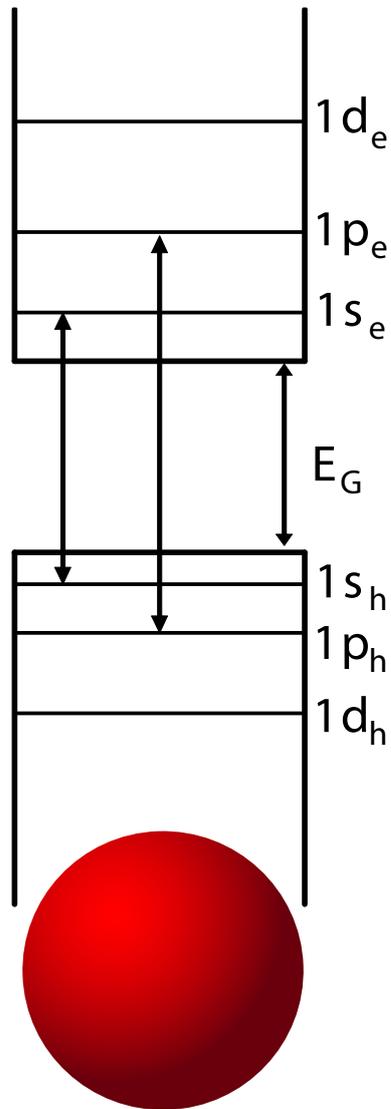


Abbildung 2.6: Darstellung eines Nanokristalls als sphärischer Potentialtopf. Für Elektronen und Löcher lassen sich die Energieniveaus quantenmechanisch als Potentialtopf beschreiben. Die Übergangsenergien werden von der Bandlücke und den Quantisierungsenergien bestimmt. Optische Übergänge sind nur zwischen Niveaus gleicher Haupt- und Drehimpulsquantenzahl erlaubt.

Betrachtet man den Anteil der Coulombwechselwirkung mittels Variationsrechnung, so ergibt sich für den ersten optisch erlaubten Übergang folgender Zusammenhang [58]:

$$E_{1_s \rightarrow 1_s} = E_G + \frac{\hbar^2 \chi_{1,0}^2}{2\mu a^2} - 1,786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a} \quad (2.15)$$

Für einen Nanokristall aus CdTe erhält man eine Bandlückenenergie E_G von ca 1,5 eV. Die Quantisierungsenergien bei einem Kristalldurchmesser von 2,5 nm betragen hier 2,4 eV für das Elektron, bzw 0,6 eV für das Loch. Die Korrektur durch die Coulombwechselwirkung beträgt hingegen nur 0,25 eV. Es handelt sich also wirklich um eine starke Einschränkung, die Coulombwechselwirkung kann als Störung betrachtet werden [59].

Vergleicht man die Energiewerte, die mit Hilfe einer solchen effektiven Massen-Näherung berechnet worden sind, mit Werten aus Absorptionsexperimenten, so ergeben sich besonders für kleine Nanokristalle mit Durchmessern unter 3 nm erhebliche Abweichungen. Diese können zum Beispiel dadurch erklärt werden, dass die untersuchten Partikel nicht exakt sphärisch sind, die Wände des Potentialtopfs endlich sind oder eine Parabolische Näherung nicht möglich ist. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass sich vor allem die drei Lochbänder mischen können. Daraus ergeben sich neue Quantisierungsenergien. Dies wurde von Efros und Rosen ausführlich untersucht. In einem in [1] vorgestellten 8- Band Modell ergeben sich für Elektronen und Löcher die in Bild 2.7 dargestellten Quantisierungsenergien. Ein solches 8- Band Modell soll später verwendet werden, um für die im Experiment verwendeten Nanokristalle Energiewerte zu berechnen.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Energiezustände in sphärischen Nanokristallen gut verstanden sind. Gerade verfeinerte Modelle, wie z.B. von Efros zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment [60, 61, 61–64]. Einen guten Überblick über die verschiedenen in der Literatur diskutierten Modelle gibt Yoffe et.al. oder Lippens et.al. [55, 65, 66].

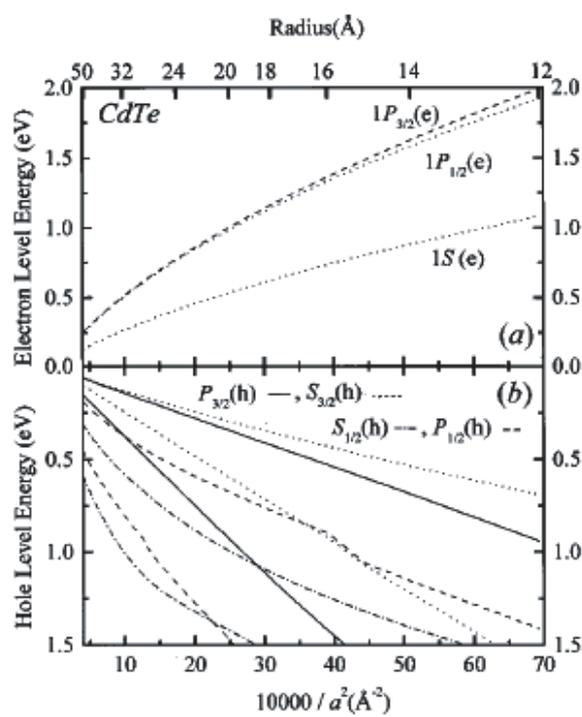


Abbildung 2.7: Energieniveauschema berechnet von Efros und Rosen [1]. Zur Modellierung der Niveaus in Nanokristallen wurde ein Mischen der unterschiedlichen Valenz- und Leitungsbänder berücksichtigt.

2.2 Resonanter Energietransfer zwischen Halbleiternanokristallen

In dieser Arbeit soll eine Kaskade aus Nanokristallen vorgestellt werden, die, ähnlich wie in natürlichen Photosynthesekomplexen, Energie sammelt und zu einem Zentrum hin weitergibt. Der dahinterstehende Mechanismus ist ein Energietransferprozess, der als Hauptanteil eine Dipol-Dipol-Kopplung enthält, wie er erstmalig von Förster 1948 beschrieben worden ist [67]. Im folgenden Abschnitt sollen nun allgemeine Grundlagen eines solchen Prozesses beschrieben werden. Zusätzlich werden Faktoren beschrieben, die für die Anwendung auf CdTe Nanokristallen im speziellen wichtig sind.

Beim klassischen Energietransfer nach Förster handelt es sich wie bereits erwähnt um ein Koppeln zweier Dipole. Da der Transfer strahlungslos abläuft, müssen diese beiden Dipole in einem sehr kleinen Abstand zueinander sein. Es handelt sich also nicht um einen Fernfeldeffekt, sprich einer Photonemission, gefolgt von einer Reabsorption, sondern um ein direktes Nahfeldkoppeln. Aus diesem Grund ist der typische Abstand, in dem sich 2 koppelnde Farbstoffmoleküle befinden müssen, auf einen Bereich von wenigen Nanometern festgelegt. Arbeiten in der Gruppe von V. Klimov zeigen, dass sich für Nanokristalle ein ähnliches Ergebnis ergibt [68–71]. Da es sich bei einem solchen Energietransfer um einen Prozess handelt, der die Energie erhält, daher auch der Name resonanter Energietransfer, muss das Energie abgebende Molekül oder Partikel (der Donor), wie auch das Energie annehmende Molekül (der Akzeptor) Zustände besitzen, die energetisch überlappen. Im spektroskopischen Sinne heißt das, die Emission des Donors muss mit der Absorption des Akzeptors ein nicht verschwindendes Überlappintegral besitzen. Dies ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Da man im Allgemeinen davon ausgeht, dass die Raten für solche Energietransferprozesse deutlich niedriger sind als vibronische Relaxationsprozesse, handelt es sich bei einem Energietransfer um einen irreversiblen Mechanismus. Ordnet man nun statt 2 koppelnden Molekülen oder Nanokristallen mehrere nebeneinander an, so erhält man eine Kaskade mit einem gerichteten Energietransfer auf den energetisch niedrigsten Akzeptor hin. Ein Energietransfer läuft also in folgenden Einzelschritten

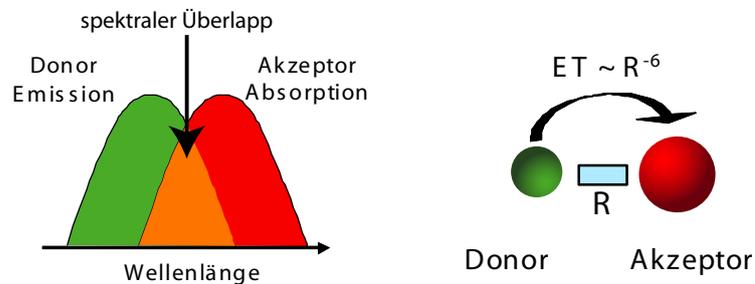


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Energietransfers, wie er von Förster beschrieben wurde. Für ein Koppeln müssen die Emission des Donors und die Absorption des Akzeptors spektral überlappen (linkes Bild). Zusätzlich müssen Donor und Akzeptor einen Abstand von wenigen Nanometern haben, da in die Transferrate die sechste Potenz des Abstandes eingeht. (rechtes Bild)

ab (dargestellt in Bild 2.9):

1. Vom Donor wird ein Photon der Energie E_{Photon} absorbiert.
2. Die Anregung relaxiert unter Emission von Phononen auf den energetisch niedrigsten angeregten Zustand.
3. Zusätzlich zu den strahlenden und nichtstrahlenden Prozessen eines einzelnen Moleküls ergibt sich jetzt die Möglichkeit, die Anregungsenergie nicht strahlend an einen Akzeptor weiterzugeben.
4. Auch im Akzeptor findet eine schnelle Relaxation statt.
5. Schließlich kann die Anregung im Akzeptor unter Emission eines Photons oder durch andere nichtstrahlende Prozesse zerfallen

Förster beschrieb nun in seiner Arbeit diesen Dipol-Kopplungsprozess näher. Zum einen erhält man die bereits erwähnte starke Abhängigkeit der Transfereffizienz vom Abstand der beiden Dipole. Die Effizienz ist hier indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes. Zum anderen sind aber auch die Orientierung, also

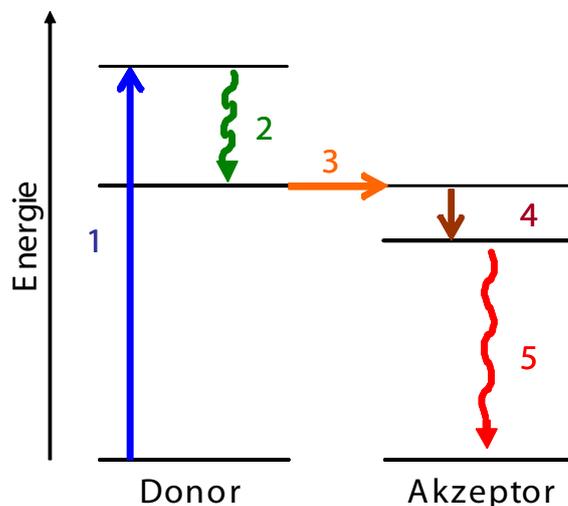


Abbildung 2.9: Ablauf eines irreversiblen Energietransferprozesses: 1. Absorption eines Photons durch den Donor 2. Schnelle Relaxation im Donor zum ersten angeregten Zustand 3. Transfer der Energie zum Akzeptor 4. Relaxation im Akzeptor 5. Emission eines Photons durch den Akzeptor.

die Ausrichtung der beiden koppelnden Dipole, und das Überlappintegral entscheidend. Mit diesen Voraussetzungen kann nun die Übergangsrate in einer Form dargestellt werden, die sie mit den Spektren von Donor und Akzeptor verbindet. Man erhält:

$$\Gamma_{\text{Förster}} = \frac{9c^4 \kappa^2}{8\pi n^4 R^6 \tau_{\text{rad}}} \int \frac{f(\omega) \sigma(\omega)}{\omega^4} d\omega \quad (2.16)$$

Hier ist c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, n der Brechungsindex des umgebenden Mediums, τ_{rad} ist die strahlende Rate des Donors. $f(\omega)$ stellt das normierte Emissionsspektrum des Donors dar, $\sigma(\omega)$ den Absorptionsquerschnitt des Akzeptors. κ^2 ist ein sogenannter Orientierungsfaktor, der die Lage der koppelnden Dipole zueinander berücksichtigt. Im Falle schnell rotierender Dipole wie zum Beispiel bei Molekülen in einer Lösung, mittelt sich dieser Wert zu $3/2$. Häufig findet man in der Literatur auch den Begriff des Försterradius R_0 . R_0 ist der Abstand, bei dem die Transfereffizienz gerade 50% beträgt. Man erhält also $\Gamma_{\text{Förster}} \sim \left(\frac{R_0}{R}\right)^6$.

Wie wir sehen werden, können alle Voraussetzungen durch die Verwendung von CdTe Nanokristallen erfüllt werden und somit ein effizienter Energietransfer ermöglicht

werden. Ein geringer Abstand der einzelnen Nanokristalle wird durch das in Kapitel 3 beschriebene Layer- by- Layer Verfahren erreicht. Der Überlapp der Emissions- und Absorptionsspektren wird durch Auswahl geeigneter Partikelgrößen gewährleistet. Die Orientierung der Dipole spielt bei CdTe Nanokristallen ebenso wie bei Molekülen in Lösung keine Rolle, da die verwendeten CdTe Nanokristalle eine kubische Kristallstruktur aufweisen, und es somit keine ausgezeichnete Achse für die Dipole gibt. Die Probengeometrie impliziert allerdings auch eine weitere Modifikation der Theorie [72–75]. Da sich im Gegensatz zur Arbeit von Förster in diesem System mehrere Akzeptoren näher als der Försterradius an einem Donor befinden können, ist das Koppeln nicht mehr durch einen festen Partner, der sich in einem wohldefinierten Abstand befindet, zu beschreiben [73, 75–77]. Es muss daher ein statistisches Mittel für den Abstand zweier koppelnder Partner eingeführt werden. Mit diesen Annahmen ergibt sich damit für den zeitlichen Verlauf der Donorfluoreszenz [68]:

$$I_{DA}(t) = I_D^0 e^{\left(-\frac{t}{\tau_D} - 2\gamma\left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{1/2}\right)} \quad (2.17)$$

Hier ist $I_{DA}(t)$ der zeitliche Verlauf der Donoremission im Energietransfersystem, I_D^0 die Emission des puren Donors, τ_D die Fluoreszenzzeit des ungestörten Donors. γ enthält die weiteren Parameter, und wird bestimmt durch die Anzahl der Akzeptoren innerhalb des Försterradius. Ausserdem enthält dieser Faktor noch einen Term, der die Geometrie der Donoren und Akzeptoren zueinander enthält. Dabei werden vor allem dann Modifikationen vorgenommen, wenn sich beide Partner in einer 2- oder sogar eindimensionalen Anordnung befinden, wie es z.B. in Membranen vorkommt. Die in Kapitel 3 vorgestellten Schichtsysteme liegen dabei zwischen dem klassischen dreidimensionalen Fall und einer 2-dimensionalen Geometrie.

Es ergeben sich außerdem weitere Abweichungen zur Theorie von Förster, die berücksichtigt werden müssen. Zum einen sind die Partikel groß im Vergleich zu ihrem Abstand. Die Annahme von punktförmigen Dipolen ist also nicht mehr ganz richtig. Wegen des geringen Abstandes müssen außerdem weitere Terme der Reihenentwicklung berücksichtigt werden. Es können sowohl Kopplungsterme höherer Ordnung auftreten (Quadrupol - Quadrupol) als auch Mischterme (z.B. Dipol - Quadrupol) und schließlich eine Austauschwechselwirkung [78–80]. Eine vollständige Beschreibung liefert Dexter in seiner Arbeit [81]. Da aber der Hauptanteil des Energietransfers über eine Dipol-

Dipolwechselwirkung beschrieben werden kann [68–70, 82], soll auf diese zusätzlichen Terme hier nicht näher eingegangen werden.

2.3 Temperaturabhängiges Verhalten der CdTe Nanokristalle

Wie wir im Ergebniskapitel sehen werden, wird das Verhalten der verwendeten CdTe Nanokristalle maßgeblich von Zuständen bestimmt, die eine nichtstrahlende Rekombination der Ladungsträger ermöglichen. Solche sogenannten Fallenzustände sind entscheidend für die Effizienz der Nanokristallfestkörper oder auch der Kaskaden. Sie werden in der Literatur ausführlich diskutiert (einen Überblick gibt zB. [83–85]). Da die Quanteneffizienz von Nanokristallen im allgemeinen durch Überwachsen mit einer Schale eines anderen Halbleitermaterials drastisch verbessert werden kann, liegt es Nahe, dass es sich bei den Fallen um Oberflächenzustände handelt, die zB. dadurch entstehen, dass Bindungen an der Oberfläche des Kristalls nicht abgesättigt sind. Messungen, wie zum Beispiel von Hoheisel et. al. [86] veröffentlicht, weisen auf eine Abhängigkeit der Quanteneffizienz von der Anregungswellenlänge hin. Da dies einen entscheidenden Einfluss auf mögliche Anwendungen haben kann, soll im Kapitel 6 die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der CdTe Nanokristalle von der Temperatur und der Anregungswellenlänge genauer studiert werden. Deshalb werden im letzten Abschnitt hier nun Grundlagen zum temperaturabhängigen Verhalten der Halbleiternanokristalle gegeben.

Abhängigkeit der Bandlücke von der Temperatur

Wie im Kapitel 2.1.3 beschrieben, geht die Bandlücke E_G eines Volumenhalbleiters direkt in die Energieniveaus der daraus hergestellten Nanokristalle ein. Die Bandlücke selbst hängt bei einem Halbleiter allerdings stark von der Temperatur des Materials ab. Dieses Verhalten kann, wie 1967 von Varshni veröffentlicht [87], durch eine einfache Formel beschrieben werden:

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (2.18)$$

Hier sind $E_G(0)$ die Bandlücke bei $T=0$ K, α und β sind empirische Fitparameter. Der Verlauf der Bandlücke kann mit Hilfe dieser einfachen Beziehung sehr gut wiedergegeben werden.

Die Abhängigkeit der Bandlücke von der Temperatur kann im Gegensatz zur phänomenologischen Beschreibung durch Varshni aber auch physikalisch exakt bestimmt werden. Dabei fließt in die Beschreibung ein, dass die Bandlücke von CdTe deutlich über der thermischen Energie bei Raumtemperatur ist. Eine rein thermische Anregung eines Exzitons wird also nicht berücksichtigt. Wird ein Nanokristall optisch angeregt, so geht in die benötigte Photonenenergie also neben der Bandlücke bei $T = 0$ K die Energieverteilung der Phononen ein [88]. Die Bandlücke wird durch eine veränderte Gitterenergie beschrieben. Man erhält für die Energie der absorbierten Photonen:

$$\hbar\nu(T) = \hbar\nu(0) + \sum \frac{\Delta\hbar\omega_j}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} - 1} \quad (2.19)$$

Eine Ausdehnung des Kristalls geht im Falle der hier betrachteten Nanokristalle

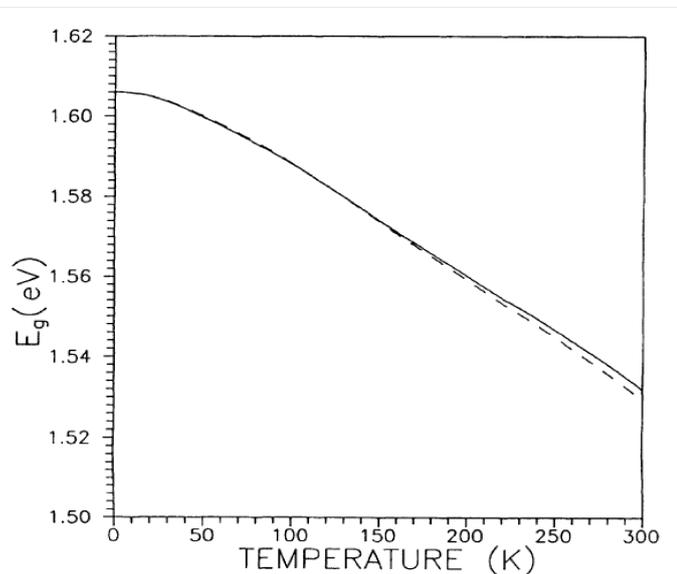


Abbildung 2.10: Abhängigkeit der Bandlücke des CdTe von der Temperatur. Die gestrichelte Linie entspricht Messwerten, die durchgezogene Kurve ist eine Modellrechnung von Camassel et.al.[2]

also in Form der sich ändernden Bandlücke ein. Dehnt sich der Kristall allerdings aus, so ändert sich auch die Quantisierung durch die räumliche Einschränkung der Ladungsträger. Da dies bei einem Kristalldurchmesser von wenigen Elementarzellen nur minimal ist, kann dieser Effekt vernachlässigt werden [89, 90]. Bild 2.10 zeigt also die Abhängigkeit der Bandlücke für eine optische Anregung in Abhängigkeit der Temperatur.

Wärmekapazität der CdTe Nanokristalle

Da Halbleiter im Gegensatz zu Metallen keine freien Elektronen besitzen, wird die Wärmekapazität von den Phononen getragen. Löst man die Schrödingergleichung für Phononen, so erhält man:

$$u = u^{eq} + \sum_s \int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left[n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right] \quad (2.20)$$

Hierbei sind u^{eq} die Wärmeenergie, \mathbf{k} die Phonon- Wellenvektoren, s die Phononäste und $n_s(\mathbf{k})$ die Bose- Einstein- Funktion. Für die Wärmekapazität ergibt sich nun daraus:

$$c_v = \sum_s \frac{\partial}{\partial T} \int_{\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1} \quad (2.21)$$

Daraus lässt sich nun das Verhalten der Wärmekapazität in verschiedenen Temperaturbereichen ableiten. Für hohe Temperaturen gilt $\frac{\hbar\omega_s}{k_B T} \ll 1$. Man erhält für diesen Bereich das Dulong- Petitsche Gesetz mit $c_v = 3\frac{N}{V}k_B$.

Für tiefe Temperaturen ergibt sich ein anderes Bild: Phonon-Moden, für die $\frac{\hbar\omega_s}{k_B T} \gg 1$ gilt, können hier vernachlässigt werden, d.h. die optischen Phononen tragen nicht zur Wärmekapazität bei, da ihre Frequenz für alle \mathbf{k} größer als 0 ist. Hingegen geht für die akustischen Phononen deren Frequenz gegen 0, wenn \mathbf{k} gegen 0 geht. Setzt man in Gleichung 2.21 ein lineares Verhalten für die Frequenzen der akustischen Phononen ein, also $\omega = ck$, so erhält man für die Wärmekapazität c_v bei $T \rightarrow 0$:

$$c_v \sim \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (2.22)$$

Diese Beziehung wird als Debye'sche Näherung bezeichnet. θ_D ist die Debye-Temperatur, ab der alle Phononmoden angeregt sind. Unterhalb dieser Temperatur

frieren Phononmoden aus. Für den Halbleiter CdTe findet man experimentell eine Debyetemperatur von 150 K [3, 87].

Den Verlauf der Wärmekapazität zeigt Bild 2.11. Hier sind sowohl gemessene, als auch gerechnete Werte enthalten. Wie man sieht, fällt die Wärmekapazität tatsächlich für CdTe unterhalb von 150K schnell ab. Dies bedeutet, dass gerade in diesem Temperaturbereich deutlich Effekte in den optischen Eigenschaften der Nanokristalle auftreten werden [91]. Überschussenergie der Photonen kann durch Relaxation als Energie an das Kristallgitter weitergegeben werden, was die Temperatur des Nanokristalls deutlich anheben kann. Eine Abschätzung des Temperaturanstiegs wird in Kapitel 6 gegeben.

Homogene Linienbreite der Emission der Nanokristalle

Ein weiterer wichtiger Effekt, der mit der Temperatur korreliert ist, ist die homogene Linienbreite der Nanokristallemission. Sie wird zum Beispiel von Redigolo et. al [92]. und Woggon et.al. [93] für CdSe Systeme untersucht. Dabei muss zum einen klar die

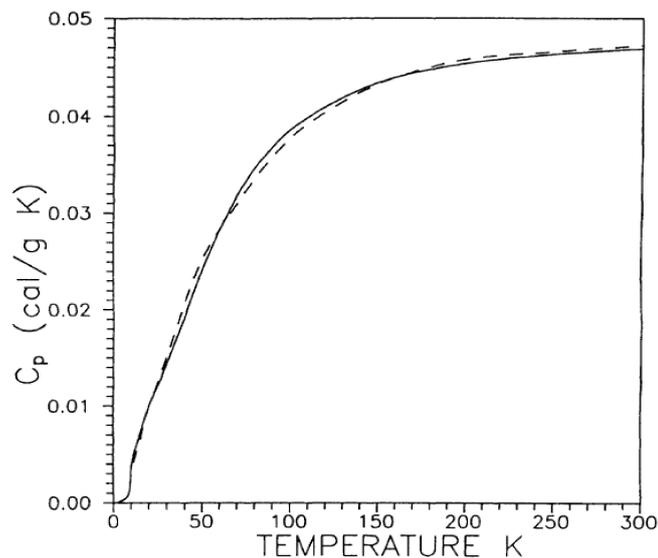


Abbildung 2.11: Wärmekapazität von CdTe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelte Linie entspricht wieder gemessenen Werten, durchgezogen ist eine Modellrechnung von Biernacki [3] gezeigt.

inhomogene Linienbreite von der homogenen Linienbreite unterschieden werden. Die inhomogene Breite wird vor allem durch die Größenverteilung in einem Nanokristall Ensemble bestimmt. Da in einem typischen Ensemble der Durchmesser der Kristalle um 5 - 10 % schwankt, wird auch die gemessene Linienbreite durch diesen Effekt verschmiert. Die in Absorption und Fluoreszenz gemessenen Breiten bei halber Emissionsintensität (engl. FWHM, full width at half maximum) geben demnach keine Aussage über die homogene Linienbreite der Emission eines einzelnen Nanokristalls wieder. Betrachtet man aber einen Prozess wie zum Beispiel den Energietransfer zwischen zwei Nanokristallen, so ist die entscheidende Größe für einen spektralen Überlapp (vgl. 2.16) der Donoremission und der Akzeptorabsorption nicht die inhomogene, sondern die homogene Linienbreite. Das heißt, je größer diese homogene Linienbreite ist, desto wahrscheinlicher befindet sich in unmittelbarer Umgebung des Donorkristalls auch ein Akzeptorpartikel, der einen spektralen Überlapp zum Donor besitzt.

In der Literatur werden sowohl die Mechanismen, die für die homogene Linienbreite verantwortlich sind, wie auch typische Werte für die homogene Linienbreite der II-VI Halbleiternanokristalle gegeben. Dabei wird die homogene Linienbreite hauptsächlich von einer Elektron-Phonon Kopplung bestimmt. Das heißt für tiefe Temperaturen wird die homogene Linienbreite stark abnehmen. Dies bewirkt, dass auch der Energietransfer zwischen Nanokristallen stark temperaturabhängig sein sollte. Woggon et. al. bestimmt die Abnahme der homogenen Linienbreite in CdSe Nanokristallen durch spektrales Lochbrennen. Dabei ergeben sich Werte der Linienbreite von 20 meV bei einer Temperatur von 10 K, während bereits bei 100 K eine Linienbreite von 60 meV gemessen wurde.

Ähnliche Werte sind auch für Kristalle aus CdTe zu erwarten. Da leider der genau Verlauf der temperaturabhängigen homogenen Linienbreite für CdTe Nanokristalle aber nicht bekannt ist, wird eine detaillierte Betrachtung einzelner Größen in einer Kaskade schwierig. Um einen Einblick in grundlegende Prozesse einzelner Nanokristalle zu erhalten, müssen also Proben mit nominell einer einzigen Größe untersucht werden. Dennoch lassen sich wichtige Erkenntnisse auf einer Einzelpartikelebene aus diesen Experimenten gewinnen, die dann auch auf Kaskaden übertragen werden können und somit helfen, Strukturen weiter zu optimieren.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden Informationen zum Materialsystem CdTe Nanokristalle gegeben. Dabei wird zum einen auf die nasschemische Synthese der Nanokristalle eingegangen, zum anderen wird eine Methode vorgestellt, die ein schichtweises Aufbringen von Nanokristallmonolagen ermöglicht. Außerdem werden in diesem Kapitel die verwendeten Versuchsaufbauten beschrieben.

3.1 Halbleiternanokristalle aus CdTe

3.1.1 Chemische Synthese

In den letzten Jahren wurden verschiedenste Methoden entwickelt, Kristallfragmente mit einer Größe von nur wenigen Nanometern herzustellen [32, 47, 94–107]. Eine grobe Unterteilung der verschiedenen Arten lässt sich vornehmen, indem man epitaktische und nasschemische Prozesse unterscheidet. Während bei einem epitaktischen Verfahren nur eine geringe Menge an Quantenpunkten auf Substraten im Ultrahochvakuum hergestellt werden kann, ist die Menge der hergestellten Quantenpunkte bei den nasschemischen Synthesen nicht limitiert. Nanokristalle können so in großem Stil sehr kostengünstig zur Verfügung gestellt werden und somit flexibel in verschiedenste Strukturen eingearbeitet werden.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Nanokristalle sind durch eine in wässriger Lösung ablaufende chemische Reaktion entstanden. Dabei handelt es sich um eine sogenannte Ein-Topf-Reaktion, da die eigentliche Synthese in einem einzigen Gefäß abläuft. Schematisch dargestellt ist diese Reaktion in Bild 3.1. Die Reaktion läuft nach folgendem Schema ab:

Um Oxidationen zu vermeiden, wird unter Sauerstoffausschluß Aluminiumtellurid mit Schwefelsäure versetzt. Das dadurch entstehende Wasserstofftellurid wird in dem Trägergas Stickstoff in eine wässrige Lösung von Cadmiumchlorat eingeleitet. In dieser

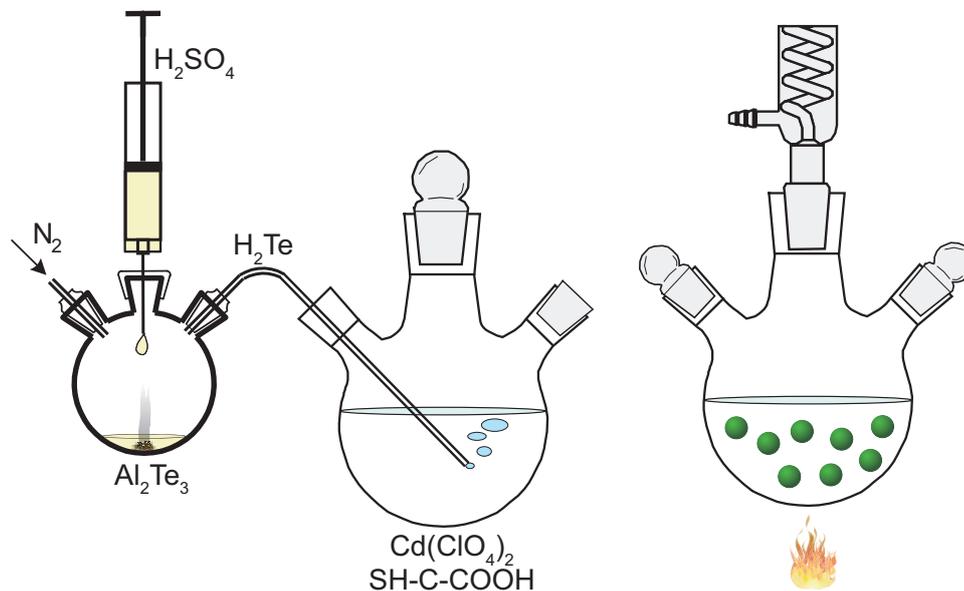


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Syntheseapparatur. Nach dem Einleiten des Te-Gases wird die Lösung erhitzt und Nanokristalle beginnen zu wachsen.

Lösung entstehen dadurch kleinste Nukleationskeime von CdTe. Um eine zu frühe Agglomeration und Sedimentation dieser Keime zu verhindern und ein kontrolliertes Wachstum zu ermöglichen, wird zusätzlich ein Stabilisator zur Lösung hinzugefügt. Der Stabilisator, z.B. Thioglykolsäure (TGA) bindet an die Cadmiumatome an der Oberfläche der Keime. Zusätzlich trägt er eine negative Partialladung und verhindert somit elektrostatisch ein Verklumpen mehrerer Kristalle. Wird nun diese Lösung zum Kochen gebracht, so wachsen die entstandenen Kristalle nach dem sogenannten Ostwald-Prozess [108]. Das heißt, große Kerne wachsen auf Kosten kleiner Kerne, die sich auflösen. Triebfeder ist dabei eine Minimierung der Oberflächenenergie des Kristallesembles. Je nachdem, wie lange eine solche Lösung nun gekocht wird, lässt sich die Größe der entstandenen Nanokristalle steuern. Für Cadmiumtellurid liegen typische Werte des Durchmessers im Bereich von 1,5-9 nm. Wie bereits im Kapitel 2 beschrieben, können somit auch die spektralen Eigenschaften an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Als Produkt der Synthese erhält man CdTe Nanokristalle, die von einer Schicht aus TGA Molekülen umgeben sind. Bild 3.2 zeigt schematisch einen solchen Nanokristall. ¹

¹Synthesedetails (typisch): 1,53g $Cd(ClO_4)_2$ werden mit 0,72ml Thioglykolsäure in 250ml Wasser vermischt, aus 0,4g Al_2Te_3 und 15ml H_2SO_4 entsteht HTe-Gas das in die Cd Lösung eingeleitet

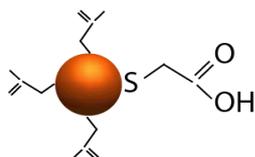


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines CdTe Nanokristalls inklusive einer einhüllenden Schicht aus TGA Molekülen

3.1.2 Größenselektion

Die so synthetisierten Nanokristalle weisen vor allem in Hinblick auf zukünftige Anwendungen einen entscheidenden Vorteil auf. Während bei vielen anderen Syntheserouten die inhomogene Verteilung an Partikelradien als gegeben hingenommen werden muss, lassen sich die TGA-stabilisierten CdTe Partikel hinsichtlich der Größenverteilung noch weiter aufreinigen. Man erhält dadurch Subensembles von CdTe Nanokristallen mit einer deutlich verbesserten spektralen Reinheit. Dies ermöglicht gerade auch im Bezug auf Energietransfersysteme eine deutlich verbesserte spektrale Überlappwahrscheinlichkeit. Ein mögliches Verfahren für eine Größenselektion beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit unterschiedlich großer Partikel und soll hier kurz skizziert werden.

Die frisch aus der Synthese gewonnene Lösung wird in einem ersten Schritt in einem Rotationsverdampfer um einen Faktor 5 aufkonzentriert. Gibt man zu dieser konzentrierten Lösung jetzt wenige Tropfen von 2-Propanol, senkt sich die Löslichkeit der TGA-stabilisierten CdTe Partikel in dieser Mischlösung. Aufgrund des ungünstigeren Volumen zu Oberflächen- Verhältnisses fallen zuerst die größten Partikel der inhomogenen Verteilung aus und können abzentrifugiert werden. Dieser Vorgang kann nun fortgeführt werden, bis schließlich alle Partikel aus der ursprünglichen Lösung ausgewaschen wurden. Die abzentrifugierten Nanokristalle können anschließend wieder in Wasser gelöst werden und büßen bei diesem Verfahren weder Effizienz noch Stabilität ein. Man erhält so aus einer spektral stark inhomogen verbreiterten Lösung bis zu 12 Fraktionen mit deutlich verbesserten spektralen Eigenschaften.

wird. Unter Kochen entstehen nun CdTe Nanokristalle. Dabei entsprechen folgende Kochzeiten in etwa den verschiedenen Spektralbereichen: 15 Min →grün, 5 Std →orange, 12 Std →rot

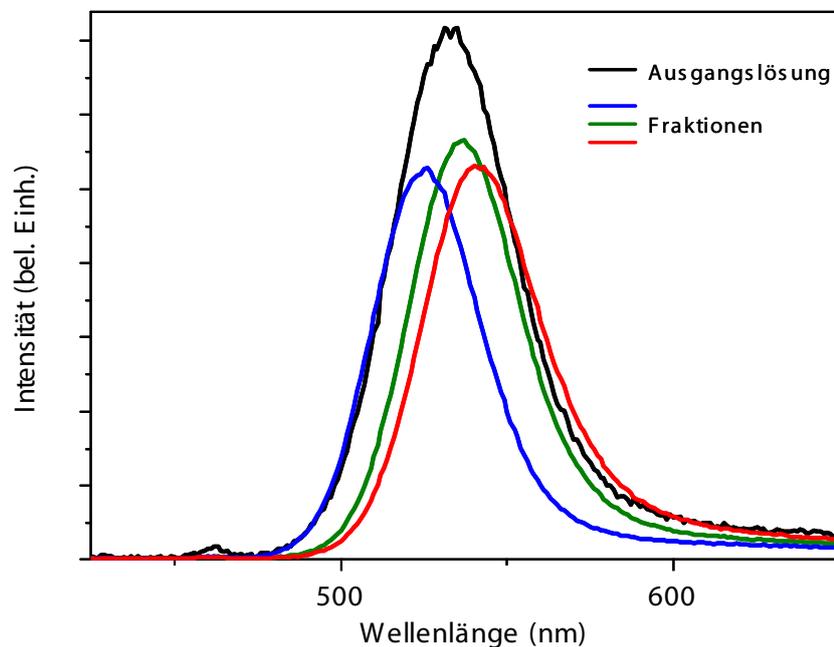


Abbildung 3.3: Fluoreszenzspektren einer Ausgangslösung und von drei größenselektierten Fraktionen

3.2 Herstellung von Nanokristallmonolagen

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanokristall- Schichtsysteme werden nach einer von G. Decher [48] vorgeschlagenen Methode hergestellt. In Dechers Originalpublikation wurden dabei auf elektrostatische Anziehung beruhend zwei verschieden geladene Polymere schichtweise aufeinander gestapelt (Lage für Lage \rightarrow Layer-by-Layer, LbL). Eine solche vorgehensweise ist nun für Nanokristalle verwendet worden. A. Rogach und M. Gao konnten zeigen, dass eines der Polymere durch Nanopartikel ersetzt werden kann [94, 109–112]. Dieses Prinzip wird in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

3.2.1 Schichtsysteme aus Nanokristallen und Polymer

Da die in wässriger Lösung synthetisierten CdTe Kristalle mit Oberflächenstabilisatoren versehen sind, die bereits eine negative Säuregruppe tragen, eignen sich diese Kristalle besonders gut für ein schichtweises Aufbringen, da eine chemische Behandlung nach der Synthese nicht erforderlich ist. Als Gegenion wurde ein langkettiges Polymer

mit Aminoseitengruppen verwendet, das die benötigten positiven Ladungen zur Verfügung stellt. Es handelt sich hierbei um ein Polydiallyl-dimethyl-amoniumchlorid (PDDA) mit einem durchschnittlichem Molekulargewicht von 450.000 Dalton. Die Dicke des Polymerstrangs variiert dabei zwischen 3 - 7 Å. Durch die Ringanordnung innerhalb der Kette ist das Polymer in sich verdrillt. Die räumliche Geometrie lässt sich quantenchemisch berechnen und ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Im Detail wird bei der Herstellung der LbL- Proben nach folgendem Rezept vorgegangen (schematisch in Bild 3.5):

1. Hochwertige Gläser aus der Mikroskopie werden zuerst in mehreren Schritten sorgfältig gereinigt. Dies beinhaltet mehrmaliges Erhitzen in Aceton und Isopropanol. Anschließend wird das Substrat in einer alkalischen Seifenlösung (zweiprozentiges Helmanex) gereinigt, mehrmals in Reinstwasser gewaschen und danach getrocknet.
2. Da ein so präpariertes Glas intrinsisch negative Ladungen durch nicht abgesättigte Bindungen auf der Oberfläche trägt, wird als erstes eine Monolage des positiv geladenen Polymers aufgebracht. Dazu wird das Substrat für 10 Minuten in eine Lösung aus PDDA getaucht. Die Konzentration wird auf 0,5 Massenprozent eingestellt. Anschließend folgen zwei einminütige Waschschriffe in Reinstwasser.



Abbildung 3.4: Quantenchemisch berechnete Struktur des verwendeten positiv geladenen Polymers

Da sich überflüssige Polymerketten aufgrund gleicher Ladungen abstoßen, bleibt nur eine Monolage PDDA auf der Glasoberfläche zurück. Um diese endgültig zu fixieren, werden Flüssigkeitsreste unter einem Stickstoff-Gasstrom entfernt und die Probe weitere 10 Minuten getrocknet.

3. Da das Glas nun eine positiv geladenen Oberfläche besitzt, kann nun die erste Monolage der Nanokristalle aufgebracht werden. Die Kristalllösung wird dabei hochkonzentriert verwendet ($c = 10$ mmolar bezogen auf die Precursormengen von Cadmium und Tellur). Der PH-Wert liegt bei 11,4. Da es aufgrund der geringeren Ladungszahl der Nanopartikel länger dauert, eine Monolage auszubilden, wird die Eintauchzeit auf 20 Minuten erhöht. Es folgen wieder die bereits beschriebenen Wasch- und Trockenschritte.

Die beschriebenen Schritte lassen sich nun Wiederholen. Man erhält eine Schicht für Schicht aufgebaute Probe, wobei sich Polymer und Nanokristallmonolagen abwechseln. Es sei noch darauf hingewiesen, dass zu Beginn der Probenpräparation die erste Polymerschicht auf das Glas direkt aufgebracht wird. Da Glas eine zu geringe Dichte an Oberflächenladungen aufweist, ist sowohl die erste Polymer-, wie auch die erste Nanokristallschicht nicht vollständig. Man erreicht nur ca. 30 % der normalen vollbesetzten Partikeldichte.

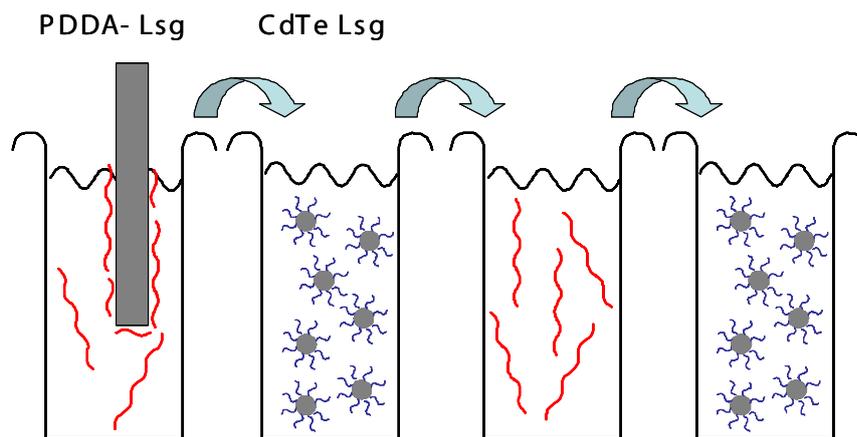


Abbildung 3.5: Glassubstrate werden abwechselnd in eine Lösung aus PDDA und Nanokristallen getaucht, um Monolagen abzuscheiden.

Da eine einzige Polymer/Kristall Doppelschicht somit ca. eine Stunde zur Herstellung benötigt, wurden Proben mit mehr als 10 Doppellagen mit Hilfe eines Roboters hergestellt, der die Tauch-, Wasch- und Trockenschritte automatisiert ausführt. Da für spätere Untersuchungen die optische Qualität der Proben entscheidend sein wird, war die Anzahl der Schichten auf ca 150 Doppellagen limitiert, da ab diesem Bereich mehr und mehr Streueffekte auftreten. Die Schichtsysteme werden milchig. Um Effekte wie Reabsorption zu vermeiden, wurde die Schichtzahl in den meisten Fällen auf weniger als 10 festgelegt.

Die hier beschriebene Methode ist sehr flexibel. Zusätzlich zur Anzahl der Schichten kann auch die Größe der Partikel verändert werden. Dabei lassen sich die verschiedenen Größen sowohl innerhalb einer Monolage statistisch mischen, als auch in einer geordneten Abfolge aufbringen, wobei die Größe innerhalb einer Monolage nicht geändert wird.

Ein möglicher Probenaufbau ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Hier wurden verschiedene Größen abwechselnd aufgebracht, um in späteren Experimenten Energietransfer zwischen verschieden großen Nanokristallen zu untersuchen.

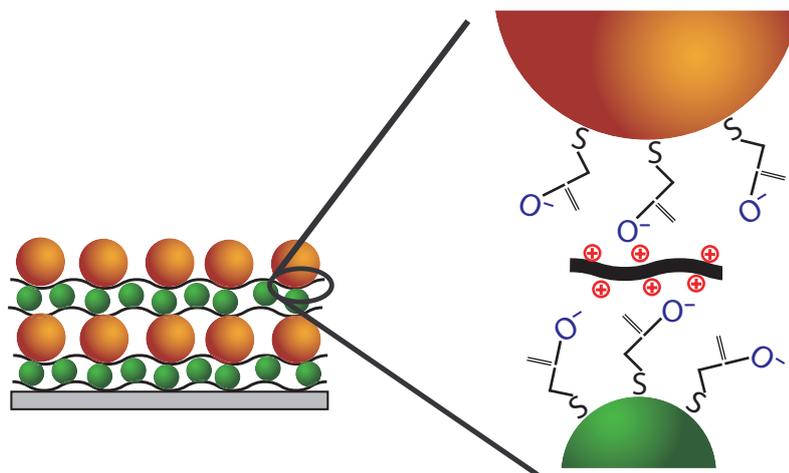


Abbildung 3.6: Verschieden große Nanokristalle werden schichtweise angeordnet. Das Ausbilden der Monolagen basiert auf der Elektrostatischen Anziehung zwischen den negativen Ladungen auf der Oberfläche der Kristalle und den positiven Ladungen eines Polymeres.

3.2.2 Schichtsysteme ohne Polymer

Eine andere Methode, ein Layer-by-Layer-Verfahren auf Nanokristalle anzuwenden, ist ein direktes Aufbringen unterschiedlich geladener Nanokristalle. Da hierfür Nanokristalle mit positiver Oberflächenladung benötigt werden, wird in der Synthese der Stabilisator Thioglykolsäure durch ein Molekül ausgetauscht, das positiv geladene Aminogruppen trägt. Bevor allerdings die erste Nanokristallschicht aufgebracht werden kann, wird das Glas mit einer Doppelschicht aus Polymeren präpariert, um die erste Schicht aus Kristallen zu stabilisieren. Dazu wird auf das gereinigte Glas in einem ersten Schritt eine Monolage des positiv geladenen PEI (Polyethylenimin) aufgebracht, gefolgt von einer Monolage PSS (Polystyrensulfonat), welches negativ geladen ist. Beide Polymere wurden in einer Konzentration von 5 mg/mL in einer 0,5 molaren NaCl Lösung verwendet. Auf diese so vorbereitete Oberfläche kann nun eine erste Monolage Nanokristalle aufgebracht werden, die positiv geladene Stabilisatoren trägt. Darauf folgt anschließend direkt eine Lage mit negativ geladenen Partikeln. Schematisch ist dies in Bild 3.7 gezeigt. Die so hergestellten Proben weisen einige Vorteile, aber auch Nachteile gegenüber den Polymer/Nanokristallschichtsystemen auf. Gerade für Untersuchungen des Energietransfers sind direkt assemblierte Schichten von großem Interesse, da der Interlagenabstand durch das fehlende Polymer minimiert wird. Eine Verminderung des Abstandes bedeutet eine deutliche Verbesserung der

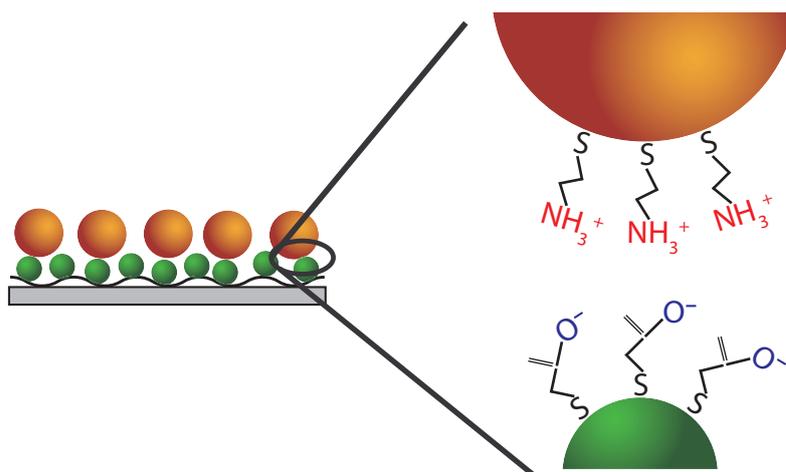


Abbildung 3.7: Monolagen mit unterschiedlichen Oberflächenstabilisatoren können auch ohne eine Polymerzwischenlage aufgebracht werden.

Transfereffizienz, da die Effizienz zwischen koppelnden Partnern mit der sechsten Potenz des Abstandes verknüpft ist. Des Weiteren sollten die unterschiedlichen Kristalle zumindest eine ähnliche Zahl von Oberflächenladungen tragen, die sich dann gegenseitig abschirmen, wogegen ein PDDA Molekül einen Überschuss an positiven Ladungen mitbringt. Leider gibt es auch einen gravierenden Nachteil: Da die verringerte Anzahl an positiven Ladungen eine verringerte elektrostatische Bindung mit sich bringt, sind die direkt assemblierten Schichtsysteme deutlich instabiler. Bereits das Aufbringen einer dritten Nanokristallage wäscht Kristalle der zweiten Lage aus, wodurch keine geordneten Monolagen entstehen können. Die maximale Anzahl an Lagen ist somit auf zwei begrenzt. Ein weiterer Nachteil ist die geringere Lebensdauer der aminostabilisierten Kristalle, die nach dem Aufbringen auf ein Substrat innerhalb weniger 10 Minuten oxidiert werden. Nichts desto trotz sind die in Abb 3.7 gezeigten Doppellagensysteme interessant, um den Einfluß des Nanopartikelabstandes auf den Energietransfer zu untersuchen.

3.2.3 Schichtdickenbestimmung

Mit dem beschriebenen LbL-Verfahren lassen sich Monolagen aus Polymeren und Nanokristallen abwechselnd aufbringen. Es stellt sich noch die Frage, ob das Abscheiden tatsächlich homogen geschieht, oder ob sich mit der Zeit Klumpen auf dem Substrat bilden. Um dies zu klären, wurde eine LbL Probe mit 150 Doppellagen hergestellt, und in einem Profilometer (Dectak 6M, Veeco) vermessen. Aus dem Absorptionsspektrum der verwendeten Partikellösung läßt sich anhand der spektralen Lage des ersten Absorptionsmaximums nach einem Modell von Peng et.al. ein Partikeldurchmesser von 8,9 nm berechnen [113]. Da auch das Polymer noch berücksichtigt werden muss, würde man bei einer Schichtdickenmessung einen Abstand von Monolage zu Monolage von ca 9 - 9,5 nm erwarten. Würden sich Partikel nicht in Monolagen, sondern in Klumpen abscheiden, so würde man eine deutlich höhere Schichtdicke messen die den Erwartungswert um ein vielfaches übersteigt. Tatsächlich mißt man, wie in Bild 3.8 gezeigt, eine Gesamtdicke von 1100 nm. Dies entspricht einem Monolagenanteil von 7,2 nm. Ein Verklumpen kann damit ausgeschlossen werden. Die im Vergleich zum erwarteten Wert verringerte Schichtdicke kann dadurch erklärt werden, dass die einzelnen Schichten keine vollständige dichteste Packung

aufweisen. Die nachfolgende Polymer- wie auch Nanokristallschicht kann somit mit der Ausgangslage in z Richtung überlappen, so dass die effektive Schichtdicke geringer als der Durchmesser der Nanokristalle ist.

Zusätzlich zur reinen Dickenbestimmung erkennt man im Profil auch, dass die Oberflächenrauigkeit, vor allem bei Proben unter 50 Lagen, großflächig im Bereich eines Partikeldurchmessers liegt, was erneut die hohe Güte der LbL Proben zeigt.

3.3 Experimentelle Aufbauten

3.3.1 Zeitintegrierte Spektroskopie

Transmissionsexperimente

Um bei einer Probe auf Energietransfer schließen zu können, muss zuerst als grundlegende Größe die Absorption der Probe und damit die für die Fluoreszenz zur Verfügung stehende absorbierte Energiemenge bestimmt werden. Dabei wird in einem typischen Absorptionsexperiment die Intensität eines einfallend Lichtstrahls vor der Probe und nach der Probe gemessen. Das logarithmische Verhältnis dieser Intensitäten definiert dabei die *optische Dichte* $OD = \lg(I_0/I)$. Sie beschreibt die Abschwächung der Lichtintensität beim Durchgang durch eine Probe.

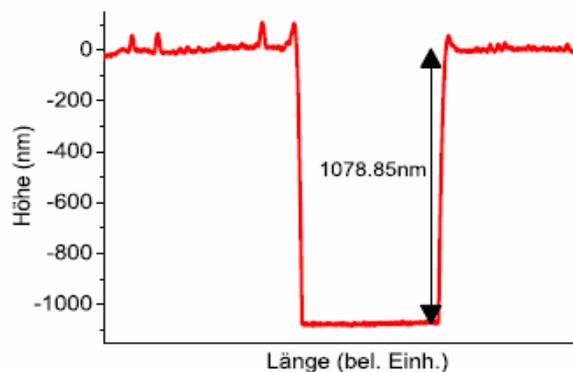


Abbildung 3.8: Schichtdickenmessung mit Hilfe eines Dektak 6M. Das Profil wurde an einer Probe aus 150 Lagen Nanokristallen gemessen.

Die hierbei gemessene Extinktion setzt sich dabei noch aus Absorption und Streuung zusammen. Es gilt für die Querschnitte $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca}$. Die verwendeten CdTe Nanokristalle haben typischerweise einen Durchmesser von 2-5 nm. Für diese Größe von Partikeln ist der Streuquerschnitt sehr klein und kann daher vernachlässigt werden. Ein Partikel mit zB. 1 nm Durchmesser hat in seiner Extinktion einen relativen Streuanteil von 10^{-5} . Erst bei Größen von 20-30 nm wächst der Streuquerschnitt signifikant an und muss berücksichtigt werden. Zusätzlich könnte nun noch Streuung an der Oberfläche der Filmproben auftreten. Da aber bereits gezeigt wurde, dass die Proben glatt auf der Skala eines Partikeldurchmessers sind, ist auch dies auszuschließen. In diesem Fall gilt also Extinktion = Absorption [57]. Für die optische Dichte gilt damit:

$$OD = \frac{\sigma_{abs}nd}{\ln(10)} \quad (3.1)$$

wobei n die Partikeldichte der Probe und d die Dicke der Partikelschicht darstellt. Sind nun die Absorptionsstärken verschiedener Proben bekannt, so kann dies in eine Anzahl von gespeicherten Photonen umgerechnet werden. Wird die in Fluoreszenz gemessene Intensität nun auf diesen Wert normiert, so kann diese Fluoreszenzintensität direkt mit der Fluoreszenzintensität einer weiteren Probe verglichen werden.

Für die Messung der optischen Dichte wird ein Absorptionsspektrometer Cary50 der Firma Varian verwendet. Als Lichtquelle wird hier eine gepulste Xenonlampe verwendet. Dabei wird aus dem Weißlichtspektrum der Lampe jeweils ein kleiner Wellenlängenbereich durch einen Monochromator herausgefiltert und auf die Probe fokussiert. Hinter der Probe ist eine Photodiode angebracht, die das transmittierte Licht detektiert. Da die Intensität der Lampe vor der Probe bekannt ist, läßt sich nun ihre optische Dichte bestimmen. Durch Drehen des Monochromatorgitters kann dies in einem Wellenlängenbereich von 200-1100 nm durchgeführt werden. Der Aufbau ist schematisch in 3.9 dargestellt.

Um eine Kalibrierung zu ermöglichen, werden zusätzlich zur Transmissionsmessung noch Referenzmessungen durchgeführt. Dabei erfolgt zum einen eine Dunkelmessung bei abgedeckter Photodiode, zum Anderen wird die Transmission einer Referenzprobe (pures Lösungsmittel, reines Glas) bestimmt. Mit Hilfe dieser Messungen können die

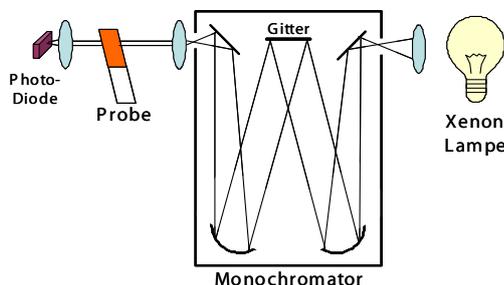


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des verwendeten Transmissionsspektrometers. Nachdem eine Wellenlänge durch den Monochromator ausgewählt wurde, wird die Intensität vor und nach der Probe vermessen, und daraus die Extinktion bestimmt.

aufgenommenen Spektren hinsichtlich Detektorempfindlichkeit, Emissionsprofil der Lampe und Reflexionen an den Glasoberflächen korrigiert werden.

Fluoreszenzexperimente

Zur Bestimmung der Fluoreszenz sowie für Fluoreszenz-Anregungs Experimente wurde ein Cary Eclipse Spektrometer, ebenfalls von der Firma Varian, verwendet. Abbildung 3.10 zeigt den schematischen Aufbau des Gerätes.

Wie im Absorptionaufbau kann mit Hilfe eines Monochromators aus dem Weißlichtspektrum der Xenonlampe eine feste Wellenlänge herausgegriffen werden, die zur Anregung der Fluoreszenz verwendet wird. Zusätzlich enthält das Cary Eclipse einen zweiten Monochromator, der die aufgesammelte Fluoreszenz noch einmal spektral auffächert und es damit erlaubt, die Fluoreszenz nach Wellenlängen geordnet zu vermessen. Um eine Überlastung des Detektors zu vermeiden, muss bei Filmproben darauf geachtet werden, dass die Probe nicht in einem Winkel von 45° zwischen Anregung und Detektion steht, da sonst die Reflexion an der Glasoberfläche das Fluoreszenzsignal vollkommen überdeckt. Typischerweise wird mit Winkeln im Bereich von $30\text{-}35^\circ$ gearbeitet. Eine Kalibrierung erfolgt hier geräteintern mit Hilfe der bekannten Intensitätskurve der Anregequelle.

Zusätzlich zur klassischen Fluoreszenzmessung können am Cary Eclipse auch sogenannte Fluoreszenz- Anregungsspektren aufgenommen werden. Dabei wird nun nicht mehr der Monochromator im Detektionspfad verändert, sondern es wird die

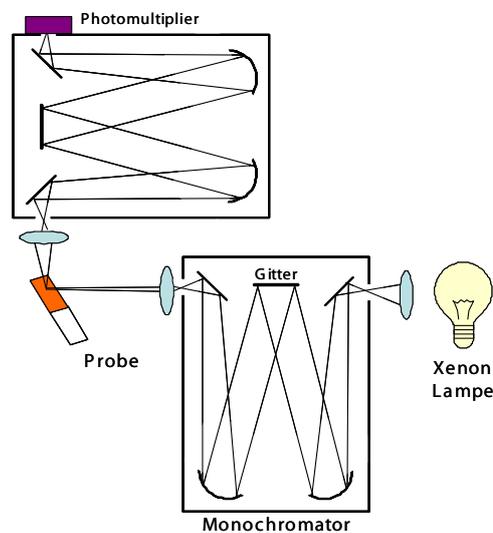


Abbildung 3.10: Aufbau des Lumineszenz- Spektrometers. Sowohl die Anregungs- wie auch die Detektionswellenlänge lässt sich über einen Monochromator festlegen.

Anregungswellenlänge variiert. Somit wird die Intensität bei einer feststehenden Fluoreszenzwellenlänge in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge vermessen. Diese Methode lässt Rückschlüsse auf verschiedene Kanäle der Fluoreszenz zu. So kann z.B. getestet werden, welche Nanopartikel zur Absorption und zum Energietransfer beitragen.

3.3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Um den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenz verfolgen zu können, wurden in dieser Arbeit zwei Methoden verwendet. Zum einen kam eine Streackamera zum Einsatz. Diese erlaubt es, mit einer Zeitauflösung von nur 2,5 ps schnelle Prozesse zu vermessen. Das maximale Zeitfenster ist aber auf 2,2 ns festgelegt. Für langlebigere Prozesse wurde daher zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen (TCSPC = time correlated single photon counting) verwendet. Hierbei kann eine Auflösung von ca. 35 ps erzielt werden, wobei das zeitliche Beobachtungsfenster durch die Repetitionsrate der Laserpulse festgelegt ist. Bevor auf die einzelnen Detektionsmethoden eingegangen wird, soll aber nun erst das verwendete Lasersystem und der experimentelle Aufbau beschrieben werden.

Das Lasersystem

Als Anregungsquelle für zeitaufgelöste Experimente dient ein Titan- Saphir Laser (Ti:Sa) Mira 900 der Firma Coherent. Dieser wird von einem Argon- Ionen Laser (Sabre Innova, Coherent) gepumpt. Die Dauerstrichleistung des Ionen Lasers beträgt 14 W bei einer Emissionswellenlänge von 514 nm. Das optisch aktive Medium im Ti:Sa Laser ist ein Saphirkristall, der mit Titan- Ionen dotiert ist. Durch den kontinuierlichen Pumpstrahl der Argon- Ionen- Lasers wird bei diesen Titan- Ionen eine Besetzungsinversion erzeugt. Da der Ti:Sa Kristall in einem Resonator der Länge L eingebaut ist, können nun mehrere Moden anschwingen, deren spektraler Abstand ($c/2L$) durch die Resonatorlänge gegeben ist. Wieviele Moden tatsächlich relevant sind, wird durch die Verstärkungscharakteristik des Kristalls und dem Resonator bestimmt. Im einfachsten Fall emittiert der Ti:Sa Laser kontinuierlich, er arbeitet im sogenannten cw (cw = continuous wave) Modus. Um einen gepulsten Betrieb zu erreichen, sind zwei weitere Komponenten im Resonator entscheidend. Zum einen wird ein sogenannter Starter verwendet. Dabei handelt es sich um ein Periskop das in Schwingung versetzt werden kann. Zum Anderen befindet sich im Resonator ein variabler Spalt, der einen Teil des Strahlprofils blocken kann. Um eine stabile Pulsfolge zu erreichen, wird nun folgendermaßen vorgegangen: Der Starter wird im Resonator in Schwingung versetzt, wodurch sich die optische Länge des Resonators leicht verändert. Dadurch werden neue Moden erzeugt. Da sich nun Moden überlagern können, werden durch Interferenz Intensitätsspitzen erzeugt. Durch einen nichtlinearen Effekt (Kerr- Linsen- Effekt) wird der Laserstrahl beim Durchgang durch den Ti:Sa Kristall nicht nur verstärkt, sondern auch fokussiert. Dabei ist die Stärke der Fokussierung abhängig von der Intensität des Laserstrahls, d.h. die durch den Starter verursachten Intensitätsspitzen werden stärker fokussiert als der restliche Anteil der Laserstrahlung. Wird nun ein Spalt im Resonator geschlossen, so wird der kontinuierliche Anteil mehr und mehr vom Spalt geblockt, und es können nur noch die Intensitätsspitzen im Resonator umlaufen, die dann immer weiter verstärkt werden, solange, bis nur noch ein einzelner Puls im Resonator existiert. Koppelt man nun bei jedem Umlauf ca 10% des Laserlichts aus, so entsteht ein stabiler Pulszug dessen Repetitionsrate durch die Resonatorlänge gegeben ist. Typischerweise beträgt diese Rate 75 MHz, was einem Puls zu Puls Abstand von ca. 12 ns entspricht. Die Länge eines einzelnen Pulses kann über ein Autokorrelationsexperiment gemessen werden

und liegt bei ca 130 fs (bei angenommener gaussförmiger Pulsform). Da der Ti:Sa Kristall eine Verstärkung in einem sehr großen spektralen Bereich ermöglicht, kann die Emissionswellenlänge mit Hilfe eines dichroitischen Filters im Bereich von 700 - 1100 nm kontinuierlich verändert werden. Die zeitlich gemittelte Ausgangsleistung liegt im gepulsten Betrieb bei ca 1,5 bis 2 W.

Da die Absorption der untersuchten Nanokristalle am höchsten im nahen UV Bereich ist, werden die im Ti:Sa Laser erzeugten Pulse anschließend frequenzverdoppelt (SHG, second harmonic generation). Dazu werden die Laserpulse auf einen LBO (Lithium Niobat, LiNbO_3) Kristall fokussiert, der einen relativ hohen nichtlinearen Polarisationsanteil enthält. Dieser nichtlineare Anteil kann wegen der hohen Feldstärken in den kurzen Laserpulsen effizient genutzt werden. Aufgrund der Energieerhaltung wird aus zwei Photonen der Wellenlänge 800 nm ein Photon mit einer Wellenlänge von 400 nm erzeugt. Zusätzlich bleiben Gesamtimpuls und Kohärenz des Laserlichts erhalten. Da sich im Kristall die fundamentale Welle und die erzeugte zweite harmonische in Phase ausbreiten müssen, muss für beide Wellenlängen der Brechungsindex identisch sein. Da LBO ein doppelbrechender Kristall ist, kann die geforderte Phasenanpassung (engl. phase-matching) über eine Veränderung des Kristallwinkels zum einfallenden Laserstrahl erreicht werden. Die Konversionseffizienz liegt in diesem Fall bei 5 - 10 %. Der Laserpuls enthält noch einen nicht verschwindenden Anteil an fundamentalem langwelligen Licht.

Um diesen langwelligen Anteil der Laserstrahlung zu filtern, befindet sich direkt hinter der Frequenzverdopplung ein Quarzprisma, das die beiden Wellenlängen räumlich voneinander trennt. Zusätzlich kann die Reinheit durch einen UV Kurzpassfilter noch weiter erhöht werden. Außerdem enthält der Strahlengang einen kontinuierlichen Graufilter, der es ermöglicht, die auf die Probe eingestrahlte Leistung exakt zu regulieren. Die zu vermessenden Filme aus Nanokristallen befinden sich für alle Messungen in einem Kryostaten, da hier zum einen bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden kann, die Probe sich aber selbst bei Raumtemperatur immer im Hochvakuum (10^{-6} mbar) befindet, was einer Photooxidation vorbeugt. Dadurch wird eine Degradation verhindert und lange Integrationszeiten werden ermöglicht. Der aufbereitete Strahl wird nun in einem Winkel von $10-15^\circ$ auf den Nanokristallfilm fokussiert ($f = 100$ mm, Spotgröße $500 \mu\text{m}$). Der Winkel dient dazu, den

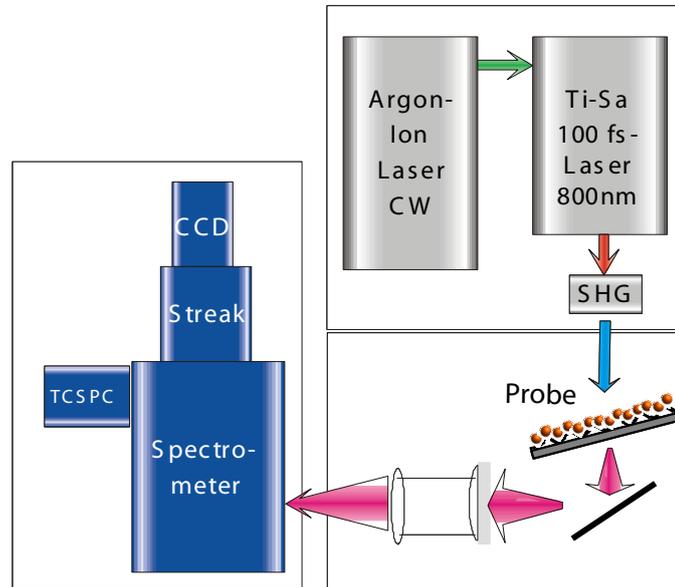


Abbildung 3.11: Aufbau des Lasersystems

propagierenden Strahl räumlich blocken zu können, und damit nicht den Detektor zu überlasten. Die Aufsammlung der Fluoreszenz geschieht über eine achromatische antireflexbeschichtete Quarzlinse. Eine zweite Quarzlinse fokussiert das Fluoreszenzlicht auf den Eingangsspalt eines Spektrometers ($f_1 = 100 \text{ mm}$, $\emptyset = 50 \text{ mm}$ und $f_2 = 200 \text{ mm}$, $\emptyset = 50 \text{ mm}$, Monochromator: Chromex IS250). An den Spektrometerausgängen befinden sich die Detektoren. Da durch das Drehen eines Spiegels innerhalb des Spektrometers zwischen den Ausgängen gewechselt werden kann, bleibt die Einkopplung und Justierung des Laser unbeeinflusst und ermöglicht dadurch eine hohe Signalstabilität. Um die Einkopplung von Streulicht der Laserstrahlung in den Monochromator zu vermeiden, werden zusätzlich Spektralfilter (zB. KV430, KV 470) verwendet. Das Lasersystem inklusive der Messaufbauten ist schematisch in Bild 3.11 dargestellt.

Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen

Um langlebige Prozesse vermessen zu können, wurde zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen (TCSPC - time correlated single photon counting) verwendet. Das verwendete System Becker + Hickl TCP 300 ermöglicht eine maximale Zeitauflösung von 35 ps und arbeitet auf folgende Weise: Detektierte Photonen werden hier zunächst in Elektronen mittels einer Photokathode umgewandelt. Mit Hilfe einer Mikrokanalplatte (MCP micro channel plate) werden diese Photoelektronen vervielfacht und anschließend als Stromfluss detektiert. Die zeitliche Korrelation erfolgt über ein Triggersignal, das vom Lasersystem entnommen wird und dessen Repetitionsrate entspricht. Die Repetitionsrate des Lasers kann zusätzlich mit Hilfe eines sogenannten Puls-Pickers an die jeweilige Zerfallsdauer angepasst werden. Der zeitliche Puls- zu Puls Abstand kann damit auf bis zu eine Mikrosekunde verlängert werden. Die Detektion eines Photons erfolgt dabei nach dem folgenden Schema: Ein eintreffendes Photon löst die Zählung aus. Der darauf folgende Laserpuls stoppt das Ereignis. Aus der verstrichenen Zeit kann über viele Ereignisse hinweg eine Transiente des Fluoreszenzzerfalls bestimmt werden. Da die Messung von einem einzelnen Photon ausgelöst und später eintreffende Photonen nicht mehr berücksichtigt werden, muss als Bedingungen folgendes eingehalten werden. In einem solchen Messverfahren dürfen aus statistischen Gründen nicht mehr als ein Photon pro Puls detektiert werden. Da später eintreffende Photonen unterdrückt werden, sollte die Detektionswahrscheinlichkeit eines Photons pro Puls unter 1 % liegen sollte.

Streakkamera

Grundsätzlich lassen sich zwei verschiedene Methoden der zeitaufgelösten Spektroskopie unterscheiden. Rein elektronische, wie zum Beispiel TCSPC, und optische Methoden. Wie bereits beschrieben liegt bei einem TCSPC Experiment die maximale Zeitauflösung im Bereich von einigen 10ps. Für sehr schnelle Prozesse werden hingegen rein optische Methoden wie Aufkonversion und Anrege-Abfrage Experimente benutzt. Während die elektronischen Methoden durch ihre Steuerelektronik und die begrenzten Signallaufzeiten beschränkt sind, und daher für langlebige Prozesse geeignet sind, sind die optischen Methoden nur durch die Pulslänge in ihrer Zeitauflösung limitiert. Diese liegt typischerweise im Bereich von 10 - 100 fs. Der Nachteil der rein optischen Methoden ist die komplexe Versuchsanordnung, die für ihre Realisierung benötigt wird.

Eine elegante Lösung und Kombination der beiden Methoden stellt eine Streackkamera dar, die nun näher erläutert werden soll. Der schematische Aufbau wird in Bild 3.12 dargestellt.

Bereits vor der eigentlichen Kamera werden auftreffende Photonen mit Hilfe eines Spektrometers spektral selektiert. Ein Linsensystem bildet nun die spektral aufgefächerten Photonen auf eine Photokathode ab, wo proportional zur Photonenzahl Elektronen ausgelöst werden. Diese Photoelektronen werden nun mit Hilfe eines Gitters in Richtung einer Mikrokanalplatte beschleunigt. Durch diese Mikrokanalplatte wird die Elektronenzahl um ca einen Faktor von 10^3 verstärkt. Die Elektronenwolke trifft nun einen Phosphorschirm, an dem sie erneut Photonen erzeugt, die dann mit Hilfe eines CCD Chips detektiert werden. Mit dem bisher beschriebenen Aufbau ließe sich also Fluoreszenzlicht spektral aufgelöst detektieren. Um auf der Ordinatenachse eine Zeitauflösung zu gewährleisten, enthält die Streackkamera eine sogenannte Ablenkeinheit. Die von der Photokathode zum MCP propagierenden Photoelektronen durchlaufen dabei einen Kondensator. Je nach anliegender Spannung werden nun Elektronen in der Ordinatenachse unterschiedlich stark abgelenkt, und das Bild wird zeitlich auf dem CCD Chip ausgeschmiert (engl. streak = schmieren, schlieren). Ein Beispiel für eine Streackkameraaufnahme ist in Bild 3.13 gezeigt. Über eine nachträgliche Datenbearbeitung lassen sich dann Daten aus einem bestimmten Bereich der Aufnahme extrahieren (im Bild Weiß angedeutet).

Da an die Kondensatorplatten eine sinusförmige Wechselspannung angelegt wird, die

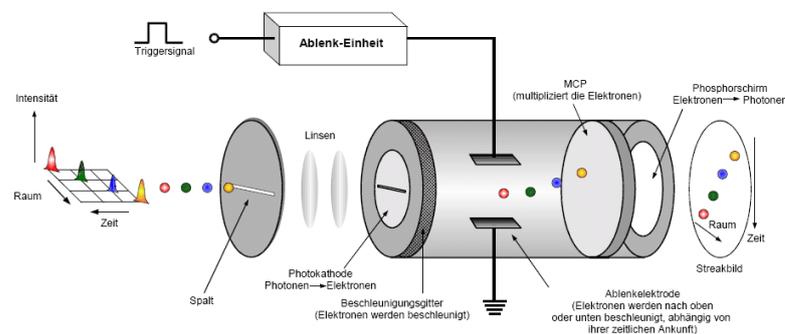


Abbildung 3.12: Funktionsweise einer Streackkamera. Einfallende Photonen werden sowohl spektral als auch zeitlich voneinander getrennt.

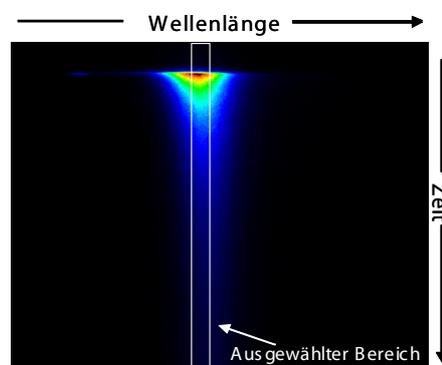


Abbildung 3.13: Typisches CCD Bild einer Streackameraaufnahme. Während in Richtung der Abszissenachse Photonen verschiedener Wellenlängen aufgefächert werden, stellt die Ordinatenachse den zeitlichen Verlauf einer Fluoreszenz dar.

dieselbe Frequenz wie das Lasersystem aufweist, kann eine Ablenkung auf der Ordinatenachse also exakt einer definierten Zeitdifferenz zwischen Laserpuls und Emission eines Photons zugeordnet werden. Um eine möglichst hohe Zeitauflösung zu erreichen, wird nur der lineare Teil der Wechselspannung nahe des Nulldurchgangs verwendet. Das maximale Zeitfenster beträgt deshalb 2,2 ns, während Zeitauflösungen von bis zu 2,5 ps erreicht werden. Wird die Fluoreszenz räumlich an unterschiedlichen Positionen auf einer Probe erzeugt, wie es bei Nanokristallschichtsystemen typischerweise der Fall ist, ergibt sich ein probenbedingter Laufzeitunterschied von mindestens 8 ps. Dies ist im Folgenden der limitierende Faktor der Zeitauflösung.

Sollen sehr schwache Signale, wie zum Beispiel die Fluoreszenz einer einzelnen Nanokristallmonolage, detektiert werden, so bietet die Streackamera zusätzlich einen dem Einzelphotonenzählen ähnlichen Mechanismus an. Dabei wird ein Schwellwert so gewählt, dass vor allem Untergrundereignisse nicht detektiert werden. Da dies aber nur bei wenigen Proben nötig war, sei hier nur auf [114] verwiesen. Interessant ist hier noch die Effizienz des Aufbaus. Diese wird sowohl durch interne Verluste der Kamera, wie auch durch externe Verluste des Aufbaus bestimmt. Während externe Verluste hauptsächlich durch den Raumwinkel der Aufsammellinse und durch Reflektionen an Glasoberflächen bestimmt werden, werden die interne Verluste weitgehend durch die Verstärkung der Elektronenzahl im MCP kompensiert. Überschlagen ergibt sich eine Gesamteffizienz von ca 10^{-6} .

Eine Normierung der Daten kann hier wiederum durch eine Untergrundmessung ohne Laserpuls sowie eine Messung an reinen Gläsern erfolgen, so dass gewährleistet ist, dass gemessene Signale tatsächlich durch Fluoreszenz der Nanokristalle zustandekommen.

4 Energietransfer zwischen CdTe Nanokristallen

Ziel der vorliegenden Doktorarbeit ist es, Energietransferprozesse zwischen kolloidalen Halbleiternanopartikeln zu untersuchen. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Realisierung einer sogenannten Energietransferkaskade. Ähnlich wie z.B. in natürlichen Photosynthesekomplexen, in denen die absorbierte Energie durch mehrere aufeinander folgende Transferprozesse zu einem Reaktionszentrum geleitet wird, soll Anregungsenergie in kaskadierten Schichtsystemen aus CdTe- Nanokristallen entlang eines Bandlückengradienten transportiert werden. Der letzte Akzeptor innerhalb eines solchen Systems wird dabei gefüttert und in seiner Effizienz gesteigert. Ein solches System ist daher interessant für optoelektronische Anwendungen wie z.B. Leuchtdioden oder als aktives Medium in Lasern.

Um die Effizienz optoelektronischer Bauteile auf der Basis von Nanokristallen weiter zu verbessern, muss zusätzlich eine Möglichkeit untersucht werden, die es erlaubt, Energie innerhalb eines Bauteils zu transportieren. Im Falle der Nanokristalle bedeutet das, dass Anregungsenergie, die in einem Kristall gespeichert ist, an einen anderen Kristall in nächster Nähe effektiv weitergegeben werden soll. Hierbei werden verschiedene Mechanismen wie Energietransfer, Emission und Reabsorption, oder ein Transfer über direktes Koppeln der Ladungsträgerwellenfunktion (also über einen Tunnelprozess) diskutiert. Ein vielversprechender Ansatz ist dabei der Energietransfer über eine Dipol- Dipol- Kopplung, wie sie Förster beschrieben hat [67]. Um eine solche Kopplung zwischen Nanokristallen zu ermöglichen, müssen besondere Bedingungen geschaffen werden.

In klassischen Energietransfersystemen werden Farbstoffe sowohl als Energiegeber (Donor) als auch als Energieempfänger (Akzeptor) verwendet. Dies ermöglicht eine gezielte Kopplung von zwei verschiedenen Molekülen. Da Nanokristalle wesentlich langzeitstabiler als klassische Farbstoffe sind, wären sie geeignete Kandidaten um diese Farbstoffsysteme zu ersetzen. Der Nachteil der Nanokristalle ist aber, dass

sie nach einer nasschemischen Synthese eine sehr große inhomogene Verteilung in ihrer Größe und somit in der Lage ihrer Energieniveaus aufweisen. Eine weitere chemische Behandlung verringert diese inhomogene Verteilung zwar, jedoch können nach heutigem Stand nur Werte von plus minus 5 Prozent Variation in der Größe erzielt werden. Das bedeutet, dass in Nanokristall- Energietransfersystemen zwar ein Ensemble-Überlapp der Donoremission und Akzeptorabsorbtion vorliegen kann, aufgrund der inhomogenen Größenverteilung aber exakt zueinander passende Energietransfer- Partner einen relativ großen Abstand zueinander haben. Folglich findet Energietransfer zwar statt, ist aber stark unterdrückt.

Eine Kopplung mittels försterartigem Energietransfer zwischen Nanokristallen wurde in mehreren Veröffentlichungen der Gruppe um V. Klimov bereits gezeigt [69, 70]. Dabei wurden Festkörper aus CdSe/ZnS verwendet, bei der Donor und Akzeptor Nanokristalle zufällig innerhalb der Struktur verteilt waren. Auf mikroskopischer Skala waren also die Abstände zwischen zwei zueinander passenden Partnern statistisch verteilt. Eine maximale Energietransferrate von $(750 \text{ ps})^{-1}$ konnte erzielt werden [68]. Um diese Energietransferrate und somit die Effizienz dieses Prozesses weiter zu steigern, können nun einige Verbesserungen gemacht werden, die in den in dieser Arbeit vorgestellten Probensystemen realisiert worden sind. Es ergeben sich Verbesserungsmöglichkeiten vor allem in den folgenden zwei Punkten:

1. Der statistische Abstand zwischen zwei passenden Nanokristallen ist durch die Realisierung einer geordneten Struktur minimiert. Damit ist gesichert, dass ein spektraler Überlapp auch auf mikroskopischer Ebene für Energietransfer ausgenutzt werden kann.
2. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Nanokristallen ist durch die Verwendung der CdTe Kristalle ohne Schale und durch die sehr kurzen Stabilisatoren minimiert.

Um diese theoretischen Vorteile nun auch experimentell zeigen zu können, wurde als erstes ein Modellsysteme aus zwei verschieden großen CdTe Kristallen untersucht.

4.1 Energietransfer in Polymer/Nanokristall Schichtsystemen

Wie bereits im Kapitel 2.2 beschrieben, hängt ein möglicher Energietransfer entscheidend von zwei Faktoren ab. Zum einen spielt der spektrale Überlapp eine wichtige Rolle, zum anderen geht in die Energietransfereffizienz der Abstand zwischen den zwei FRET- Partnern mit r^{-6} ein. In den ersten Studien zum Energietransfer zwischen Halbleiternanokristallen wurden CdSe/ZnS Kern- Schale- Partikel verwendet, die als Stabilisator ein langkettiges Trioctylphosphitoxod Molekül (TOPO) tragen. Zusätzlich waren in diesem System auch noch Linkermoleküle notwendig, die die einzelnen Schichten miteinander verbinden. Die maximalen Energietransferraten, die mit diesem System erzielt werden konnten, lagen hier bei $(750ps)^{-1}$, während man bei der vorliegenden Größe der Kristalle, dem Absorptionsquerschnitt etc in einem Modell eine theoretische maximale Transferrate von $(38ps)^{-1}$ berechnen kann [68].

Eine der Fragestellungen dieser Arbeit ist es nun, ob man diese ET- Effizienz weiter steigern kann, indem man die zur Verfügung stehenden CdTe Nanokristalle verwendet, und falls ja, wie weit sich die Transferrate an den berechneten Wert annähern lässt, da gerade dies ein entscheidender Faktor für Anwendungen sein wird. Im Kapitel 3.2.1 wurde bereits eine Methoden der Selbstassemblierung von wasserlöslichen Nanokristallen beschrieben. Das einfachste denkbare System, um Energietransfer zu untersuchen und besser zu verstehen, ist ein Probedesign, das aus nur zwei verschiedenen Größen besteht. Dazu wurden nach der in Kapitel 3.2 beschriebenen LbL- Methode Nanokristalle mit verschiedenen Größen auf ein Glas aufgebracht. Der Durchmesser der verwendeten Partikel beträgt dabei 2,4 nm für die Energiedonoren bzw. 3,5 nm für die Akzeptoren. Die ausgewählten Größen stellen einen spektralen Überlapp der Donoremission und der Akzeptorabsorption sicher. Aus diesen beiden Partikelchargen wurden Referenzproben hergestellt, die jeweils 2 Monolage von nur einer Größe enthielten. Zur Studie des Energietransfers wurde zusätzlich eine Probe hergestellt, die Monolagen beider Partikelgrößen in abwechselnder Reihenfolge enthält. Der Aufbau dieser Proben ist in Bild 4.1 dargestellt.

Um nun den Energietransferprozeß genauer zu untersuchen, müssen im Folgenden sowohl zeitintegrierte als auch zeitaufgelöste Messungen betrachtet werden.

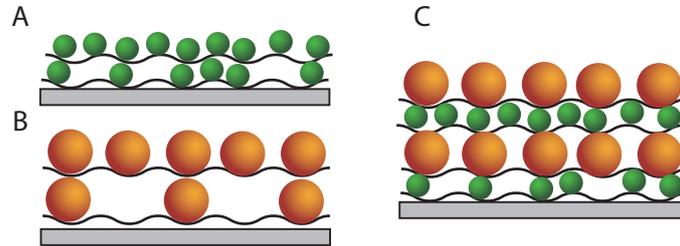


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Proben. Die Referenzproben bestehen aus je 2 Lagen an Nanopartikeln einer bestimmten Größe (A und B). In der Energietransferprobe wechseln sich die Größen von Monolage zu Monolage ab.

4.1.1 Zeitintegrierte Experimente

Erste und wichtigste Grundvoraussetzung für ein Koppeln der Nanokristallagen untereinander ist der spektrale Überlapp der Spektren. Dafür müssen sowohl Absorption der Akzeptoren, als auch Emission der Donoren betrachtet werden. Die Absorptions und Fluoreszenzspektren der beiden Referenzproben sind in Bild 4.2 dargestellt. Der Bereich der Spektren, der den spektralen Überlapp darstellt und somit einen Energietransfer ermöglicht, ist im Bild orange schraffiert.

Um Details verstehen zu können, müssen nun quantitative Aussagen über die Absorptionsstärke der einzelnen Nanokristallgrößen getroffen werden. Dazu wurden Messungen der optischen Dichte der drei Proben gemacht. Die Ergebnisse sind in Bild 4.3 dargestellt.

Da die Absorption von Photonen ein linearer Prozess ist, und bei einer hinreichend geringen Anregungsdichte (unterhalb der Sättigung) nicht von einem möglichen Energietransferprozess beeinflusst ist, setzt sich das Spektrum der Mischprobe aus den Spektren der Einzelproben zusammen. Aus der Superposition der Einzelspektren lassen sich nun die relativen Materialanteile in der Mischprobe bestimmen. Aus der Herstellung von Proben mit bis zu 10 Schichten ist bereits bekannt, dass von der zweiten bis zur zehnten Lage die deponierte Menge an Nanokristallen pro Monolage konstant bleibt. Allerdings enthält die erste Lage nur ca. 20-30 Prozent der Materialmenge der folgenden Lagen. Dies kann auf die schlechteren Ladungsverhältnisse der

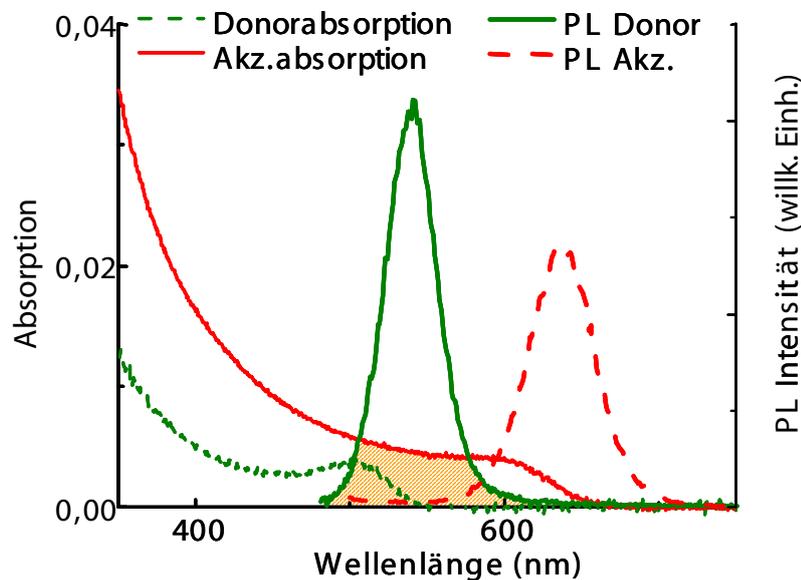


Abbildung 4.2: Absorptions und Fluoreszenzspektren der verwendeten Nanokristalle. Orange schraffiert ist der Bereich des spektralen Überlapps markiert.

Glasoberfläche zurückgeführt werden, die es nicht ermöglichen, eine vollständige Polymeremontage auszubilden. Bezieht man das in die Berechnung mit ein, so erwartet man eine Zusammensetzung der Mischprobenabsorption aus 1x der Absorption der Donorreferenzprobe und 1,67x der Absorption der Akzeptorprobe. Die lineare Superposition der beiden Spektren spiegelt im Experiment qualitativ exakt den Verlauf der Mischprobe wieder. Die berechneten Koeffizienten liegen bei 0,9 und 1,85, was in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten ist. Mit den so gefundenen Werten ist nun auch eine quantitative Betrachtung der Fluoreszenzmessungen möglich. Wiederum wurden sowohl die Referenzproben als auch die Mischprobe vermessen. Das Ergebnis zeigt Bild 4.4.

Deutlich zu sehen ist hier der Rückgang der Donorfluoreszenz in der Mischprobe, während die Fluoreszenz der Akzeptoren in dieser Probe verstärkt ist. Dies zeigt, daß die kleineren Partikel mehr Energie nichtstrahlend in Form von Energietransfer verlieren, während die größeren Partikel zusätzliche Anregungsenergie erhalten (würde es sich zum Beispiel um einen Ladungsträgertransfer handeln, so würde zwar die

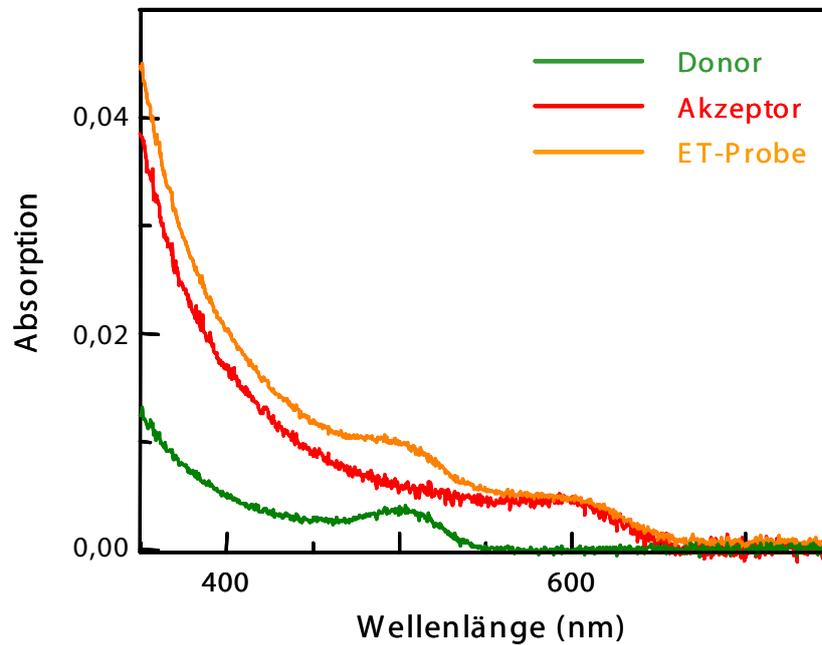


Abbildung 4.3: Die Absorptionsspektren der Referenzproben sind in Grün und Rot dargestellt. Deutlich erkennbar sind die Anteile der 2 Nanopartikelgrößen auch in der Absorption der ET- Probe (Orange).

Emission des Donors auch hier zurückgehen, jedoch die Fluoreszenz des Akzeptors nicht gleichzeitig erhöht werden)[115–118]. Um die Spektren untereinander vergleichen zu können, wurden sie in Bild 4.4 auf die vorher bestimmten Absorptionskoeffizienten normiert. Aus dem Rückgang der Fluoreszenz der Donornanokristalle bzw der verstärkten Akzeptorfluoreszenz lässt sich nun eine Energietransfereffizienz berechnen. Man erhält eine Effizienz von 50 %.

Um nun zu zeigen, dass dieser Effekt tatsächlich durch Energietransfer entsteht, und nicht andere Effekte eine Rolle spielen, wurden zusätzlich Fluoreszenzanregungsspektren (PLE) der Proben aufgenommen. Dabei sollte im Spektrum der Akzeptoren ein Fingerabdruck der Donornanokristalle sichtbar sein, so dass man eindeutig den Energietransferprozess nachweisen kann.

Abbildung 4.5 zeigt sowohl ein PLE- Spektrum der Mischprobe, als auch der puren Akzeptorprobe. Die Detektionswellenlänge liegt bei 630 nm, also bei einer Wellenlänge, bei der der Donor an sich keine Fluoreszenz mehr aufweist. Beide Spektren wurden

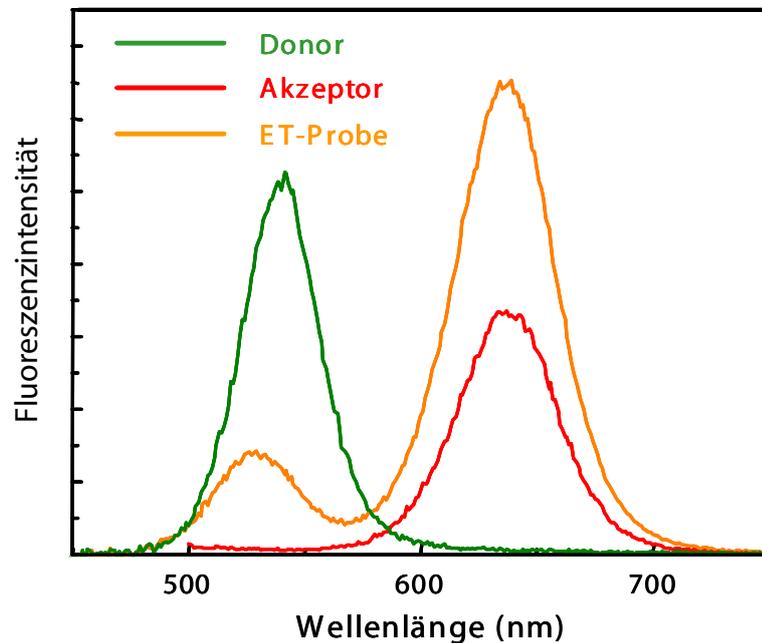


Abbildung 4.4: Fluoreszenz der Referenz- und der ET- Proben, normiert auf deren Absorption bei der Anregewellenlänge

bei einer Wellenlänge von 560 nm auf 1 normiert, die ebenfalls langwellig im Vergleich zur Absorption der Donorpartikel liegt. Wie man hier sieht, verlaufen beide Spektren identisch für Anregungswellenlängen über 540 nm, da hier nur die Akzeptorpartikel angeregt werden können. Würden Donor und Akzeptor nicht miteinander koppeln so wäre auch ein identischer Verlauf für kleinere Wellenlängen messbar. Im Bereich von 540nm wird allerdings ein signifikanter Anstieg der Akzeptorfluoreszenz in der Mischprobe sichtbar. Dieser Anstieg fällt exakt mit dem Einsetzen der Donor Absorption zusammen. Ein Koppeln der unterschiedlichen Lagen in der Mischprobe ist damit eindeutig gezeigt. Auch aus den PLE Messungen lässt sich nun die Effizienz des Transfers für verschiedene Anregungswellenlängen berechnen, indem man den relativen Anstieg der Fluoreszenz des Akzeptors in der Mischprobe im Vergleich zur Referenzprobe betrachtet (gewichtet mit den jeweiligen Absorptionsstärken). Für eine Anregung bei 400 nm, bei der auch die Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden, ergibt sich eine Effizienz von $\eta_{ET} = 48\%$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der berechneten Effizienz aus den Fluoreszenzspektren überein. Ein Energietransfer

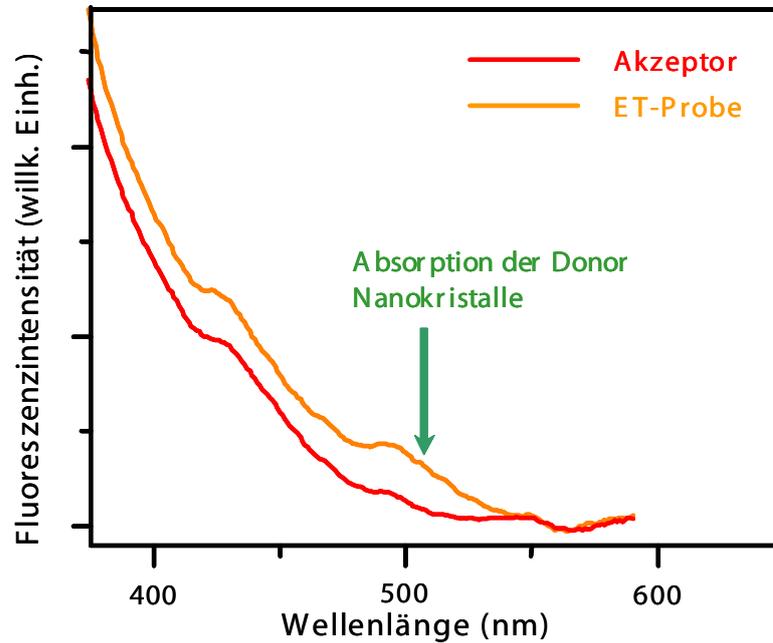


Abbildung 4.5: Vergleich der PLE- Spektren von einer reinen Akzeptorprobe (rot) und den Akzeptoren in der ET- Probe (orange)

zwischen den einzelnen Schichten ist damit gezeigt.

Die Fluoreszenzanregungsspektren in Abb. 4.5 weisen bei genauerer Betrachtung leichte Maxima auf. Die Position dieser Maxima liegt bei 429, 490 und 548 nm. Anhand dieser Maxima lässt sich auch die Anwendbarkeit des im Grundlagenkapitels vorgestellten Modells von Efros und Rosen für das hier verwendete System überprüfen. Aus dem in [1] entwickelten Modell lassen sich die energetischen Positionen der optisch erlaubten Übergänge zwischen verschiedenen Elektron und Loch- Zuständen berechnen. Im Modell ergeben sich für die Übergänge $1_p1_{p3/2}$, $1_s1_{s1/2}$ sowie für den Übergang $1_s1_{s3/2}^*$ die Wellenlängen 430, 490 und 540 nm. Die berechneten Werte stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten überein und bestätigen das Modell.

4.1.2 Zeitaufgelöste Experimente

Um nun einen tieferen Einblick in die Dynamik des Energietransfers zu bekommen, wurden zusätzlich zeitaufgelöste Messungen vorgenommen. Dabei wurde sowohl die spektrale Entwicklung während des Fluoreszenzzerfalls gemessen, als auch die

Transiente eines bestimmten Wellenlängenbereichs bestimmt. Um das Verhalten der Proben besser einschätzen zu können, wurden ebenfalls Messungen an den für das LbL-Verfahren verwendeten Ausgangslösungen der Nanokristalle durchgeführt. Diese Ausgangssituation der Lösungen zeigt Bild 4.6.

Zu sehen ist hier der Intensitätsverlauf der Fluoreszenz bei verschiedenen Wellenlängen innerhalb der inhomogenen Verteilung. In der Lösung ist der Verlauf quasi identisch; unabhängig von der spektralen Position zeigen die Nanopartikel ein sehr ähnliches Verhalten. Typische Zerfallszeiten variieren dabei von einigen 100 ps bis hin zu mehreren 10 ns. Bringt man die Partikel nun in Filme ein, so ändert sich das Verhalten grundlegend. Zum einen werden die gemessenen Zeiten deutlich kürzer. Typische Zerfallszeiten liegen nur noch im Bereich weniger 100 ps. Zum anderen ist schon hier eine Abhängigkeit der Zerfallszeit von der spektralen Position zu sehen. Betrachtet man dieses Verhalten, indem man Spektren zu verschiedenen Zeiten vergleicht, so beobachtet man eine Rotverschiebung des spektralen Schwerpunktes um

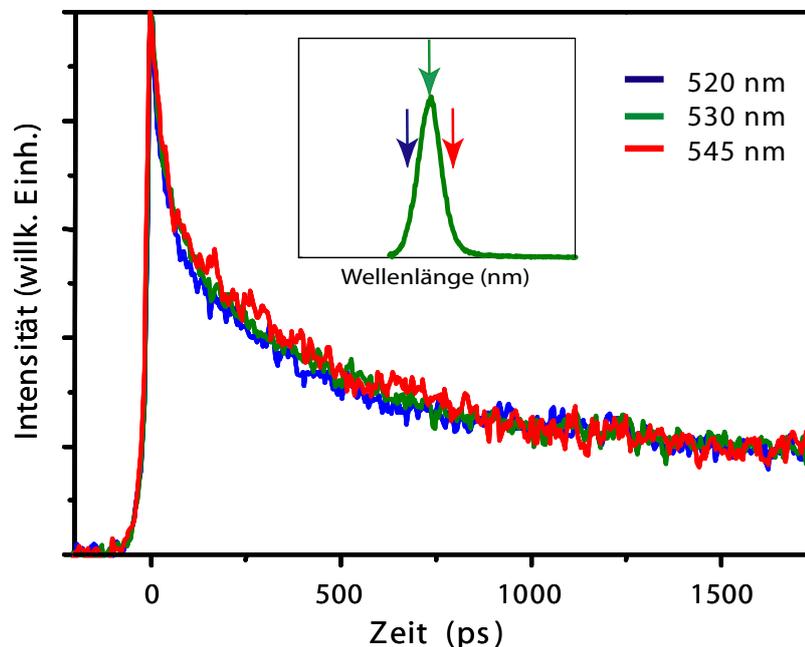


Abbildung 4.6: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität bei verschiedenen spektralen Positionen innerhalb der inhomogen verbreiterten Ausgangslösung der verwendeten Nanokristalle.

11 nm innerhalb der ersten 1,5 ns nach der Anregung.

Dieses Verhalten lässt sich wie folgt beschreiben: Selbst in der Referenzprobe variieren die Größen der Nanokristalle um ca. 5-10 %. Dies ermöglicht einen zusätzlichen Prozess, einen Energietransferkanal von Nanokristallen auf der blauen Flanke der Fluoreszenz hin zur roten Flanke. Dadurch ergibt sich ein zusätzlicher nichtstrahlender Kanal in Richtung der größeren Nanopartikel. Die Zerfallszeiten im kurzwelligen Spektralbereich werden verkürzt, während die auf der langwelligen Seite der Verteilung durch diesen Vorgang verlängert werden. Das Aufspalten der Fluoreszenzzeiten, wie es in Bild 4.7 gezeigt ist, kann also durch einen Intra-Lagen Energietransferprozess erklärt werden. Typische Transferraten sind im Bereich von $(500 - 600 \text{ ps})^{-1}$.

Misst man nun die spektrale Verschiebung der Donorpartikelfluoreszenz in der Energietransferprobe zu verschiedenen Zeitpunkten, so stellt man fest, dass hier nur eine

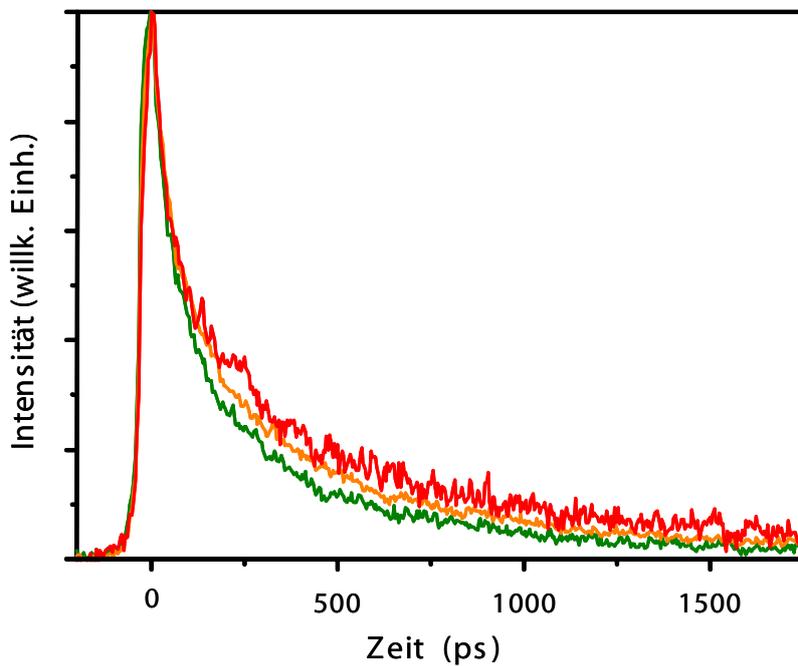


Abbildung 4.7: Fluoreszenzverlauf an verschiedenen spektralen Positionen nach einbringen der Partikel in einen dichtgepackten Film. Grün, orange und rot entsprechen unterschiedlichen spektralen Positionen von kurzwellig über das Fluoreszenzmaximum bis hin zur langwelligen Flanke des Fluoreszenzspektrums.

Verschiebung um 5 nm beobachtbar ist (anstatt der erwarteten Verschiebung von mehr als 10 nm). Da im Gegensatz zur Referenzprobe aber die Fluoreszenzintensität deutlich schneller abnimmt, muss ein zweiter Transferkanal von Donor zu Akzeptor hinzugekommen sein, der im Vergleich zum Intralagentransfer eine deutlich gesteigerte Effizienz aufweist (siehe Abb 4.8). Dies kann man verstehen indem man das bereits beschriebene Energieschema von Efros und Rosen nochmals betrachtet. Da der energetische Abstand benachbarter höherer Energieniveaus stark abnimmt, also die Zustandsdichte zunimmt, ist die Wahrscheinlichkeit der Kopplung eines Donornanokristalls mit diesen höheren Niveaus eines Akzeptorpartikels größer, als die, einen passenden Partner innerhalb der eigenen Lage zu finden. Energietransfer zwischen Lagen mit unterschiedlich großen Partikeln ist also dem Transfer innerhalb einer Lage mit gleicher Partikelgröße bevorzugt.

Um weitere quantitative Aussagen treffen zu können, wird nun der Intensitätsverlauf der Fluoreszenz betrachtet. Da aufgrund des nicht-exponentiellen Verlaufs des Fluoreszenzzerfalls eine funktionale Beschreibung schwierig ist, wird hier als charakteristische Größe im weiteren die Abklingzeit der Fluoreszenz auf den $1/e$ -ten Teil der Ursprungsintensität herangezogen. Um nur den Effekt des Donor-Akzeptortransfers zu messen, wurde die Intensität über einen Bereich von 485-565 nm integriert. Durch solche Integration über die gesamte Fluoreszenz wird der Effekt des Intralagen-Transfers minimiert. Vergleicht man nun den Verlauf der Donorfluoreszenz in der Referenzprobe mit dem Verhalten in der Mischprobe, so stellt man fest, dass die $1/e$ Zeit von ursprünglich 210 ps auf 115 ps zurückgeht.

Daraus lässt sich eine Transferzeit von nur 254ps berechnen[119]. Diese Zeit ist um einen Faktor 3 kürzer, als die schnellste [68] bis zu diesem Zeitpunkt gemessene Zeit für einen Energietransfer zwischen kolloidalen Halbleiternanokristallen. Der Grund für einen derart verbesserten und schnelleren Energietransfer liegt im relativ geringen Partikel-Partikel Abstand im Vergleich zu den bisher verwendeten Kern/Schale Nanokristallen, die zudem sehr langkettige Stabilisatoren aufweisen. Eine solch kurze Transferzeit, und damit verbundene hohe Effizienz, ist wichtig für effizienten Einsatz in zukünftigen Bauteilen.

Charakteristisch für einen Energietransfer ist aber nicht nur die verkürzte Fluoreszenzzeit des Donors, sondern auch eine verlängerte Zerfallszeit für den Akzeptor

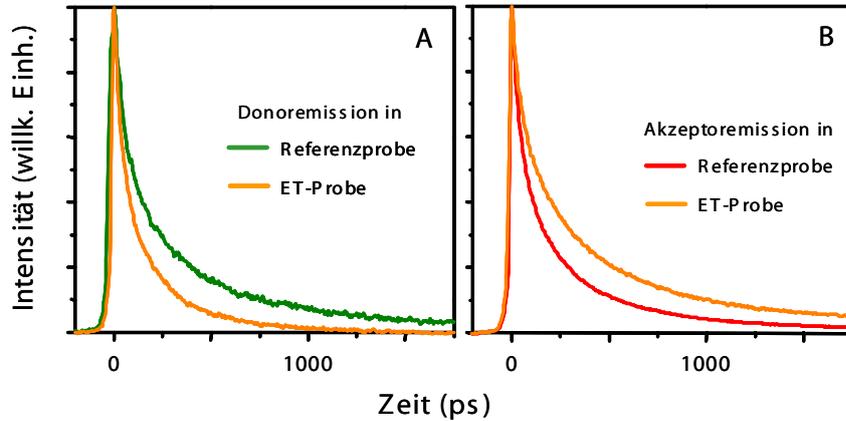


Abbildung 4.8: Während im linken Bild die Fluoreszenzverläufe der Donorpartikel in der Referenzprobe und der Mischprobe verglichen werden, zeigt das rechte Bild den selben Vergleich für die Akzeptornanokristalle.

in der Energietransferprobe. Um dies zu untersuchen, wurde die Intensität der Akzeptorfluoreszenz in einem Bereich von 575- 655 nm integriert. Wie erwartet zeigt sich hier eine verlängerte Fluoreszenz. Es konnte ein Anstieg von 164 auf 215 ps beobachtet werden (siehe Bild 4.8). Aus diesen Zerfallszeiten für Donor- und Akzeptorpartikel Zeiten lässt sich wiederum eine Energietransfereffizienz berechnen. In Übereinstimmung mit den bisherigen Werten ergibt sich hier eine Effizienz von 49 %.

Nach dieser allgemeinen Betrachtung kann nun noch ein Blick auf die zwei verschiedenen Prozesse, inter- und intra- Lagen Energietransfer, geworfen werden. Dafür wird nicht mehr über das gesamte Spektrum integriert, sondern es werden einzelne spektrale Bereiche der Donor- und Akzeptorfluoreszenz herausgegriffen, die dann miteinander verglichen werden können. Wie bereits erwähnt, zeigt sich bei einer solchen Vorgehensweise auch ein Transferkanal innerhalb einer inhomogenen Größenverteilung. Da die Transferraten zwischen zwei verschiedenen Nanokristallgrößen aber weit effektiver ist kann dies erst einmal vernachlässigt werden. Außerdem können Raten aus dem Vergleich der Donortransienten berechnet werden. In beiden Fällen ist der intralagen Anteil gleichermaßen enthalten, wodurch dieser bei der Berechnung

nicht berücksichtigt werden muss. Wie bei den spektral integrierten Transienten kann aus den Zerfallskurven der Donorkristalle in der Referenzprobe und der Donorpartikel in der Energietransferprobe nun eine Rate für den Transfer in Abhängigkeit der Fluoreszenzwellenlänge berechnet werden. Die Energietransferraten bei verschiedenen Wellenlänge sind im Bild 4.9 aufgetragen.

Das Bild zeigt einen monotonen Anstieg der Transferrate von $(420 \text{ ps})^{-1}$ an der langwelligen Flanke der Donoremission bis auf nur $(100 \text{ ps})^{-1}$ an der kurzwelligen Flanke. Verstehen lässt sich dieser Effekt durch das bereits beschriebene Energieniveausystem in den Nanokristallen. Für den Übergang $1_s 1_{s1/2}$ lässt sich eine mittlere Wellenlänge von 490 nm berechnen. Damit ist der Spektrale Überlapp, oder anders formuliert, die Wahrscheinlichkeit für einen Donor, einen passenden Akzeptor zu finden, an der kurzwelligen Flanke der Donoremission am Größten. Es ergibt sich in diesem Bereich die höchste Transferrate.

Abschließend soll nun noch die Transferrate innerhalb einer Schicht quantitativ bestimmt werden. Dazu werden die Zerfälle auf den beiden Flanken des Fluoreszenz-

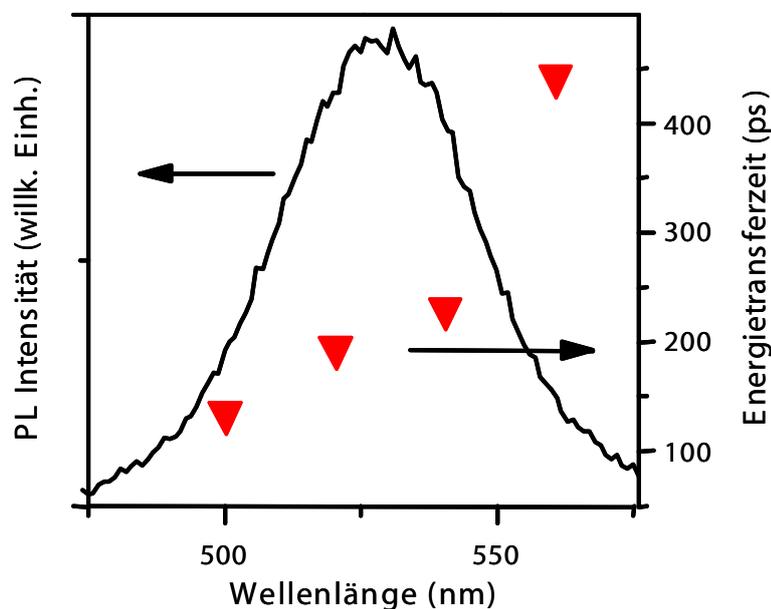


Abbildung 4.9: Die Dreiecke stellen die jeweilige Energietransferrate an der entsprechenden Position innerhalb der Donorfluoreszenz dar.

spektrums verglichen und eine Intralagentransferzeit berechnet. Mit $(560 \text{ ps})^{-1}$ liegt diese Rate deutlich unterhalb der Rate zwischen zwei Lagen mit unterschiedlichen Größen, da hier der mittlere Abstand zweier passender Kristalle deutlich größer ist als in einem System mit verschiedenen Größen.

Die verschiedenen Energietransferkanäle lassen sich abschließend in einem Schema zusammenfassen.

Bild 4.10 zeigt die Fluoreszenz von Donor und Akzeptor sowie die verschiedenen Energietransferkanäle. Während der beschriebene Intralagentransfer (Prozess b) nur relativ schwach ausgeprägt ist und eine Rate von $(560 \text{ ps})^{-1}$ zeigt, ergibt sich ein schneller und effizienter Transferkanal zwischen den Lagen verschiedener Partikelgrößen (a und c), wobei in dem speziellen hier vorgestellten Beispiel aufgrund der Lage der energetischen Zustände der Kanal a in Bild 4.10 mit einer Rate von $(100 \text{ ps})^{-1}$ den Hauptanteil trägt.

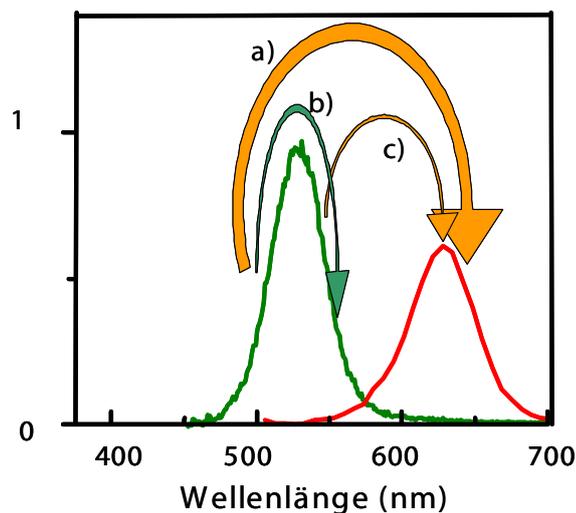


Abbildung 4.10: Schematische Zusammenfassung der verschiedenen Energietransferprozesse im Mischsystem.

4.2 Energietransfer in Schichtsystemen ohne Polymer

Während im Abschnitt 4.1 bereits gezeigt werden konnte, dass ein effizienter und schneller Energietransfer in Nanokristallsystemen möglich ist, soll im folgenden Abschnitt nun experimentell die Grenze für die Transferraten ausgelotet werden.

Um eine möglichst große ET- Rate zu erreichen, sollte der Abstand eines FRET- Paares so gering wie möglich sein. Eine Minimierung des Abstandes lässt sich im vorgestellten System dadurch erreichen, dass ein LbL- Verfahren durchgeführt wird, das auf ein Polymer zwischen den einzelnen Lagen verzichtet. Dadurch kann der Abstand um weitere 3-7 Angström vermindert werden. Es werden nun Donornanokristalle verwendet, die als Stabilisator 2-Mercaptomethylamin (MEA) Moleküle auf der Oberfläche tragen. Die Akzeptorkristalle sind wie gewohnt mit TGA Molekülen (siehe Abb.3.2) stabilisiert. Die Donorkristalle weisen in diesem Fall einen Durchmesser von 2,8 nm auf, während der Durchmesser der Akzeptorkristalle bei 3,4 nm liegt. Durch einen Vergleich mit Rhodamin 6G lassen sich die Quanteneffizienzen der Ausgangslösungen auf 10% bzw 15% bestimmen. Aus diesen beiden Chargen an Nanokristallen wurden wieder zwei Referenzproben mit je einer Monolage der entsprechenden Partikelgröße sowie eine ET- Probe hergestellt, die eine Monolage von beiden Größen enthält (siehe Bild 4.11).

Bild 4.12 zeigt die Absorptionen der Referenz- und Energietransferproben. Während bei den beiden Einzelschichten die ersten optischen Übergänge noch deutlich sichtbar

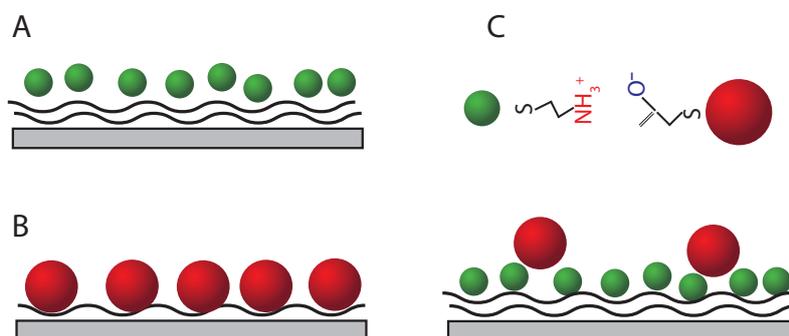


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der verwendeten Proben. Um die erste Schicht an Nanokristallen auf dem Substrat zu fixieren, werden 1 bzw 2 Polyelektrolytlagen verwendet (A und B). Zwischen den Nanokristalllagen hingegen wird auf eine Polyelektrolytschicht verzichtet (C).

sind, besteht die Absorption der Doppellagenanordnung hauptsächlich aus der spektralen Charakteristik der kleineren Nanokristalle. Der Absorptionsanteil der Akzeptorkristalle ist deutlich geringer als in der Akzeptor- Referenzprobe. Quantitativ lässt sich die Doppellagenprobe beschreiben, indem man als lineare Faktoren 1,0 mal die Absorption der Donorreferenzprobe zu 0,3 x der Akzeptorprobe addiert.

Ein verminderter Akzeptoranteil ist allerdings nicht verwunderlich. Während sowohl die Referenzlagen als auch die Donorkristallage in der ET- Probe direkt auf eine Polymer-Doppellage aufgebracht wurden, wird die Akzeptorlage in der Energietransferprobe durch elektrostatische Anziehung zwischen den Nanokristallen gebunden. Da die Ladungsdichte der Oberflächenstabilisatoren im Vergleich zu der einer Polymereschicht aber deutlich vermindert ist, besitzt die Donornanokristallschicht eine eingeschränkte Fähigkeit, weitere Nanopartikel zu binden. Die zweite Lage ist deshalb nur zu 30% besetzt. Mit Hilfe dieser Werte können nun die Fluoreszenzspektren der 3 Proben genauer analysiert werden (Bild 4.13). Hierbei werden die einzelnen gemessenen Spektren mit den linearen Faktoren aus den Absorptionsmessungen korrigiert.

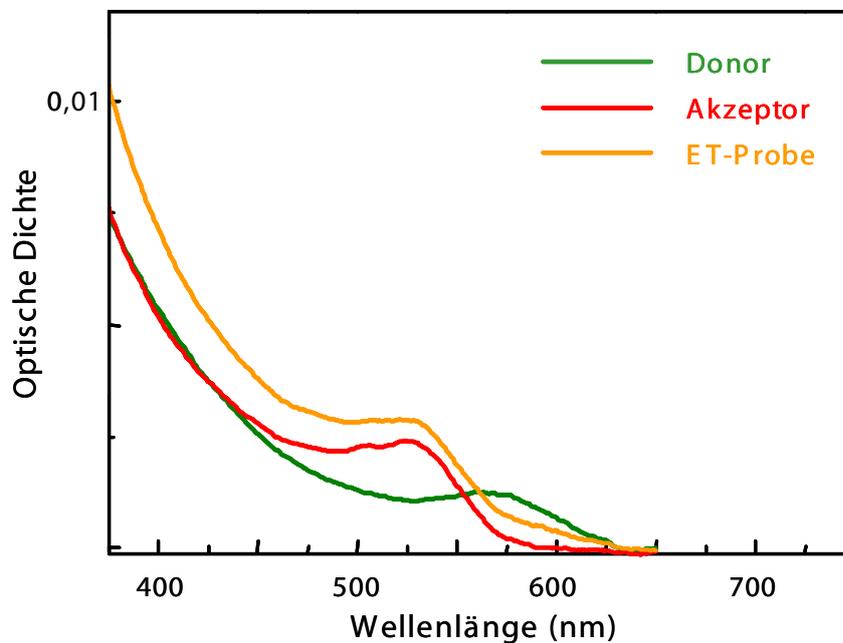


Abbildung 4.12: Absorptionsspektren der 2 Referenz- sowie der Mischprobe.

Es lassen sich wiederum zwei für Energietransfer typische Beobachtungen machen. Zum einen ist die Fluoreszenz des Donors stark unterdrückt, zum Anderen ist die Emission des Akzeptors deutlich verstärkt. Betrachtet man konkret nur den Anteil der Donoremission, so kann, wie bereits im vorangegangenen Kapitel, die Effizienz des Energietransfers berechnet werden. Der verringerte Donor- Akzeptor- Abstand äußert sich hier nun in einer erhöhten Energietransfereffizienz, die im Bereich von 80 % liegt.

Für eine detailliertere Studie der ET- Raten und Effizienzen müssen erneut zeitaufgelöste Messungen, wie in Bild 4.14, betrachtet werden. Beobachtet man zuerst den spektralen Verlauf der Fluoreszenz in der Mischprobe zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung, so stellt man folgendes fest: Während in den ersten 25 ps nach der Anregung sowohl Donor- als auch Akzeptorfluoreszenz noch eindeutig und gleichmäßig vorhanden sind, ist schon 100 ps später nur noch eine Emission der größeren Nanokristalle zu sehen. Dies äußert sich in einer starken spektralen Verschiebung des Fluoreszenzmaximums hin zu Wellenlängen der Akzeptoremission.

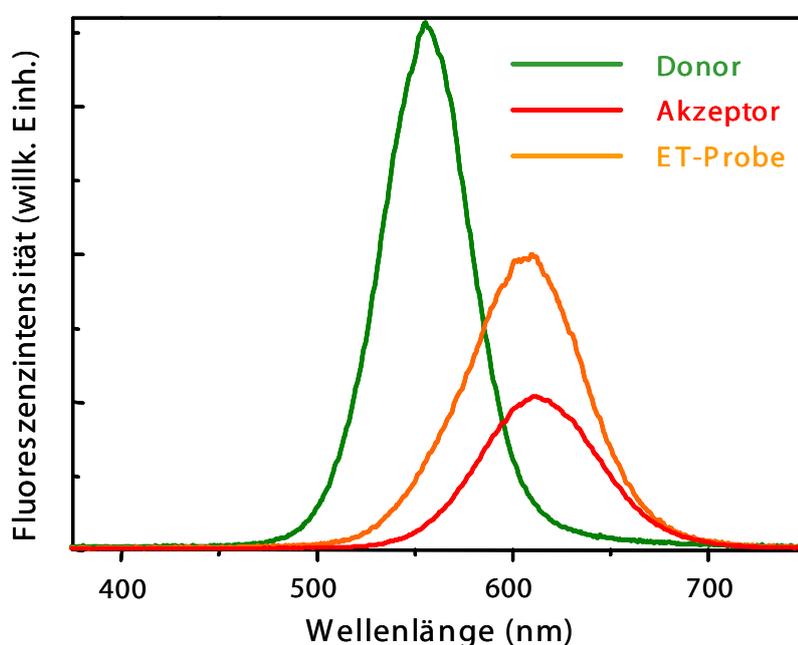


Abbildung 4.13: Fluoreszenzspektren der 3 untersuchten Proben, normiert auf die Absorption.

Für spätere Zeitpunkte verhält sich die Emission identisch mit der Emission der reinen Akzeptorprobe. Die spektrale Verschiebung ist nur noch sehr gering und entspricht in etwa der spektralen Verschiebung, wie man sie aus dem vorherigen Kapitel für Intralagenenergietransfer erwartet. Das bedeutet, dass sich der Energietransfer aufgrund des verkürzten Abstandes auf einer Zeitskala von weniger als 100 ps abspielen muss. Eine stark erhöhte Transferrate im Vergleich zu bisherigen Publikationen konnte erzielt werden. Für eine quantitative Analyse werden nun zusätzlich die Transienten bei verschiedenen Wellenlängen verglichen. Da sich die Fluoreszenzen der beiden Nanokristallchargen ab einer Wellenlänge von 530 nm signifikant überlagern, bleiben nur Wellenlängen unterhalb dieser Grenze für eine fehlerfreie Betrachtung der Donor-Raten und Effizienzen. Nimmt man eine Mittelung der Zerfallsskurven in einem Bereich von 500-525 nm vor, so ergeben sich für die Donoremission in der Referenzprobe und in der Energietransferprobe die in Bild 4.15 gezeigten Verläufe.

Beide Transienten zeigen das für Nanokristalle typische nichtexponentielle Verhal-

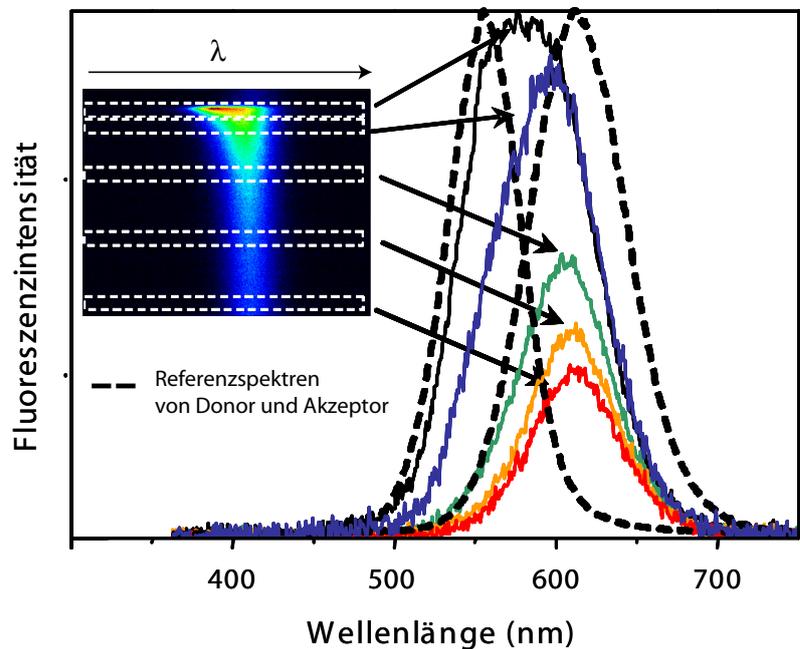


Abbildung 4.14: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz in der ET- Probe. Die farbigen Spektren entsprechen der Fluoreszenz zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung (0, 100, 500, 1000 und 1500 ps). Gestrichelt ist die Fluoreszenz der Referenzproben dargestellt.

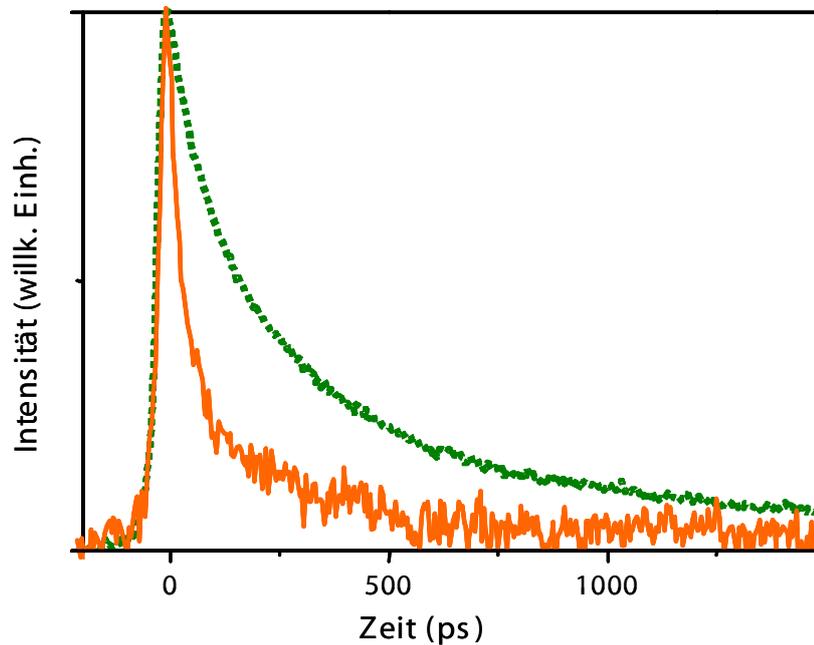


Abbildung 4.15: Vergleich der Emission der Donornanopartikel in der Referenzprobe und der Mischprobe

ten. Um eine Aussage über Transferrate und Effizienz treffen zu können, werden aus den gezeigten Zerfällen wiederum die $1/e$ Zeiten entnommen und verglichen. Dabei zeigt sich, dass die Zerfallszeit von ursprünglichen 286 ps in der Referenzprobe auf nur noch 57 ps in der Mischprobe zurückgeht. Dies entspricht einer Energietransferrate von $(71\text{ps})^{-1}$. Die Transferrate konnte also durch senken des Lagenabstandes um einen Faktor 3,5 erhöht werden. Für den Wellenlängenbereich von 475 - 500 nm ergibt sich sogar eine maximale Transferrate für dieses Subensemble von $(50\text{ps})^{-1}$. Dieser Wert kommt dem von Crooker et.al. berechneten maximalen theoretischen Wert sehr Nahe. Aus den gemessenen Zeiten lassen sich zusätzlich noch Energietransfereffizienzen von 80% berechnen. Dieser Wert ist konsistent mit den zeitintegrierten Messungen.

Im Vergleich zu bisher veröffentlichten Systemen konnte durch das Anwenden eines LbL Verfahrens die Transferrate deutlich gesteigert werden. Im Vergleich zur Rate von $(750\text{ps})^{-1}$ wie sie in [68] gezeigt worden ist, konnte hier eine deutliche Steigerung erzielt werden. Durch die Verwendung von CdTe Kristallen, die kurze

Stabilisatoren aufweisen, konnte erstmal eine Transferrate von unter $(100ps)^{-1}$ erzielt werden. Im besten Falle wurde ein Energietransfer mit einer Rate von $(50ps)^{-1}$ beobachtet. Aufgrund der hohen Transferraten, und der im Vergleich dazu langen Lebensdauern der Anregungen in den Kristallen von einigen hundert Pikosekunden, kann nun der nächste Schritt hin zu einer Energietransferkaskade gemacht werden.

5 Energietransfer in Nanokristallkaskaden

Wie bereits im einleitenden Abschnitt beschrieben, war es das Ziel dieser Arbeit, nicht nur Energietransfer zwischen 2 Nanokristallen zu untersuchen, sondern eine mehrstufige Kaskade aus Energietransferpartnern zu etablieren. Als Vorbilder einer solchen Kaskade lassen sich hier stellvertretend zwei Beispiele anführen. Zum einen wird Licht aus dem Sonnenspektrum während des Photosyntheseprozesses von ringförmigen Molekülen (LHC, Light Harvesting Complexes) eingefangen, und dann entlang des Rings durch einen kaskadierten Transfer zu einem Reaktionszentrum weitertransportiert [120]. Dort kann dann die absorbierte Energie für einen chemischen Prozess, der Bildung von ATP, verwendet werden. Zum anderen sind kaskadenartige Strukturen aus der Halbleiterphysik bekannt. Durch geschicktes Bandlückendesign in gewachsenen Kristallstrukturen können z.B. Quantenkaskadenlaser oder Quantenwelllaser gebaut werden, die eine sehr hohe Effizienz aufweisen. Dabei werden durch die Kaskadenstruktur vor allem Ladungsträger die elektrisch in die Struktur eingebracht werden, gesammelt und zu einer aktiven Schicht transportiert, wo sie angereichert zu Inversion führen, und eine Lasertätigkeit ermöglichen [50, 121, 122]. Da Nanokristalle auch als potentielle Kandidaten für Lasermedien diskutiert werden, wäre eine Anwendung der in dieser Arbeit realisierten Kaskaden in diesem Bereich zu sehen, da auch hier die Anregungsdichte innerhalb der emittierenden Schicht durch den stufenweisen Energietransfer deutlich erhöht werden kann. Dass eine solche Struktur mit kolloidalen CdTe Partikeln realisiert werden kann, soll in dem nun folgenden Kapitel gezeigt werden. Zusätzlich wird die Funktionsweise einer kaskadierten Energietransferstruktur (KET) diskutiert und in einem Modell erklärt.

5.1 Probenaufbau

Um eine Probe aufzubauen, die einen kaskadierten Energietransfer ermöglicht, ist es nun notwendig, mehr als zwei Schichten auf einem Substrat zu wachsen. Wie bereits

im experimentellen Kapitel beschrieben, stellt dies aber kein Problem für das verwendete LbL-Verfahren dar, während andere Techniken es nur erlauben, zwei Schichten aufzubringen. Es konnten somit zum ersten Mal gezielt mehrere verschiedene Größen von Nanokristallen abgeschieden werden. Um ein Weiterreichen der absorbierten Energie zu ermöglichen, muss ein spektraler Überlapp zwischen benachbarten Schichten sichergestellt werden. Um dies zu erreichen wurden 4 Größen von Nanokristallen mit Durchmessern von je 1,7, 2,5, 3,2 und 3,5 nm ausgewählt. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 5.1 zu sehen.

Diese gewählten Größen bedingen, dass die Emission einer Nanokristallsorte exakt mit dem Absorptionsmaximum des ersten optisch erlaubten Übergangs der nächst größeren Partikel zusammenfällt. Ein optisches Koppeln über einen fürsterartigen Energietransfer sollte damit möglich sein. Die Emissionswellenlängen liegen dabei wieder im sichtbaren Spektralbereich (500 - 650 nm), wobei die vier verschiedenen Größen durch die Farben grün, gelb, orange und rot dargestellt werden. Die Quantenef-

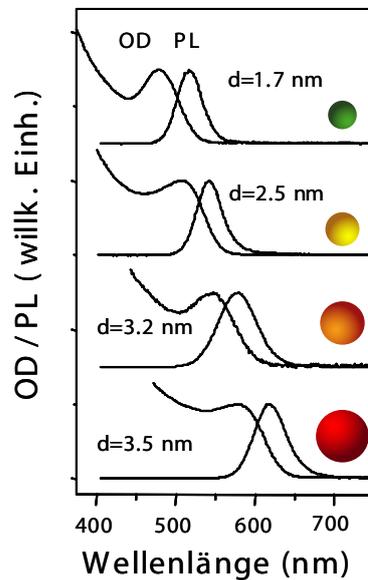


Abbildung 5.1: Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der verschiedenen Nanokristallgrößen, die für den Aufbau einer Kaskade verwendet werden sollen. Die Kristalldurchmesser betragen dabei 1,7, 2,5, 3,2 und 3,5 nm. Dabei wurden die verschiedenen Größen so ausgewählt, dass die Emission einer Nanopartikelgröße exakt mit dem ersten Absorptionsmaximum der nächst größeren Nanokristalle zusammenfällt.

fizienzen der verschiedenen Nanokristalllösungen kann durch den Vergleich mit einer Rhodamin 6G Lösung bestimmt werden und liegt typischerweise in einem Bereich von 8 - 35 %, wobei der genaue Wert von Charge zu Charge variiert.

Um nun kaskadierten Energietransfer zu ermöglichen, wurden Proben präpariert, die diese vier verschiedenen Größen von Kristallen in einer geordneten Art und Weise enthalten. Dafür wurde mit einer Schicht der kleinsten Kristalle begonnen und von Schicht zu Schicht die Größe erhöht. Nach dem Aufbringen der größten Partikel wurde in umgekehrter Weise der Durchmesser wieder verkleinert. Man erhält dadurch ein System, bestehend aus 7 Monolagen von CdTe Nanokristallen, deren Anordnung eine trichterförmige Größenverteilung ergibt (siehe Bild 5.2).

Da mit der Größe aber auch die Bandlücke der Kristalle verändert wird, erhalten wir dadurch ein systematisch variierendes Bandlückenschema. Ein solches trichterförmiges Bandlückenprofil ist in Abbildung 5.2 gezeigt und sollte einen gerichteten Energietransfer zur zentralen Lage hin ermöglichen. Um einen Vergleich für die Kaskade zu haben, wurde zusätzlich eine Referenzprobe hergestellt. Sie besteht aus ebenfalls

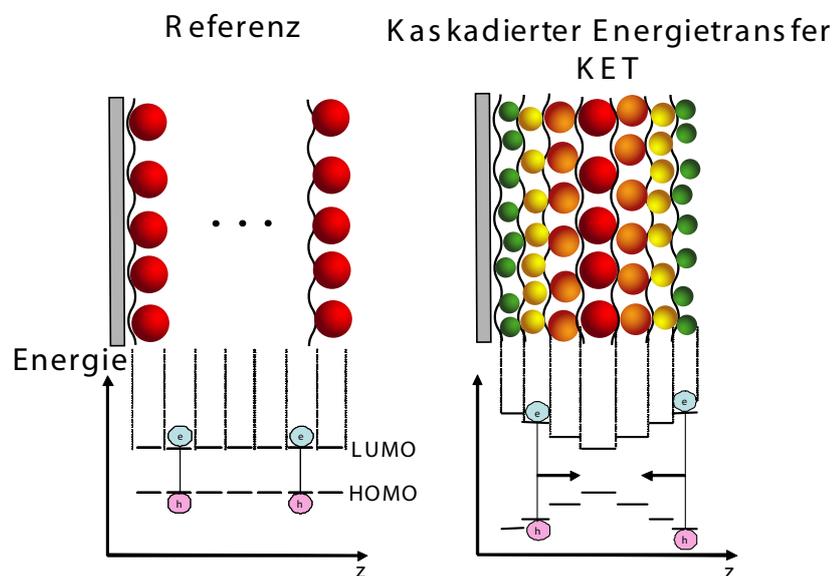


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Referenzstruktur (links) und der Kaskadenstruktur (rechts). Während die Referenzprobe aus 7 Lagen der größten Nanokristalle mit einem Durchmesser von 3,5 nm besteht, wird die Größe der Kristalle in der Kaskade systematisch vergrößert und anschließend wieder verkleinert. Unterhalb der Strukturen ist das Bandlückenprofil der Proben dargestellt. Während es bei der Referenzprobe flach ist, entsteht in der Kaskade ein trichterförmiges Profil.

sieben Lagen von Nanokristallen, allerdings enthält jede Lage die größten verwendeten Partikel mit 3,5 nm Durchmesser. Das Bandlückenprofil dieser Referenz ist demnach flach. Leichte Schwankungen treten nur aufgrund der inhomogenen Größenverteilung auf.

5.2 Experimentelle Ergebnisse

Es soll nun gezeigt werden, dass eine derartige Struktur es mit Hilfe eines Energietransfers ermöglicht, Anregungsenergie innerhalb der Struktur gerichtet weiterzureichen, und damit die optischen Eigenschaften einer solchen Nanokristallprobe massgeblich zu verbessern. Hierbei handelt es sich um das erste System, in dem dies mit Hilfe von kolloidalen Partikeln über mehr als nur eine Schicht gelungen ist.

Um dies zu zeigen wurden wiederum zeitintegrierte Messungen durchgeführt. Bild 5.3 zeigt sowohl die Absorption der Referenz- als auch der Kaskadenproben. Um vergleichen zu können, wie die einzelnen Größen in die Kaskade eingebaut worden sind, wird die tatsächlich gemessene Absorption der Kaskade (durchgezogene schwarze

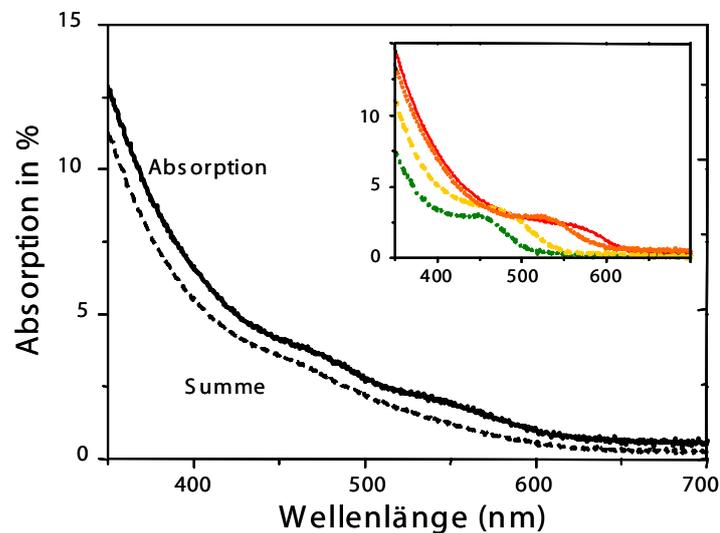


Abbildung 5.3: Hier sind die Absorptionsspektren der Kaskade (schwarz durchgezogen) und der einzelnen Referenzproben (farbige Einlage) gezeigt. Die gestrichelte Linie zeigt die gewichtete Absorption berechnet aus den einzelnen Referenzproben. Sie spiegelt die tatsächliche Kaskadenabsorption wieder. In der Kaskade wurde allerdings leicht mehr Material eingelagert.

Linie) mit einer gewichteten Summe der einzelnen Referenzabsorptionen verglichen (gestrichelte schwarze Linie). Dabei sollte sich das Summenspektrum aus jeweils $2/7$ der ersten 3 Größen und zu $1/7$ der größten Partikel rekonstruieren lassen. Man sieht hier, dass die Absorption der Kaskade durch die Summe der Einzelabsorptionen in ihrer spektralen Charakteristik wiedergegeben wird. Ein leicht erhöhte Absorption deutet allerdings darauf hin, dass in der kaskadierten Energietransferstruktur (KET) etwas mehr Material deponiert wird als erwartet. Im kleineren eingelegten Fenster sind zusätzlich die Absorptionsspektren der Referenzproben gezeigt. Für die größten Nanokristalle findet man, dass sich ein Einsetzen der Absorption bei circa 600 nm ergibt. Der erste optische Übergang ist, wenn auch inhomogen verbreitert, deutlich zu sehen. Wegen dieser Verbreiterung geht das Absorptionsspektrum danach in eine monoton ansteigendes Verhalten über. In der Kaskade sieht man erneut ein Einsetzen der Absorption bei 600 nm, da sich aber die Absorptionsspeaks der verschiedenen Nanokristallgrößen überlagern, ergibt sich ein glattes Ansteigen der Absorption zu niedrigen Wellenlängen hin.

Da die Absorption nun bekannt ist, können Fluoreszenzspektren genommen und miteinander verglichen werden. Angeregt werden die Proben dabei bei einer Wellenlänge von 350 nm. Die Anregungsdichte bleibt konstant. Da die Absorptionsstärke der Referenzprobe und der Kaskade bei der Anregungswellenlänge nahezu identisch sind, können die Fluoreszenzspektren hier direkt miteinander verglichen werden. Das Ergebnis dieser Fluoreszenzmessungen zeigt Bild 5.4.

Hierbei ergeben sich vor allem zwei sehr interessante Beobachtungen.

1. Eine Emission der drei kleineren Partikelsorten ist nicht mehr zu beobachten. Die Fluoreszenz unterhalb von 550 nm ist fast komplett unterdrückt. Die spektrale Charakteristik der KET Struktur spiegelt die Emission der Referenzprobe mit den größten Nanokristallen wieder. Würden die Nanopartikel in der Mischprobe nicht miteinander koppeln, so wäre das Fluoreszenzspektrum der KET-Struktur gleich der Summe der einzelnen Referenzproben.
2. Vergleicht man die Fluoreszenzintensitäten der KET und der Referenzprobe, so sieht man, dass die KET-Probe 4 mal mehr Photonen emittiert, obwohl im Vergleich zu den 7 Lagen an Nanokristallen der Referenzprobe nur eine einzige zentrale Partikellage für die Emission verantwortlich ist. Die Effizienz der KET Struktur ist also um einen Faktor vier größer als die einer normalen

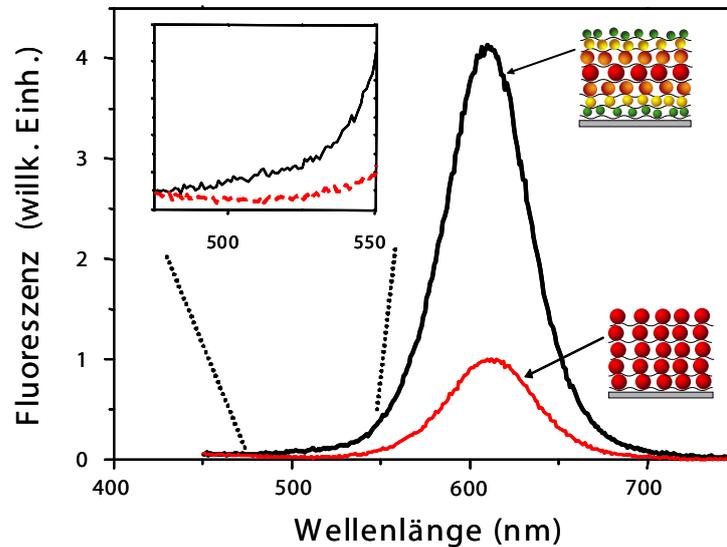


Abbildung 5.4: Vergleich der Fluoreszenzspektren von Referenz und Kaskade. Beide Spektren wurden auf ihre Absorption bei der Anregungswellenlänge von 350 nm normiert. Die Emission der Kaskade entspricht in ihrer spektralen Charakteristik exakt der Referenzprobe. Die Emissionsstärke ist um einen Faktor 4 erhöht.

Mehrfachschichtprobe, die Anregungsdichte in der zentralen Lage der Kaskade wird somit um einen Faktor 28 erhöht [123, 124].

Diese Beobachtungen zeigen damit deutlich einen Energietransfer entlang des trichterförmigen Profils [123].

Zusätzlich wurden noch zeitaufgelöste Messungen an einer Kaskade vorgenommen, um die Dynamik des zugrundeliegenden Prozesses zu studieren. Dabei zeigt sich das in Bild 5.5 dargestellte Verhalten.

Es wird hier der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz der Referenzprobe mit dem spektral entsprechenden Verlauf der Fluoreszenz in der Kaskade verglichen. Um eine Mittelung über verschiedenen Partikelgrößen auszuschließen, wurde das Fluoreszenzmaximum als Detektionswellenlänge gewählt. Man sieht, dass die Fluoreszenz über einen Zeitraum von mehreren Nanosekunden verlängert erscheint. Wie im Modellsystem aus zwei Größen weist dies auf ein langlebiges Füttern der zentralen Lage hin, und bestätigt den Energietransferprozess zur zentralen Lage hin.

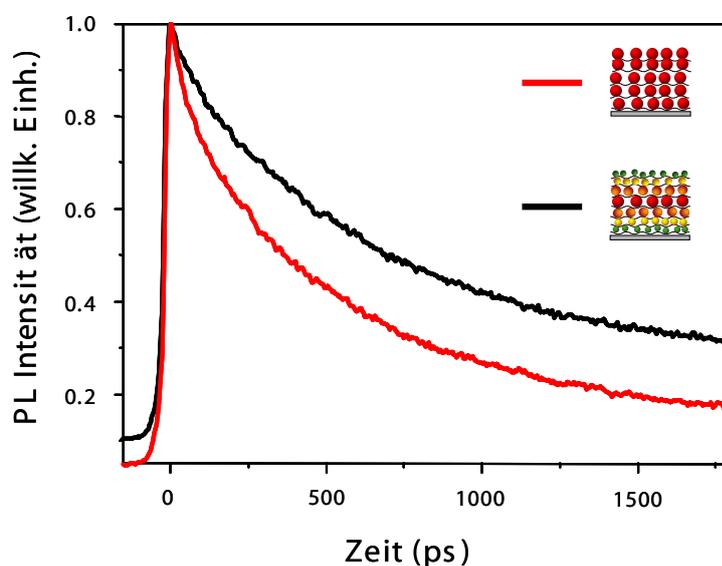


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz von Referenz und Kaskade. Die Emission der zentralen Lage der Kaskade weist eine deutlich verlängerte Emission auf. Dies zeigt den Energietransfer aus den äußeren Schichten hin zum Zentrum der Kaskade.

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Für eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse sollen noch einige Anmerkungen gemacht werden. Die Quanteneffizienz von CdTe Nanokristallen liegt in wässriger Lösung bei typischerweise 5-20 %, kann in guten Chargen aber auch 30 % überschreiten. Ermittelt wurde die Effizienzen durch einen Vergleich mit einer Rhodamin 6G Lösung. Werden nun Nanopartikel in dichtgepackte Filme eingebracht, so sinkt deren Effizienz um ungefähr eine Größenordnung. Dies ist ein generelles Phänomen für kolloidale Nanokristalle, und trifft auch auf die hier verwendeten CdTe Kristalle zu [32, 110]. Ein Absinken der Effizienz auf ca. 2 % konnte in unserem speziellen Fall durch den Vergleich mit einem Film eines fluoreszierenden Polymeres (LPPP) mit bekannter Quanteneffizienz gemessen werden. Das Absinken der Effizienz kann durch mehrere Prozesse erklärt werden: Die Effizienz der kolloidalen Nanopartikel hängt entscheidend von der Oberflächenqualität der Nanokristalle ab. Bringt man Partikel in Filme ein, so können während dieses Vorgangs Stabilisatoren an der Oberfläche ausgewaschen werden. Es entstehen Defekte an der Oberfläche, die dazu führen, dass Anregungen nichtstrahlend zerfallen können. Die Effizienz sinkt damit.

Da aber die Defektdichte von Partikel zu Partikel stark variieren kann, zeigen bereits die Lösungen der Nanokristalle ein stark nichtexponentielles Verhalten in ihrer Fluoreszenzintensität. Ein weiterer Erklärungsansatz liefert der in Kapitel 3.2.1 beschriebene Intralagentransfer. Partikel mit einer schlechten Oberflächenbeschaffenheit, also einer niedrigen Quanteneffizienz, können Anregungsenergie von benachbarten Nanokristalle transferiert bekommen, wo diese Anregungen dann über Defektzustände nichtstrahlend zerfallen. Mit der gemessenen Quanteneffizienz von 2 % ergibt sich, dass sich 98 % der Exzitonen in Defektzuständen befinden, von wo aus sie nichtstrahlend rekombinieren.

Nach dieser ersten Vorbetrachtung sollen nun die Ergebnisse mit Hilfe eines Modells erklärt werden. Dazu muss anfangs nochmal ein Blick auf die Referenzstruktur gerichtet werden. Bild 5.6 zeigt eine Probe aus 4 Lagen Nanokristalle mit gleicher Größe.

Dabei wird hier ein exzitonesches Bild verwendet. Während am unteren Ende der energetischen Skala der Grundzustand aufgetragen ist, stellen die dicken Linien den ersten angeregten und optisch aktiven Zustand dar. Dünne durchgezogene Linien entsprechen energetisch höherliegenden Zuständen. Gestrichelte Linien symbolisieren optisch nicht aktive Defektzustände. Wird nun ein Nanokristall in der Schichtstruktur

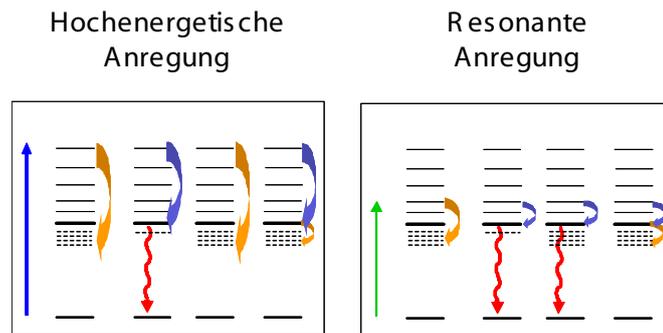


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Situation in der Referenzprobe. Bei einer hochenergetischen Anregung (linkes Bild) treten folgende Prozesse auf: Eine Relaxation erfolgt zum ersten angeregten und optisch Aktiven Niveau (blaue Pfeile), von wo aus eine Rekombination unter Emission eines Photons erfolgt (roter Pfeil), oder die Anregung in einem Fallenzustand gefangen wird (gelber Pfeil, gestrichelte Linien), von wo aus sie nichtstrahlend zerfällt. Bei einer resonanten Anregung (rechtes Bild) treten die selben Prozesse auf, allerdings ist ein Einfangen in Fallenzuständen aufgrund der verringerten Überschussenergie stark vermindert.

mit einem hochenergetischen Photon angeregt, so hat das Exziton eine deutlich Überschussenergie, die durch eine sehr schnelle Relaxation in Form von Phononen abgegeben wird. Dieser Prozess läuft typischerweise im Bereich einiger 100 fs bis weniger Pikosekunden ab. Während dieses Prozesses werden bereits der Großteil der Anregungen in nichtstrahlenden Defektzuständen gefangen. Dieser sogenannte Trappingprozess scheint thermisch aktiviert zu sein, das Verhalten der Nanokristalle deutet auf eine energetische Barriere hin und soll in Kapitel 6 näher untersucht werden. Wird nun zum Beispiel in einem Fluoreszenzanregespektrum die Energie der anregenden Photonen sukzessive erniedrigt, so verändert sich auch die Effizienz der Nanokristallemission. Dies zeigt sich, in dem man ein Fluoreszenzanregungsspektrum mit der Absorption der Partikel vergleicht, wie es in Bild 5.7 für die Referenzprobe gezeigt wird.

Vergleicht man die beiden Spektren qualitativ miteinander, so stellt man fest, dass mit zunehmender Energie der anregenden Photonen die beiden Spektren immer weiter auseinander driften. Da das Verhältnis der beiden Kurven ein direktes Maß für die Quanteneffizienz ist, heißt das, dass mit zunehmenden Energieüberschuß der Photonen die Quanteneffizienz der Nanokristalle verringert wird. Dies wurde für Lösungen von CdSe Partikel bereits von Hoheisel et al [86] gezeigt, zeigt sich

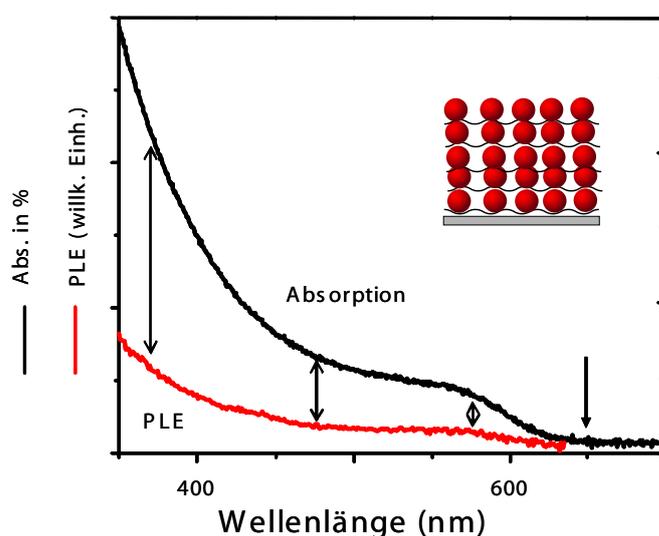


Abbildung 5.7: Vergleich zwischen dem Verlauf der Absorption der Referenzprobe und ihres Anregungsspektrums. Mit zunehmender Anregungsenergie driften beide Spektren mehr und mehr auseinander. Die Quanteneffizienz ist deshalb stark abhängig von der Anregungsenergie.

aber deutlich verstärkt in den beschriebenen Filmen aus CdTe Nanokristallen. Eine resonante Anregung ist also zu bevorzugen.

Vergleicht man nun die Spektren einer Kaskade aus Nanokristallen, so ändert sich das Verhalten entscheidend. Wird ein Kristall in dieser Struktur angeregt, so relaxiert diese Anregung wieder wie bereits beschrieben. Findet im Anschluss allerdings ein Energietransfer statt, so wird der nächste Kristall nahezu resonant durch diesen Prozess angeregt. Da eine resonante Anregung aber eine höhere Quanteneffizienz bedeutet, lässt sich durch einen Energietransfer die Quanteneffizienz in einer Kaskade steigern. Dies lässt sich wieder durch einen Vergleich zwischen Absorptions- und Anregungsspektrum der KET Struktur, wie in Bild 5.8, zeigen.

Im Vergleich zur Referenz fällt das Anregungsspektrum nur leicht unter die Absorption ab, läuft danach aber selbst für kleine Wellenlängen parallel zu dieser. Die Effizienz der Struktur ist damit nicht mehr von der Anregungswellenlänge abhängig. Sie vereint damit die zwei wesentlichen Vorteile der Nanokristalle. Zum einen den sehr hohen Absorptionsquerschnitt bei niedrigen Wellenlängen, zum anderen die hohe Effizienz bei resonanter Anregung, da nach dem ersten Relaxationsschritt die Weitergabe der Energie zur nächsten Lage nahezu resonant zum ersten angeregten Zustand der nächsten Nanokristallschicht verläuft.

Für die hohe Effizienz der KET Struktur ist allerdings noch ein weiterer Punkt entscheidend. Betrachtet man nochmals die Prozesse direkt nach der Anregung, so wird klar, dass 98 % der Anregungen in nichtstrahlenden Defektzuständen gefangen sind. Diese Anregungen sind in einer Referenzprobe damit für die Fluoreszenz verloren. Gäbe es nun einen Energietransfer, der, wie üblicherweise angenommen, nur aus den strahlenden Zuständen heraus möglich ist, so wären nach dem ersten Schritt der Kaskade 2 % der Anregungen übrig (da die Relaxation und damit die Trappingrate deutlich höher als die Energietransferrate ist). Nach einem zweiten Transferschritt nur noch 0,04 % usw. Anregungen, die in der KET Struktur, aber nicht initial in der zentralen Lage entstehen, würden eben diese nicht erreichen. Da aber die Effizienz dieser Struktur um einen Faktor 4 erhöht ist, kann man daraus schließen, dass nicht nur Exzitonen aus strahlenden Zuständen entlang des Bandlückengradienten transferiert werden, sondern auch Anregungen aus den Defektzuständen heraus weitergegeben werden. Dies wird durch die spezielle Größenverteilung der Nanokristalle ermöglicht. Die Defektzustände, die unterhalb des ersten optischen Übergangs liegen, haben einen spektralen Überlapp mit den Zuständen der nächst größeren Nanopartikellage.

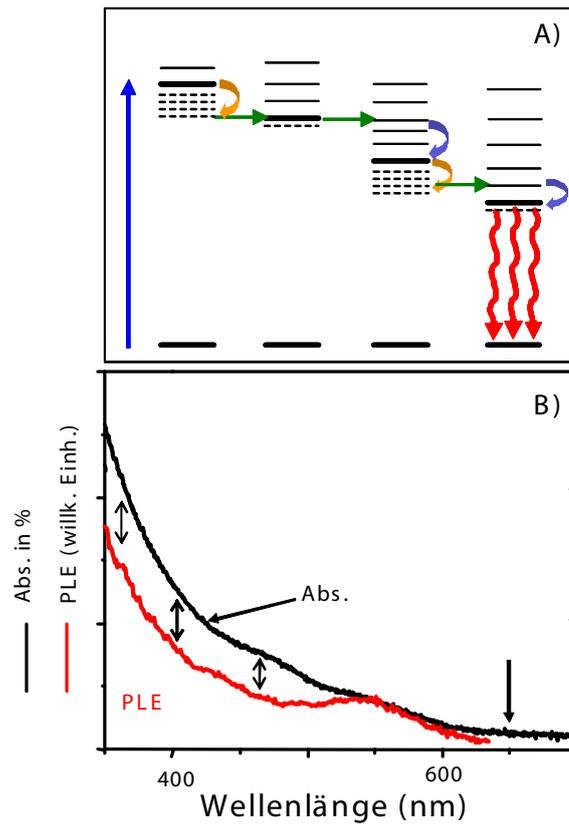


Abbildung 5.8: Darstellung der Vorgänge in einer Kaskade. Während, wie in der Referenzprobe, eine Relaxation in einen optisch aktiven Zustand oder in einen Fallenzustand erfolgen kann, ist eine Anregung im Fallenzustand nicht für die Fluoreszenz verloren. Die Anregungsenergie kann durch Energietransfer aus einem Fallenzustand in einen optisch aktiven Zustand der nächsten Schicht recycelt werden (grüne Pfeile). Da der Transfer resonant erfolgt, profitiert man nun von der erhöhten Quanteneffizienz der resonanten Anregung. Vergleicht man die Absorption der Kaskade mit ihrem Anregungsspektrum (unterer Bildteil) so sieht man, dass diese nun parallel verlaufen. Die Effizienz ist somit weniger stark von der Anregungsenergie abhängig.

Ist der Nanokristall zudem nicht perfekt Rund oder mit ausgeglichenen Ladungen, so ergibt sich ein, wenn auch kleines aber doch vorhandenes Dipolmoment [125], welches zusammen mit der erhöhten Lebensdauer der Fallenzustände einen Energietransfer ermöglicht. Exzitonen, die normalerweise für die Fluoreszenzausbeute verloren sind, werden als recycelt. Dies ermöglicht nun den effizienten Transfer über mehrere Schritte hin zur zentralen Lage der Kaskade, der sowohl aus optisch aktiven Exzitonzuständen, als auch aus Defektzuständen stattfindet. Da der Energietransfer nun zum einen über mehrere Teilschritte abläuft, zum anderen aber auch eben dieses Recycling ein langsamer Prozess ist, kann das Füttern der Emission aus der zentralen Lage über einen langen Zeitraum bis hin zu mehreren Nanosekunden erklärt werden. Dieses Verhalten ist deutlich in Bild 5.5 zu sehen.

Zum Abschluss dieses Kapitels sollen nochmals die Vorzüge einer kaskadierten Nanokristallstruktur herausgestellt werden. Kolloidale Nanokristalle haben im Vergleich zu vielen Farbstoffen den Nachteil einer geringeren Quanteneffizienz und sind deshalb bisher nicht in optoelektronischen Bauteilen zum Einsatz gekommen. Die vorgestellte Struktur zeigt einen möglichen Ausweg aus diesem Problem. Indem die Anzahl der emittierenden Nanopartikel in einer Kaskadenstruktur auf $1/7$ der ursprünglichen Menge verringert wird, konnte die Emissionseffizienz um einen Faktor 4 erhöht werden. Defektzustände, die normalerweise die Effizienz verringern, spielen hierbei eine untergeordnete Rolle, da Anregungen in solchen Fallenzuständen entlang des trichterförmigen Bandlückenprofils recycelt werden können, und zur Fluoreszenz der Struktur beitragen. Betrachtet man im Gegensatz dazu nicht nur die Quanteneffizienz, sondern die Anregungsdichte innerhalb der zentralen Schicht von Emittieren, so stellt man fest, dass eine um $1/7$ reduzierte Nanokristallzahl eine 4 mal höhere Photonenausbeute ermöglicht. Das bedeutet, dass die Anregungsdichte in dieser Schicht um einen Faktor 28 erhöht werden konnte. Damit stellen Nanokristalle in Kaskaden potentielle Kandidaten für zukünftige Anwendungen dar.

6 Fluoreszenzausbeute in Abhängigkeit der Temperatur und Anregungswellenlänge

Wie wir bereits im vorherigen Kapitel gesehen haben, ist die Quanteneffizienz der CdTe Nanokristalle stark von der Energie der anregenden Photonen abhängig. Das Problem des hohen Absorptionsquerschnittes bei niedriger Quanteneffizienz kann, wie schon gezeigt, durch eine Kaskadenstruktur umgangen werden. Nichts desto trotz stellt sich die Frage, wie genau die Abhängigkeit der Quanteneffizienz von äußeren Faktoren wie Anregungsenergie oder Temperatur ist, und ob dieses grundsätzliche Verhalten der Nanokristalle in einem einfachen Modell beschrieben werden kann. Dies würde ermöglichen, in Zukunft Bauteile speziell so zu designen, dass möglichst wenig Verluste auftreten.

Um eine Betrachtung so einfach wie möglich zu machen, wurden deshalb Proben, die nur eine Partikelgröße enthalten, untersucht. Dies erlaubt es, Prozesse, die innerhalb eines einzelnen Partikels ablaufen, zu betrachten. Eine Überlagerung mit Prozessen durch eine Kopplung mehrerer Partikel kann vernachlässigt werden. Dabei wurde zum einen die Temperatur der Probe von 6 K bis hoch zur Raumtemperatur variiert, zum anderen wurde die durch Absorption eines Photons zugeführte Überschussenergie kontrolliert, indem die Probe bei verschiedenen Wellenlängen angeregt wurde. In beiden Fällen wird dem Exziton eine mehr oder weniger große Überschussenergie gegeben, die das Verhalten der Fluoreszenz maßgeblich beeinflusst [126]. Aus den gewonnenen Ergebnissen soll ein einfaches Modell zur Beschreibung des Ein- Partikelbildes gewonnen werden.

6.1 Experimentelle Daten

Um einen detaillierten Einblick in die Prozesse in CdTe Nanokristallen zu gewinnen, wird im folgenden Abschnitt eine Probe untersucht, die aus 12 Lagen einer einzelnen

Partikelgröße besteht. Dies hat den Vorteil, dass Effekte wie Energietransfer bei der Betrachtung weitgehend vernachlässigt werden können, die sonst die Prozesse auf einer Einzelpartikelebene verschleiern. Alle in dem folgenden Abschnitt vorgestellten Modelle beziehen sich also auf Vorgänge innerhalb eines Partikels.

Die Probe wurde in Absorption und Fluoreszenz bei Raumtemperatur vermessen. Bild 6.1 zeigt diese Ergebnisse. Absorption und Fluoreszenz zeigen eine Stokes-Verschiebung von 73 nm [127, 128]. Um Vorgänge, die die Fluoreszenz beeinflussen, nun näher untersuchen zu können, werden sowohl zeitintegrierte als auch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen vorgenommen. Dabei werden 2 Parameter systematisch verändert. Zum einen wird die Temperatur der Probe von 6 K auf 250 K erhöht, um den Einfluss der Umgebungstemperatur zu untersuchen. Zum anderen kann dem Nanokristall auch Energie in Form von Überschussenergie des anregenden Photons zur Verfügung gestellt werden. Nach einer hochenergetischen Anregung relaxieren die Ladungsträger sehr schnell auf den ersten angeregten Zustand. Diese Relaxation erfolgt durch Emission von Phononen, die ihrerseits zu einer Temperaturerhöhung im

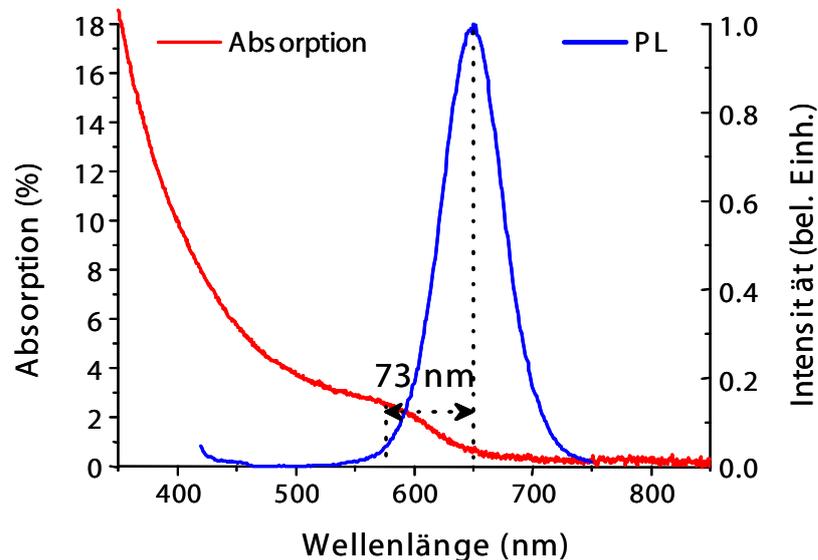


Abbildung 6.1: Spektrale Eigenschaften einer untersuchten Referenzprobe. Die Absorption der Probe, bestehend aus 12 Lagen einer Partikelgröße, ist rot dargestellt, die Fluoreszenz blau. Zwischen dem ersten optischen Übergang in der Absorption und der Emission ergibt sich eine Stokes-Verschiebung von 73 nm.

Nanokristall führen.

Der Einfluss beider Effekte soll nun genauer betrachtet und mit einem Modell erklärt werden.

Einfluss der Anregungswellenlänge

Um den Einfluss der Anregungswellenlänge zu untersuchen, wurde die Probe im Kryostat auf eine Temperatur von 6 K abgekühlt. Einflüsse der Umgebungstemperatur sind damit aufgrund der niedrigen Temperatur zu vernachlässigen. Der Hauptanteil der Energie, die in einem Quantenpunkt (zusätzlich zur Energie des Exzitons) gespeichert ist, entsteht durch die Überschussenergie, die das anregende Photon mit sich bringt. Die Probe wird nun mit Photonen verschiedener Wellenlängen angeregt. Die gemessenen Spektren zeigt Bild 6.2. Hier wurden die jeweiligen Fluoreszenzspektren auf die Absorption bei der entsprechenden Anregungswellenlänge normiert.

Deutlich zu sehen ist, dass mit zunehmender Energie der anregenden Photonen die Fluoreszenzintensität mehr und mehr abnimmt. Um die einzelnen Spektren miteinander vergleichen zu können wurden sie auf die jeweilige Anregungsbedingungen und die Absorption bei der Anregungswellenlänge normiert. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, heißt das, dass die Quanteneffizienz der Nanokristallemission umso geringer wird, je niedriger die Anregungswellenlänge ist. Für die Abnahme der Quanteneffizienz können vor allem zwei verschiedenen Prozesse verantwortlich sein. Zum einen ermöglicht es eine hohe Anregungsenergie, dass Exzitonen, die in einem hohen Anregungsniveau entstehen, direkt in einen Fallenzustand an der Oberfläche relaxieren können [83, 129]. Die Einfangrate in einen solchen Zustand ist dabei ähnlich der Relaxationsrate in den ersten angeregten Zustand [130]. Zum anderen kann eine Energiedifferenz zwischen dem ersten angeregten Zustand und der Energie der Photonen durch Relaxation und damit durch Emission von Phononen überwunden werden, sprich diese Energiedifferenz bewirkt einer Erwärmung des Nanokristalls. Es stellt sich daher die Frage, ob die Quanteneffizienz auch von der Temperatur abhängt. Da in erster Näherung die direkte Einfangrate in Fallenzustände konstant ist für hohe Anregungsenergien (wie in [130] gezeigt), die Quanteneffizienz aber selbst bei diesen hohen Energieüberschüssen noch eine Abhängigkeit zeigt, liegt es nahe, dass die durch Relaxation erzeugte thermische Energie im Nanokristall

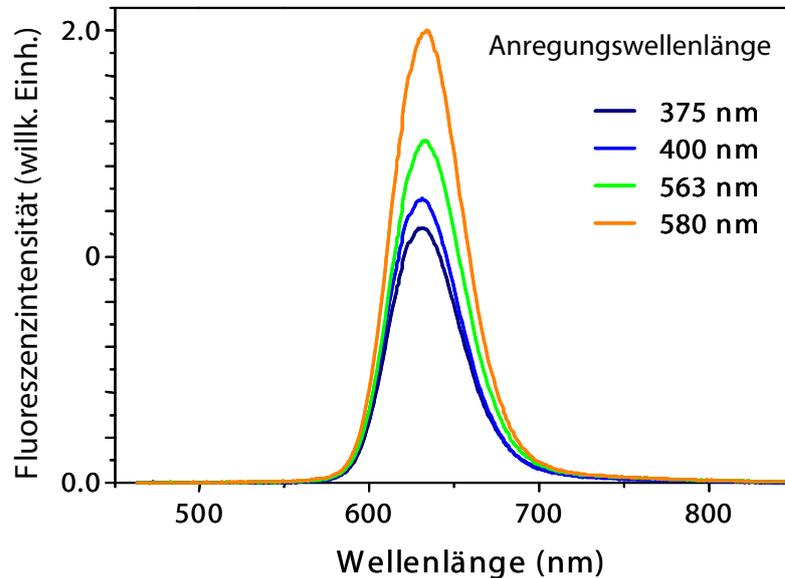


Abbildung 6.2: Emission der Referenzprobe bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Die unterschiedlich farbigen Spektren entsprechen unterschiedlichen Anregungswellenlängen (dunkelblau = 375 nm, blau = 400 nm, grün = 563 nm, orange = 580 nm). Mit zunehmender Energie der Anregenden Photonen, und damit zunehmender Überschussenergie sinkt die Fluoreszenzeffizienz deutlich.

einen entscheidenden Einfluss auf die Quanteneffizienz hat. Um dies genauer zu untersuchen sollen deshalb temperaturabhängige Messungen gezeigt werden. Um den Einfluss der Anregungsenergie möglichst klein zu halten, wurde eine Anregungswellenlänge von 560 nm verwendet. Ausserdem wurde dieselbe Messreihe noch unter hochenergetischer Anregung durchgeführt. Diese Wellenlänge wurde dabei so gewählt, dass die Anregung möglichst nahe am ersten optischen Übergang liegt, trotzdem aber noch das komplette Spektrum der Nanokristalle gemessen und alle Kristalle angeregt werden können. Die Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt gezeigt.

Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Umgebungstemperatur näher zu bestimmen, wird dieselbe Probe nun erneut vermessen, jedoch bleibt die Anregungswellenlänge konstant. Die Temperatur

wurde zwischen den Messungen systematisch erhöht. Dabei ist zu unterscheiden, ob die Nanokristalle resonant oder hochenergetisch angeregt worden sind. Beide Fälle sind in Bild 6.3 dargestellt. Im linken Teil des Bildes ist die Fluoreszenz bei verschiedenen Temperaturen und der Anregung mit Photonen der Wellenlänge 384 nm gezeigt. Das rechte Bild zeigt das Verhalten unter resonanter Anregung ($\lambda = 560\text{nm}$).

Wie bereits erwartet nimmt die Fluoreszenzausbeute mit steigender Temperatur systematisch ab. Die bereits gezeigte Abhängigkeit von der Anregewellenlänge zeigt sich wiederum dadurch, dass die unter resonanter Anregung aufgenommene Spektren immer eine höhere Effizienz aufweisen, als vergleichbare hochenergetisch angeregte Spektren. Der Grad der Abnahme mit steigender Temperatur ist je nach Anregewellenlänge verschieden. Während für eine Anregung bei 384 nm die Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen bis 50 K nahezu unverändert bleibt bzw. sogar ansteigt und erst danach zu sinken beginnt, ist bei resonanter Anregung mit 560 nm von Beginn an eine starke Abhängigkeit der Quanteneffizienz von der Temperatur zu beobachten. Die Verschiebung der Zentralwellenlänge der Fluoreszenz (siehe Abb. 6.3) kann durch die im Grundlagenkapitel eingeführte Varshni-Relation erklärt werden. Das temperaturabhängige Verhalten kann zusammengefasst wie in Bild 6.4 dargestellt werden. Hierfür wurde die Intensität über das gesamte Spektrum integriert.

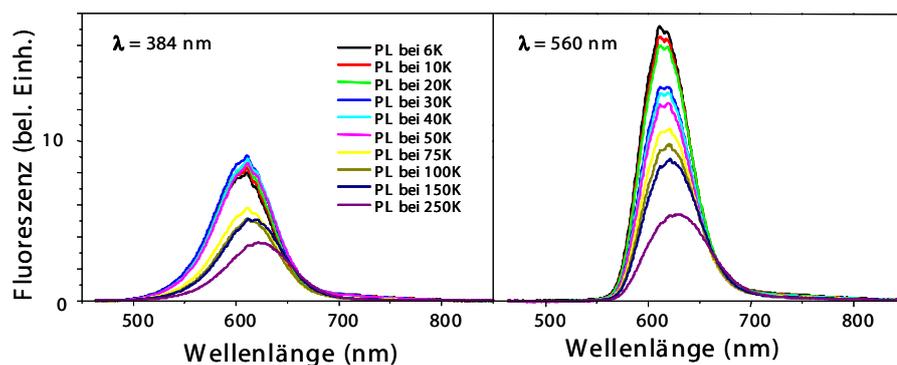


Abbildung 6.3: Vergleich der Fluoreszenzausbeute bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Proben temperatur wurde von 6 K auf 250 K systematisch erhöht. Das linke Bild zeigt das temperaturabhängige Verhalten unter hochenergetischer Anregung, während im rechten Bild die Anregung resonant geschieht. Bei resonanter Anregung ist die Fluoreszenzausbeute deutlich stärker von der Temperatur abhängig als unter hochenergetischer Anregung. In beiden Bildern wurde die selbe Skala für die Fluoreszenzintensität verwendet.

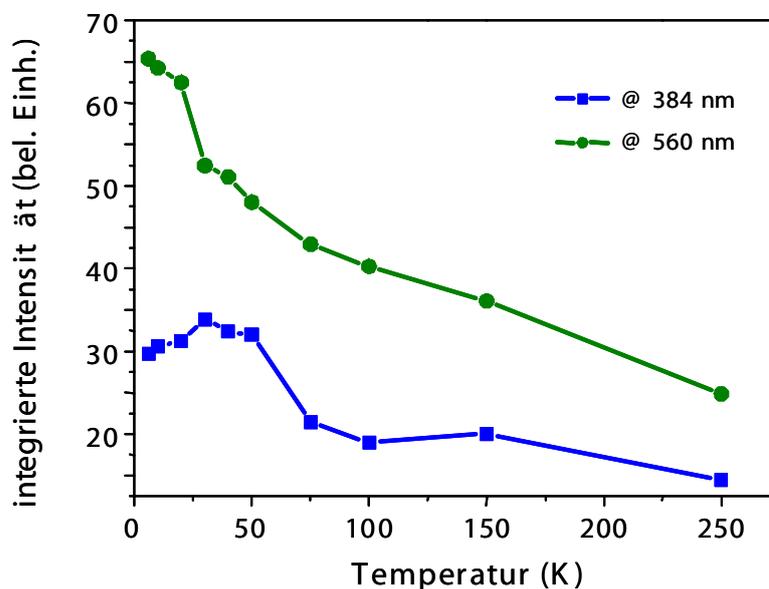


Abbildung 6.4: Vergleich der über das gesamte Spektrum integrierten Fluoreszenzintensität bei verschiedenen Temperaturen und Anregungswellenlängen. Während gerade für tiefe Temperaturen die Intensität bei hochenergetischer Anregung kaum von der Temperatur abhängt (blauer Graph), zeigt sich bei resonanter Anregung eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit (grüne Kurve). Generell liegt die Fluoreszenzausbeute bei resonanter Anregung deutlich über der Ausbeute bei hochenergetischer Anregung.

Der blaue Graph, der einer hochenergetischen Anregung entspricht, verläuft unterhalb des Graphen für resonante Anregung (in grün dargestellt). Die Abhängigkeit der Effizienz von der Temperatur, also die Steigung der Kurven, ist im Falle resonanter Anregung deutlich stärker ausgeprägt.

Zusätzlich zu zeitintegrierten Fluoreszenzspektren können auch zeitaufgelöste Spektren betrachtet werden. Dazu wird im Bild der Streackamera über einen Bereich von 20 nm spektraler Breite integriert. Der betrachtete Bereich liegt auf dem spektralen Schwerpunkt der Fluoreszenz, so dass ein etwaiger Intralagen- Energietransfer keine Rolle spielt. Bild 6.5 zeigt den Verlauf der Fluoreszenz bei einer Temperatur von 6 K unter verschiedenen Anregungsenergien. Das Verhalten der zeitintegrierten Messungen findet man auch hier wieder. Im Detail sieht man aber, dass vor allem für den Zeitbereich kurz nach dem anregenden Laserpuls der Fluoreszenzabfall ähnlich ist. Die langlebige Komponente der Fluoreszenz hingegen weist für die beiden gezeigten Fälle deutliche Unterschiede auf. Da dies nicht ohne weiteres erklärt werden kann,

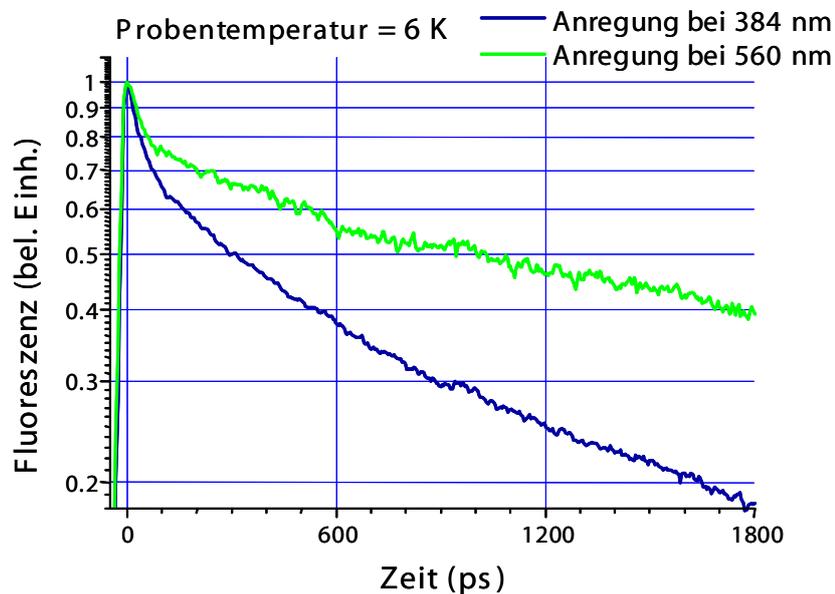


Abbildung 6.5: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenz gemessen mit einer Streackamera. Bei einer Temperatur von 6 K nimmt die Fluoreszenz unter hochenergetischer Anregung (blau dargestellt) schneller ab als bei resonanter Anregung (grün).

sollen zunächst die zeitintegrierten Ergebnisse anhand eines Modells erklärt werden. Das Verhalten der zeitaufgelösten Messungen gliedert sich in diese Beschreibung ein.

6.2 Diskussion und Modell

Eine entscheidenden Rolle für die Fluoreszenz in CdTe Nanokristallen spielen Fallenzustände. Untersuchungen haben bereits eine Abhängigkeit der Effizienz von der Anregungsenergie ergeben [86, 130]. Aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse lässt sich ein weiterführendes Modell entwickeln, das die gemachten Beobachtungen schlüssig erklärt. Ähnliche Modelle wurden zum Beispiel auch für Systeme vorgeschlagen, bei denen eine Schale als Energiebarriere wirken kann [131, 132].

Das Modell, das im folgenden zur Erklärung der Ergebnisse dient, sieht im Detail

folgendermaßen aus (siehe Bild 6.6): Maßgeblich für die Fluoreszenzausbeute verantwortlich sind 3 verschiedene Energieniveaus, der Grundzustand S_0 , der unterste angeregte Zustand S_1 und die Fallenzustände T (T für engl Trap = Falle). Höherliegenden Energieniveaus spielen eine untergeordnete Rolle, da sie durch eine sehr schnelle Relaxation zum Zustand S_1 entvölkert werden [133–139].

Der Zustand S_1 und die Fallenzustände T sind über eine Energiebarriere ΔE_s verknüpft. Der Rückweg von T nach S_1 bedingt das Überwinden von ΔE_t . Da die Fallenzustände T kein beziehungsweise ein sehr geringes Dipolmoment aufweisen, tragen sie nur sehr wenig zur Fluoreszenz bei. Sie werden in Bild 6.6 durch eine nicht näher erläuterte Verteilung skizziert. Allerdings ist aus Veröffentlichungen bekannt, dass ihre Energie unterhalb der Energie des S_1 Niveaus liegt. Damit erhält man $\Delta E_s < \Delta E_t$. Die Quanteneffizienz der Nanokristalle ist demnach abhängig davon, wie viele der Anregungen in einem Fallenzustand enden. Relaxiert ein Exziton auf das Niveau S_1 , so muss die Energiebarriere ΔE_s überwunden werden, um in einen Zustand T zu gelangen. Dies kann zum einen durch die intrinsische Temperatur des Nanokristalls ermöglicht werden, zum anderen durch eine optische Überschussenergie,

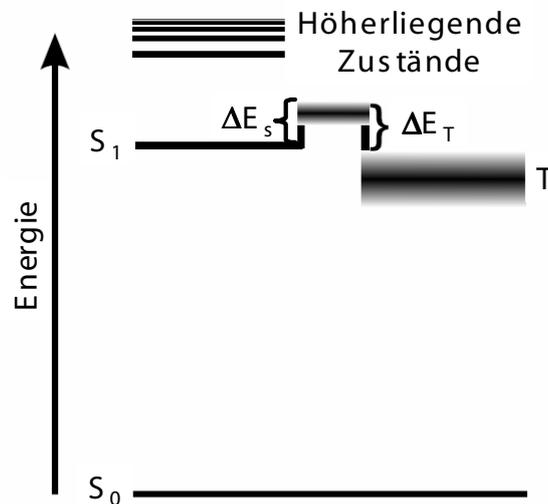


Abbildung 6.6: Modell der Energieniveaus eines CdTe Nanokristalls in einem exzitonischen Bild. S_0 stellt hier den Grundzustand, S_1 den ersten angeregten Zustand dar. T sind Fallenzustände. Für einen Übergang zwischen S_1 und T muss eine Energiebarriere ΔE_s überwunden werden. Da im Normalfall die Fallenzustände T energetisch tiefer liegen als S_1 , ist die Energiebarriere für den Rückweg von T nach S_1 , ΔE_t , größer als ΔE_s .

die während der Relaxation in Form von Phononen an das Kristallgitter weitergegeben wird und somit auch eine Temperaturerhöhung erzeugt.

Die beschriebenen Beobachtungen lassen sich nun mit Hilfe dieses Modells erklären. Betrachten wir noch einmal den Fall der varrierten Anregungsenergie aus Bild 6.2. Mit zunehmender Anregungsenergie, und damit zunehmender Überschussenergie der absorbierten Photonen, nimmt die Fluoreszenzausbeute ab. Dies lässt sich schematisch wie in Bild 6.7 beschreiben.

Je höher die Überschussenergie der Photonen ist, desto höher ist die im Kristallgitter erzeugte Temperatur. Mit Hilfe der temperaturabhängigen Wärmekapazität kann diese Temperatur abgeschätzt werden. Dazu muss über den Verlauf der Wärmekapazität, wie sie in Bild 2.11 dargestellt ist, integriert werden. Für einen Nanokristall mit einem Durchmesser von 3,5 nm und damit einer Masse von $m_{NC} \sim 1,3 \cdot 10^{-19}g$ ergibt sich, dass bei einer Umgebungstemperatur von 6 K die Absorption eines hochenergetischen Photons ($\lambda = 384nm$) durch eine anschließende Relaxation zu einer Temperaturerhöhung von ca. 50 K führt. Da diese Temperaturerhöhung einen starken Einfluss auf die Quanteneffizienz hat, lässt sich hieraus bereits abschätzen, dass eine Energiebarriere ΔE_s ebenfalls im Bereich von bis zu einigen 10 meV liegen muss. Da hier eine optische Überschussenergie in eine Gittertemperatur umgerechnet wurde, liegt es nahe, dieses Ergebnis mit einer Messung zu vergleichen, in der die

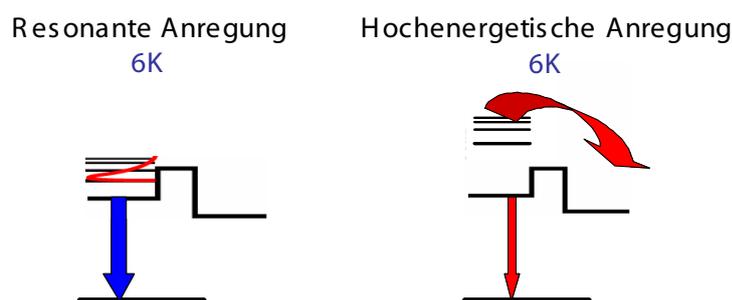


Abbildung 6.7: Vergleich der Situationen bei 6 K unter unterschiedlichen Anregungsenergien. Während bei resonanter Anregung die Energiebarriere zu den Fallenzuständen nur schwer Überwunden werden kann (linkes Teilbild), ist dies bei hoher Anregungsenergie deutlich leichter möglich. Sowohl ein direktes Einfangen eines Ladungsträgers als auch ein relaxieren und anschließendes Einfangen werden durch die hohe Überschussenergie ermöglicht (rechtes Bild).

Umgebungstemperatur variiert wurde. Dabei ergibt sich die in Bild 6.8 dargestellte Situation.

Mit steigender Umgebungstemperatur können selbst bei resonanter Anregung mehr und mehr Anregungen aufgrund der thermischen Verteilung in einen Fallenzustand gelangen. Die Quanteneffizienz sinkt damit sehr schnell mit steigender Temperatur ab (siehe grüne Kurve in Abbildung 6.4). Wird die Probe nun nicht resonant sondern hochenergetisch angeregt (blauer Graph in Bild 6.4), so bleibt bei niedrigen Temperaturen die Ausbeute konstant bzw. steigt leicht an, da die optische Überschussenergie eine konstante Temperaturerhöhung bewirkt. Erst ab der bereits beschriebenen Schwelle von 50 K gewinnt die Umgebungstemperatur an Einfluss, die Quanteneffizienz sinkt weiter. Die gemessene Schwelle von 50 K entspricht dabei der Temperatur, die vorher aus den Überschussenergien der Photonen berechnet wurde.

Es stellt sich nun die Frage, wie eine derartige Energiebarriere physikalisch erklärt werden kann, und wie dadurch die Quanteneffizienz beeinflusst werden kann. Ausgehend von Modellen, die ein Mischen der verschiedenen Valenz- und Leitungsbänder beinhalten, hat die Gruppe um A. Zunger et.al. detaillierte Niveauschemata

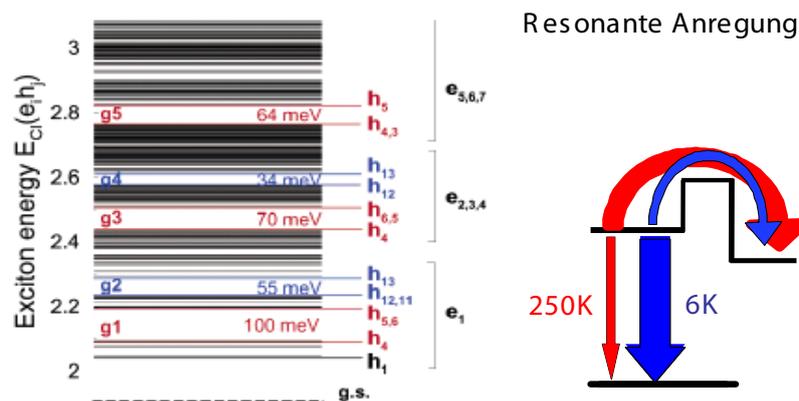


Abbildung 6.8: Linkes Bild: Energieniveaus eines Nanokristalls nach [4]. Erhöht man bei resonanter Anregung, ausgehend von einer Temperatur von 6 K, die Temperatur auf 250 K (rechtes Bild), so können mehr und mehr Exzitonen in Fallenzuständen gefangen werden, da mit zunehmender thermischer Energie die Energielücke g1 immer leichter überwunden werden kann.

für verschiedene Nanokristalle berechnet. Dabei zeigt sich, dass nahe der Valenzbandkante 4 Niveaus sehr dicht nebeneinander liegen. Innerhalb dieser dicht gepackten Niveaus können Anregungen durch thermische Aktivierung springen. Allerdings ergeben diese Rechnungen auch, dass anschließend eine Minibandlücke g_1 folgt, welche einem verbotenen Bereich von 100 meV entspricht (siehe Abb. 6.8, linkes Bild). Die Rechnungen in [4] ergeben aber noch einen weiteren wichtigen Punkt. Während die erlaubten Zustände nahe der Valenzbandkante s-Charakter aufweisen, spricht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Loch im Zentrum des Partikels am größten ist, haben die Niveaus oberhalb der Energiestufe g_1 p-Charakter. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird damit zum Rand des Nanokristalls hin verschoben. Da die Fallenzustände aber als Oberflächenzustände identifiziert werden konnten, ist eine erhöhte Einfangwahrscheinlichkeit hier realistisch (Abb. 6.8, rechtes Bild). Die Quanteneffizienz sinkt also, je mehr Anregungen thermisch diese Energielücke überwinden können [4, 130].

Mit Hilfe des vorgestellten Modells lassen sich also die beschriebenen Beobachtungen schlüssig erklären. Sowohl die optische Überschussenergie als auch thermische Energie führen zu einem Besetzen der Fallenzustände und somit zu einer Verringerung der Quanteneffizienz.

Zusätzlich lässt sich aber auch der zeitabhängige Verlauf der Fluoreszenz mit diesem Modell erklären. Während die Relaxation und Besetzung der Fallenzustände relativ schnell abläuft, gibt es in den Transienten eine langsame Komponente, die ebenfalls mit der Temperatur und der optischen Überschussenergie variiert. Vergleicht man unter resonanter Anregung die Transienten bei 6 K und 250 K, wie in Bild 6.9 gezeigt, so sieht man, dass für diese langsame Komponente die Fluoreszenzrate bei niedrigen Temperaturen deutlich unter derjenigen bei einer hohen Temperatur liegt.

Dies kann dadurch erklärt werden, dass es einen zusätzlichen Kanal gibt, der es ermöglicht, Anregung aus einem Fallenzustand heraus zurück in das Niveau S_1 zu bringen. Nachdem also die schnellen Relaxationsprozesse und ein direkter Zerfall abgelaufen ist, sind damit die gefangenen Anregungen dominierend für die Fluoreszenz. Die Emission auf einer langen Zeitskala ist demnach davon abhängig, wie leicht ein Exziton die Barriere ΔE_t überwinden kann. Da auch dieser Prozess wieder thermisch aktiviert wird, zeigt sich das beschriebene Verhalten. Eine hohe intrinsische Temperatur erleichtert also den Rückweg in den Zustand S_1 , die Rate

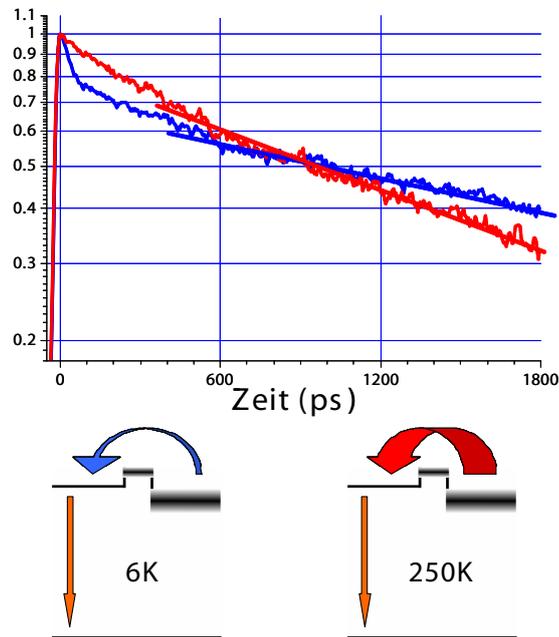


Abbildung 6.9: Vergleich des Fluoreszenzverlaufs bei resonanter Anregung (560nm) und unterschiedlichen Proben-temperaturen (oberes Bild). Währen Anregungen, die den Zustand S_1 populieren, schnell zerfallen, wird der langlebige Teil der Fluoreszenz durch die Rücktransportrate von T nach S_1 bestimmt (schematische Darstellungen unten). Da es mit steigender Temperatur leichter wird, ΔE_t zu überwinden, nimmt die Rate $T \rightarrow S_1$ zu, die Fluoreszenzintensität nimmt damit schneller ab.

der langlebigen Komponente wird erhöht.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich Ein-Partikel-Prozesse mit Hilfe des vorgestellten Modells erklären lassen. Es konnte ein detaillierter Einblick in die Abläufe der Fluoreszenz nicht gekoppelter Partikel gewonnen werden. Für Kaskaden gestaltet sich eine Betrachtung in dieser Form allerdings schwierig. Da hier der Hauptprozess der Energietransfer zwischen den einzelnen Lagen ist, muss die Effizienz dieses Transfers in Abhängigkeit der Temperatur bekannt sein. Da sich aber mit Änderungen der Temperatur auch die homogene Linienbreite drastisch ändert, können ohne eine vorherige Betrachtung dieser Linienbreite keine detaillierten Aussagen getroffen werden. Allerdings bleibt festzuhalten, dass bei hohen Temperaturen, trotz einer schlechte Quanteneffizienz der äusseren Schichten, die Kaskaden dennoch eine hohe Effizienz aufweisen, da ein Energietransfer hier nicht auf Anregungen im Niveau S_1 angewiesen ist. Eine Möglichkeit für quantitative Analysen würde hier die

Einzelpartikelspektroskopie bieten [140–143]. Dadurch wäre es möglich, den Einfluss der Temperatur auf den Energietransfer zwischen Nanokristallen zu bestimmen, und damit detailliertere Aussagen über Kaskaden zu treffen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schichtsysteme aus CdTe Nanokristallen auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Zur Herstellung dieser Schichtsysteme wurde ein Layer- by- Layer- Verfahren verwendet, um einzelne CdTe Nanokristalle in Monolagen abzuscheiden. Hier sollen nochmals die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst werden. Außerdem soll zum Abschluss noch ein kurzer Ausblick auf weitere interessante Aspekte solcher Hybridsysteme gegeben werden.

Grundidee dieser Arbeit war es, eine Energietransferkaskade aus CdTe Nanokristallen zu realisieren, und somit die optischen Eigenschaften wie Fluoreszenzausbeute und Anregungsdichte zu verbessern. Um zu klären ob dies möglich ist, wurde vorher an einem geeigneten Modellsystem Energietransfer zwischen zwei verschiedenen großen Nanokristallen untersucht. Dazu wurden Nanokristalle mit einem Durchmesser von 2,5 beziehungsweise 3,5 nm als Monolagen abwechselnd auf Substrate aufgebracht. Sowohl in zeitintegrierten Messungen als auch durch zeitaufgelöste Spektroskopie konnte Energietransfer nachgewiesen werden. Die Effizienz dieses Transfers wurde konsistent auf 50% bestimmt. Zusätzlich konnten Aussagen über die Dynamik des Energietransfers gemacht werden. Es stellte sich heraus, dass der durch das LbL Verfahren realisierte sehr geringe Abstand zwischen den Monolagen es ermöglicht, Energie sehr schnell von einem Donorkristall zu einem passenden Akzeptor zu transferieren. Die gemessenen Raten lagen im Bereich von wenigen $(100ps)^{-1}$, die bis zum jetzigen Zeitpunkt schnellste Energietransferzeit in Nanokristallsystemen. Im Falle einer leicht modifizierten LbL- Technik, in der der Abstand der Lagen nochmals auf wenige zehntel Nanometer verringert werden konnte, wurden Transferzeiten von bis zu 50 ps erzielt. Damit war der erste Schritt in Richtung Kaskade getan.

Als zentrales Ergebnis konnte nun gezeigt werden, dass sich mit Hilfe von z.B. 4 verschiedenen Größen an CdTe Nanokristallen eine Kaskade aufbauen lässt, in der

der Durchmesser der Partikel systematisch variiert worden ist. Dadurch entsteht ein Bandlückenprofil, das eine trichterförmige Struktur aufweist. Anregungen, die in dieser Kaskadenstruktur absorbiert werden, können nun über mehrere Schritte zu einer zentralen Lage in der Mitte der Kaskade transportiert werden, wo sie effektiv zum Beispiel für Fluoreszenz ausgenutzt werden können. Eine detaillierte Untersuchung dieser Kaskaden ergab, dass sich die Fluoreszenzausbeute im Vergleich zu einer Referenzstruktur aus einer Nanokristallgröße um einen Faktor 4 anheben ließ. Die Anregungsdichte in dieser zentralen Lage war damit um einen Faktor 28 gesteigert worden. Es wurde außerdem gezeigt, dass Fallenzustände an der Oberfläche der Nanokristalle eine entscheidende Rolle für die Effizienz einer Kaskade darstellen. Anregungen, die im Normalfall für eine Fluoreszenz verloren sind, können innerhalb der Kaskade recycelt werden. Anhand der hier vorgestellten Kaskaden konnte also zum ersten mal gezeigt werden, dass sich Bandlückengradienten in Nanokristallesystemen effektiv ausnutzen lassen können, und dass ein Transport von Anregungsenergie über mehr als eine Lage hinweg möglich ist.

Zusätzlich wurde im abschließenden Kapitel noch Prozesse nicht gekoppelter Partikel beobachtet und anhand eines Modells erklärt. Da Fallenzustände offensichtlich eine entscheidende Rolle für das Fluoreszenzverhalten von kolloidalen Nanokristallen spielen, wurde deren Einfluss durch temperaturlöste Spektroskopie näher untersucht. Es konnte ebenso eine Brücke zwischen Temperatur und Energie der anregenden Photonen geschlagen werden. Dabei stellte sich heraus, dass sich das Verhalten der Nanokristalle schlüssig erklären lässt, indem man eine Energiebarriere zwischen dem ersten angeregten Zustand und den Fallenzuständen eingefügt hat. Da sowohl eine Variation der Umgebungstemperatur wie auch der Anregewellenlänge ein Schwellverhalten aufzeigten, kann davon ausgegangen werden, dass für das Einfangen von Ladungsträgern in einem Fallenzustand eine Energiebarriere von wenigen 10 meV überwunden werden muss.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen einen Weg auf, der es in Zukunft ermöglichen könnte, Nanokristalle in optoelektronische Anwendungen zu integrieren. Eine Anwendung als Lasermedium wären denkbar und wurde mit ähnlichen Systemen bereits realisiert. Die Funktionalität beschränkt sich aber nicht nur auf Fluoreszenz. Als mögliche Anwendungen lassen sich auch Photovoltaiksysteme und

Photodetektoren anführen. Auch hier könnten Nanokristallesysteme durch ihren hohen Absorptionsquerschnitt und der hohen Stabilität einen Beitrag leisten. Ein gerichteter Transport von Energie wie er in den Kaskaden gezeigt worden ist, wäre auch hier ein großer Vorteil. Sowohl Absorptionsprofil als auch die aktive Schicht, in der die Anregungsenergie gespeichert wird, könnten damit flexibel an die jeweiligen Bedingungen angepasst werden.

Kolloidale Halbleiternanokristalle stellen deshalb eine Alternative für die Zukunft dar. Die anfänglichen Nachteile der hohen Unordnung oder der geringen Quanteneffizienz lassen sich durch ihre chemische Flexibilität und ihre einfache Handhabung ausgleichen. Gerade die Hybridsysteme und Überstrukturen, die neue interessante Funktionalitäten aufweisen, könnten für Anwendungen interessant werden.

Literaturverzeichnis

- [1] A. L. Efros and M. Rosen. Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling. *Physical Review B*, 58(11):7120–7135, 1998. [→ Seite [xi](#), [3](#), [15](#), [16](#) und [54](#)]
- [2] J. Camassel, D. Auvergne, H. Mathieu, R. Triboule, and Y. Marfaing. Temperature dependence of fundamental absorption-edge in cdte. *Solid State Communications*, 13(1):63–68, 1973. [→ Seite [xii](#) und [22](#)]
- [3] S. Biernacki, U. Scherz, and B. K. Meyer. Temperature-dependence of optical-transitions between electronic-energy levels in semiconductors. *Physical Review B*, 49(7):4501–4510, 1994. [→ Seite [xiii](#) und [24](#)]
- [4] M. Califano, G. Bester, and A. Zunger. Prediction of a shape-induced enhancement in the hole relaxation in nanocrystals. *Nano Letters*, 3(9):1197–1202, 2003. [→ Seite [xvii](#), [88](#) und [89](#)]
- [5] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, and Z. Bao. Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer. *Nature*, 389(6650):466–469, 1997. [→ Seite [1](#)]
- [6] M. Kazes, D. Y. Lewis, Y. Ebenstein, T. Mokari, and U. Banin. Lasing from semiconductor quantum rods in a cylindrical microcavity. *Advanced Materials*, 14(4):317–+, 2002. [→ Seite [1](#)]
- [7] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, and M. G. Bawendi. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science*, 290(5490):314–317, 2000. [→ Seite [1](#)]

-
- [8] M. V. Artemyev, U. Woggon, and R. Wannemacher. Photons confined in hollow microspheres. *Applied Physics Letters*, 78(8):1032–1034, 2001. C. [→ Seite 1]
- [9] A. V. Malko, A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, M. G. Bawendi, and V. I. Klimov. From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystal quantum dot solids. *Applied Physics Letters*, 81(7):1303–1305, 2002. [→ Seite 1]
- [10] J. M. Caruge, Y. T. Chan, V. Sundar, H. J. Eisler, and M. G. Bawendi. Transient photoluminescence and simultaneous amplified spontaneous emission from multiexciton states in cdse quantum dots. *Physical Review B*, 70(8), 2004. [→ Seite 1]
- [11] J. N. Cha, M. H. Bartl, M. S. Wong, A. Popitsch, T. J. Deming, and G. D. Stucky. Microcavity lasing from block peptide hierarchically assembled quantum dot spherical resonators. *Nano Letters*, 3(7):907–911, 2003. [→ Seite 1]
- [12] Y. Chan, J. M. Caruge, P. T. Snee, and M. G. Bawendi. Multiexcitonic two-state lasing in a cdse nanocrystal laser. *Applied Physics Letters*, 85(13):2460–2462, 2004. [→ Seite 1]
- [13] H. J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, and V. Klimov. Color-selective semiconductor nanocrystal laser. *Applied Physics Letters*, 80(24):4614–4616, 2002. [→ Seite 1]
- [14] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 295(5564):2425–2427, 2002. [→ Seite 1]
- [15] C. A. Leatherdale, C. R. Kagan, N. Y. Morgan, S. A. Empedocles, M. A. Kastner, and M. G. Bawendi. Photoconductivity in cdse quantum dot solids. *Physical Review B*, 62(4):2669–2680, 2000. [→ Seite 1]
- [16] D. C. Oertel, M. G. Bawendi, A. C. Arango, and V. Bulovic. Photodetectors based on treated cdse quantum-dot films. *Applied Physics Letters*, 87(21), 2005. [→ Seite 1]
- [17] M. Achermann, M. A. Petruska, S. Kos, D. L. Smith, D. D. Koleske, and V. I. Klimov. Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well. *Nature*, 429:642–646, 2004. [→ Seite 1 und 2]

- [18] Y. Bae, N. Myung, and A. J. Bard. Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of cdte nanoparticles. *Nano Letters*, 4(6):1153–1161, 2004. [→ Seite 1]
- [19] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, and K. F. Jensen. Full color emission from ii-vi semiconductor quantum dot-polymer composites. *Advanced Materials*, 12(15):1102–+, 2000. [→ Seite 1]
- [20] M. Y. Gao, B. Richter, and S. Kirstein. Electroluminescence and photoluminescence in cdse poly (p-phenylene vinylene) composite films. *Synthetic Metals*, 102(1-3):1213–1214, 1999. [→ Seite 1]
- [21] W. Chen, D. Grouquist, and J. Roark. Voltage tunable electroluminescence of cdte nanoparticle light-emitting diodes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2(1):47–53, 2002. [→ Seite 1]
- [22] G. Aichmayr, M. D. Martin, H. van der Meulen, C. Pascual, L. Vina, J. M. Calleja, F. Schafer, J. P. Reithmaier, and A. Forchel. Carrier and light trapping in graded quantum-well laser structures. *Applied Physics Letters*, 76(24):3540–3542, 2000. [→ Seite 1 und 2]
- [23] F. Capasso, F. Beltram, R. J. Malik, and J. F. Walker. New floating-gate algaas/gaas memory devices with graded-gap electron injector and long retention times. *Ieee Electron Device Letters*, 9(8):377–379, 1988. [→ Seite 1 und 2]
- [24] D. Battaglia, B. Blackman, and X. G. Peng. Coupled and decoupled dual quantum systems in one semiconductor nanocrystal. *Journal of the American Chemical Society*, 127(31):10889–10897, 2005. [→ Seite 1]
- [25] A. Eychmuller. Structure and photophysics of semiconductor nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(28):6514–6528, 2000. [→ Seite 1]
- [26] J. W. Haus, H. S. Zhou, I. Honma, and H. Komiyama. Quantum confinement in semiconductor heterostructure nanometer-size particles. *Physical Review B*, 47(3):1359–1365, 1993. [→ Seite 1]
- [27] J. M. Kuo, Y. K. Chen, M. C. Wu, and M. A. Chin. Ingaas/gaas/ingap multiple-quantum-well lasers prepared by gas-source molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 59(22):2781–2783, 1991. [→ Seite 1]

- [28] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmuller, and H. Weller. Quantum-dot quantum-well cds/hgs/cds - theory and experiment. *Physical Review B*, 49(24):17072–17078, 1994. [→ Seite 1]
- [29] P. L. Tihanyi, F. C. Jain, M. J. Robinson, J. E. Dixon, J. E. Williams, K. Meehan, M. S. Oneill, L. S. Heath, and D. M. Beyea. High-power algaas-gaas visible diode-lasers. *Ieee Photonics Technology Letters*, 6(7):775–777, 1994. [→ Seite 1]
- [30] I. L. Medintz, A. R. Clapp, H. Mattoussi, E. R. Goldman, B. Fisher, and J. M. Mauro. Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot fret donors. *Nature Materials*, 2(9):630–638, 2003. [→ Seite 2]
- [31] A. Rogach, A. Sussha, F. Caruso, G. Sukhorukov, A. Kornowski, S. Kershaw, H. Mohwald, A. Eychmuller, and H. Weller. Nano- and microengineering: Three-dimensional colloidal photonic crystals prepared from submicrometer-sized polystyrene latex spheres pre-coated with luminescent polyelectrolyte/nanocrystal shells. *Advanced Materials*, 12(5):333–+, 2000. [→ Seite 2]
- [32] K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, and C. R. Chenthamarakshan. Semiconductor-based composite materials: Preparation, properties, and performance. *Chemistry of Materials*, 13(9):2765–2782, 2001. [→ Seite 2, 27 und 73]
- [33] S. Kos, M. Achermann, V. I. Klimov, and D. L. Smith. Different regimes of forster-type energy transfer between an epitaxial quantum well and a proximal monolayer of semiconductor nanocrystals. *Physical Review B*, 71(20), 2005. [→ Seite 2]
- [34] A. A. Mamedov, A. Belov, M. Giersig, N. N. Mamedova, and N. A. Kotov. Nanorainbows: Graded semiconductor films from quantum dots. *Journal of the American Chemical Society*, 123(31):7738–7739, 2001. C. [→ Seite 2]
- [35] J. Lee, A. O. Govorov, and N. A. Kotov. Bioconjugated superstructures of cdte nanowires and nanoparticles: Multistep cascade forster resonance energy transfer and energy channeling. *Nano Letters*, 5(10):2063–2069, 2005. [→ Seite 2]
- [36] X. Mathew. Opto-electronic properties of an au/cdte device. *Semiconductor Science and Technology*, 18(1):1–6, 2003. [→ Seite 2]

- [37] H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, E. L. Thomas, M. G. Bawendi, and M. F. Rubner. Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic cdse nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 83(12):7965–7974, 1998. [→ Seite 2]
- [38] S. Musikhin, L. Bakueva, E. H. Sargent, and A. Shik. Luminescent properties and electronic structure of conjugated polymer-dielectric nanocrystal composites. *Journal of Applied Physics*, 91(10):6679–6683, 2002. [→ Seite 2]
- [39] M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli, M. L. Curri, A. Petrella, and A. Agostiano. Optical properties of hybrid composites based on highly luminescent cds nanocrystals in polymer. *Nanotechnology*, 15(4):S240–S244, 2004. [→ Seite 2]
- [40] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 281(5385):2013–2016, 1998. [→ Seite 2]
- [41] W. C. W. Chan and S. M. Nie. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science*, 281(5385):2016–2018, 1998. [→ Seite 2]
- [42] J. A. Kloepfer, S. E. Bradforth, and J. L. Nadeau. Photophysical properties of biologically compatible cdse quantum dot structures. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(20):9996–10003, 2005. [→ Seite 2]
- [43] N. N. Mamedova, N. A. Kotov, A. L. Rogach, and J. Studer. Albumin-cdte nanoparticle bioconjugates: Preparation, structure, and interunit energy transfer with antenna effect. *Nano Letters*, 1(6):281–286, 2001. [→ Seite 2]
- [44] G. P. Mitchell, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger. Programmed assembly of dna functionalized quantum dots. *Journal of the American Chemical Society*, 121(35):8122–8123, 1999. [→ Seite 2]
- [45] S. P. Wang, N. A. Mamedova, and N. A. Kotov. Antigen/antibody immunocomplex from cote nanoparticle bioconjugates. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 224:U312–U312, 2002. [→ Seite 2]

- [46] A. L. Rogach, M. T. Harrison, S. V. Kershaw, A. Kornowski, M. G. Burt, A. Eychmuller, and H. Weller. Colloidally prepared cdhgte and hgte quantum dots with strong near-infrared luminescence. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 224(1):153–158, 2001. [→ Seite 2 und 11]
- [47] A. Shavel, N. Gaponik, and A. Eychmuller. Efficient uv-blue photoluminescing thiol-stabilized water-soluble alloyed znse(s) nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(19):5905–5908, 2004. [→ Seite 2 und 27]
- [48] G. Decher. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277(5330):1232–1237, 1997. [→ Seite 2 und 30]
- [49] G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, and T. Schaafsma. Photonic antenna system for light harvesting, transport and trapping. *Journal of Materials Chemistry*, 12(1):1–13, 2002. [→ Seite 2]
- [50] K. Rother K. Ploog J. Feldmann G. Peter E. O. Göbel K. Fujiwara T. Nakajama H. J. Polland, K. Leo and Y. Ohta. Trapping of carriers in single quantum wells with different configuration of the confinement layers. *Phys. Rev. B*, 38:7635, 1988. [→ Seite 2 und 67]
- [51] F. Capasso. New multilayer and graded gap optoelectronic and high-speed devices by band-gap engineering. *Surface Science*, 142(1-3):513–528, 1984. [→ Seite 2]
- [52] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 1999. [→ Seite 6]
- [53] M.L. Cohen et al. Band structures and pseudopotential form factors for 14 semiconductors of diamond and zinblend structures. *Physical Review*, 141:789, 1966. [→ Seite 6]
- [54] L.E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of Chemical Physics*, 80(9):4403–9, 1984. [→ Seite 10]
- [55] J. Perez-Conde and A. K. Bhattacharjee. Electronic structure of cdte nanocrystals: a tight-binding study. *Solid State Communications*, 110(5):259–264, 1999. [→ Seite 11 und 15]

-
- [56] S. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998. [→ Seite [12](#)]
- [57] C. A. Leatherdale, W. K. Woo, F. V. Mikulec, and M. G. Bawendi. On the absorption cross section of cdse nanocrystal quantum dots. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(31):7619–7622, 2002. [→ Seite [13](#) und [37](#)]
- [58] L. E. Brus. Electron electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites - the size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of Chemical Physics*, 80:4403–4409 (1984)., 1984. [→ Seite [15](#)]
- [59] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Physical Review B*, 54(7):4843–4856, 1996. [→ Seite [15](#)]
- [60] R. J. Ellingson, J. L. Blackburn, J. Nedeljkovic, G. Rumbles, M. Jones, H. X. Fu, and A. J. Nozik. Theoretical and experimental investigation of electronic structure and relaxation of colloidal nanocrystalline indium phosphide quantum dots. *Physical Review B*, 67(7), 2003. [→ Seite [15](#)]
- [61] J. B. Li and L. W. Wang. Shape effects on electronic states of nanocrystals. *Nano Letters*, 3(10):1357–1363, 2003. [→ Seite [15](#)]
- [62] H. H. vonGrunberg. Energy levels of cdse quantum dots: Wurtzite versus zinc-blende structure. *Physical Review B*, 55:2293–2302, 1997. [→ Seite [15](#)]
- [63] D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen, and M. G. Bawendi. Size dependence of exciton fine structure in cdse quantum dots. *Physical Review B*, 53(24):16347–16354, 1996. [→ Seite [15](#)]
- [64] T. Richard, P. Lefebvre, H. Mathien, and J. Allegre. Effects of finite spin-orbit splitting on optical properties of spherical semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 53(11):7287–7298, 1996. [→ Seite [15](#)]
- [65] A. D. Yoffe. Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. *Advances in Physics*, 50(1):1–208, 2001. [→ Seite [15](#)]

- [66] P. E. Lippens and M. Lannoo. Optical-properties of ii-vi-semiconductor nanocrystals. *Semiconductor Science and Technology*, 6(9A):A157–A160, 1991. [→ Seite 15]
- [67] T. Förster. Experimentelle und theoretische untersuchung des zwischenmolekularen ubergangs von elektronenanregungsenergie. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences*, 4(5):321–327, 1949. [→ Seite 17 und 47]
- [68] S. A. Crooker, J. A. Hollingsworth, S. Tretiak, and V. I. Klimov. Spectrally resolved dynamics of energy transfer in quantum-dot assemblies: Towards engineered energy flows in artificial materials. *Physical Review Letters*, 89(18), 2002. [→ Seite 17, 20, 21, 48, 49, 57 und 65]
- [69] C. R. Kagan, C. B. Murray, and M. G. Bawendi. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed cdse quantum-dot solids. *Physical Review B*, 54(12):8633–8643, 1996. [→ Seite 17, 21 und 48]
- [70] C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal, and M. G. Bawendi. Electronic energy transfer in cdse quantum dot solids (vol 76, pg 1517, 1996). *Physical Review Letters*, 76(16):3043–3043, 1996. [→ Seite 17, 21 und 48]
- [71] O. I. Micic, K. M. Jones, A. Cahill, and A. J. Nozik. Optical, electronic, and structural properties of uncoupled and close-packed arrays of inp quantum dots. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(49):9791–9796, 1998. [→ Seite 17]
- [72] J. Baumann and M. D. Fayer. Excitation transfer in disordered two-dimensional and anisotropic 3-dimensional systems - effects of spatial geometry on time-resolved observables. *Journal of Chemical Physics*, 85(7):4087–4107, 1986. [→ Seite 20]
- [73] A. Leitner, M. E. Lippitsch, S. Draxler, M. Riegler, and F. R. Aussenegg. Energy-transfer of dyes in langmuir-blodgett monolayers studied by picosecond time-resolved fluorometry. *Thin Solid Films*, 132(1-4):55–62, 1985. [→ Seite 20]
- [74] A. Murphy, F. Grieser, D. Y. C. Chan, D. N. Furlong, and B. Matthews. Forster energy-transfer between langmuir-blodgett-film layers in aqueous-solution. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 102:1–19, 1995. [→ Seite 20]

- [75] A. Yekta, J. Duhamel, and M. A. Winnik. Dipole-dipole electronic-energy transfer - fluorescence decay functions for arbitrary distributions of donors and acceptors - systems with planar geometry. *Chemical Physics Letters*, 235(1-2):119–125, 1995. [→ Seite 20]
- [76] Lubert Stryer Bernard Kwok, Keung Fung. Surface density determination in membranes by fluorescence energy transfer. *Lateral energy transfer in membranes*, 1978. [→ Seite 20]
- [77] V. I. Boev, S. A. Filonovich, M. I. Vasilevskiy, C. J. Silva, M. J. M. Gomes, D. V. Talapin, and A. L. Rogach. Dipole-dipole interaction effect on the optical response of quantum dot ensembles. *Physica B-Condensed Matter*, 338(1-4):347–352, 2003. [→ Seite 20]
- [78] M. V. Artemyev, U. Woggon, H. Jaschinski, L. I. Gurinovich, and S. V. Gaponenko. Spectroscopic study of electronic states in an ensemble of close-packed cdse nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(49):11617–11621, 2000. [→ Seite 20]
- [79] H. Dollefeld, H. Weller, and A. Eychmuller. Semiconductor nanocrystal assemblies: Experimental pitfalls and a simple model of particle-particle interaction. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(22):5604–5608, 2002. [→ Seite 20]
- [80] H. Dollefeld, H. Weller, and A. Eychmuller. Particle-particle interactions in semiconductor nanocrystal assemblies. *Nano Letters*, 1(5):267–269, 2001. [→ Seite 20]
- [81] D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids. *Journal of Chemical Physics*, 21(5):836–850, 1953. [→ Seite 20]
- [82] E. Alphandery, L. M. Walsh, Y. Rakovich, A. L. Bradley, J. F. Donegan, and N. Gaponik. Highly efficient forster resonance energy transfer between cdte nanocrystals and rhodamine b in mixed solid films. *Chemical Physics Letters*, 388(1-3):100–104, 2004. [→ Seite 21]

- [83] M. Jones, J. Nedeljkovic, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, and G. Rumbles. Photo-enhancement of luminescence in colloidal cdse quantum dot solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(41):11346–11352, 2003. [→ Seite [21](#) und [81](#)]
- [84] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, and M. G. Bawendi. Photoluminescence from single semiconductor nanostructures. *Advanced Materials*, 11(15):1243–1256, 1999. [→ Seite [21](#)]
- [85] A. M. Kapitonov, A. P. Stupak, S. V. Gaponenko, E. P. Petrov, A. L. Rogach, and A. Eychmuller. Luminescence properties of thiol-stabilized cdte nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(46):10109–10113, 1999. [→ Seite [21](#)]
- [86] W. Hoheisel, V. L. Colvin, C. S. Johnson, and A. P. Alivisatos. Threshold for quasi-continuum absorption and reduced luminescence efficiency in cdse nanocrystals. *Journal of Chemical Physics*, 101(10):8455–8460, 1994. [→ Seite [21](#), [75](#) und [85](#)]
- [87] Y. P. Varshni. Temperature dependence of energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1):149–&, 1967. [→ Seite [21](#) und [24](#)]
- [88] D. Valerini, A. Creti, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, and M. Anni. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal cdse/zns core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix. *Physical Review B*, 71(23), 2005. [→ Seite [22](#)]
- [89] T. F. Smith and G. K. White. Low-temperature thermal-expansion and gruneisen parameters of some tetrahedrally bonded solids. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 8(13):2031–2042, 1975. [→ Seite [23](#)]
- [90] R. D. Horning and J. L. Staudenmann. Cdte thermal parameters studied by single-crystal x-ray-diffraction. *Physical Review B*, 36(5):2873–2874, 1987. [→ Seite [23](#)]
- [91] K. N. Shrivastava. Specific heat of nanocrystals. *Nano Letters*, 2(1):21–24, 2002. [→ Seite [24](#)]
- [92] M. L. Redigolo, W. A. Arellano, L. C. Barbosa, C. H. B. Cruz, C. L. Cesar, and A. M. de Paula. Temperature dependence of the absorption spectra in

- cdte-doped glasses. *Semiconductor Science and Technology*, 14(1):58–63, 1999. [→ Seite 24]
- [93] U. Woggon, S. Gaponenko, W. Langbein, A. Uhrig, and C. Klingshirn. Homogeneous linewidth of confined electron-hole-pair states in ii-vi-quantum dots. *Physical Review B*, 47(7):3684–3689, 1993. [→ Seite 24]
- [94] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. Organization of matter on different size scales: Monodisperse nanocrystals and their superstructures. *Advanced Functional Materials*, 12(10):653–664, 2002. [→ Seite 27 und 30]
- [95] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmuller, and H. Weller. Thiol-capping of cdte nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(29):7177–7185, 2002. [→ Seite 27]
- [96] D. J. Milliron, S. M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. B. Li, L. W. Wang, and A. P. Alivisatos. Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology. *Nature*, 430(6996):190–195, 2004. [→ Seite 27]
- [97] X. G. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos. Epitaxial growth of highly luminescent cdse/cds core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *Journal of the American Chemical Society*, 119(30):7019–7029, 1997. [→ Seite 27]
- [98] O. E. Raola and G. F. Strouse. Synthesis and characterization of eu-doped cadmium selenide nanocrystals. *Nano Letters*, 2(12):1443–1447, 2002. [→ Seite 27]
- [99] P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse, and A. Pron. Low polydispersity core/shell nanocrystals of cdse/zns and cdse/zns/zns type: preparation and optical studies. *Synthetic Metals*, 139(3):649–652, 2003. [→ Seite 27]
- [100] P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, and G. Zhou. Synthesis and photoluminescence characteristics of doped zns nanoparticles. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 73(4):455–458, 2001. [→ Seite 27]

- [101] J. Zou, R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, and S. M. Kauzlarich. Solution synthesis of ultrastable luminescent siloxane-coated silicon nanoparticles. *Nano Letters*, 4(7):1181–1186, 2004. [→ Seite 27]
- [102] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, and M. G. Bawendi. Synthesis of luminescent thin-film cdse/zns quantum dot composites using cdse quantum dots passivated with an overlayer of zns. *Chemistry of Materials*, 8(1):173–180, 1996. [→ Seite 27]
- [103] C. D. Donega, P. Liljeroth, and D. Vanmaekelbergh. Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals. *Small*, 1(12):1152–1162, 2005. [→ Seite 27]
- [104] A. Shavel, N. Gaponik, and A. Eychmuller. The assembling of semiconductor nanocrystals. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (18):3613–3623, 2005. [→ Seite 27]
- [105] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. Highly luminescent monodisperse cdse and cdse/zns nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-triethylphosphine oxide-triethylphosphine mixture. *Nano Letters*, 1(4):207–211, 2001. [→ Seite 27]
- [106] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, and H. Weller. A new approach to crystallization of cdse nanoparticles into ordered three-dimensional superlattices. *Advanced Materials*, 13(24):1868–+, 2001. [→ Seite 27]
- [107] S. F. Wuister, I. Swart, F. van Driel, S. G. Hickey, and C. D. Donega. Highly luminescent water-soluble cdte quantum dots. *Nano Letters*, 3(4):503–507, 2003. [→ Seite 27]
- [108] Haase M Weller H Talapin DV, Rogach AL. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: Theoretical study. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 105 (49):12278–12285, 2001. [→ Seite 28]
- [109] M. Y. Gao, J. Q. Sun, E. Dulkeith, N. Gaponik, U. Lemmer, and J. Feldmann. Lateral patterning of cdte nanocrystal films by the electric field directed layer-by-layer assembly method. *Langmuir*, 18(10):4098–4102, 2002. [→ Seite 30]

- [110] A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, A. S. Susha, and F. Caruso. Ii-vi semiconductor nanocrystals in thin films and colloidal crystals. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 202(2-3):135–144, 2002. [→ Seite [30](#) und [73](#)]
- [111] A. L. Rogach, D. S. Koktysh, M. Harrison, and N. A. Kotov. Layer-by-layer assembled films of hgte nanocrystals with strong infrared emission. *Chemistry of Materials*, 12(6):1526–+, 2000. [→ Seite [30](#)]
- [112] S. Jaffar, K. T. Nam, A. Khademhosseini, J. Xing, R. S. Langer, and A. M. Belcher. Layer-by-layer surface modification and patterned electrostatic deposition of quantum dots. *Nano Letters*, 4(8):1421–1425, 2004. [→ Seite [30](#)]
- [113] W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo, and X. G. Peng. Experimental determination of the extinction coefficient of cdte, cdse and cds nanocrystals (vol 15, pg 2854, 2003). *Chemistry of Materials*, 16(3):560–560, 2004. [→ Seite [35](#)]
- [114] Eric Dulkeith. *Optische Charakterisierung von Hybridsystemen aus Gold Nanopartikeln und Farbstoffmolekülen*. PhD thesis, Photonics and Optoelectronics Group, Department of Physics, LMU München, 2004. [→ Seite [45](#)]
- [115] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley, and X. Y. Zhu. Charge transfer on the nanoscale: Current status. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(28):6668–6697, 2003. [→ Seite [52](#)]
- [116] C. Burda, T. C. Green, S. Link, and M. A. El-Sayed. Electron shuttling across the interface of cdse nanoparticles monitored by femtosecond laser spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(11):1783–1788, 1999. [→ Seite [52](#)]
- [117] A. O. Govorov. Spin and energy transfer in nanocrystals without tunneling. *Physical Review B*, 68(7), 2003. [→ Seite [52](#)]
- [118] E. C. Hao, N. A. Anderson, J. B. Asbury, and T. Q. Lian. Effect of trap states on interfacial electron transfer between molecular absorbates and semiconductor nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(39):10191–10198, 2002. [→ Seite [52](#)]

- [119] T.A. Klar A.L. Rogach J. Feldmann T. Franzl, D.S. Koktysh and N. Gaponik. Fast energy transfer in layer- by- layer assembled cdte nanocrystal bilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 84:2904, 2004. [→ Seite 57]
- [120] I. Yamazaki, N. Tamai, T. Yamazaki, A. Murakami, M. Mimuro, and Y. Fujita. Sequential excitation-energy transport in stacking multilayers - comparative-study between photosynthetic antenna and langmuir-blodgett multilayers. *Journal of Physical Chemistry*, 92(17):5035–5044, 1988. [→ Seite 67]
- [121] W. T. Tsang. Extremely low threshold (alga)as graded-index waveguide separate confinement heterostructure lasers grown by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 40(3):217–219, 1982. [→ Seite 67]
- [122] W. T. Tsang. A graded-index wave-guide separate-confinement laser with very low threshold and a narrow gaussian-beam. *Applied Physics Letters*, 39(2):134–137, 1981. [→ Seite 67]
- [123] S. Schietinger A.L. Rogach J. Feldmann T. Franzl, T.A. Klar. Exciton recycling in graded gap nanocrystal structures. *Nano Letters*, 4:1599, 2004. [→ Seite 72]
- [124] S. Schietinger. Gerichteter energietransfer in halbleiter-quantenpunkt schichtsystemen. Master’s thesis, LMU München, 2003. [→ Seite 72]
- [125] S.R. Forrest M.A. Baldo, M.E. Thompson. High-efficiency organic light emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, 403:750–753, 2000. [→ Seite 78]
- [126] S. Rohrmoser. Exziton lebensdauern in cdte nanokristallen. Master’s thesis, LMU München, 2006. [→ Seite 79]
- [127] M. Chamarro, P. Lavallard, J. Perez-Conde, A. K. Bhattacharjee, V. D. Petrikov, and A. A. Lipovskii. Electron-hole exchange induced stokes shift in cdte nanocrystals. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 229(1):453–456, 2002. [→ Seite 80]
- [128] J. Perez-Conde, A. K. Bhattacharjee, M. Chamarro, P. Lavallard, V. D. Petrikov, and A. A. Lipovskii. Photoluminescence stokes shift and exciton fine structure in cdte nanocrystals. *Physical Review B*, 6411(11), 2001. [→ Seite 80]

- [129] E. Jang, S. Jun, Y. S. Chung, and L. S. Pu. Surface treatment to enhance the quantum efficiency of semiconductor nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(15):4597–4600, 2004. [→ Seite [81](#)]
- [130] J. Müller A. L. Rogach J. M. Lupton J. Feldmann D. V. Talapin R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis and H. Weller. Interplay between auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots. *J. Phys. Chem. B*, 109:18214, 2005. [→ Seite [81](#), [85](#) und [89](#)]
- [131] R. J. Ellingson, J. L. Blackburn, P. R. Yu, G. Rumbles, O. I. Micic, and A. J. Nozik. Excitation energy dependent efficiency of charge carrier relaxation and photoluminescence in colloidal inp quantum dots. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(32):7758–7765, 2002. [→ Seite [85](#)]
- [132] D. Tonti, F. van Mourik, and M. Chergui. On the excitation wavelength dependence of the luminescence yield of colloidal cdse quantum dots. *Nano Letters*, 4(12):2483–2487, 2004. [→ Seite [85](#)]
- [133] Q. Darugar, C. Landes, S. Link, A. Schill, and M. A. El-Sayed. Why is the thermalization of excited electrons in semiconductor nanoparticles so rapid? studies on cdse nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 373(3-4):284–291, 2003. [→ Seite [86](#)]
- [134] V. I. Klimov. Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(26):6112–6123, 2000. [→ Seite [86](#)]
- [135] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 60(19):13740–13749, 1999. [→ Seite [86](#)]
- [136] V. I. Klimov, C. J. Schwarz, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. Ultrafast dynamics of inter- and intraband transitions in semiconductor nanocrystals: Implications for quantum-dot lasers. *Physical Review B*, 60(4):R2177–R2180, 1999. [→ Seite [86](#)]
- [137] D. M. Mittleman, R. W. Schoenlein, J. J. Shiang, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, and C. V. Shank. Quantum-size dependence of femtosecond electronic dephasing

- and vibrational dynamics in cdse nanocrystals. *Physical Review B*, 49(20):14435–14447, 1994. [→ Seite [86](#)]
- [138] R. W. Schoenlein, D. M. Mittleman, J. J. Shiang, A. P. Alivisatos, and C. V. Shank. Investigation of femtosecond electronic dephasing in cdse nanocrystals using quantum-beat-suppressed photon-echoes. *Physical Review Letters*, 70(7):1014–1017, 1993. [→ Seite [86](#)]
- [139] P. R. Yu, J. M. Nedeljkovic, P. A. Ahrenkiel, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik. Size dependent femtosecond electron cooling dynamics in cdse quantum rods. *Nano Letters*, 4(6):1089–1092, 2004. [→ Seite [86](#)]
- [140] X. Chen, A. Nazzal, D. Goorskey, M. Xiao, Z. A. Peng, and X. G. Peng. Polarization spectroscopy of single cdse quantum rods. *Physical Review B*, 64(24), 2001. [→ Seite [91](#)]
- [141] B. Fisher, J. M. Caruge, D. Zehnder, and M. Bawendi. Room-temperature ordered photon emission from multiexciton states in single cdse core-shell nanocrystals. *Physical Review Letters*, 94(8), 2005. [→ Seite [91](#)]
- [142] B. R. Fisher, H. J. Eisler, N. E. Stott, and M. G. Bawendi. Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(1):143–148, 2004. [→ Seite [91](#)]
- [143] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. *Physical Review Letters*, 85(15):3301–3304, 2000. [→ Seite [91](#)]