



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

**Mikroskopie und optische Spektroskopie an
heterogenen Nano- und Mikrostrukturen:
Halbleiter-Nanokristalle, molekulare
Farbstofffilme und funktionalisierte
Hybridstrukturen**

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Phys. Ines Trenkmann
geboren am 23.08.1984 in Karl-Marx-Stadt

eingereicht am 21.04.2015

Gutachter:

Prof. Dr. Christian von Borczyskowski

Prof. Dr. Georgeta Salvan

Tag der Verteidigung: 16.07.2015

Bibliographische Angaben

Trenkmann, Ines

Mikroskopie und optische Spektroskopie an heterogenen Nano- und Mikrostrukturen: Halbleiter-Nanokristalle, molekulare Farbstofffilme und funktionalisierte Hybridstrukturen

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Chemnitz 2015

Dissertation (in deutscher Sprache), 148 Seiten, 81 Abbildungen, 6 Tabellen

Referat

In dieser Arbeit wird die Abhängigkeit der Photolumineszenz (PL) von CdSe/ZnS-Nanokristallen von der Umgebung und der Einfluss der Filmdicke und -morphologie auf die optische Absorption von Farbstofffilmen untersucht sowie die Oberfläche von Hybridstrukturen durch Funktionalisierung mit Farbstoff analysiert.

Untersuchungen von CdSe/ZnS-Nanokristallen in Toluol-Lösung zeigen, dass die PL-Intensität der Nanopartikel durch Zugabe des organischen Halbleiters TPD gequenchet wird. Die zusätzliche Auswertung der PL-Lebensdauer verdeutlicht, dass die Abnahme (fast) vollständig durch statisches Quenchen, infolge der Abnahme der Anzahl der emittierenden Nanokristalle verursacht wird, bei einem Anstieg der langlebigsten Lebensdauerkomponente. Die Analyse der PL-Unterbrechung einzelner Nanokristalle auf PVA und Siliziumoxid sowie eingebettet in PS und TPD zeigt eine Ab- bzw. Zunahme der Häufigkeit langer An- bzw. Aus-Zeiten und somit eine deutliche Abhängigkeit der PL-Unterbrechung von den dielektrischen Eigenschaften der Umgebung. Bei Variation der Anregungsleistung zeigt sich für einzelne Nanokristalle auf Siliziumoxid und eingebettet in TPD eine lineare Zunahme der Blinkaktivität und eine Abnahme des An-Zeit-Anteils. Die Änderung der Verteilungen der An- und Aus-Zeiten zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Matrix.

Die Untersuchung der optischen Absorption von aufgedampften MePTCDI- und Cl₄MePTCDI-Filmen zeigt eine Verschiebung des energieärmsten optischen Überganges mit wachsender mittlere Filmdicke. Es wird ein (geometrisches) Schicht-Modell vorgestellt, das die energetische Verschiebung mit der mittleren Filmdicke korreliert und dabei die kristalline, nadelförmige Morphologie von MePTCDI-Filmen und die amorphe Kugelkappen-Struktur von Cl₄MePTCDI-Filmen berücksichtigt.

Die Oberfläche von Hybridfilmen aus PMMA mit Siliziumoxid-Partikeln wird durch Anbindung von R6G an die Oxid-Partikel gezielt funktionalisiert. Die Ergebnisse von fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass dadurch der Anteil der freien Oxid-Oberfläche bestimmt werden kann.

Schlagwörter

Halbleiter-Nanokristalle, CdSe/ZnS, Photolumineszenz, Photolumineszenz-Unterbrechung, Blinking, optische Spektroskopie, optische Mikroskopie, Weitfeldmikroskopie, dielektrische Konstante, trapping-Prozesse, ultra-dünne Farbstofffilme, Funktionalisierung durch fluoreszierenden Farbstoffe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Veränderungen optischer Eigenschaften von CdSe/ZnS-Nanokristallen durch äußere Einflüsse	7
2.1	Einleitung	7
2.1.1	Elektronische Struktur von Halbleiter-Nanokristallen	9
2.1.2	PL-Unterbrechung	14
2.1.3	Modelle zur Erklärung der Blinkdynamik	16
2.1.4	Lumineszenzauslöschung	24
2.2	Untersuchte Systeme und Analyse-Verfahren	26
2.2.1	Charakterisierung der Nanokristalle	28
2.2.2	Probenpräparation und Probenanalyse	30
2.2.3	Analyse der Lumineszenzzeitreihen	34
2.3	Einfluss eines organischen lochleitenden Halbleiters auf die PL von CdSe/ZnS-Ensemble	37
2.3.1	Zeitliche Stabilität der PL-Intensität	37
2.3.2	Änderung der PL durch Variation der molaren Verhältnisse	41
2.3.3	Zusammenfassung	50
2.4	Einfluss der Matrix auf die Blinkdynamik von einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristallen	51
2.4.1	Analyse der Aus-Zeiten-Verteilungen	53
2.4.2	Analyse der An-Zeiten-Verteilungen	58
2.4.3	Zusammenfassung	60
2.5	Einfluss der Anregungsleistung auf die Blinkdynamik von einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristallen	61
2.5.1	Siliziumoxid	62
2.5.2	TPD	68
2.5.3	Zusammenfassung	74
2.6	Diskussion	74
2.7	Zusammenfassung	81
3	Einfluss der Morphologie und Filmdicke auf die optische Absorption ultra-dünner Farbstofffilme	83
3.1	Kurzfassung	83
3.2	Einleitung	84
3.3	Herstellung und Experimentelles zur Untersuchung der Farbstofffilme	86

3.4	Charakterisierung und Messung der Eigenschaften der Farbstofffilme	87
3.5	Mathematische Formulierungen der verwendeten Modelle	90
3.5.1	Literaturmodelle	90
3.5.2	Erweitertes Schicht-Modell	91
3.6	Vergleich der theoretischen Modelle mit den experimentellen Daten	95
3.7	Zusammenfassung	98
4	Analyse von Hybridstrukturen durch Anbindung von Farbstoffmolekülen	99
4.1	Einleitung	99
4.2	Experimentelle Aspekte zur Herstellung und Analyse der Hybridstrukturen	103
4.3	Analyse der Hybridstrukturen	104
4.3.1	Voruntersuchungen - Emissions- und Reflexionsmessungen vor der Farbstoff- behandlung	104
4.3.2	Ergebnisse der Farbstoffanbindung	108
4.4	Zusammenfassung	111
5	Zusammenfassung	113
A	Spektroskopische Ensemble-Messungen an CdSe/ZnS-Nanokristallen	115
A.1	Analyse von Absorptions- und PL-Spektren	115
A.2	Regressionsanalyse: Nichtlinearer Stern-Volmer-Plot ohne Anpassung der ersten Ab- weichung	116
A.3	Messung der Lebensdauer von CdSe/ZnS-Nanokristallen	117
B	Intensitätszeitreihen einzelner Nanokristalle bei verschiedenen Anregungsleistungen	119
C	Auswertung der Emissionssignale funktionalisierter Hybridstrukturen	121
	Literaturverzeichnis	123
	Abkürzungen und Formelzeichen	138
	Abbildungsverzeichnis	141
	Tabellenverzeichnis	144
	Danksagung	145
	Selbstständigkeitserklärung	146
	Lebenslauf	147

1 Einleitung

Die Anwendungsmöglichkeiten von lumineszierenden Farbstoffen und Nanostrukturen, wie Nanokristallen und Nanodrähten, sind breit gefächert und reichen vom Einsatz in elektrischen Bauelementen wie Displays, Leuchtdioden und Solarzellen bis hin zu Markern bei Fluoreszenzmikroskopie-Untersuchungen in Bereich der Biowissenschaften und der industriellen Qualitätsprüfung. Bei der Verbesserung und Weiterentwicklung von elektrischen Bauelementen und Analyseverfahren, gerade im Hinblick auf den Einsatz von ökonomisch und ökologisch günstigen Rohstoffen und Produktionsverfahren, spielen die Entwicklung neuer lumineszierender Farbstoffe und Nanostrukturen und die Untersuchung derer Eigenschaften wichtige Schlüsselrollen. Gerade Halbleiter-Nanokristalle besitzen zahlreiche Eigenschaften, die für die Entwicklung neuer Bauelemente interessant sind, wie beispielsweise ein breites Absorptionsspektrum und ein von der Größe (d.h. dem Durchmesser) der Partikel abhängiges Emissionsspektrum [1, 2]. In verschiedenen Arbeiten wird untersucht, ob die Absorptionseigenschaften von Solarzellen und die Emissionseigenschaften von Leuchtdioden [3–7], die auf (organischen) Halbleitern basieren, durch Halbleiter-Nanokristallen verbessert werden können.

Die Eigenschaften von Nanokristallen hängen aber nicht nur von der Größe der Partikel und deren chemischer Zusammensetzung ab, sondern werden auch durch äußere Einflüsse variiert. So haben Messungen an einzelnen Nanokristallen mit unterschiedlichen Verfahren zur Einzelteilchen-Analyse gezeigt, dass die optischen Eigenschaften solcher Partikel auch von der Polarisierbarkeit der Umgebung (= Matrix) abhängen [8–11]. Bei diesen Untersuchungen werden meist isolierende Materialien, wie Siliziumoxid und (nichtleitende) Polymere, als Matrix verwendet [9–17]. Nur wenige Arbeiten zeigen den Einfluss von organischen Halbleitern auf die Eigenschaften von Nanokristallen [18–21]. Diese Studien basieren zumeist auf Ensemble-Messungen an Nanokristallen in Lösung [18–20]. Die systematische Untersuchung des Einflusses eines häufig verwendeten organischen Lochleiters, N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD), auf die Eigenschaften von Cadmiumselenid/Zinksulfid-(CdSe/ZnS)-Nanokristallen mittels verschiedener Verfahren zur Ensemble- und Einzelteilchen-Analyse bildet den Schwerpunkt des zweiten Kapitels. Zunächst wird der Einfluss der Konzentration an zugegebenen TPD auf die Emissionsspektren und die Photolumineszenz-(PL)-Lebensdauer von Nanokristall-Ensembles gelöst in Toluol untersucht. Anschließend wird gezeigt, wie, im Vergleich zu anderen Materialien, die PL einzelner Nanokristalle durch TPD verändert wird. Dazu werden die Nanopartikel in Filme aus TPD und drei weiteren Materialien eingebettet und jeweils die PL-Emission mit Methoden der Einzelteilchen-Analyse gemessen. Verschiedene Studien zeigen zudem einen Einfluss der verwendeten Anregungsleistung auf die PL einzelner Nanokristalle [13, 22–24]. Daher werden zusätzlich systematische Messungen vorgestellt, die zeigen,

inwieweit die Abhängigkeit der PL von der Anregungsleistung durch die Wahl der Matrix mitbestimmt wird. Dazu werden Messungen der PL-Emission einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle bei variierender Anregungsleistung in TPD und auf Siliziumoxid verglichen.

Die (optischen) Eigenschaften von Farbstoffen und Nanostrukturen können aber auch durch die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Emitttern beeinflusst werden [25–28]. So zeigen die Absorptions- und Emissionsspektren des Farbstoffes Rhodamin 6G eine Abhängigkeit von der Konzentration des Farbstoffes innerhalb der Lösung. Bei Erhöhung der Konzentration bilden sich aufgrund starker intramolekularer Wechselwirkungen Dimere und höhere Aggregate, die zu Verschiebungen und Aufspaltungen der elektronischen Übergänge führen [29–31]. Anhand von zwei Farbstoffen, N,N'-Dimethyl-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (MePTCDI) und 1,6,7,12-Tetrachlor-N,N'-dimethyl-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (Cl₄MePTCDI), der gut untersuchten Farbstoffklasse der Perylene, wird im dritten Kapitel gezeigt, wie die Substitution mit Chlor bei Cl₄MePTCDI die intramolekularen Wechselwirkungen im Vergleich zu MePTCDI verringert. Diese Veränderung zeigt sich bei, mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellten, Filmen beider Farbstoffe sowohl in den aufgenommenen Absorptionsspektren, als auch in der unterschiedlichen Morphologie der Filme. Während MePTCDI in kristallinen Nadeln aufwächst, bilden sich bei Cl₄MePTCDI amorphe Inseln. Die Absorptionsspektren beider Farbstoffe zeigen eine Verschiebung der Energie des tiefsten elektronischen Überganges mit steigender mittlerer Filmdicke. Es wird ein einfaches Schicht-Modell, das auf der unterschiedlichen Morphologie der Filme basiert, vorgestellt, welches die beobachteten Verschiebungen über geometrische Zusammenhänge mit der mittleren Filmdicke korreliert. Die Ergebnisse dieses Modells werden mit aus der Literatur bekannten Interpretationsansätzen verglichen und diskutiert [32].

Sind die Wechselwirkungen zwischen den Emitttern sowie dem umgebenden Material bekannt, bietet dies weitere Möglichkeiten die Emittter, z.B. als Sensoren [33–36], zu verwenden. Im Kapitel 4 wird ein Verfahren vorgestellt, welches die Anbindung von fluoreszierenden Markern zur einfachen und schnellen Analyse einer bestimmten Filmeigenschaft verwendet. Dazu werden Hybridstrukturen, bestehend aus in Polymethylmethacrylat (PMMA)-Filmen eingebetteten Siliziumoxid-Partikeln, vorgestellt, welche die Grundlage von kapazitiven Feuchtigkeitssensoren bilden. Bei der Änderung der (relativen) Luftfeuchtigkeit werden Wassermoleküle über die Oberfläche der porösen Siliziumoxid-Partikel aufgenommen bzw. abgegeben und die dadurch hervorgerufene Kapazitätsänderung gemessen. Um Hystereseeffekte zu vermeiden, welche durch Bildung von Clustern aus Wassermolekülen im Film auftreten können, und um gleichzeitig eine geringe Ansprechzeit und eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen ist es notwendig, Filme herzustellen, bei denen ein Teil der Siliziumoxid-Partikel aus der PMMA-Oberfläche herausragen. Es wird gezeigt, wie die unterschiedlichen Wechselwirkungen von Rhodamin 6G mit PMMA und den auf der Oberflächen der Siliziumoxid-Partikel vorhandenen Silanolgruppen genutzt werden können, um gezielt Farbstoff-Moleküle an den aus dem Polymer-Film herausragenden Oxid-Partikeln anzubinden. Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen ermöglichen anschließend eine Bestimmung des Anteils der freien Oxid-Oberfläche.

Die Ergebnisse aus allen Kapiteln werden abschließend in einer Zusammenfassung dargestellt und diskutiert.

2 Veränderung der optischen Eigenschaften von einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristallen und CdSe/ZnS-Ensembles durch äußere Einflüsse

In diesem Kapitel werden systematische Untersuchungen zum Einfluss eines häufig verwendeten organischen lochleitenden Halbleiters, N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD), auf Cadmiumselenid-(CdSe)-Nanopartikel mit einer Hülle aus Zinksulfid (ZnS) beschrieben und diskutiert. Dazu werden sowohl Ergebnisse von Ensemble-Messungen, bei denen schrittweise die Konzentration des Halbleiters erhöht wurde, und Untersuchungen an einzelnen Nanokristallen, wobei der Einfluss auf die Blinkdynamik der Nanopartikel im Mittelpunkt steht, vorgestellt. Die Arbeit wurde durch die DFG über das Projekt „Halbleiternanopartikel als berührungsfreie optische Sonden in organischen Feldeffekttransistoren“ (Nummer: GR2695/8-1) gefördert.

2.1 Einleitung

Die Faszination von Nanokristallen, die aus einigen hundert bis mehreren tausend Atomen bestehen, liegt darin, dass ein riesiger Bereich grundlegender Eigenschaften, darunter die elektrische Struktur, optische und magnetische Eigenschaften, allein durch die Größe der Kristalle beeinflusst werden können [1, 2]. Darüber hinaus eröffnet die Variation der chemischen Zusammensetzung der Nanokristalle und die angewendete Oberflächenbehandlung (Austausch der Liganden, Aufbringen zusätzlicher Liganden oder einer weiteren (an-)organischen Hülle, Anbinden von Molekülen zur Funktionalisierung der Nanopartikel-Oberfläche) ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten [37–40]. Beispielsweise können Nanokristalle bei klinischen Anwendungen zur Verabreichung von Wirkstoffen [41, 42], als Marker/Sonden bei fluoreszenzbasierten (hochauflösenden) Bildgebungsverfahren [43–46] und in elektrischen Bauelementen, wie in LEDs [47, 48] oder Solarzellen [4] zur Optimierung des Emissions- bzw. Absorptionsspektrums oder in Transistoren zur Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeiten [49], eingesetzt werden. Bei allen Anwendungsmöglichkeiten ist die genaue Anpassung der Nanopartikel hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften an den Einsatzbereich eine grundlegende Voraussetzung.

Nanokristalle, die gleichzeitig typische Eigenschaften von ausgedehnten Halbleitern und einzelnen Atomen bzw. Molekülen aufweisen, zeigen bei kontinuierlicher optischer Anregung einen Wechsel der Photolumineszenz-(PL)-Intensität zwischen emittierenden An- und nichtemittierenden Aus-Zuständen [1, 2, 50]. Diese Unterbrechung der PL wird als Blinken, nach der englischen Bezeichnung:

blinking, bezeichnet. Bei einigen hochauflösenden Bildgebungsverfahren, z.B. SOFI (englische Bezeichnung: Super-resolution Optical Fluctuation Imaging) [51] und STORM (englische Bezeichnung: Stochastic Optical Reconstruction Microscopy) [51, 52], wird das Blinken gezielt genutzt, um die (räumliche) Position der Emitter zu bestimmen. Das mit diesen Mikroskopieverfahren erreichte Auflösungsvermögen liegt deutlich unterhalb dem Rayleigh-Kriterium zur Auflösung von zwei kontinuierlich strahlenden Emittern. Bei anderen Anwendungen wie beispielsweise Echtzeit-Untersuchungen im biologischen Bereich und bei Einzelphotonenquellen ist die Unterbrechung der Photoemission der verwendeten Emitter dagegen störend und es wird nach Möglichkeiten geforscht um das Blinken der Nanokristalle zu unterdrücken [53, 54].

Für eine gezielte Beeinflussung der Blinkdynamik, also dem Wechsel zwischen An- und Aus-Zuständen, und der (optischen) Eigenschaften der Nanokristalle, wie PL-Lebensdauer und Quantenausbeute, ist das Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse unumgänglich. Zahlreiche Untersuchungen zeigen, dass die Blinkdynamik von Nanokristallen durch viele, zum Teil experimentelle, Faktoren beeinflusst wird. So wird die Blinkdynamik z.B. von den dielektrischen Eigenschaften des umgebenden Materials [8, 9, 11] verändert. Für die meisten Studien zur Analyse des Einflusses der dielektrischen Konstante auf die Eigenschaften einzelner Nanokristalle wurden bisher nichtleitende, anorganische Materialien verwendet. Vorhandene Arbeiten zum Einfluss von organischen Halbleitern untersuchen vor allem den Einfluss auf die PL-Intensität und -Lebensdauer von Nanokristall-Ensembles [18–20]. Ensemble- und Einzelteilchen-Messungen werden in dieser Arbeit kombiniert um systematisch den Einfluss des häufig verwendeten p-leitenden, organischen Halbleiters N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD) auf die Eigenschaften von CdSe/ZnS-Nanokristallen zu untersuchen. Dazu wird zunächst anhand von Ensemble-Messungen der Einfluss der TPD-Konzentration auf die PL-Intensität und -Lebensdauer von zwei unterschiedlich großen CdSe/ZnS-Nanokristall-Sorten gezeigt (siehe Abschnitt 2.3). In Abschnitt 2.4 werden die Messungen von Issac *et al.* [8, 11], die den Einfluss der dielektrischen Eigenschaften der umgebenden Matrix auf die Blinkdynamik einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (mit TOPO-Liganden) nachgewiesen haben, genutzt um aufzuzeigen welche Wirkung ein Wechsel der Liganden auf die Blinkdynamik hat. Dazu wird ein Teil der Messungen von Issac *et al.* mit CdSe/ZnS-Nanokristallen mit einer gemischten Hülle aus TOPO-/HDA-Liganden wiederholt. Gleichzeitig ermöglicht die Verwendung von TPD als Matrix einen Einblick auf den Einfluss dieses organischen Halbleiters im Vergleich zu nichtleitenden Matrizen, wie Siliziumoxid und PMMA. Aus verschiedenen Untersuchungen ist zudem bekannt, dass die Blinkdynamik von Nanokristallen auch von der verwendeten Anregungsleistung verändert werden kann [22–24]. Im Abschnitt 2.5 werden Messungen gezeigt, die den Einfluss der Anregungsleistung auf einzelne CdSe/ZnS-Nanokristalle (mit TOPO-/HDA-Liganden) in zwei verschiedenen Umgebungen, auf Siliziumoxid und eingebettet in TPD, vorstellen.

Bei allen Untersuchungen der Blinkdynamik in dieser Arbeit (Abschnitt 2.4 und 2.5) erfolgt die Auswertung der Lumineszenzzeitreihen über den empirischen Ansatz der Trennung der An- und Aus-Zeiten über einen Intensitätsschwellwert und Anpassung der ermittelten Verteilungen durch Potenzgesetze (siehe Abschnitt 2.1.2 und 2.2.3). Die erhaltenen Ergebnisse werden in Abschnitt 2.6 in Rahmen aktueller Modelle zur Erklärung der Blinkdynamik diskutiert. Dazu wird im Folgenden kurz auf die elektronische Struktur von Halbleiter-Nanokristallen und daraus resultierende Eigenschaften

eingegangen sowie aktuelle Modelle zur Erläuterung des Blinkverhaltens und deren physikalische Ursachen besprochen.

2.1.1 Elektronische Struktur von Halbleiter-Nanokristallen

Die Eigenschaften eines quantenmechanischen Systems ergeben sich durch die Verteilung und Besetzung der Energieniveaus, welche durch die Anzahl und Anordnung der Atome innerhalb des Systems bestimmt werden. Existieren bei einem einzelnen Atom diskret verteilte Energiezustände, führt die Überlappung der Atomorbitale und die Vielzahl der erlaubten Energieniveaus in einem idealen, kristallinen, makroskopischen Halbleiter zur Ausbildung kontinuierlicher Energiebänderⁱ. Diese sind durch energetisch verbotene Bereiche, die sogenannten Energiebandlücken, voneinander getrennt (siehe Abbildung 2.1). Durch Anregung, z.B. durch Absorption eines Photons geeigneter Wellenlänge, kann ein Elektron, mit der Ladung $-q$, aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben werden. Im Valenzband verbleibt ein positiv geladenes Loch, mit der Ladung $+q$. Die Bewegung der Ladungsträger im Kristall wird durch das Kristallfeld und Wechselwirkungen mit anderen Ladungsträgern beeinflusst. Daher wird dem Elektron und dem Loch jeweils eine effektive Masse m^* zugewiesen

$$m^* = \hbar^2 \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}^{-1}, \quad (2.1)$$

die durch die Verteilung der Energiezustände in einer parabolischen Energiedispersion $E(k)$ in Abhängigkeit vom Wellenvektor k bestimmt wird und somit von materialspezifischen Parametern, wie der Kristallstruktur und der chemischer Zusammensetzung, abhängt. Im Allgemeinen ist die effektive Masse der Löcher größer als die der Elektronen und die Massen können in Bereich der Energiebandkante als konstant angenommen werden.

Elektron und Loch unterliegen aber auch der Coulomb-Kraft und bilden einen gebundenen Zustand. Dieses Quasiteilchen wird als Exziton bezeichnet und ist mit dem ersten angeregten Zustand S_1 eines Moleküls vergleichbar. Je nach Art des Kristalles sind die Exzitone stark lokalisiert, d.h. fest an eine Gitterstelle gebunden, wie in ionischen Kristallen, und werden als Frenkel-Exzitone bezeichnet, oder delokalisiert, wie die in kovalenten Kristallen auftretende Wannier-Exzitone, die sich über viele Gitterstellen bewegen können. Letztere treten beispielsweise in CdSe-Kristallen auf und sind

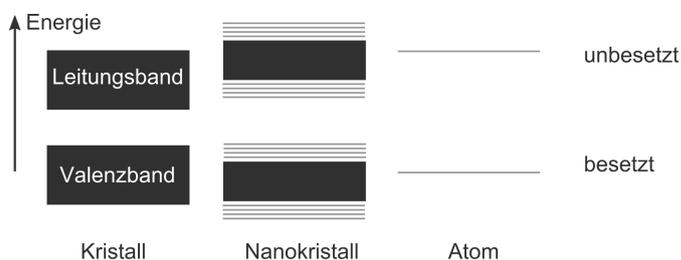


Abbildung 2.1

Schematische Darstellung der Änderung der Zustandsdichte und Lage der Energiezustände bei Einschränkung der räumlichen Ausdehnung. Durch den Größenquantisierungseffekt entstehen bei sinkender Atomzahl diskrete, quantisierte Energiezustände und die Energiebandlücke wird größer.

ⁱ Ausführliche Herleitungen des Bändermodells für Festkörper sind z.B. in den Referenzen [55, Kapitel 1.4] und [56,57] zu finden.

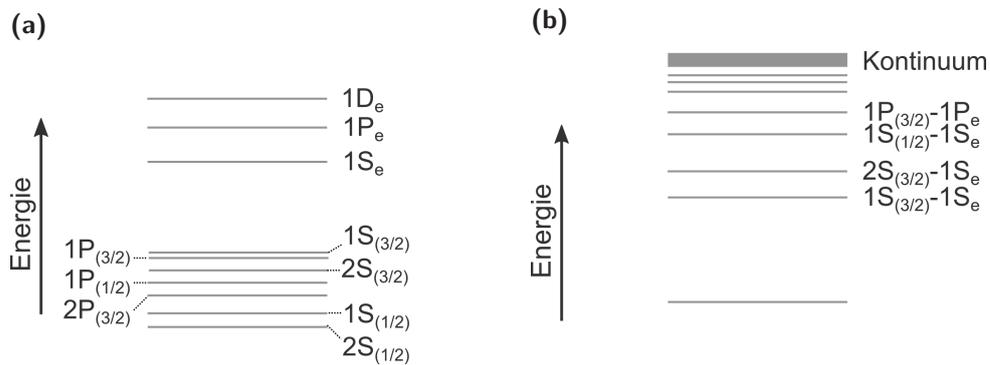


Abbildung 2.2

Skizze der diskreten Energieniveaus (a) für Elektron und Loch in einem (CdSe)-Nanokristall. (b) zeigt die durch Anregung entstehende Exzitonenzustände.

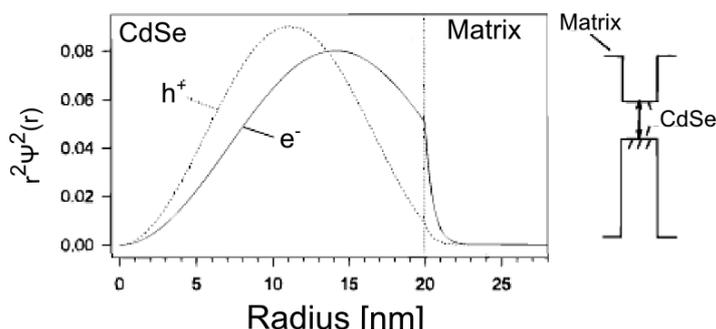
vergleichbar mit einem Wasserstoffatom. Die Ausdehnung des Exzitons kann daher wie das Wasserstoffatom durch einen Bohrradius r_{Exziton}^B beschrieben werden, der für CdSe $r_{\text{Exziton}}^B = 5,6 \text{ nm}$ beträgt [58].

Die in dieser Arbeit verwendeten CdSe/ZnS-Nanokristalle (siehe Abschnitt 2.2.1) sind kleiner als der Bohrradius der erzeugten Exzitone. Somit bewegen sich Elektron und Loch nahezu frei im Nanokristall, unterliegen aber der Coulomb-Kraft. In diesem Fall, der als starkes Confinement bezeichnet wird [59], werden die Wellenfunktionen von Elektron und Loch in alle drei Raumrichtungen durch die Größe des Nanokristalls begrenzt [58]. Dies führt zu einer Quantisierung der elektronischen Zustände des Nanokristalls (siehe Abbildung 2.1) und zu einer Zunahme der Energiebandlücke bei Abnahme der Größe der Nanopartikel.

Für eine ausführliche Herleitung der elektronischen Zustände von Halbleiter-Nanokristallen sei auf die Referenzenⁱⁱ [55, 60–68] verwiesen. Die meisten Rechnungen zur Beschreibung dieses Größenquantisierungseffektes gehen vom Bändermodell eines makroskopischen Halbleiters mit der Energiebandlücke E_G aus. Die Änderung der Energiebandlücke wird durch ein Teilchen-im-(sphärischen)-Kasten-Potential-Problem mit unendlichen hohen Potentialwänden beschrieben (siehe [55, Kapitel 1.4] und [59, 60]). Dabei kann die Bewegung von Elektron und Loch zunächst durch getrennte Anteile beschrieben werden und es ergeben sich für beide Ladungsträger diskrete Energiezustände, die durch Quantenzahlen vergleichbar mit den Quantenzahlen des Wasserstoffatoms beschrieben werden können. Daher wird die Nebenquantenzahl l analog mit S, P, D bezeichnet. Die sich für Elektron und Loch ergebenden Zustände in einem CdSe-Nanokristall sind in Abbildung 2.2(a) skizziert.

Übergänge zwischen den Energieniveaus, wie diese in den optischen Spektren beobachtet werden können, sind nur zwischen Zuständen mit gleichen Quantenzahlen erlaubt. Die Elektron- und Loch-Zustände koppeln dann zu Exzitonenzuständen wie in Abbildung 2.2(b) zu sehen. Die Energiedifferenz

ⁱⁱ Die Herleitung erfolgt in den Veröffentlichungen über den Ansatz des Kastenpotentials (mit Berücksichtigung der Bindungsenergie des Exzitons, also der Coulomb-Kraft zwischen Loch und Elektron) [55, 60–64], über Molekülorbitalrechnungen [65, 66] oder über Pseudopotentialrechnungen [67].

**Abbildung 2.3**

Radialer Anteil der Wellenfunktion des energieärmsten Elektron- (e^-) und Loch-Zustandes (h^+) eines CdSe-Nanokristalls mit einem Kerndurchmesser von 2 nm. Die Änderung der Energiebandkanten von Leitungs- und Valenzband beim Übergang vom CdSe-Nanokristall zur umgebenden Matrix sind angegeben. Aufgrund der größeren effektiven Masse ist das Loch stärker lokalisiert als das Elektron. (Abbildung aus [69], verändert)

E_{Δ} zwischen den Niveaus

$$E_{\Delta} = E_G + E_v^e + E_v^h \quad (2.2)$$

ergibt sich aus der Energiebandlücke E_G und den Energieeigenwerten des Elektrons E_v^e und des Loches E_v^h . Die Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch (über eine Störungsrechnung erster Ordnung) führt zu einer Korrektur der obigen Gleichung

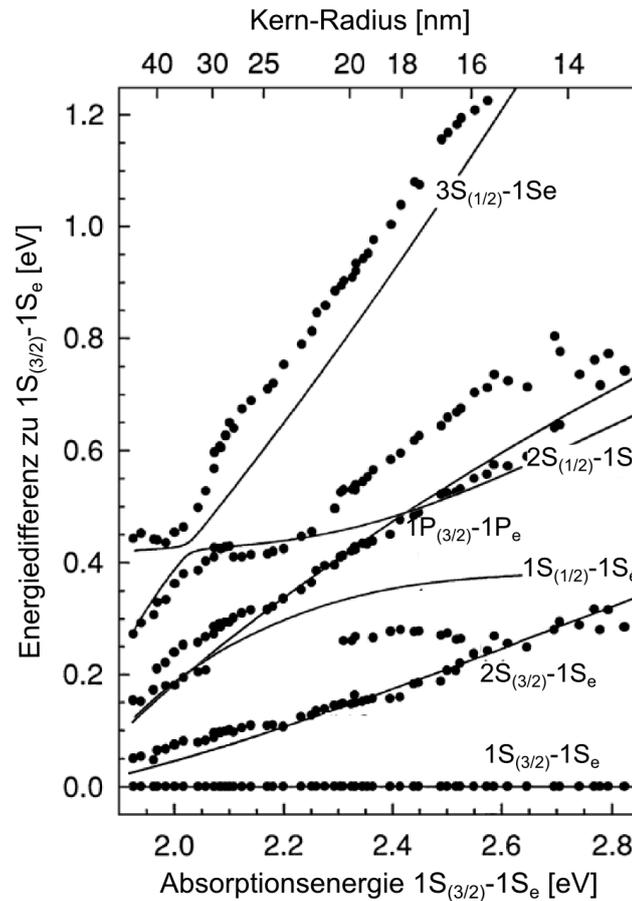
$$E_{\Delta} = E_G + E_v^e + E_v^h - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}, \quad (2.3)$$

die von der Permittivität des Vakuums ϵ_0 , der dielektrischen Konstante ϵ und dem Radius r des Nanopartikels bestimmt wird [59, 60]. Mit dieser Gleichung kann die Änderung der Energiebandlücke in Abhängigkeit von der Größe des Nanokristalls beschrieben werden. Dies entspricht der Energie des $1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ -Überganges, welcher auch als Bandkanten-Exziton bezeichnet wird. Die Energie höherenergetischer Übergänge (siehe Abbildung 2.2(b)) kann allerdings nicht berechnet werden. Dies wird durch die für die Herleitung verwendeten Näherungen verursacht. Zum einen ergibt sich durch die unterschiedlichen effektiven Massen von Elektron und Loch, dass das Loch stärker im Kern des Nanokristalls lokalisiert ist als das Elektron. Dies ist in Abbildung 2.3 für einen CdSe-Nanokristall mit einem Kernradius von 2 nm dargestellt. Aus der leichten Delokalisierung des Elektrons über den Radius des Nanopartikels ergibt sich eine endliche Wahrscheinlichkeit das Elektron auf der Nanokristall-Oberfläche zu finden, wobei diese Wahrscheinlichkeit mit zunehmenden Kernradius abnimmt. In den Berechnungen der Energiezustände lässt sich diese Wahrscheinlichkeit berücksichtigen indem für das Elektron eine endlich hohe Potentialbarriere angenommen wird. Eine zweite Ursache liegt in der für die Berechnung der effektiven Massen (siehe Gleichung 2.1) angenommenen parabolischen Energiedispersion für das Valenz- und Leitungsband des Halbleiter-Nanokristalls. Für CdSe wird das Leitungsband aus den s-Orbitalen der Metallionen gebildet und kann somit gut durch eine parabolische Anpassung beschrieben werden. Das Valenzband dagegen wird aus den p-Orbitalen von Se gebildet und spaltet in mehrere Subbänder auf [62]. In Referenz [62, Kapitel 3]ⁱⁱⁱ, beispielsweise, ist die realistische Bandstruktur bei der Berechnung der Energieniveaus berücksichtigt. Dies ermöglicht auch die Berechnung der höherenergetischen Übergänge. In Abbildung 2.4 sind die Energiedifferenzen

ⁱⁱⁱ In Referenz [62, Kapitel 3] wird auch diskutiert, inwiefern weitere Parameter, wie die Austausch-Wechselwirkung und die Abweichung der Nanokristall-Form von einer idealen Kugel, die Lage der Energiezustände beeinflussen.

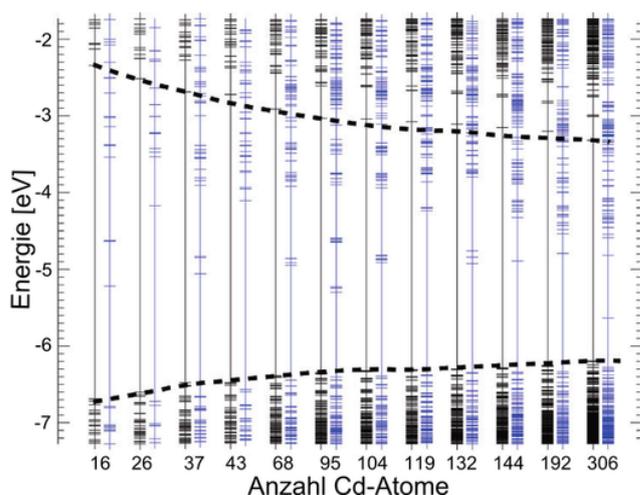
Abbildung 2.4

Energiedifferenz zwischen dem $1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ -Übergang und höherenergetischen Übergängen für CdSe-Nanokristalle in Abhängigkeit von der Größe der Nanopartikel. Die Punkte zeigen aus PL-Anregungsspektren (bei 10 K) bestimmte experimentelle Daten, die mit berechneten Werten (durchgezogene Linien) aus einem erweiterten Modell eines Partikel-im-Kasten-Potential verglichen werden [58, 59]. (Abbildung aus [58, 59], verändert)



zwischen dem $1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ -Übergang und höherenergetischen Übergängen in Abhängigkeit von dem Kernradius des Nanopartikels dargestellt. Die Darstellung enthält neben theoretischen Werten (durchgezogene Linien) experimentell bestimmte Daten aus PL-Anregungsspektren (Punkte, aufgenommen bei 10 K) für CdSe-Nanokristall-Ensembles mit variierendem Radius.

Die elektronische Struktur der Nanokristalle wird aber nicht nur durch die Größe der Nanokristalle bestimmt, sondern maßgeblich auch durch die Eigenschaften der Nanopartikel-Oberfläche. Die Oberflächenatome weisen aufgrund fehlender Nachbaratome freie, nichtgesättigte Bindungen, für die die englischen Bezeichnung: dangling bonds verwendet wird, auf. Dadurch entstehen Energiezustände innerhalb der Energiebandlücke, welche im Folgenden mit dem englischen Begriff: traps bezeichnet werden. In den traps können Elektronen oder Löcher lokalisiert (= getrappt) und somit die optischen Eigenschaften der Nanokristalle beeinflussen werden [70–72]. Durch Passivierung der dangling bonds über eine entsprechende Oberflächenmodifikation, z.B. durch Anbindung von Liganden, können die strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse von erzeugten Exzitonen und somit die PL-Lebensdauer und die Quantenausbeute der Nanokristalle verändert werden [53, 54]. Abbildung 2.5 zeigt die Energiezustände von unterschiedlich großen CdSe-Nanokristallen, die durch Berechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie ermittelt wurden [70]. Dabei wurden die Oberflächenatome

**Abbildung 2.5**

Lage der elektronischen Zustände (berechnet mittels Dichtefunktionaltheorie) von verschiedenen großen CdSe-Nanopartikeln (angegeben über die Anzahl der Cd-Atome pro Nanopartikel), deren Oberflächenatome ungesättigte (blau) und durch Liganden passivierte (schwarz) Oberflächenzustände aufweisen. Die gestrichelten Kurven geben die Lage der Bandkanten bei Sättigung aller Oberflächenzustände wieder. (Abbildung aus [70], verändert)

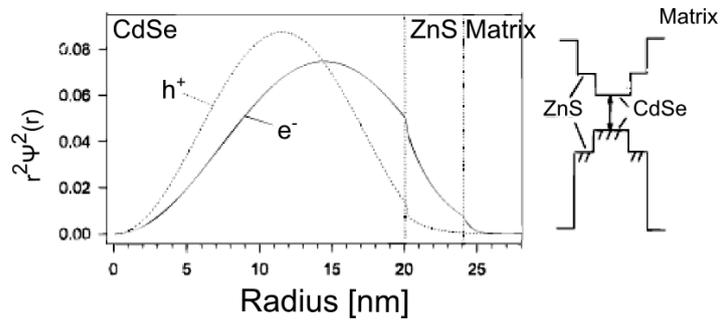
der Nanopartikel teilweise mit ungesättigten (blau) und teilweise mit durch Liganden abgesättigten Bindungen (schwarz) modelliert. Durch die Passivierung werden die Oberflächen-trap-Zustände eliminiert und die Positionen der Bandkanten von Valenz- und Leitungsband (schwarz gestrichelt) können abgeschätzt werden [70]. Inwieweit trap-Zustände durch das Anbinden von Liganden tatsächlich eliminiert, nur verschoben oder sogar erzeugt werden hängt von der genauen Konformation der Liganden, insbesondere der Bindungsenergie der Liganden und der sterischen Wechselwirkung zwischen den Liganden, der Position der abgesättigten Atome im Kristallgitter der Nanopartikel und den dielektrischen Eigenschaften der Umgebung ab [73]. Daher können trap-Zustände ebenso durch die Bewegung der Liganden oder Atome auf der Nanopartikel-Oberfläche beeinflusst werden [74, 75].

Freie Bindungen können auch abgesättigt werden durch das Aufbringen eines zweiten anorganischen Halbleitermaterials als Hülle auf die Oberfläche des Nanokristalls, wobei das Hüllenmaterial im Allgemeinen eine größere Energiebandlücke als das Material des Nanopartikels aufweist. Die daraus resultierenden Kern-Hülle-Nanokristalle besitzen eine verbesserte photochemische und chemische Stabilität sowie eine höhere Quantenausbeute als reine Kern-Nanopartikel. Dabei haben sowohl die Dicke als auch die Qualität der Hülle (abhängig vom verwendeten Synthese-Prozess) einen starken Einfluss [69, 71, 76, 77]. Wie in Abbildung 2.6 dargestellt, fällt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei der Ladungsträger exponentiell über die (ZnS-)Hülle ab. Durch die stärkere Lokalisierung des Loches auf den Nanokristall-Kern ist dessen Tunnelwahrscheinlichkeit in die umgebenden Matrix vernachlässigbar, während für das Elektron eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit bestehen bleibt. Dies kann zum Beispiel zur Lokalisierung des Elektrons in trap-Zuständen außerhalb des Nanokristalls führen, wobei diese Wahrscheinlichkeit geringer ist als bei reinen Kern-Nanopartikeln (siehe Abbildung 2.3).

Durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten von CdSe und ZnS, der Gitterversatz beträgt rund 12 %, bilden sich beim Aufbringen der ZnS-Hülle Gitterdefekte. Diese führen wie ungesättigten Bindungen von Oberflächenatomen zu traps innerhalb der Energiebandlücke [78]. Die Anzahl dieser Grenzflächenzustände kann durch die Verwendung eines anderen Hüllenmaterials, wie CdS, welches zu einem

Abbildung 2.6

Radialer Anteil der Wellenfunktion des energieärmsten Elektron- (e^-) und Loch-Zustandes (h^+) eines CdSe/ZnS-Nanokristalls (Kerndurchmesser = 2 nm). Die Änderung der Energiebandkanten von Leitungs- und Valenzbandes sind angegeben. Durch Aufbringen der ZnS-Hülle sinkt die Tunnelwahrscheinlichkeit des Elektrons in die Matrix und die Tunnelwahrscheinlichkeit des Loches in die Matrix kann vernachlässigt werden (vergleiche Abbildung 2.3). (Abbildung aus [69], verändert)



kleinerem Gitterversatz als ZnS führt, verringert werden. Allerdings ist bei einer Hülle aus CdS der Unterschied zwischen dem Bandkanten des Kern- und Hüllenmaterials geringer als bei einer ZnS-Hülle, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger im Vergleich zu CdSe/ZnS-Nanokristallen steigt. Damit steigt bei diesen Nanopartikeln auch der Einfluss des umgebenden Materials auf die (optischen) Eigenschaften der Nanokristalle.

2.1.2 PL-Unterbrechung

Nirmal *et al.* [50] berichteten erstmals im Jahr 1996, dass einzelne CdSe-Nanokristalle keine kontinuierliche Photolumineszenz aufweisen. Vielmehr zeigen die PL-Zeitreihen einen zufälligen Wechsel zwischen einem An-Zustand mit einer hohen PL-Intensität und einem Aus-Zustand mit einer niedrigen bis verschwindenden PL-Intensität. Seitdem hat sich gezeigt, dass dieses Phänomen der PL-Unterbrechung nicht nur bei Nanokristallen (unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, der Hüllenstruktur und der Liganden) auftritt [15, 79–81], sondern auch bei anderen einzelnen Emittoren wie Farbstoff-Molekülen [82–84], Fehlstellen in Nanodiamanten [85], einzelnen Polymerketten [86] und fluoreszierenden Proteinen [87].

Der typische PL-Zeitverlauf eines (CdSe/ZnS)-Nanokristalls ist in Abbildung 2.7(a) gezeigt. In der Darstellung sind neben An- und Aus-Zeiten, die durch eine hohe bzw. niedrige PL-Intensität gekennzeichnet sind, auch Intensitäten erkennbar die Zwischen-Zuständen zugeordnet werden können. Diese Zustände können einerseits reale Zustände sein, andererseits aber auch durch die Untersuchungsmethode, genauer gesagt durch die Integration der PL-Intensität, beim Auftreten von An- und Aus-Zuständen während der Integrationszeit erzeugt werden. Untersuchungen von Schmidt *et al.* [16, 17] an einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristallen ohne Verwendung von Integrationszeiten^{iv} zeigen ebenfalls derartige Zwischen-Zustände. Da die beobachteten Zwischen-Zustände vergleichbare Zeiten

^{iv} In den Studien wird die als change-point Analyse bezeichnete Auswertung der emittierten Photonen verwendet. Die Zeitauflösung bei dieser Methode liegt im μs -Bereich und wird durch die Totzeiten der verwendeten Detektoren bestimmt.

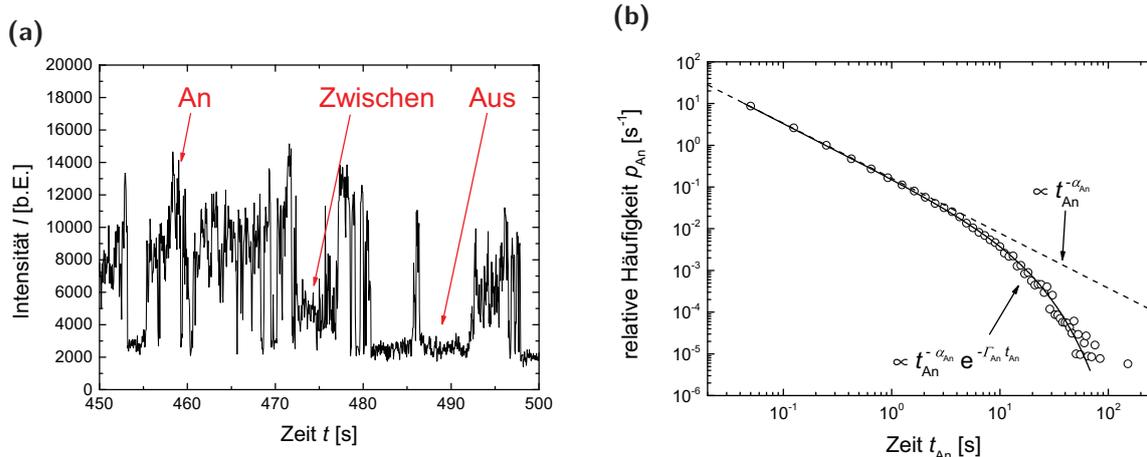


Abbildung 2.7

PL-Unterbrechung bei einzelnen (CdSe/ZnS)-Nanokristallen auf Siliziumoxid. (a) zeigt einen 50 s langen Ausschnitt einer PL-Zeitreihe aufgenommen mittels Weitfeldmikroskop (bei einer Integrationszeit von 50 ms). In der Zeitreihe lassen sich neben An- und Aus-Zuständen auch Zwischen-Zustände erkennen. (b) zeigt die typische An-Zeiten-Verteilung, die sich durch Auswertung der PL-Zeitreihen (von 100 einzelnen Nanokristallen) ergibt. Die kleinste beobachtete (An)-Zeit ergibt sich durch die verwendete Integrationszeit, während die längste (An)-Zeit durch die Beobachtungsdauer begrenzt wird. Die durchgezogene Linie folgt dem (gestreckten) Potenzgesetz nach Gleichung 2.4 und die gestrichelte Linie einem einfachen Potenzgesetz ohne exponentiellen Abfall.

aufweisen wie die An- und Aus-Zustände ist anzunehmen, dass es sich bei den Zwischen-Zuständen um reale Ereignisse handelt.

Für die Auswertung der (integrierten) PL-Zeitreihen, wie in Abbildung 2.7(a), hat sich die Auswertung mit Hilfe eines Intensitätsschwellwertes^v durchgesetzt, welcher die Zeitreihen in An- und Aus-Zeiten einteilt, wobei je nach Lage des Schwellwertes die Zwischen-Zustände den Aus- oder An-Zeiten zugeordnet werden. Über den Schwellwert können die Zeiten ermittelt werden, in denen sich der untersuchte Nanokristall in einem An- bzw. Aus-Zustand befindet. Eine typische Verteilung der (An)-Zeiten ist in Abbildung 2.7(b) dargestellt. Die in den Verteilung auftretenden kürzesten und längsten Zeiten sind dabei experimentell bedingt. Die kürzeste Zeit entspricht der verwendeten Integrationszeit, während die längste Zeit durch die Länge der untersuchten PL-Zeitreihe begrenzt wird.

Die Verteilungen, der An- und Aus-Zeiten, können durch ein modifiziertes Potenzgesetz

$$p_i(t_i) = A \cdot t_i^{-\alpha_i} \cdot e^{-\Gamma_i t_i} \quad \text{mit } i = \{\text{An, Aus}\} \quad (2.4)$$

^v Bei der Verwendung eines Schwellwertes ist zu beachten, dass ein ungeeigneter Wert dazu führt, dass An- und Aus-Zustände fehlerhaft voneinander getrennt werden. Beispielsweise werden bei einem zu hoch gewählten Schwellwert reale An-Zustände als Aus-Zustände klassifiziert. Dadurch werden die ermittelten Verteilungen der An- und Aus-Zeiten und somit auch die ermittelten Parameter verändert [88–90]. Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung des Schwellwertes ist in Abschnitt 2.2.3 beschrieben.

mit der Amplitude A_i , dem Exponenten des Potenzgesetzes α_i und der Rate des exponentiellen Abfalls Γ_i beschrieben werden. In einigen Arbeiten wird teilweise zur Beschreibung der Aus-Zeiten-Verteilung ein einfaches Potenzgesetz verwendet [91–94]. In der Regel liegen die ermittelten Werte für die Exponenten α_i zwischen 1 und 2, allerdings wurden in einigen Studien auch größere Werte ermittelt [81, 95, 96]. Zudem zeigt sich in verschiedenen Untersuchungen, dass die Exponenten und die Abkling-Raten durch verschiedene äußere Einflüsse, wie z.B. die dielektrischen Eigenschaften der Umgebung [8, 9, 11] und die Anregungsleistung und -wellenlänge [22–24], beeinflusst werden.

2.1.3 Modelle zur Erklärung der Blinkdynamik

Seit der ersten Beobachtung der PL-Unterbrechung von Nanokristallen durch Nirmal *et al.* [50] und dem ersten Modell zur Erklärung der Blinkdynamik durch Efros und Rosen [97] wurden zahlreiche weitere Modelle und Modifikationen veröffentlicht. Bisher existiert allerdings kein einheitliches Modell, welches alle experimentellen Beobachtungen erklären kann. Im Folgenden wird ein Überblick über einige Modelle und Erweiterungen gegeben.

2.1.3.1 trapping-Modelle

Das erste Modell von Efros und Rosen [97] von 1997 liefert ein intuitives Bild zur Erklärung der Blinkdynamik von Nanopartikeln und ist in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Der An-Zustand der Nanokristalle zeichnet sich dadurch aus, dass die erzeugten Exzitone (ungestört) strahlend rekombinieren. Durch Trennung eines erzeugten Elektron-Loch-Paares kann ein Ladungsträger in einem trap-Zustand in der Matrix um den Nanokristall lokalisiert werden. Aufgrund der hohen Anzahl von elektrischen Zuständen kann der Nanokristall weiterhin angeregt werden. Der im Kern verbliebene Ladungsträger führt dabei durch Wechselwirkungen mit dem nachfolgend erzeugten Exziton zu dessen strahlungsloser Rekombination (Auger-Prozess), wodurch die PL des Nanopartikels gequenchet wird. Dieser Aus-Zustand endet, wenn der Nanokristall nicht mehr geladen ist [97].

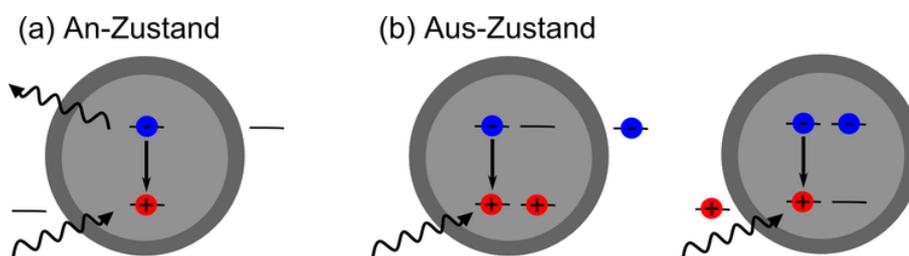


Abbildung 2.8

Entstehung der Aus-Zustände von Halbleiter-Nanokristallen durch Ionisation: (a) im ungeladenen Zustand kann der Nanokristall strahlend rekombinieren. (b) durch Lokalisierung eines Ladungsträgers in der umgebenden Matrix wird ein Aus-Zustand erzeugt. Aufgrund der hohen Anzahl von elektronischen Zuständen kann der Nanokristall weiter absorbieren und weitere Exzitonen erzeugt werden. Durch nichtstrahlende Auger-Rekombination dieser Elektron-Loch-Paare wird die PL der Nanokristalle gequenchet. (Abbildung nach [97])

Die Tunnelwahrscheinlichkeit p_T der Ladungsträger bei einer idealen sphärischen Geometrie hängt im Allgemeinen von der Höhe der Tunnelbarriere ΔE_T und der Tunnelweite $|r|$ vom Nanokristall zum trap-Zustand ab

$$p_T(\Delta E_T, |r|) \propto k_T(\Delta E_T, |r|) \propto \exp\left(-\frac{2|r|}{\hbar} \sqrt{2m^* \cdot \Delta E_T}\right). \quad (2.5)$$

Die Rate um in einen bestimmten trap-Zustand i zu tunneln beträgt $k_{T,i}$. Die Aufenthaltsdauer des Ladungsträgers in diesem Zustand bestimmt die zugehörigen Aus-Zeiten t_{Aus} . Für die Verteilung der Aus-Zeiten ergibt sich somit

$$p_{Aus} \propto \exp(-k_{T,i} \cdot t_{Aus}) \quad (2.6)$$

und analog für die Verteilung der An-Zeiten

$$p_{An} \propto \exp(-k_{T,i} \cdot t_{An}). \quad (2.7)$$

Der Nachteil von diesem Modell liegt somit darin, dass sich durch die Annahme von einem trap-Zustand eine exponentielle Verteilung der An- und Aus-Zeiten ergibt. Um das Modell den experimentell beobachteten Verteilungen der An- und Aus-Zeiten (siehe Abbildung 2.7) anzupassen, postulieren Verberk *et al.* [98] eine gleichmäßige Verteilung von trap-Zuständen in der Matrix um den Nanokristall und erweitern das Modell durch das Auftreten von Zwischen-Zuständen. Das Modell ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Hierbei wird angenommen, dass in allen drei Zuständen der Nanokristall kontinuierlich absorbiert und ständig neue Exzitonen erzeugt werden. Abhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge erfolgt die Anregung eines Exzitons in einen höheren elektronischen Zustand und relaxiert anschließend strahlungslos zu den Bandkanten (siehe Abbildung 2.2(b)). Im neutralen Zustand dominiert dann der strahlende Rekombinationprozess. Die beobachtete PL-Lebensdauer τ und -Intensität I eines Nanokristalls hängen dabei von den strahlenden k_r und nichtstrahlenden k_{nr}

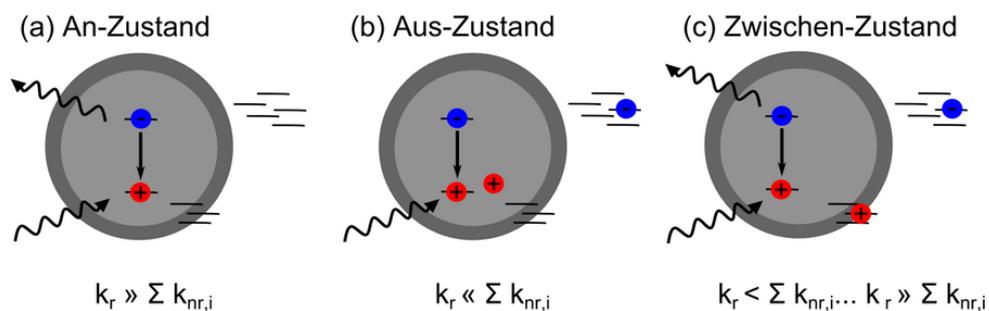


Abbildung 2.9

Mögliche Zustände eines Nanokristalls nach dem trapping-Modell: (a) im neutralen An-Zustand dominiert die strahlende Rekombinationsrate die PL-Intensität, (b) nach dem trapping des Elektrons in der Matrix verbleibt das (delokalisierte) Loch im Nanokristall-Kern. Für die nachfolgend angeregten Exzitonen ändern sich die Rekombinationsraten und die PL wird gequencht. (c) wird zusätzlich zum Elektron auch das Loch in der Nanokristall-Hülle getrappt, wird die PL wieder hergestellt. Die Rekombinationsraten von nachfolgend angeregten Exzitonen werden durch die Wechselwirkungen des erzeugten Exzitons mit dem in der Hülle lokalisierten Loch bestimmt. (Abbildung nach [98])

Rekombinationsraten des Exzitons ab

$$I \propto k_r \cdot \tau \text{ mit } \tau = \frac{1}{k_r + \sum_i k_{nr}}. \quad (2.8)$$

Somit emittiert der Nanokristall im neutralen Zustand (ungestört) eine hohe PL-Intensität. Wird das Elektron^{vi} in einem trap-Zustand lokalisiert, kann das im Kern verbliebene delokalisierte Loch mit nachfolgend erzeugten Exzitonen wechselwirken. Für diese ändern sich durch die Wechselwirkung mit dem getrappten Loch die Rekombinationsraten und die Summe der Raten der nichtstrahlenden Prozesse wird größer als die Rate der strahlenden Rekombination. Der Nanokristall befindet sich somit in einem Aus-Zustand in dem keine oder nur wenige Photonen emittiert werden. Durch das Zurücktunneln des Elektrons und der Rekombination mit dem im Kern verbliebenen Loch kann der Nanokristall in den neutralen An-Zustand zurückkehren. Der Aus-Zustand kann aber auch durch Lokalisierung des Loches in einem trap-Zustand in der Hülle oder auf der Oberfläche des Nanokristalls beendet werden. Dadurch nimmt die Überlappung der Wellenfunktion des getrappten Loches mit der Wellenfunktion der im Nanokristall nachfolgend erzeugten Exzitonen ab und die strahlende sowie die nichtstrahlenden Rekombinationsraten der Exzitone werden beeinflusst. Die PL-Intensität dieses Zwischen-Zustandes wird daher durch die Wechselwirkung der Exzitone und des lokalisierten Loches bestimmt. Diese Wechselwirkung verhindert auch (durch Coulomb-Abstoßung) eine weitere Ionisierung des Nanokristalls, was zu einer Erhöhung der (relativen) Häufigkeit langer An-Zeiten führt. Der Zwischen-Zustand kann nur durch Zurücktunneln einer der beiden Ladungsträger beendet werden.

Wie oben beschrieben wird eine An-Zeit durch Lokalisierung des Elektrons beendet, wobei dem Elektron alle trap-Zustände in der Matrix mit der jeweiligen Rate $k_{T,i}$ zur Verfügung stehen. Die Verteilung der An-Zeiten ergibt sich, analog zu Gleichung 2.7 durch die Wahrscheinlichkeit das Elektron in einem trap-Zustand zu lokalisieren, als exponentielle Verteilung über die Summe der Raten aller trap-Zustände

$$p_{An} \propto \exp \left[- \sum_i (k_{T,i} \cdot t_{An}) \right]. \quad (2.9)$$

Das Zurücktunneln aus einem trap-Zustand in den Nanokristall erfolgt wiederum mit der Rate $k_{T,i}$ jedoch existieren unendliche viele trap-Zustände aus denen das Elektron zurück in den Nanokristall springen kann, sodass sich die Verteilung der Aus-Zeiten aus der Summe über alle Exponentialfunktion der einzelnen trap-Zustände ergibt

$$p_{Aus} \propto \sum_i \exp(-k_{T,i} \cdot t_{Aus}) \propto t_{Aus}^{-\alpha_{Aus}}. \quad (2.10)$$

Nach Verberk *et al.* ergibt sich der Exponent α_{Aus} aus der Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen aus dem Nanokristall zu homogen verteilten trap-Zuständen und wieder zurück in den Nanopartikel

^{vi} Der Aus-Zustand lässt sich auch erreichen indem statt des Elektrons das Loch getrappt wird. Allerdings ist diese Variante aufgrund der hohen effektiven Masse und der starken Lokalisierung des Loches auf den Nanokristall-Kern (siehe Abbildung 2.6) unwahrscheinlicher.

tunneln^{vii} [98]. Der Exponent des Potenzgesetzes wird dabei entsprechend Gleichung 2.5 bestimmt durch die Höhe der Tunnelbarrieren beider Tunnelprozesse

$$\alpha_{\text{Aus}} = 1 + \sqrt{\frac{\Delta E_{\text{v}}}{\Delta E_{\text{r}}}}. \quad (2.11)$$

ΔE_{v} gibt hierbei die Energiebarriere beim trapping und ΔE_{r} beim detrapping des Elektrons an, wobei die Barriere beim trapping kleiner sein muss als beim Zurücktunneln [98]. Berücksichtigt man nun die im Modell (siehe Abbildung 2.9) vorhandenen Loch-trap-Zustände in analoger Art und Weise können auch die Verteilungen der An-Zeiten durch ein Potenzgesetz beschrieben werden.

Eine weitere Möglichkeit die Abkling-Raten und Exponenten der Potenzgesetze beruhend auf dem trapping-Modell zu interpretieren ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Wie gerade beschrieben kann ein An-Zustand (Teilabbildung (a)) durch das trapping des Elektrons beendet werden. Da für das Elektron gleichzeitig alle trap-Zustände erreichbar sind, kann dieser Tunnelprozess durch eine Exponentialfunktion basierend auf der Summe aller trapping-Raten $k_{\text{T},i}$ beschrieben werden. Dabei führt eine hohe trapping-Wahrscheinlichkeit des Elektrons zu weniger langen An-Zeiten und somit zu einer hohen Abkling-Rate Γ_{An} für die Verteilung der An-Zeiten. Diese Aus-Zeit kann beendet werden durch das Zurücktunneln des Elektrons (Teilabbildung (b)). Da es unendliche viele trap-Zustände gibt aus denen das Elektron zurück in den Nanokristall springen kann ergibt sich für diesen Prozess ein Potenzgesetz mit α_{Aus} über die Summe der einzelnen Rücktunnelwahrscheinlichkeiten. Die zweite Variante die Aus-Zeit zu beenden ist in Teilabbildung (c) gezeigt. Diese beruht auf der Lokalisierung des Loches, wobei das Loch gleichzeitig viele erreichbare trap-Zustände zur Auswahl hat. Für diesen Tunnelprozess ergibt sich daher eine Exponentialfunktion, die mit Γ_{Aus} als charakteristische Größe beschrieben werden kann. Dieser Aus-Zustand kann nur durch das Zurücktunneln des Loches in den Nanokristall-Kern (Teilabbildung (d)) beendet werden und wird durch α_{An} beschrieben.

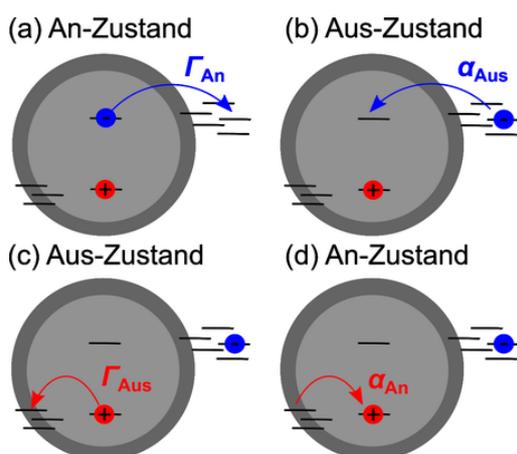


Abbildung 2.10

Entsprechend Gleichung 2.4 ordnen die Exponenten α_{An} und α_{Aus} bzw. die Abkling-Raten Γ_{An} und Γ_{Aus} die Verteilungen nach einem Potenzgesetz bzw. einem exponentiellen Abfall den im Nanokristall auftretenden trapping- und detrapping-Prozessen der Ladungsträger, nach dem trapping-Modell von Verberk et al. (vergleiche Abbildung 2.9), zu. (a) und (c) beschreiben die trap-Prozesse, mit (a) der Lokalisierung des Elektrons in der Umgebung, was eine An-Zeit beendet, bzw. (b) des Loches in der Hülle des Nanopartikels, was eine Aus-Zeit beendet. (b) und (d) beschreiben die zugehörigen detrapping-Prozesse, wobei bei (b) eine Aus-Zeit und bei (d) eine An-Zeit endet.

^{vii} Der Exponent ergibt somit aus der Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus dem Nanokristall tunneln geteilt durch die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron wieder aus dem trap-Zustand zurück in den Nanokristall tunneln.

Self-trapping

Issac *et al.* [8, 11] konnten nachweisen, dass die Eigenschaften der umgebenden Matrix, speziell die Polarisierbarkeit der Matrix-Moleküle, einen starken Einfluss auf α_{Aus} und somit auf die detrapping-Wahrscheinlichkeit des Elektrons haben. Nach Issac *et al.* [8, 11] hat eine Erhöhung der dielektrische Konstante des umgebenden Materials zur Folge, dass sich die Matrix-Moleküle aufgrund einer höheren Polarisierbarkeit besser im elektrischen Feld der getrappten Ladung ausrichten können. Die Energie des trap-Zustandes wird dadurch abgesenkt und die Rücktunnelwahrscheinlichkeit des Elektrons sinkt. Die Ladung wird somit in dem trap-Zustand stabilisiert (= Selbststabilisierung der Ladung, englische Bezeichnung: self-trapping). Dies ist in Abbildung 2.11 grafisch dargestellt.

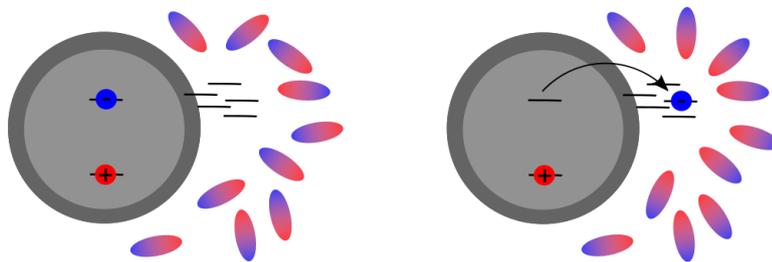


Abbildung 2.11

Die Lokalisierung des Elektrons in einem trap-Zustand auf der Nanopartikel-Oberfläche oder in dem umgebenden Material erzeugt ein elektrisches Feld in dem sich die Matrix-Moleküle (Pluspol rot, Minuspol blau) ausrichten. Durch das dadurch erzeugte (elektrische) Reaktionsfeld wird das Elektron innerhalb des trap-Zustandes stabilisiert (= Selbststabilisierung der Ladung). Durch sinkt die Rücktunnelwahrscheinlichkeit des Elektrons und damit verbunden steigt die Aufenthaltsdauer des Elektrons in diesem trap-Zustand. Die (relative) Häufigkeit langer Aus-Zeiten nimmt somit zu. (Abbildung nach [8, 11])

Das trapping des Elektrons außerhalb des Nanopartikels kann mit dem Einbringen eines Dipols mit dem Dipolmoment \vec{m} in ein Dielektrikum (= Matrix, dielektrische Konstante ϵ) verglichen werden. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass der Dipol punktförmig ist und sich im Mittelpunkt einer Hohlkugel mit dem Radius a befindet (siehe Abbildung 2.12(a)). Das elektrische Feld des Dipols führt zu einer Polarisierung der umliegenden Moleküle des Dielektrikums, wodurch das Reaktionsfeld R erzeugt wird. Nach Onsager [99] kann für ein unpolares Dielektrikum das Reaktionsfeld über

$$R = \frac{\vec{m}}{a^3} \cdot \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} = \frac{\vec{m}}{a^3} \cdot f(\epsilon) \quad \text{mit} \quad f(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad (2.12)$$

berechnet werden. Der erste Term der Gleichung beschreibt dabei die Hohlkugel und der zweite Term, die sogenannte Onsager-Funktion $f(\epsilon)$, die Reaktion des Dielektrikums.

Die durch die Polarisierung der Matrix induzierte energetische Absenkung des Elektron-trap-Zustandes ist in Abbildung 2.12(b) illustriert. Die Absenkung kann über das elektrische Reaktionsfeld der Matrix beschrieben werden und die Berechnung des Exponenten in Gleichung 2.11 kann über die Abhängig-

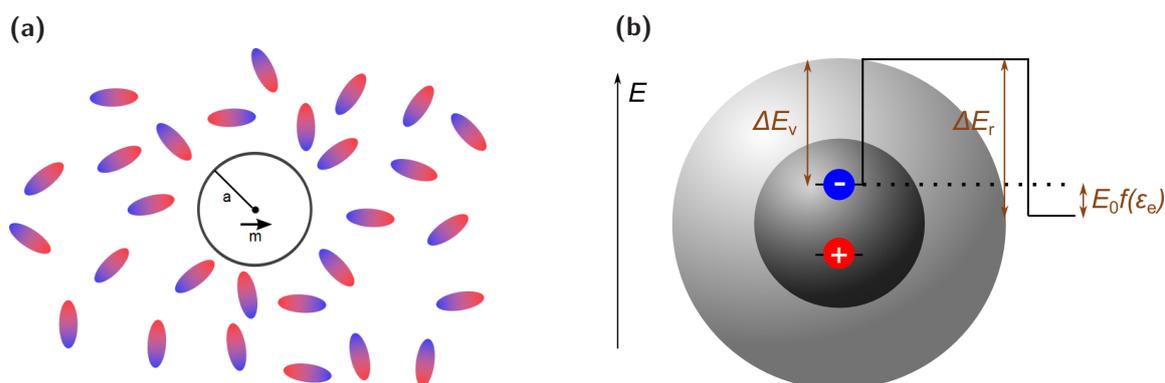


Abbildung 2.12

Ausrichtung der Matrix-Moleküle durch einen Dipol und resultierende Absenkung der Energie eines trap-Zustandes: (a) Die (unpolarisierten) Moleküle (Pluspol rot, Minuspol blau) eines nichtpolaren Dielektrikums richten sich aufgrund ihrer Polarisierbarkeit beim Einbringen eines elektrischen Dipols aus. Zur Vereinfachung wird der Dipol als punktförmige Singularität innerhalb einer Hohlkugel mit Radius a und dem Dipolmoment \vec{m} angenommen. (Abbildung nach [99]). (b) Schematische Darstellung der Energieniveaus und -barrieren für die Tunnelprozesse (beim trapping und detrapping) eines Elektrons vom Nanokristall in einem trap-Zustand im umgebenden Material. Die Tunnelbarriere ΔE_v beim trapping ergibt sich durch die energetische Position des Elektrons im Nanokristall (Leitungsbandkante) und der Umgebung und ΔE_r beim detrapping durch die Energie des (exemplarischen) trap-Zustandes. Die energetische Absenkung $E_0 f(\epsilon_e)$ des trap-Zustandes ist nach Issac et al. [8] zurückzuführen auf die Stabilisierung des Elektrons innerhalb des trap-Zustandes durch die Polarisation des umgebenden Materials.

keit zur Onsager-Funktion $f(\epsilon_e)$ erfolgen:

$$\alpha_{\text{Aus}} = 1 + \sqrt{\frac{\Delta E_v}{\Delta E_v + E_0 f(\epsilon)}} \quad \text{mit} \quad E_0 = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 a}. \quad (2.13)$$

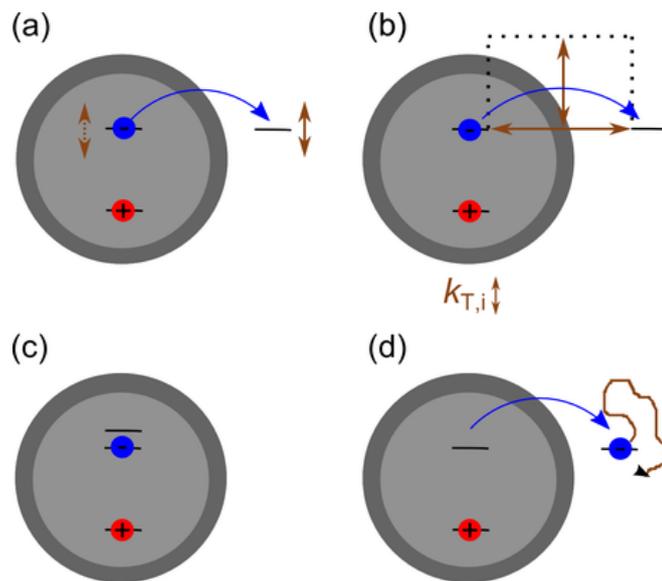
ϵ_0 bzw. E_0 gibt die Permittivität des Vakuums bzw. die maximale Stabilisierungsenergie an. Diese ergibt sich aus der vereinfachten Vorstellung des getrappten Elektrons (Ladung q) als Hohlkugel (siehe Abbildung 2.12(a)).

2.1.3.2 Fluktuations- und Diffusionsmodelle

Ausgehend von dem ursprünglichen Modell von Efros und Rosen (siehe Abbildung 2.8) wurden verschiedene andere Modelle mit unterschiedlichen Ansätzen entwickelt um die beobachteten Eigenschaften von Nanokristallen zu erklären. Der Vorteil dieser Modelle, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen trapping-Modellen (siehe Abschnitt 2.1.3.1), liegt darin, dass für die Erklärung der Verteilungen der An- und Aus-Zeiten nach einem Potenzgesetz, keine exponentielle Verteilung von trap-Zuständen um den Nanokristall benötigt wird, sondern eine begrenzte Anzahl von trap-Zuständen zur Beschreibung ausreicht. Die zugrunde liegenden Mechanismen einiger dieser Modelle,

Abbildung 2.13

Schematische Darstellung der Funktionsweise von Fluktuations- und Diffusionsmodellen: (a) resonanter Tunnelprozess des Elektrons zwischen dem Nanokristall und dem trap-Zustand, wobei die Energie des trap-Zustandes (und des Nanopartikels) fluktuiert, (b) variierende Tunnelrate $k_{T,i}$ durch Fluktuation der Energiebarriere ΔE_T und/oder Tunnelweite $|r|$, (c) fluktuierende nichtstrahlende Rekombinationsraten und (d) räumliche Diffusion des getrappten Elektrons. (Abbildung nach [105])



die auf der Fluktuation der Tunnelwahrscheinlichkeiten bzw. der Rekombinationsraten beruhen, sind in Abbildung 2.13 graphisch dargestellt.

Shimizu *et al.* [91] zeigten 2001, dass die Verteilung der Aus-Zeiten von Nanokristallen nicht temperaturabhängig ist und stellten ein Modell basierend auf der zufälligen Bewegung (englische Bezeichnung: random walk) der energetischen Position eines einzelnen trap-Zustandes vor (siehe Teilabbildung (a)). Dabei ist der Wechsel zwischen An- und Aus-Zustand nur dann möglich, wenn die fluktuierende Energie des trap-Zustandes einen resonanten Tunnelprozess zwischen dem trap-Zustand und dem Nanokristall erlaubt. Bereits die Annahme eines einzigen trap-Zustandes reicht aus um die Verteilung der An- und Aus-Zeiten durch ein Potenzgesetz, mit dem Exponent 1,5 für die Aus-Zeiten, vorauszusagen [91]. Tang und Marcus [100, 101] entwickelten später das diffusionskontrollierte Elektronen-Transfer-Modell (englische Bezeichnung: diffusion-controlled electron transfer, kurz: DCET), das auf der Annahme beruht, dass sowohl die Energie des trap-Zustandes als auch die Energie des angeregten Nanokristalls fluktuiert, wobei die Änderung der Energie durch eine anormale Diffusion beschrieben wird. Dadurch ergibt sich sowohl für die Verteilung der An- als auch Aus-Zeiten ein Potenzgesetz, dass für kurze Zeiten einen Exponent von 0,5 und für lange Zeiten von 1,5 aufweist [100, 101]. Zudem sagt das Modell auch ein (exponentielles) Abknicken der Verteilungen bei sehr langen Zeiten voraus, wobei das Abknicken der Verteilung der An-Zeiten bei kleineren Zeiten als bei den Aus-Zeiten einsetzt [102] und der Wert der Abkling-Zeit Γ unter anderem durch die Anzahl der erreichbaren trap-Zustände [102], die Größe der untersuchten Nanokristalle und der Anregungsleistung [103, 104] bestimmt wird. Zudem kann mit dem Modell auch die von Issac *et al.* [8, 11] (siehe self-trapping in Abschnitt 2.1.3.1) beobachtete Abhängigkeit der Aus-Zeiten-Verteilungen von den dielektrischen Eigenschaften des Matrix-Materials erklärt werden [100].

Einen anderen Ansatz stellt die zeitabhängige Erreichbarkeit von trap-Zuständen dar. Ein solches Modell ist in Teilabbildung (b) dargestellt. In dem Modell von Kuno *et al.* [106] wird davon ausgegangen, dass die Tunnelrate k_T (nach Gleichung 2.5) zwischen Nanokristall und trap-Zustand

ständig aufgrund einer fluktuierenden Tunnelbarriere ΔE_T oder Tunnelweite $|r|$ variiert. So führt nach Kuno *et al.* die Änderung einer Tunnelbarriere von $\Delta E_T = 4 \text{ eV}$ um 25 % zu einer Änderung der Tunnelrate um 4 Größenordnungen und die Änderung des mittleren Tunnelabstandes um 25 % zu einer Änderung der Tunnelrate um 7 Größenordnungen [106]. Die Fluktuationen werden durch lokale Änderungen der Umgebung, z.B. durch Konformationsänderungen der Liganden oder Matrix-Moleküle [106] oder durch die Bewegung der Liganden und Atome auf der Oberfläche der Nanokristalle verursacht.

Teilabbildung (d) zeigt ein Modell, das auf der anormalen, räumlichen Diffusion des getrappten Ladungsträgers in der Matrix beruht. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Elektron nach dem Tunneln vom Nanokristall in die Umgebung eine 3-dimensionale Diffusion durchführt bevor es in den Nanokristall zurücktunnelt [107, 108]. Dadurch existiert auch eine bestimmte Wahrscheinlichkeit für den Fall, dass das Elektron nicht zurück in den Nanokristall tunnelt und dieser im Aus-Zustand verbleibt. Für die Verteilung der An- und Aus-Zeiten ergibt sich nach diesem Modell ein Potenzgesetz mit dem Exponenten 1,5 [107].

Den eben angeführten Modellen und den trapping-Modellen (siehe Abschnitt 2.1.3.1) ist gemeinsam, dass zur Erklärung der beobachteten Aus-Zeiten langlebige trap-Zustände vorausgesetzt werden und die niedrige bzw. vollständige gequenchte PL-Intensität während einer Aus-Zeit durch Auger-Rekombination erklärt wird. Das Modell von Frantsuzov und Marcus [109] verzichtet auf langlebige trap-Zustände und erklärt die PL-Unterbrechung von Nanokristallen durch die Fluktuation der nicht-strahlenden Rekombinationsraten. Ein erzeugtes Exziton rekombiniert nach diesem Mechanismus entweder strahlend oder das Loch wird in einem tiefen Oberflächen-trap-Zustand lokalisiert. Die Differenz zwischen der Energie des delokalisiert und des lokalisierten Loches wird verwendet um das Elektron über einen Auger-Prozess in einen höheren Zustand anzuregen. Die Rekombinationsrate wird durch diesen zweiten Anregungszustand bestimmt (Teilabbildung (c)). Dem Modell folgend kann die Verteilung der An- als auch Aus-Zeiten durch ein Potenzgesetz mit einem Exponent von 1,5 beschrieben werden.

Andere Modelle, die sowohl auf langlebige trap-Zustände als auch Auger-Rekombination verzichten, gehen von fluktuierenden trapping-Wahrscheinlichkeiten für das Loch aus. In diesen Modellen rekombinieren erzeugte Exzitonen aufgrund der hohen strahlenden Rekombinationsrate unter Emission eines Photons. Der Nanokristall wechselt vom An- in den Aus-Zustand, wenn die trapping-Rate für das Loch größer wird als die strahlende Rekombinationsrate des Exzitons und kehrt zurück in den An-Zustand sobald die trapping-Rate wieder abnimmt. Der Anstieg der Loch-trap-Wahrscheinlichkeit und somit der Abfall der PL-Intensität wird z.B. durch den Anstieg der Anzahl der erreichbaren Oberflächen-trap-Zustände erreicht. Frantsuzov *et al.* [88] zeigen, dass bereits 10 trap-Zustände, die photoinduziert zwischen einem stabilen aktiven und einem stabilen inaktiven Zustand wechseln, ausreichen, um die Verteilung der Zeiten über ein Potenzgesetz mit einem exponentiellen Abfall über die experimentell beobachteten Zeiten zu beschreiben.

2.1.4 Lumineszenzauslöschung

Die Photolumineszenz von Nanokristallen kann wie für andere Fluorophore auch durch die Wechselwirkung mit Atomen und Molekülen (in diesem Fall als Quencher bezeichnet) verringert oder komplett ausgelöscht werden. Je nach Quenchprozess wird durch die Wechselwirkung ein neuer nicht-strahlender Rekombinationspfad für das erzeugte Exziton geschaffen (dynamisches Quenchen) oder verhindert, dass der Fluorophor in einen angeregten Zustand übergeht (statisches Quenchen). Für die im Folgenden beschriebenen Szenarien von dynamischem und statischem Quenchen sind die charakteristischen Verläufe der Stern-Volmer(SV)-Darstellungen, also die Veränderung der PL-Intensität und -Lebensdauer als Funktion der Konzentration an zugegebenen Quenchern, in Abbildung 2.14 gezeigt.

Die Änderung der PL-Intensität ergibt sich beim dynamischen Quenchen durch eine zusätzliche Rekombinationsrate k_D , die eine Abnahme der Lebensdauer τ im Vergleich zur Lebensdauer ohne Quencher τ_0 verursacht. Die veränderte PL-Intensität I kann somit mit Hilfe der SV-Gleichung

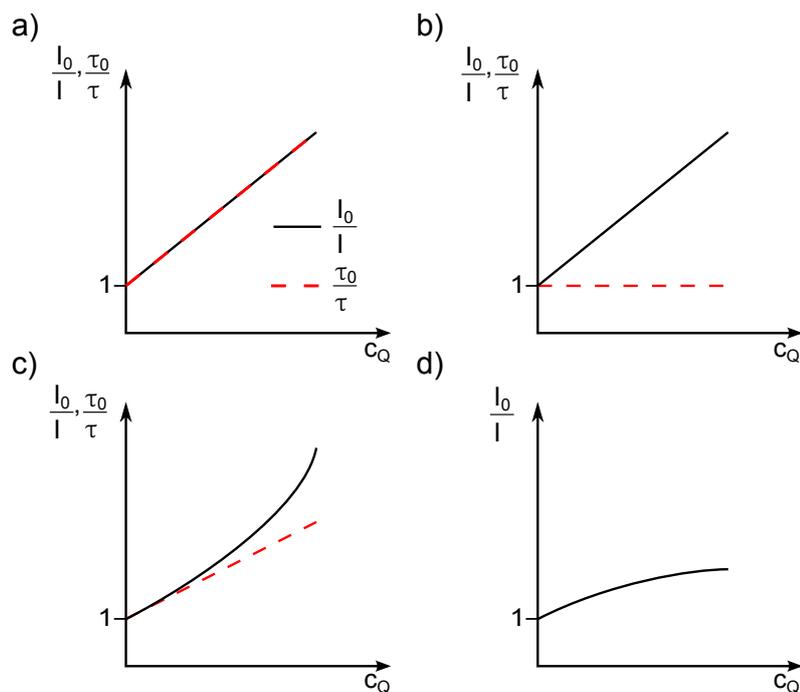


Abbildung 2.14

SV-Darstellung für die Änderung der PL-Intensität (schwarze Linie) und -Lebensdauer (rot gestrichelte Linie) bei Zunahme der Konzentration an zugegebenen Quenchern. Bei (a) reinem dynamischen (nach Gleichung 2.14) und (b) reinem statischem Quenchen (nach Gleichung 2.15) kann die SV-Konstante direkt aus dem linearen Anstieg der Intensitätskurve bestimmt werden. Bei (c) kombiniertem dynamischem und statischem Quenchen (nach Gleichung 2.18-2.21) weicht die Kurve für die Intensität in Abhängigkeit von der Konzentration von einer Gerade ab und zeigt einen konvexen Verlauf, während die Lebensdauer einen linearen Anstieg (nach Gleichung 2.22) aufweist. (d) Existieren im Ensemble zwei Gruppen von Fluorophoren oder Anbindungsstellen, wobei eine Gruppe für die Quencher erreichbar ist, die zweite jedoch nicht, zeigt sich für die Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Konzentration eine Kurve mit konkaven Verlauf (nach Gleichung 2.25).

geschrieben werden als

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_D \cdot c_Q = 1 + k_D \cdot \tau_0 \cdot c_Q = \frac{\tau_0}{\tau}, \quad (2.14)$$

wobei I_0 die Intensität ohne Quencher, c_Q die Konzentration der Quencher und K_D die SV-Konstante (für dynamisches Quenchen) sind [110, Kapitel 8]. Beim statischen Quenchen dagegen bleibt die Lebensdauer unverändert. Die Verringerung der PL-Intensität ergibt sich durch eine Abnahme der Konzentration der lumineszierenden Nanokristalle

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_S \cdot c_Q = 1 + \frac{c_{FQ}}{c_F \cdot c_Q} \cdot c_Q. \quad (2.15)$$

Dabei gibt K_S die SV-Konstante (für statisches Quenchen), c_F die Konzentration der ungebundenen Nanokristalle und c_{FQ} die Konzentration der gequenchten Nanokristalle an. Für die Nanokristalle in der Lösung gilt:

$$c_{F,0} = c_F + c_{FQ} \quad (2.16)$$

die zur Lösung gegebene Konzentration $c_{F,0}$ der Nanopartikel ist gleich der Summe der ungebundenen und gequenchten Nanokristalle. Aus der SV-Gleichung folgt somit bei statischen Quenchen

$$\frac{I_0}{I} = \frac{c_{F,0}}{c_F}. \quad (2.17)$$

Bei gleichzeitigem Auftreten von dynamischem und statischem Quenchen gilt für die PL-Intensität

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_D \cdot c_Q)(1 + K_S \cdot c_Q) \quad (2.18)$$

$$= 1 + (K_D + K_S) c_Q + (K_D \cdot K_S) c_Q^2 \quad (2.19)$$

$$= 1 + K_{app} \cdot c_Q \quad (2.20)$$

mit

$$K_{app} = (K_D + K_S) + (K_D \cdot K_S) c_Q \quad (2.21)$$

wobei K_{app} die scheinbare SV-Konstante repräsentiert [110, Kapitel 8], [111, Kapitel 4]. Durch die quadratische Abhängigkeit der veränderten PL-Intensität von der Konzentration der Quencher ergibt sich in der SV-Darstellung ein konvexer Kurvenverlauf (siehe Abbildung 2.14). Nach den Gleichungen 2.14 und 2.17 kann die SV-Gleichung für diesen Fall durch

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} \cdot \frac{c_{F,0}}{c_F} \quad (2.22)$$

beschrieben werden [111, Kapitel 4], [112]. Somit wird auch bei kombiniert statisch-dynamischem Quenchen die Änderung der Lebensdauer durch die dynamischen Quenchprozesse bestimmt und weist daher wie bei reinem dynamischen Quenchen einen linearen Anstieg (siehe Abbildung 2.14(c)) auf. Aus diesem Anstieg kann die SV-Konstante für dynamisches Quenchen K_D bestimmt werden. Zur Bestimmung der statischen Konstante K_S wird die scheinbare SV-Konstante nach Gleichung 2.21 als

Funktion der Quencher-Konzentration dargestellt

$$K_{\text{app}} = \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) \frac{1}{c_Q}. \quad (2.23)$$

Entsprechend Gleichung 2.21 entspricht der Anstieg bzw. der Schnittpunkt der sich ergebenden Geraden mit der y-Achse der Summe bzw. dem Produkt der dynamischen K_D und statischen Konstante K_S .

Abhängig von den untersuchten Fluorophoren können diese auch zwei (oder mehr) Anbindungsstellen besitzen. Dabei weisen die Anbindungsstellen variierende statische und dynamische Quench-Anteile und somit verschiedenen SV-Konstanten auf. In dem Fall kann die PL-Intensität durch die nichtlineare SV-Gleichung beschrieben werden

$$\frac{I_0}{I} = \left[\frac{f_1}{(1 + K_{\text{app},1} \cdot c_Q)} + \frac{f_2}{(1 + K_{\text{app},2} \cdot c_Q)} \right]^{-1}. \quad (2.24)$$

f_i gibt dabei den relativen Anteil und $K_{\text{app},i}$ die scheinbare SV-Konstante, die den Anteil durch dynamisches und statisches Quenchen zusammenfasst, der jeweiligen Anbindungsstellen an [18, 113, 114]. Für den Fall, dass eine der beiden Anbindungsstellen für die Quencher nicht erreichbar ist, z.B. aus sterischen Gründen, vereinfacht sich die obige Gleichung indem $f_2 = 1 - f_1$ und $K_{\text{app},2} = 0$ gewählt wird

$$\frac{I_0}{I} = \left[\frac{f_1}{(1 + K_{\text{app},1} \cdot c_Q)} + (1 - f_1) \right]^{-1}. \quad (2.25)$$

In Abbildung 2.14(d) ist für diesen Fall der Verlauf der PL-Intensität dargestellt. Die Änderung der Lebensdauer hängt wiederum davon ab ob statisches und/oder dynamisches Quenchen auftritt. Die dynamische SV-Konstante kann analog, wie bei einer Anbindungsstelle, über den Verlauf der Lebensdauer ermittelt werden. Zur Bestimmung der statischen Konstante kann wiederum die Darstellung der scheinbaren SV-Konstante als Funktion der Quencher-Konzentration

$$K_{\text{app},1} = \left[\frac{f_1}{\frac{I}{I_0} - (1 - f_1)} - 1 \right] \frac{1}{c_Q} \quad (2.26)$$

verwendet werden.

2.2 Untersuchte Systeme und Analyse-Verfahren

Für die Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden Nanokristalle mit einer Kern-Hülle-Struktur verwendet. Der Kern der Kristalle, der mit einer dünnen etwa 1-2 Monolagen (entspricht $\approx 5 \text{ \AA}$) dicken Hülle aus Zinksulfid (ZnS) ummantelt ist, besteht aus Cadmiumselenid (CdSe). Zusätzlich sind die Nanokristalle mit organischen Liganden bedeckt. Für die Untersuchungen wurden zwei unterschiedlich große Nanopartikel verwendet. Die ersten Sorte (QDot 565 ITK™, life technologies™, USA) weist laut Hersteller ein Emissionsmaximum bei 565 nm auf und ist mit

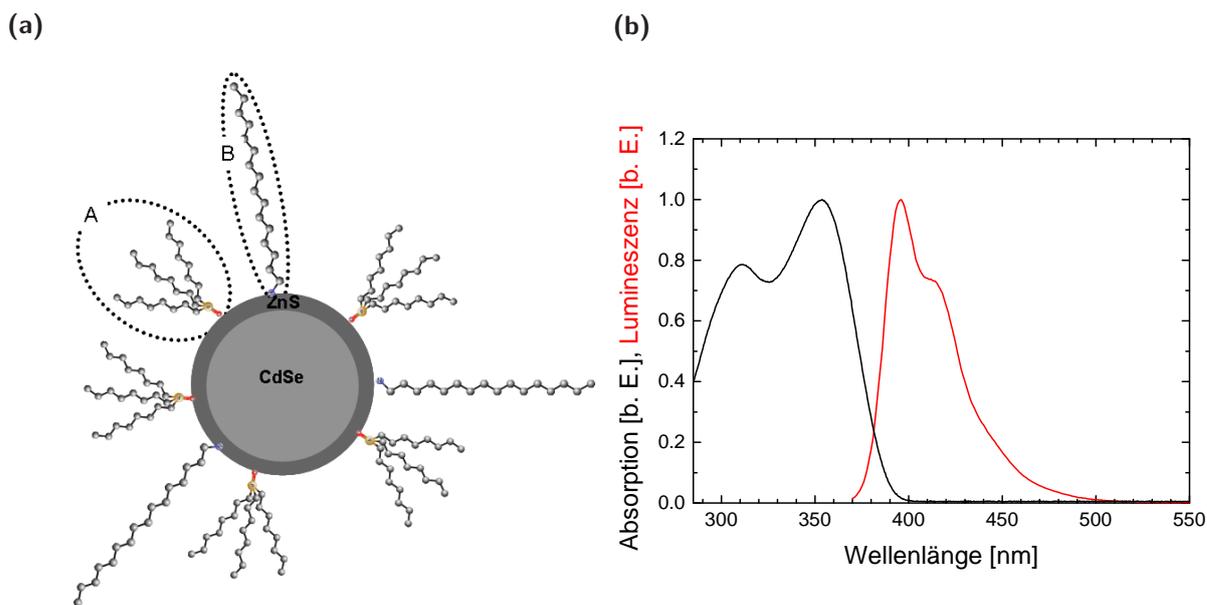


Abbildung 2.15

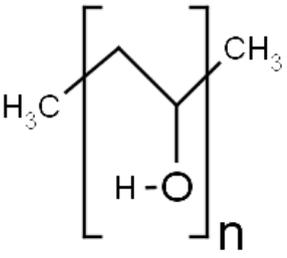
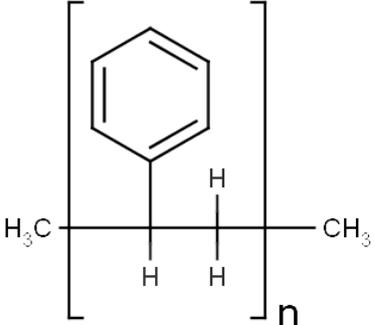
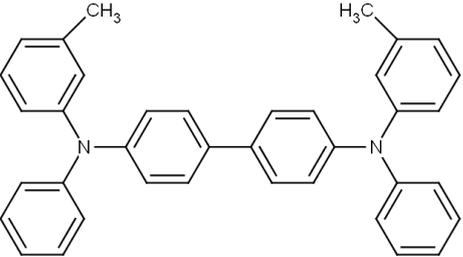
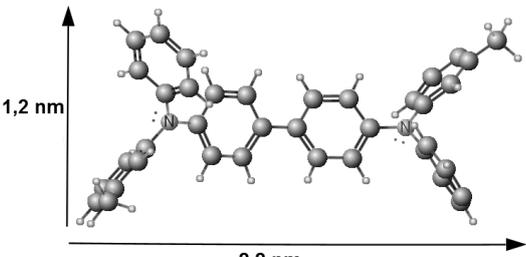
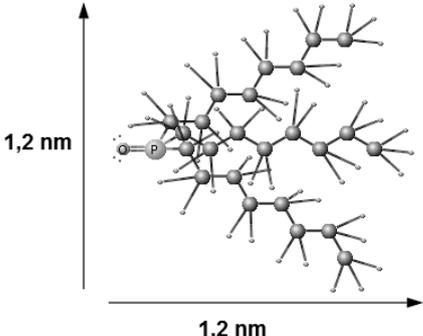
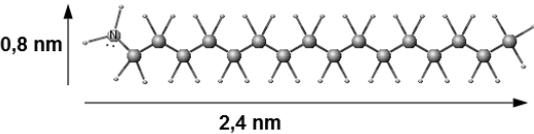
(a) Schematische Darstellung eines CdSe/ZnS-Nanokristalls mit TOPO- (A) und HDA-Liganden (B) und normiertes Absorptions- (schwarze Linie) und (b) Emissionsspektrum (rote Linie) von TPD (bei Raumtemperatur) gelöst in Toluol.

Trioctylphosphinoxid (TOPO) bedeckt. Im Folgenden werden diese Nanokristalle kurz mit IQD bezeichnet. Die zweite Sorte wurde von der Firma Sigma-Aldrich (Deutschland) bezogen und wird unter der Bezeichnung „Lumidots™ 610“ gehandelt. Diese weist laut Datenblatt ein Emissionsmaximum bei 610 nm auf, ist mit Trioctylphosphinoxid und Hexadecylamin (HDA) bedeckt und wird nachfolgend mit AQD abgekürzt. Eine schematische Darstellung der Nanokristalle ist in Abbildung 2.15(a) gezeigt. Die chemische Struktur der TOPO-/HDA-Liganden ist zusätzlich in der Tabelle 2.1 dargestellt.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss das umgebende Material (= Matrix) auf die Blinkdynamik der Nanopartikel hat, ist es notwendig Trägermaterialien zu verwenden, die durch ihre optischen Eigenschaften die durchgeführten Untersuchungen nicht beeinflussen. Das bedeutet, dass diese weder durch die verwendete Laserlinie noch durch Absorption der Photolumineszenz der Nanokristalle angeregt werden können. Daher wurden neben gereinigten Substraten aus Silizium mit 100 nm dicken thermischen Siliziumoxid, zwei Isolatoren, Polyvinylalkohol (PVA) und Polystyrol (PS), die im optischen Bereich nicht absorbieren, auch der organische Halbleiter N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD) ausgewählt. Der Absorptions- und Lumineszenzbereich von TPD liegt, wie in Abbildung 2.15(b) zu sehen ist, bei kleineren Wellenlängen als das Absorptionsmaximum des $1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ -Überganges der Nanokristalle und deren Lumineszenzbereich (vergleiche Abbildung 2.16). Bei Anregung der Nanokristalle mit einer 465 nm bzw. 476 nm-Laserlinie kann somit die Anregung von TPD ausgeschlossen werden. Die chemischen Strukturen der drei Materialien sind in Tabelle 2.1 gezeigt.

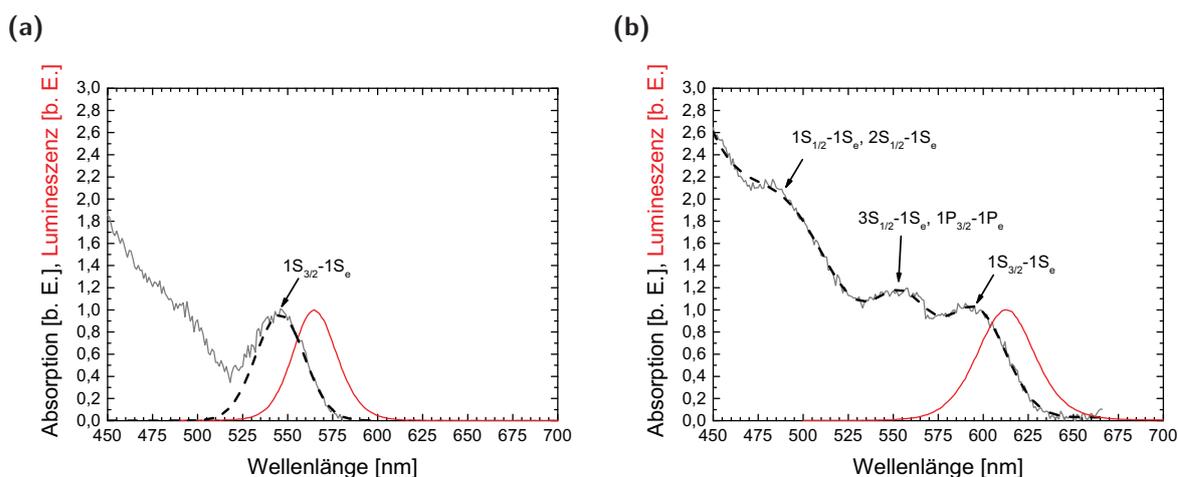
Tabelle 2.1

Chemische Strukturen der verwendeten Materialien und Liganden.

<p>Polyvinylalkohol (PVA)</p> 	<p>Polystyrol (PS)</p> 
<p>N,N' - Bis(3-methylphenyl) - N,N' - diphenylbenzidin (TPD)</p> <p>planar</p> 	<p>3-dimensional</p> 
<p>Trioctylphosphinoxid (TOPO)</p> 	<p>Hexadecylamin (HDA)</p> 

2.2.1 Charakterisierung der Nanokristalle

Die optischen Eigenschaften von anorganischen Halbleiter-Nanokristallen werden, wie bereits im Kapitel 2.1.1 beschrieben, zu einem wesentlichen Anteil durch den Durchmesser der verwendeten Nanopartikel bestimmt. Im Folgenden werden die verwendeten Nanokristallen-Sorten kurz charakterisiert.

**Abbildung 2.16**

(a) Normiertes Absorptions- (graue Linie) und (b) PL-Spektren (rote Linie) der IQDs mit TOPO-Liganden und der AQDs mit TOPO-/HDA-Liganden (bei Raumtemperatur) in Toluol. Die schwarzen Kurven zeigen die Anpassungen der Absorptionsspektren.

AQD

In Abbildung 2.16(b) sind das Absorptions- und Lumineszenzspektrum^{viii} der verwendeten AQDs verdünnt in Toluol gezeigt. Das Lumineszenzspektrum wurde bei einer Anregungswellenlänge von 476 nm aufgezeichnet und zeigt einen Emissionspeak bei 614 nm (17 nm rot-verschoben gegenüber dem ersten lokalen Absorptionsmaximum). Das Absorptionsspektrum weist einige charakteristische Merkmale auf, die unterschiedlichen elektronischen Übergängen zugeordnet werden können. Dazu wird das Spektrum als Summe von vier überlagerten Gaußkurven angenähert, siehe Abbildung 2.16(b):

$$\text{Absorption}(\lambda) = \sum_{i=1}^4 \frac{A_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda - \lambda_{m,i}}{\sigma_i}\right)^2\right], \quad (2.27)$$

wobei A_i die Fläche, σ_i die Standardabweichung und $\lambda_{m,i}$ der Schwerpunkt der i -ten Gaußkurve ist. Der Peak um 597 nm kann dem $1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ -Übergang zugeordnet werden. Der Übergang $2S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ wird durch den ersten und zweiten Peak verdeckt und kann dadurch nicht aufgelöst werden. Der zweite Peak mit dem Schwerpunkt bei 556 nm ergibt sich aus einer Überlagerung der Übergänge $3S_{(1/2)}-1S_{(e)}$ und $1P_{(3/2)}-1P_{(e)}$ und die Schulter bei 486 nm aus den Übergängen $1S_{(1/2)}-1S_{(e)}$ und $2S_{(1/2)}-1S_{(e)}$ [58, 115]. Mit steigender Übergangsenergie, d.h. im Bereich kleinerer Wellenlängen, nimmt die Anzahl der möglichen elektronischen Übergänge durch die steigende Anzahl an Elektron- und Loch-Zuständen stetig zu, sodass das Spektrum in ein unstrukturiertes Profil übergeht. Aus dem Peakschwerpunkt des ersten exzitonen Überganges $1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ lässt sich nach verschiedenen Studien [116, 117] der Radius r eines Nanokristalls über ein Polynom 4. Grades ermitteln:

^{viii} Die Spektren wurden wie im Abschnitt 2.2.2.1 beschrieben aufgenommen.

$$r = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^4 B_i \cdot \lambda_m^i, \quad (2.28)$$

mit $B_0 = 41,57$, $B_1 = -0,4277$, $B_2 = 1,6242 \cdot 10^{-3}$, $B_3 = -2,6575 \cdot 10^{-6}$ und $B_4 = 1,6122 \cdot 10^{-9}$ [116]. Damit ergibt sich ein Radius von 2,23 nm für den CdSe-Kern der verwendeten AQDs. Im Absorptionsspektrum (Abbildung 2.16(b)) ist erkennbar, dass der erste Exzitonübergang relativ breit ist (Halbwertsbreite der angepassten Gaußkurve $w_1 = 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot \sigma \approx 89$ nm). Dies lässt sich durch eine breite Größenverteilung der Nanokristalle im Ensemble erklären.

Jeder exzitonische Übergang hat aufgrund der Energieunschärfe der Energieniveaus eine durch die Lebensdauer des Überganges begrenzte Linienbreite. Diese Linienbreite wird durch (intrinsische) homogene und inhomogene Effekte vergrößert. Wobei bei Nanokristallen der Einfluss der inhomogenen Linienverbreiterung durch eine Größenverteilung der Quantenpunkte neben variierenden Kristallgitter und Form der Partikel im Ensemble überwiegt. Bei bekannter homogener Linienbreite eines einzelnen Nanokristalls (bei Raumtemperatur) könnte somit die angenäherte Gaußkurve entfaltet und über Gleichung 2.28 die genaue Größenverteilung der Partikel im Ensemble ermitteln werden. Da die homogene Linienbreite nicht bekannt ist, kann nur eine Obergrenze für die Größenverteilung ermittelt werden. Bei Vernachlässigung der homogenen Linienbreite und der Änderung des Absorptionskoeffizienten abhängig von der Größe der Nanopartikel sowie der Annahme einer gaußförmigen Größenverteilung $\frac{\Delta r}{r}$ lässt sich diese aus der Standardabweichung $\sigma = 38$ nm berechnen. In einem Intervall von $\pm \sigma$ um den Radius r befinden sich rund 68 % aller Nanokristalle [118]. Daraus ergibt sich eine maximale Größenverteilung $\frac{\Delta r}{r}$ der Nanokristalle von etwa 16 %. Die AQDs haben somit einen Kernradius von $(2,23 \pm 0,36)$ nm.

IQD

In Abbildung 2.16(a) sind das Absorptions- und Lumineszenzspektrum der verwendeten IQDs verdünnt in Toluol gezeigt. Das Lumineszenzspektrum wurde bei einer Anregungswellenlänge von 476 nm aufgezeichnet und zeigt ein Emissionsmaximum bei 565 nm. Dieses ist gegenüber dem ersten lokalen Absorptionsmaximum ($1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ -Übergang), das sich bei 546 nm befindet, um 19 nm rotverschoben. Aus dem Schwerpunkt des $1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ -Überganges kann mit Gleichung 2.28 der Radius der Nanopartikel mit 1,48 nm bestimmt werden. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum der AQDs (Abbildung 2.16(b)) zeigt, dass bei den IQDs dieser Übergang deutlicher ausgeprägt ist. Dies schlägt sich auch in einer geringeren Halbwertsbreite von ≈ 64 nm der angepassten Gaußkurve und einer geringeren maximalen Größenverteilung von 9 % nieder [118]. Die IQDs haben somit einen Kernradius von $(1,48 \pm 0,13)$ nm.

2.2.2 Probenpräparation und Probenanalyse

Die Analyseverfahren und Auswertungsmethoden, die verwendet wurden um die optischen Eigenschaften der verwendeten CdSe/ZnS-Nanokristalle zu bestimmen und deren Änderungen durch äu-

Bere Einflüsse zu untersuchen sowie die dafür notwendigen Probenpräparationen, werden nachfolgend kurz erläutert.

2.2.2.1 Spektroskopische Untersuchungen

Für die untersuchten Nanokristalle wurden Absorptions- sowie stationäre und zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Für alle spektroskopischen Untersuchungen wurden die Nanokristalle zunächst in getrocknetem Toluol ($< 0,0005\%$ Wasser, Merck KGaA, Deutschland) verdünnt und die Lösung in Quarzküvetten (Hellma GmbH, Deutschland) mit einer optischen Weglänge von 1 cm gefüllt. Um den Einfluss eines organischen Halbleiters zu analysieren wurde bei einem Teil der Messungen der lochleitende Halbleiter N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (Sigma-Aldrich, Deutschland) zugegeben und das Verhältnis von Nanokristallen zu TPD-Molekülen schrittweise erhöht. Dafür wurde TPD ebenfalls in getrocknetem Toluol gelöst.

Für die Absorptionsmessungen wurde ein UV-Vis-Spektrophotometer Cary 100 Scan und für die stationären Photolumineszenzmessungen ein Fluoreszenz-Spektrophotometer Cary Eclipse (beide von der Firma Varian Inc. jetzt Agilent Technologies, USA) verwendet.

Zur Bestimmung der Lumineszenzlebensdauer von reinen Nanokristall-Lösungen und nach Zugabe von TPD wurden zeitaufgelösten Photolumineszenzspektren aufgenommen. Der dafür verwendete Aufbau ist in Abbildung 2.17 veranschaulicht. Als Anregungslicht wurde die 465 nm-Linie einer gepulsten Laserdiode (PDL 800-D mit Laserkopf LDH-P-C-470, PicoQuant, Deutschland) verwendet. Der Laserstrahl wird über eine Sammellinse auf eine Küvette mit der zu untersuchenden Probenlösung fokussiert. Dieselbe Linse wird auch dazu verwendet, dass von der Probe emittierte Lumineszenzlicht einzusammeln. Ein Dichroit (z473RDC, AHF Analysetechnik AG, Deutschland) und ein 480 nm Langpassfilter (XF 3087, Omega Optical Inc., USA) werden verwendet um das Lumineszenzlicht vom Anregungslicht zu trennen. Anschließend wird das Lumineszenzlicht mit einer zweiten Sammellinse auf die Detektorfläche eines Photoelektronenvervielfachers mit Sekundärelektronenvervielfacher

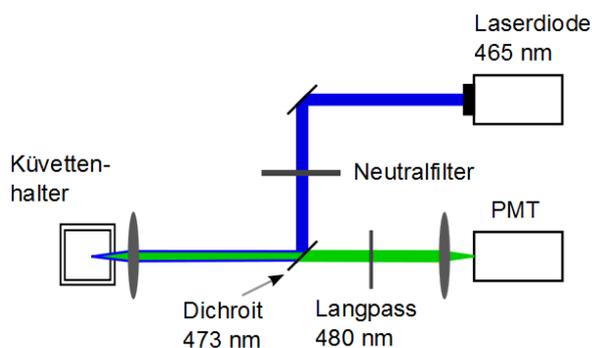


Abbildung 2.17

Schematische Darstellung des Aufbaus zur zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung. Für genauere Informationen sei auf den Text verwiesen.

(englische Bezeichnung: photomultiplier tube (PMT) with microchannel plate (MCP), R2809-U51, Hamamatsu Photonics, Japan) fokussiert. Zur Einstellung der Anregungsintensität werden Neutralfilter verwendet.

2.2.2.2 Weitfeldmikroskopie

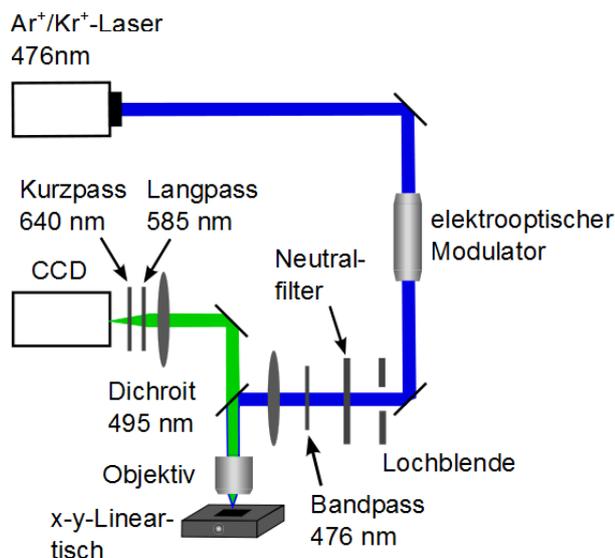
Um die Blinkdynamik der Nanokristalle in verschiedenen Matrizen und bei unterschiedlichen Anregungsleistungen zu untersuchen, wurden für die verschiedenen Systeme mit Hilfe eines Weitfeldmikroskopes Videos der PL-Intensität aufgezeichnet. Dazu wurden die Proben entsprechend den Anforderungen der einzelnen Untersuchungsziele präpariert.

Um den Einfluss der verwendeten Anregungsleistung und der Matrix, in welcher die Nanokristalle eingebettet sind, zu untersuchen, wurden Siliziumwafer mit 100 nm thermischen Siliziumoxid (Zentrum für Mikrotechnologie, TU Chemnitz, Deutschland) als Substrat verwendet. Um etwaige Verunreinigungen zu entfernen wurden die Substrate zunächst für jeweils 10 min bei 50°C im Ultraschallbad in Aceton und Ethanol (beides spektroskopischer Grad von Merck KGaA, Deutschland) und danach für 60 min bei 70°C im Ultraschallbad in einer Piranha-Lösung (30 % Wasserstoffperoxid und 96 % Schwefelsäure (beides Merck KGaA, Deutschland) im Verhältnis 1:1) gereinigt. Anschließend wurden die Substrate mit hochreinem Wasser (Milli-Q, Deutschland, mit einem Anteil von organischem Kohlenstoff von 3 - 4 Teilen pro Milliarde) gespült und mit Stickstoff getrocknet. Vor dem Aufbringen der Probensysteme wurde im Weitfeldmikroskop überprüft, dass sich keine lumineszierenden Verunreinigungen mehr auf den Substraten befinden.

Für die Vergleichsmessungen auf reinen Siliziumsubstraten wurden die Nanokristalle in Toluol (spektroskopischer Grad von Merck KGaA, Deutschland) verdünnt bis zu einer Konzentration von 10^{-9} M und mittels Rotationsbeschichtung direkt auf die Substrate aufgebracht. Für die Messungen auf Polyvinylalkohol (mittlere Molekülmasse: 89 000 - 90 000, Sigma-Aldrich, Deutschland) wurde das Polymer in hochreinem Wasser gelöst. In zwei getrennten Schritten wurden mittels Rotationsbeschichtung zunächst die PVA-Lösung und anschließend die Nanokristalle, die dafür in Toluol verdünnt wurden, auf die Siliziumsubstrate aufgebracht. Die PVA-Filme haben eine Schichtdicke^{ix} von 50 nm. Für die Messungen in Polystyrol (mittlere Molekülmasse: 1 300, Alfa Aesar, Deutschland) bzw. TPD wurde das Polymer bzw. der Halbleiter in Toluol gelöst und die Nanokristalle zu der Lösung zugegeben. Im Anschluss daran wurde die Lösung mittels Rotationsbeschichtung auf die Siliziumsubstrate aufgebracht. Die PS-Filme weisen eine Filmdicke von 24 nm und die TPD-Filme von 25 nm auf. Die Konzentration der Nanokristalle wurde bei allen hergestellten Lösungen so gewählt, dass sich bei jeder präparierten Probe eine Dichte von maximal 1 Nanopartikel/ μm^2 ergibt. Dadurch ist gewährleistet, dass die Nanokristalle räumlich hinreichend separiert sind um als getrennte Objekte detektiert werden zu können^x.

^{ix} Für alle Probensysteme wurden die Filmdicken typischer Schichten mittels eines Rasterkraftmikroskops (Level AFM, Anfattec Instruments AG, Deutschland) ermittelt. Dazu wurden die vermessenen Filme teilweise entfernt, sodass glatte Kanten entstanden, über die mittels Topographieaufnahmen die Filmdicken bestimmt werden konnten.

^x Der Abstand den zwei Objekte voneinander aufweisen müssen um getrennt detektiert werden zu können, kann über das *Rayleigh*-Kriterium für punktförmige Lichtquellen bestimmt werden: $\Delta x = 0,61 \frac{\lambda}{NA}$, mit der numerischen

**Abbildung 2.18**

Schematische Darstellung des verwendeten Weitfeldmikroskopes. Für genauere Informationen sei auf den Text verwiesen.

Für alle durchgeführten Messungen wurde der in Abbildung 2.18 dargestellte Weitfeldmikroskop-Aufbau verwendet. Zur Anregung der Nanopartikel wurde die 476 nm-Linie eines Argon⁺/Krypton⁺-Mischgaslaser (Innova 70C, Coherent, USA) verwendet. Die Leistung der linear polarisierten Laserlinie wird durch einen elektrooptischen Modulator (Lass-II mit „E.O.Modulator Model 370“, Conoptics Inc., USA) stabilisiert. Der Laserstrahl wird mit einem Bandpassfilter (XF35, XF 3087, Omega Optical Inc., USA) spektral gefiltert und gelangt durch eine Sammellinse und ein Objektiv (EpiPlan-Neofluoar, 100x, NA 0.9, Carl Zeiss AG, Deutschland) auf die Probe. Die Probe selbst befindet sich auf einem x-y-Lineartisch. Das Reflexions- und Emissionslicht wird zunächst durch dasselbe Objektiv eingesammelt. Anschließend trennt ein Dichroit (FF495-DI02-25x36, Semrock, USA) das Reflexions- vom Emissionslicht und ein Lang- und ein Kurzpassfilter (XF 3090 bzw. 3RD640SP, beide Omega Optical Inc., USA) werden verwendet um zusätzliches Streulicht zu filtern. Das Emissionslicht wird schließlich über eine zweite Sammellinse auf eine CCD-Kamera (englische Bezeichnung: charge-coupled device, 512 x 512 Pixel, Betriebstemperatur -70°C, iXon DU879, Andor Technology, Nordirland) fokussiert. Dabei wird nur ein Teilbereich des Detektors von 200 x 200 Pixeln, der einer Probenfläche von 20,8 μm x 20,8 μm entspricht, für die Untersuchung der Proben verwendet. Für die Analyse des Einflusses der Anregungsleistungen und der gewählten Matrix werden für jedes Probensystem mindestens fünf Videos aufgezeichnet. Jedes Video besteht aus 18 000 Einzelaufnahmen mit einer Belichtungs- bzw. Integrationszeit von 48.26 ms pro Aufnahme^{xi}. Somit umfassen die aus den Videos ermittelten Lumineszenzzeitreihen eine maximale Länge von 900 s.

Apertur des Objektivs NA. Für den verwendeten Aufbau müssen die untersuchten Nanokristalle daher mindestens 0,5 μm voneinander entfernt sein.

^{xi} Systembedingt tritt nach jedem aufgezeichneten Bild eine Dunkelzeit von 1,74 ms auf, sodass die Zeit zwischen zwei nachfolgenden Aufnahmen 50 ms und die Bildrate 20 Bilder pro Sekunde beträgt.

2.2.3 Analyse der Lumineszenzzeitreihen

Für die Auswertung der Intensitätszeitreihen aus den aufgezeichneten Videos wurden an der Professur etablierte Auswerteprogramme verwendet. Dazu wird zunächst die Gesamtintensität jedes einzelnen Bildes eines Videos mithilfe eines Binomialfilters geglättet, d.h. die Intensität jedes Pixels wird mit den Intensitäten der benachbarten Pixel gewichtet. Dadurch wird der Einfluss von zufälligem Rauschen, das zu einzelnen hellen Pixeln führt, verringert. Anschließend wird die Intensität des Hintergrundes aus einem Histogramm aller auftretenden Intensitätswerte bestimmt. Im nächsten Schritt werden benachbarte Pixel, die eine höhere Intensität als der Hintergrund aufweisen, zu Clustern zusammengefügt und die genauen Koordinaten des Intensitätsschwerpunktes über einen zwei-dimensionalen Gaußfit bestimmt. Zur Erstellung der Intensitätszeitreihen wird um den Schwerpunkt jedes Clusters ein Quadrat aus 3×3 Pixeln ausgewählt. Die Intensität dieser neun Pixel wird für jedes aufgenommene Bild aufsummiert und der entsprechenden Zeit nach dem Aufnahmestart zugeordnet. Für jede so extrahierte Intensitätszeitreihe (Beispiel in Abbildung 2.19(a)) wird ein individueller Schwellwert I_S bestimmt, welcher die Aus- und An-Zeiten voneinander trennt.

Bei Messungen der CdSe/ZnS-Nanokristalle eingebettet in den organischen Halbleiter TPD lässt sich beobachten, dass die Intensität des Hintergrundes über die Messung ansteigt. Dies ist exemplarisch in Abbildung 2.20 gezeigt. Zur Korrektur dieses Effektes wurden für jedes aufgenommene Video manuell mindestens drei verschiedenen Punkte ausgewählt, an denen keine Photolumineszenz durch Nanokristalle oder eventuell verbliebene Verunreinigung auftritt. Für diese Punkte wurden die Intensitätszeitreihen des Hintergrundes bestimmt und der Anstieg der Intensität über die Messzeit durch ein Polynom 2. Grades korrigiert (siehe Abbildung 2.20(c)). Der Anstieg des Hin-

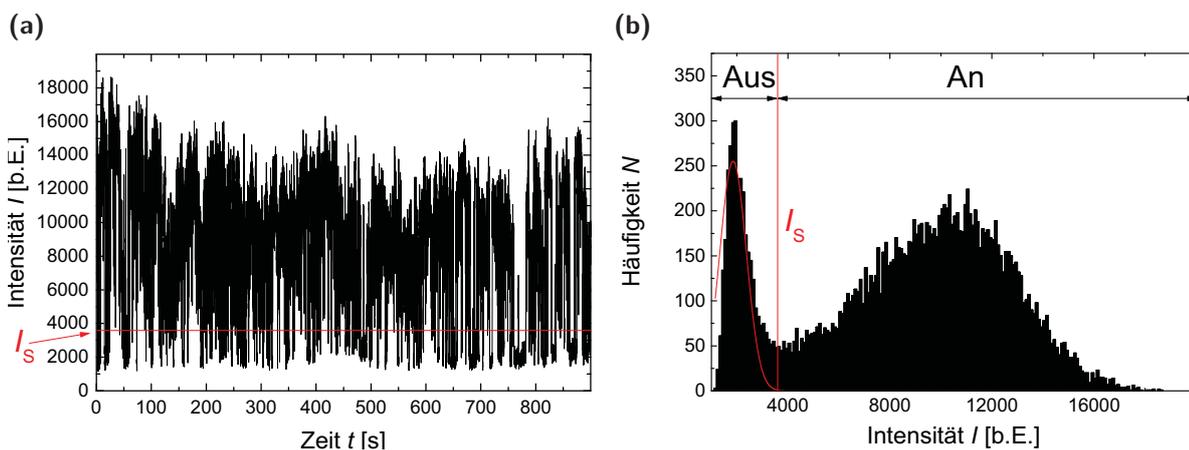


Abbildung 2.19

(a) PL-Zeitreihe eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristalls (mit TOPO-/HDA-Liganden bei einer Anregungsleistung von $I = 80 \text{ W/cm}^2$) auf Siliziumsubstrat. (b) Die Bestimmung des individuellen Intensitätsschwellwertes I_S für jede Intensitätszeitreihe zur Trennung der An- und Aus-Zustände erfolgt über einen Gaußfit (rote Kurve) des Hintergrundes im zugehörigen Intensitätshistogramm.

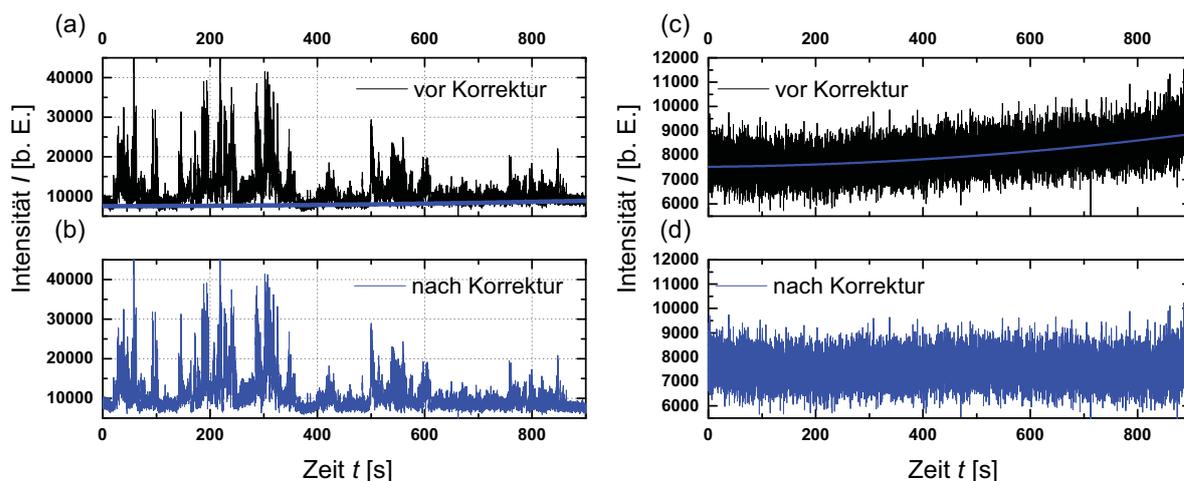


Abbildung 2.20

(a) bei Messungen der Intensitätszeitreihen von CdSe/ZnS-Nanokristallen in TPD-Filmen (bei einer Anreizleistung von $I = 100 \text{ W/cm}^2$) kann ein Anstieg der Intensität des Hintergrundes beobachtet werden. (b) die Korrektur dieses Anstiegs erfolgt durch ein Polynom 2. Grades (blaue Kurve). (c) exemplarischer Anpassung der Intensität des Hintergrundes während der Messung, sowie (d) der durch ein Polynom 2. Grades korrigierte Verlauf.

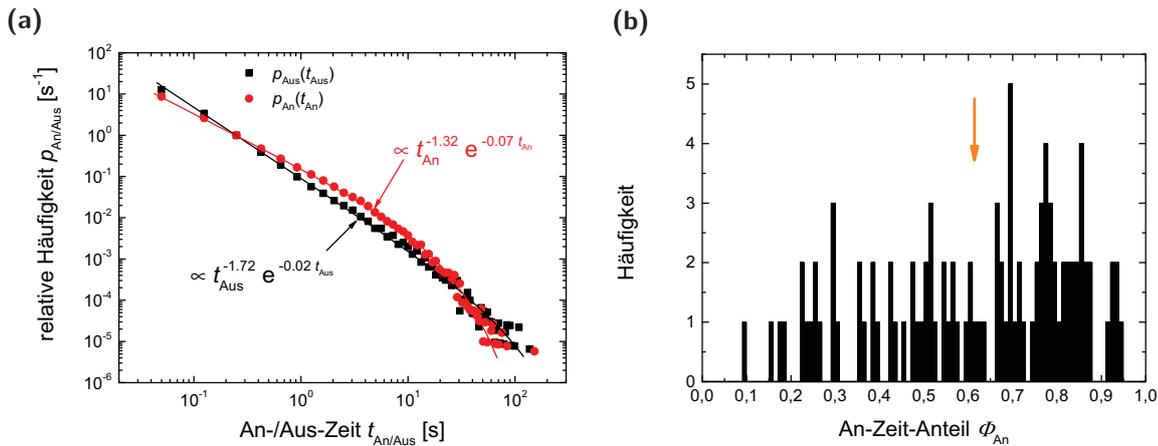
tergrundes in den ermittelten Intensitätszeitreihen wurde anschließend über das ermittelte Polynom bereinigt.

Bei allen Messungen wurde für jede einzelne Zeitreihe ein individueller Schwellwert I_S ermittelt. Dazu wird die Häufigkeit aller auftretenden Intensitäten in der Intensitätszeitreihe als Histogramm dargestellt. Die Intensitäten des Hintergrundes sind um einen Mittelwert I_H normalverteilt und können mit einer Gauß-Funktion angepasst werden

$$N \propto \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{I - I_H}{w_i} \right)^2 \right]. \quad (2.29)$$

Die Intensität bei welcher diese Verteilung auf null abfällt wird gleich dem Intensitätsschwellwert I_S gesetzt (siehe Abbildung 2.19(b)). Im nächsten Schritt werden alle Zeitreihen anhand ihres individuellen Intensitätsschwellwertes I_S in An- und Aus-Zustände zerlegt und deren jeweilige Dauer ermittelt.

Aus den Daten von jeweils 100 ausgewerteten Nanokristallen (pro System bzw. Intensität) entstehen im nächsten Schritt Histogramme über die Häufigkeit der auftretenden An- bzw. Aus-Zeiten. Um Schwankungen im Kurvenverlauf, vor allem im Bereich langer Zustandszeiten, zu minimieren werden die Daten durch eine zunehmende Klassenbreite (= Bin-Breite) geglättet. In Abbildung 2.21(a) sind typische Verteilungen der relativen Häufigkeiten von An- und Aus-Zeiten von 100 CdSe/ZnS-Nanokristallen, die nach dem eben beschriebenen Verfahren aus den Intensitätszeitreihen ermittelt wurden, dargestellt. Die kleinste An- bzw. Aus-Zeit beträgt 50 ms, dies entspricht bei den aufgenommenen Videos genau der Zeitspanne zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern und somit der


Abbildung 2.21

Beispiel der Verteilungen (a) der relativen Häufigkeit von An- (schwarze Quadrate) und Aus-Zeiten (rote Kreise) ermittelt aus Intensitätszeitreihen von 100 Halbleiter-Nanokristallen auf Siliziumoxid bei einer Anregungsleistung von $I = 2 \text{ W/cm}^2$. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassungen der experimentellen Daten über einen gestreckten exponentiellen Abfall nach Gleichung 2.4. Für jeden einzelnen Nanokristall wurde nach Gleichung 2.30 der An-Zeit-Anteil ϕ_{An} ermittelt. (b) zeigt das Histogramm über alle Nanokristalle. Der Schwerpunkt des An-Zeit-Anteils bei 0,614 ist durch den orangenen Pfeil markiert.

minimalen Zeitauflösung. Zustände die kürzer sind führen daher zu einer Überhöhung der relativen Häufigkeit des ersten Messpunktes. Um Fehler bei der Kurvenanpassung durch diese Überhöhung zu vermeiden, sind alle gezeigten Verteilungen der relativen An- bzw. Aus-Zeiten auf den dritten Datenpunkt (150 ms) normiert. Die Anpassung über einen gestreckten exponentiellen Abfall nach Gleichung 2.4 erfolgt ebenfalls erst ab den dritten Datenpunkt. Zum besseren Vergleich der ermittelten Raten mit den experimentellen Daten wird in der Auswertung die Abkling-Zeit Γ_i^{-1} (= Kehrwert der Rate Γ_i) verwendet. Als weiterer Parameter zur Beschreibung des Lumineszenzverhaltens der untersuchten Nanokristalle dient der An-Zeit-Anteil ϕ_{An}

$$\phi_{\text{An}} = \frac{\sum_i t_{\text{An},i}}{\sum_i t_{\text{An},i} + \sum_i t_{\text{Aus},i}}. \quad (2.30)$$

Dieser gibt an wie groß der zeitliche Anteil des An-Zustandes an der Gesamtlänge der untersuchten Intensitätszeitreihe ist. In Abbildung 2.21(b) ist eine Verteilung ermittelt aus 100 Zeitreihen gezeigt. Für diese Messung liegt der Schwerpunkt des An-Zeit-Anteils bei 0,614 (markiert durch den orangenen Pfeil), d.h. die Nanokristalle befinden sich 61,4 % der untersuchten Zeit in einem lumineszierenden An-Zustand.

2.3 Einfluss eines organischen lochleitenden Halbleiters auf die PL von CdSe/ZnS-Ensemble

Im Folgenden soll der Einfluss eines organischen Lochleiters auf die PL-Intensität und -Lebensdauer von CdSe/ZnS-Nanokristallen untersucht werden. Alle gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf Ensemble-Messungen in getrocknetem Toluol.

2.3.1 Zeitliche Stabilität der PL-Intensität

Von Nanokristallen ist bekannt, dass deren PL-Intensität nach dem Verdünnen (in einem geeigneten Lösungsmittel) über die Zeit abnimmt [119–122], wie es in Abbildung 2.22 (schwarze Quadrate) für die beiden untersuchten Nanokristall-Sorten gezeigt ist. Dieses Verhalten beruht darauf, dass die an der ZnS-Hülle angebotenen organischen Liganden nicht fest durch eine koordinative oder kovalente Bindung angebotenen sind, sondern durch elektrostatische Wechselwirkungen. Dies bewirkt

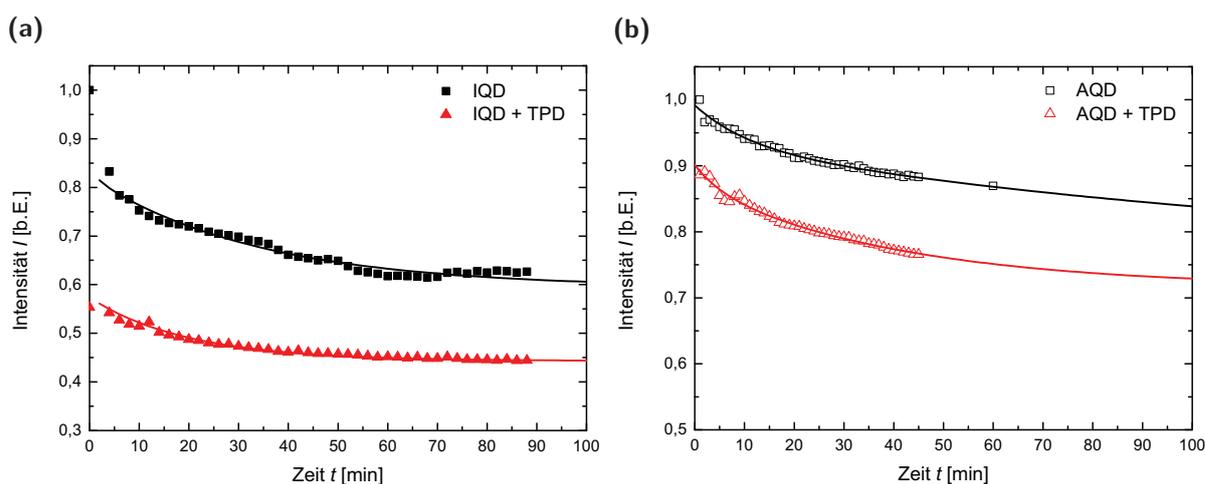


Abbildung 2.22

Zeitliche Änderung der PL-Intensität (= Integral über das Lumineszenzspektrum) (a) der IQD und (b) der AQDs ohne (schwarze Quadrate) und mit TPD (rote Dreiecke) normiert auf die Anfangsintensität der Nanokristalle ohne TPD. Das Verhältnis^{xii} zwischen den Nanopartikeln und TPD-Molekülen beträgt 1:667 bzw. 1:300 bei den IQDs bzw. AQDs. Die Daten wurden mit einem bi-exponentiellen Zerfall nach Gleichung 2.31 angenähert (durchgezogenen Linien). Die Fitparameter sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

^{xii} Um zu vermeiden, dass durch verschiedene Präparationswege die Präparationszeiten der hergestellten Probenlösungen unterschiedlich groß sind wurden für die untersuchten Probenlösungen dasselbe Präparationsverfahren verwendet. Da allerdings die von den Herstellern bezogen Stammlösungen unterschiedliche Konzentrationen aufweisen, variieren auch die Konzentrationen der hergestellten Probenlösungen. Im Fall der IQDs liegt die Nanopartikel-Konzentration bei $c_{\text{IQD}} = 3,1 \cdot 10^{-9}$ M. Bei den Messungen mit zugegebenen TPD liegen die Konzentrationen bei $c_{\text{IQD}} = 2,9 \cdot 10^{-9}$ M und $c_{\text{TPD}} = 1,9 \cdot 10^{-6}$ M. Die Messungen der AQDs wurden bei Konzentrationen von $c_{\text{AQD}} = 9,9 \cdot 10^{-9}$ M bzw. mit TPD von $c_{\text{AQD}} = 9,8 \cdot 10^{-9}$ M und $c_{\text{TPD}} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ M durchgeführt.

beim Verdünnen der Nanopartikel ohne die Zugabe von genügend zusätzlichen freien Liganden^{xiii} eine Desorption der Liganden von der Nanokristall-Oberfläche. Durch die Desorption der Liganden werden trap-Zustände, welche durch die Liganden abgesättigt wurden, wieder zugänglich und weitere nichtstrahlende Rekombinationskanäle eröffnet (siehe Abschnitt 2.1.1). Aufgrund dessen sinkt die Quantenausbeute und somit auch die beobachtbare PL-Intensität (vergleiche Formel 2.8 Kapitel 2.1.3.1) der Nanokristalle.

Die elektrostatische Anbindung der Liganden beruht auf der Wechselwirkung von Partialladungen der Liganden und eines Anions bzw. Kations in der Kristallstruktur der Nanopartikel-Hülle. Somit hängt die Stärke der Bindungsenergie und die Zeit bis (fast) alle Liganden von der Nanopartikel-Oberfläche desorbiert sind von der genauen chemischen Struktur der Liganden ab. Für TOPO und HDA erfolgt die (bevorzugte) Anbindung durch die Wechselwirkung mit Zink-Kationen in der Nanopartikel-Hülle. Die Bindungsstärke liegt für Phosphinoxide bei 313,6 kJ/mol und für Amine bei 86,8 kJ/mol [123]. Dieser Unterschied in den Bindungsstärken zeigt sich auch in einer Studie von Koole *et al.* [124]. In dieser Arbeit wurde die Zeit bestimmt, die vergeht bis die Hälfte der an die Nanopartikel angebotenen HDA- bzw. TOPO-Liganden gegen Hexanhiol ausgetauscht wurden. Für HDA beträgt die Zeit 72 s und für TOPO ist die Zeit mit 5 h etwa 250-mal länger [124]. Aus dem Unterschied der Bindungsstärken und Austauschzeiten ergibt sich die Annahme, dass eine organische Hülle, die nur aus TOPO-Liganden besteht, wie im Falle der IQDs, stabiler ist als eine gemischte Hülle aus TOPO- und Amin-Liganden, wie bei den AQD-Nanopartikeln. Dies sollte sich in einem schnelleren Abfall der PL-Intensität der AQD-Nanopartikel im Vergleich zu den IQDs äußern.

Blaudeck *et al.* [121] konnten in einer Studie mit CdSe-Kern-Nanopartikeln (mit TOPO-Liganden) und unterschiedlich stark getrocknetem Toluol zeigen, dass die Stabilität der PL-Intensität stark von im Lösungsmittel vorhandenen Verunreinigungen, in diesem Fall Wasser, abhängt. Die Erhöhung der Wassermenge in dem verwendeten Lösungsmittel führt zu einer stärkeren Verringerung der PL der Nanokristalle [121]. Zudem konnte in der Studie gezeigt werden, dass bei Verwendung von Toluol mit der gleichen Menge an gelöstem Wasser die zeitliche Stabilität der PL der Nanokristalle durch Zugabe von freien Liganden zur untersuchten Lösung verbessert werden kann [121]. Wie bereits erwähnt, bewirkt die Verdünnung der Nanopartikel, dass die Liganden von der Oberfläche der Nanokristalle desorbieren. Dies passiert solange bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den im Lösungsmittel gelösten und an der Oberfläche der Nanopartikel adsorbierten Liganden einstellt. Dieses Gleichgewicht und somit die Anzahl der erzeugten trap-Zustände kann durch die Zugabe von ungebundenen Liganden beeinflusst werden. Die Abnahme der PL durch die Desorption der Liganden überlagert sich mit der Abnahme, die durch Wechselwirkungen der Nanopartikel mit vorhandenen Quenchern, wie Wasser, hervorgerufen wird.

Ein erster optischer Vergleich der experimentellen Daten für beide Nanopartikel-Sorten (siehe Abbildung 2.22) zeigt, dass die PL-Intensität der IQDs, die nur mit TOPO-Liganden bedeckt sind, schneller abfällt als bei den AQDs, die mit TOPO-/HDA-Liganden bedeckt sind. Um diesen Eindruck zu überprüfen wurden die experimentellen Daten beider Nanokristall-Sorten mit einem exponentiellen Zerfall

^{xiii} Zwischen gebundenen und freien Liganden stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. Dadurch kann durch Zugabe anderen geeigneter Moleküle ein Ligandenaustausch erreicht werden.

Tabelle 2.2

Werte für die angepassten Amplituden und Zerfallskonstanten des Intensitätsabfalls nach Gleichung 2.31 von IQD und AQDs in getrocknetem Toluol ohne und mit Zugabe von TPD. Die Werte für die Amplituden und die Intensitäten I_{end} sind jeweils auf die Anfangsintensität der Nanopartikel ohne Zugaben von TPD normiert.

	I_{end}	A_1	$\tau_{q,1}$ [min]	A_2	$\tau_{q,2}$ [min]
IQD	0,60 $\pm 0,01$	0,18 $\pm 0,01$	2,41 $\pm 0,51$	0,23 $\pm 0,01$	34,1 $\pm 4,9$
IQD + TPD	0,44 $\pm 0,10$	0,006 $\pm 0,002$	0,89 $\pm 0,13$	0,13 $\pm 0,01$	20,0 $\pm 1,3$
AQD	0,75 $\pm 0,01$	0,06 $\pm 0,01$	10,9 $\pm 2,8$	0,19 $\pm 0,01$	146,9 $\pm 31,1$
AQD + TPD	0,72 $\pm 0,01$	0,03 $\pm 0,01$	5,3 $\pm 2,7$	0,16 $\pm 0,01$	41,1 $\pm 4,5$

angepasst:

$$I = I_{\text{end}} + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{q,1}}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{q,2}}\right) \quad (2.31)$$

mit den Amplituden A_i , den Zeitkonstanten $\tau_{q,i}$ und der Intensität I_{end} . Bei allen vier Messreihen kann die Abnahme der PL-Intensität durch die Summe von zwei exponentiellen Zerfällen beschrieben werden, deren Zerfallskonstanten $\tau_{q,1}$ und $\tau_{q,2}$ sich um ein bis zwei Größenordnungen unterscheiden. Die Intensität I_{end} ist notwendig, um die experimentell ermittelten Daten optimal beschreiben zu können. Aufgrund der vorliegenden Messreihen kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die Intensität tatsächlich auf einen (konstanten) Endwert abfällt oder durch einen dritten (exponentiellen) Zerfall mit einer deutlich höheren Zerfallskonstante als $\tau_{q,2}$ bestimmt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst, wobei die angegebenen Amplituden und die Intensitäten I_{end} auf die Anfangsintensität der entsprechenden Messreihe ohne TPD normiert sind.

In den Zeitreihen in Abbildung 2.22 ist die Anfangsintensität der AQD-Nanopartikel etwa 1,2-mal höher als die der IQD-Nanopartikel. Dieser Intensitätsunterschied der beiden Nanokristall-Sorten begründet sich durch mehrere Faktoren. Zum Einen weisen die AQDs auf Grund des größeren Radius einen etwa dreimal größeren Extinktionskoeffizienten^{xiv} auf. Zum anderen liegen die AQDs in den untersuchten Lösungen aus experimentellen Gründen^{xii} in einer dreimal höheren Konzentration als die IQDs vor. Da die beiden verwendeten Nanokristall-Sorten unterschiedliche Liganden aufweisen, lässt sich vermuten, dass zur Herstellung der Nanopartikel unterschiedliche Synthese-Prozesse^{xv} verwendet wur-

^{xiv} Nach Yu *et al.* ergibt sich der Extinktionskoeffizient ϵ_λ für CdSe-Kern-Nanokristalle aus dem Radius r der Nanopartikel über $\epsilon_\lambda = 11714 \cdot (r)^{2,65}$ [116]. Für die IQD und AQDs ergibt sich somit (mit den im Abschnitt 2.2.1 ermittelten Radien der Nanopartikel-Kerne und bei Vernachlässigung der ZnS-Hülle) ein Wert von $0,10 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $0,31 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

^{xv} Native Liganden, wie TOPO und HDA, werden bereits während der Synthese der Nanopartikel eingebracht und passivieren nach Beendigung der Synthese die Oberfläche der Nanokristalle.

den. Wie bereits im Abschnitt 2.1.1 erläutert, hat der Prozess einen großen Einfluss auf die Qualität der ZnS-Hülle und somit auf die Quantenausbeute der Nanopartikel.

Gleichzeitig weisen die beiden Nanokristall-Sorten bedingt durch die verschiedenen Kerndurchmesser unterschiedliche Bedeckungsgrade der angebotenen Liganden auf. Katari *et al.* [125] haben gezeigt, dass die Bedeckung der Nanokristall-Oberfläche mit TOPO-Liganden mit steigendem Nanopartikel-Radius abnimmt. Bei der Annahme von kugelförmigen Nanopartikeln und kegelförmigen TOPO-Molekülen ergibt sich aus sterischen Überlegungen, dass mehr Moleküle auf einer Oberfläche mit einer hohen Krümmung (entspricht einem kleinem Radius) adsorbiert werden können als auf einer Oberfläche mit einer kleinen Krümmung (entspricht einem großem Radius). D.h. mit steigendem Nanopartikel-Radius sinkt der Bedeckungsgrad und erreicht eine Sättigung bei etwa 20 % [125]. Für die untersuchten IQDs und AQDs ergibt sich nach der Abschätzung von Katari *et al.* [125], bei Kernradien von 1,48 nm bzw. 2,23 nm (siehe Abschnitt 2.2.1) und Berücksichtigung der ZnS-Hülle mit ein bis zwei Monolagen, ein Bedeckungsgrad von 28 % bzw. 23 %.

Ein theoretischer Bedeckungsgrad von 50 % bedeutet, dass an 50 % der Oberflächenionen im Mittel ein Ligand angebotnen ist. Bei der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung von Zink und Schwefel auf der Nanokristall-Oberfläche und unter Berücksichtigung einer bevorzugten Anbindung der Liganden an Zink, folgt daraus, dass an jedem Zinkion ein Ligand angebotnen ist. Bei einer Fläche von $0,17 \text{ nm}^2$ pro Zink-Gitterplatz ergibt sich für die IQD bzw. AQD-Nanopartikel aus den vorhergesagten Bedeckungsgraden, dass an 56 % (also an 162 von 290) bzw. an 46 % (also an 253 von 551) Zinkoberflächenionen Liganden angebotnen sind. Die nichtstrahlenden Rekombinationsraten der Nanokristalle und somit die gemessenen PL-Intensitäten und -Lebensdauern werden von den verbliebenen ungesättigten Bindungen beeinflusst.

Nanopartikel weisen allerdings keine perfekte Kugelform auf, sondern neigen mit zunehmender Größe zur Ausbildung von Facetten. Dadurch können experimentell auch höhere Bedeckungsgrade als durch die Kugelnäherung vorhergesagt erreicht werden [125]. Von HDA-Molekülen ist zudem bekannt, dass sich bei hohen Bedeckungsgraden zwischen den Kopfgruppen der Amin-Liganden, genauer gesagt zwischen den Stickstoffatomen eines HDA-Moleküls und den am Stickstoff angebotnenen Wasserstoffatomen benachbarter HDA-Moleküle (siehe chemische Struktur von HDA in Tabelle 2.1), Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Gleichzeitig können zusätzliche Moleküle an bereits gesättigten Zinkionen und durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen auch an Schwefelionen anbinden [123]. Durch die Anbindung zusätzlicher Liganden-Moleküle kann somit eine bessere Passivierung der Nanopartikel-Oberfläche (als theoretisch aufgrund von geometrischen Überlegungen vorhergesagt) erreicht werden.

Die Anfangsintensität und die (absoluten) Werte der ermittelten Zeitkonstanten $\tau_{q,1}$ und $\tau_{q,2}$ werden durch die Konzentration der Nanopartikel in den untersuchten Lösungen^{xii}, also durch das Verhältnis von Nanokristallen zu im Lösungsmittel vorhandenen Quenchern, und durch die Bedeckung der Nanokristall-Oberfläche mit Liganden, d.h. durch die Anzahl der vorhandenen trap-Zustände, beeinflusst. Daher wird auf einen quantitativen Vergleich zwischen den ermittelten Konstanten beider Nanokristall-Sorten verzichtet.

Vergleicht man die Datensätze der Nanopartikel ohne und mit Zugabe des organischen Halbleiters TPD fällt auf, dass sich bei beiden Nanokristall-Sorten, trotz der eben diskutierten Unterschiede, die gleichen qualitativen Änderungen zeigen. Durch die Zugabe von TPD sinkt bereits zu Beginn der Messung (jeweils erster Messpunkt ($t = 1$ min) in Abbildung 2.22) die PL-Intensität um 42 % bzw. 10 % im Fall der IQDs bzw. AQDs gegenüber den Zeitreihen ohne den organischen Halbleiter. D.h. bei beiden Nanokristall-Sorten führt die Zugabe von TPD zu einer sofortigen Verringerung der PL-Intensität. Zudem zeigt sich eine Beschleunigung des Intensitätsabfalls durch einen Abfall der ermittelten Zerfallskonstanten $\tau_{q,1}$ und $\tau_{q,2}$. Für die IQDs sinkt $\tau_{q,1}$ um 63 % und $\tau_{q,2}$ um 41 % gegenüber der Messung ohne den Halbleiter. Bei den AQDs fallen die beiden Zeitkonstanten um 51 % bzw. 72 % im Vergleich zur Messung ohne TPD. Zudem ergibt sich bei beiden Nanokristall-Sorten, dass beim Vorhandensein von TPD die minimale Intensität bei den IQDs bzw. AQDs etwa 26 % bzw. 4 % unter den Werten der Vergleichsmessungen liegt. Die PL-Intensität der Nanokristalle wird somit bei Zugabe von TPD schneller und stärker gequenchet als ohne Zugabe des Lochleiters.

2.3.2 Änderung der PL durch Variation der molaren Verhältnisse

Um die Wechselwirkungen von TPD mit den verwendeten Nanokristallen weiter zu analysieren, wurde die Änderungen der PL-Intensität und -Lebensdauer bei verschiedenen Mischungsverhältnissen untersucht. In Abbildung 2.23 ist für beide Nanokristall-Sorten gezeigt, wie sich die PL-Spektren bei Erhöhung der zugegebenen TPD-Konzentration verändern. Deutlich zu erkennen ist, dass die PL-Intensität der Nanokristalle durch die Zugabe von TPD verringert wird. Es existieren zahlreiche

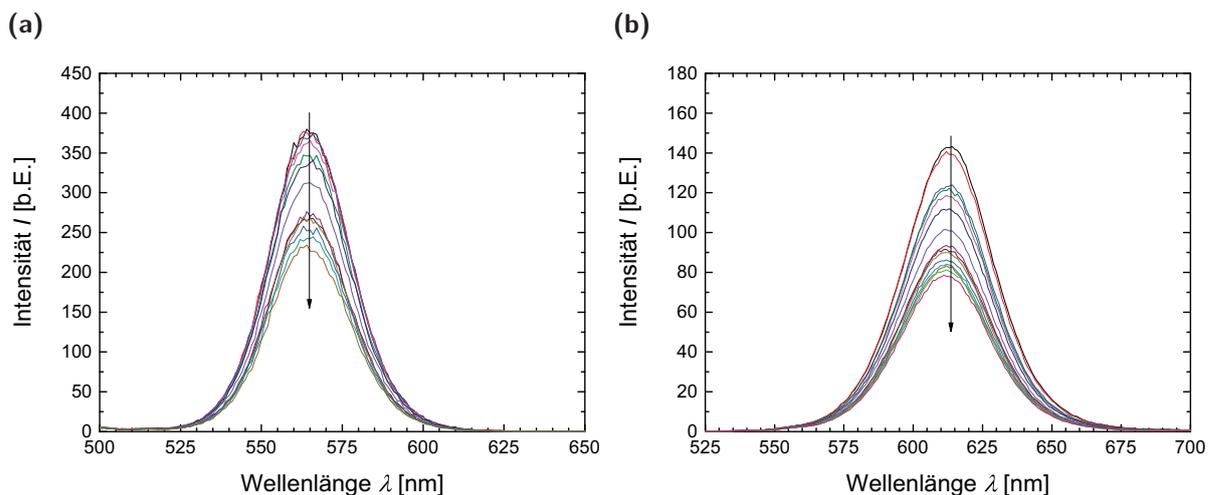


Abbildung 2.23

Änderung der PL-Spektren von Nanokristallen bei Erhöhung der zugegebenen TPD-Konzentration (markiert durch die Pfeile) (a) für IQD und (b) AQDs. Die TPD-Konzentration steigt bei den IQDs von 0 M auf $4,7 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ und bei den AQDs von 0 M auf $1,3 \cdot 10^{-5}\text{ M}$.

Prozesse, die zu einer Verringerung der PL-Intensität führen können. Für die Wechselwirkung von TPD mit den Nanokristallen existieren folgende Quenchprozesse:

1. Ladungsträgertransfer von einem angeregten TPD-Molekül zu einem Nanokristall.
2. Strahlungsloser Energietransfer von einem angeregten Nanokristall zu einem TPD-Molekül.
3. Bildung eines Komplexes aus einem Nanokristall und TPD und Bildung neuer strahlender und nichtstrahlender Rekombinationspfade mit oder ohne Veränderung der optischen Übergänge.
4. Verringerung der Anzahl an lumineszierenden Nanokristallen durch neue strahlungslose Rekombinationspfade infolge der Wechselwirkung mit TPD (= statisches Quenchen).
5. Ladungsträgertransfer von einem angeregten Nanopartikel zu einem TPD-Molekül.

Aufgrund der Lage der Energiebänder der Nanokristalle und des HOMO- und LUMO-Niveaus von TPD (siehe Abbildung 2.24(b)) sind Ladungsträgertransferprozesse durch den Übergang eines Elektrons von einem angeregten TPD-Molekül zu einem Nanokristall und eines Lochtransfers von einem Nanopartikel zu einem TPD-Molekül möglich. In Abbildung 2.24(a) sind die Absorptions- und PL-Spektren von TPD und den IQDs gezeigt^{xvi}. Infolge der Lage der Spektren, kann bei einer direkten Anregung der Nanokristalle mit einer 476 nm- bzw. 465 nm-Laserlinie, eine Anregung des organischen Halbleiters und somit ein Elektronentransfer von einem angeregten TPD-Molekül zu einem Nanokristall ebenso als Ursache für die beobachtete Intensitätsabnahme ausgeschlossen werden wie

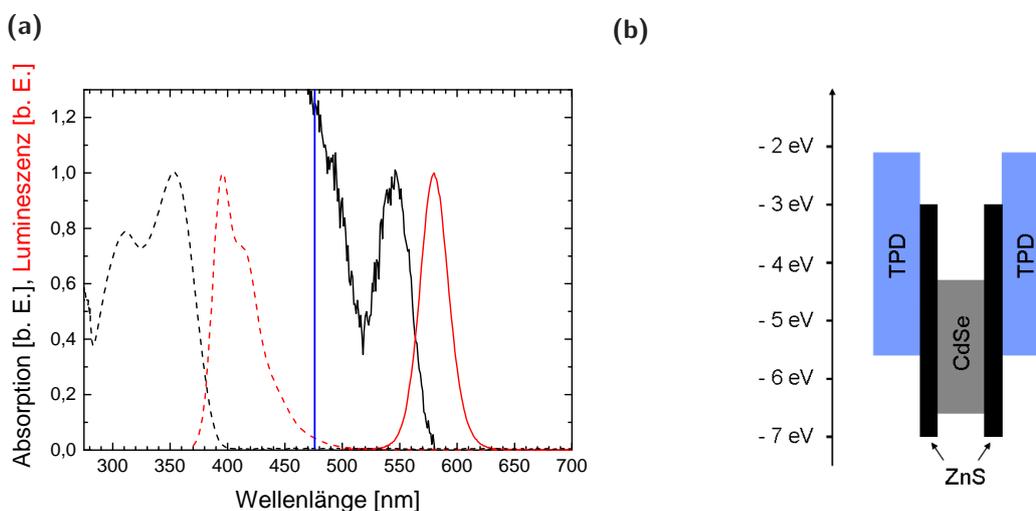


Abbildung 2.24

(a) Normierte Absorptions- (schwarz) und PL-Spektren (rot) von TPD (gestrichelte Linie) und IQDs (durchgezogene Linie) in Toluol. Zusätzlich wurde die Anregungswellenlänge 476 nm (blau) eingetragen. (b) Energetische Lage der Energiebandlücken von CdSe und ZnS sowie die Energiedifferenz zwischen HOMO- und LUMO-Niveau von TPD.

^{xvi} Das Absorption- und PL-Spektrum der AQDs ist gegenüber den Spektren der IQD-Nanopartikel rund 50 nm rotverschoben. Daher gilt für die AQDs dieselbe Argumentationskette wie für die IQDs.

ein Energietransfer von einem angeregten Nanokristall zu einem TPD-Molekül. Da des Weiteren keine systematischen Änderungen der Absorptions- und der Emissionsspektren (siehe Anhang A.1) auftreten, kann ausgeschlossen werden, dass sich Nanokristall-TPD-Komplexe mit veränderten optischen Übergängen bilden. Die Abnahme der PL-Intensität wird somit durch statisches und/oder dynamischen Quenchen, infolge eines Lochtransfers von einem angeregten Nanokristall zu einem TPD-Molekül, oder durch Nanokristall-TPD-Komplexe mit neuen Rekombinationspfaden, aber unveränderten optischen Übergängen, hervorgerufen.

Zur weiteren Analyse wurde die Änderung der PL-Intensität (= Integral über das Lumineszenzspektrum) in Abhängigkeit von der Konzentration des zugegebenen TPD untersucht. Die erhaltenen Kurvenverläufe sind in Abbildung 2.25 dargestellt. Für beide Nanokristall-Sorten erwartet man den charakteristischen (konvexen) Verlauf für kombiniertes dynamisches und statisches Quenchen (siehe Abbildung 2.14 Abschnitt 2.1.4). Jedoch zeigen die Daten beider Kristall-Sorten den kennzeichnenden Verlauf der nichtlinearen SV-Gleichung beim Auftreten von zwei (unterschiedlichen) Anbindungsstellen, von denen eine nicht für Quencher (TPD) zugänglich ist. Daher wurden beide Datensätze mit der nichtlinearen SV-Gleichung 2.25 (siehe Abschnitt 2.1.4) angepasst. Für die IQDs ergibt sich der Anteil der zugänglichen Anbindungsstellen mit $f_1 = 0,58 \pm 0,01$ und die scheinbare SV-Konstante mit $K_{app,1} = 0,02 \pm 0,01$. Für die AQDs ist der Anteil der erreichbaren Anbindungsstellen etwa 24% kleiner ($f_1 = 0,44 \pm 0,01$) und die scheinbare SV-Konstante mit $K_{app,1} = 0,08 \pm 0,01$ viermal größer als bei den IQDs.

Vergleicht man die nach Gleichung 2.25 (siehe Abschnitt 2.1.4) erhaltenen Regressionskurven mit den experimentellen Daten beider Nanokristall-Sorten fallen jeweils zwei Bereiche auf in denen die

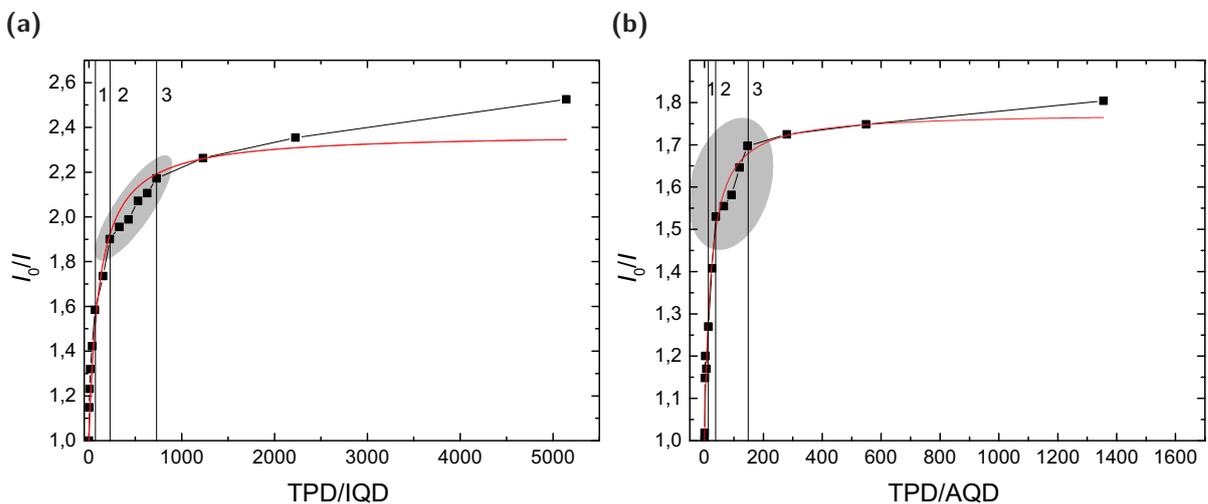
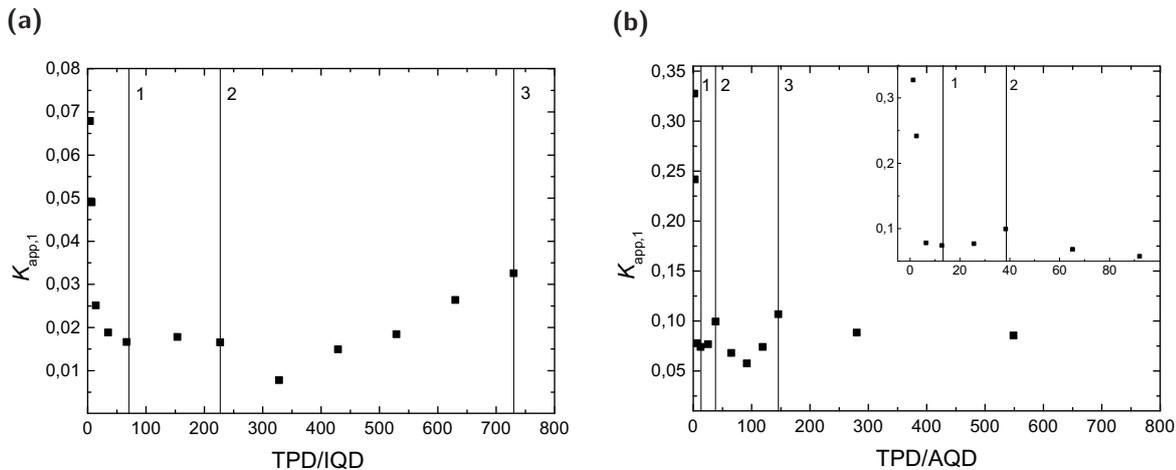


Abbildung 2.25

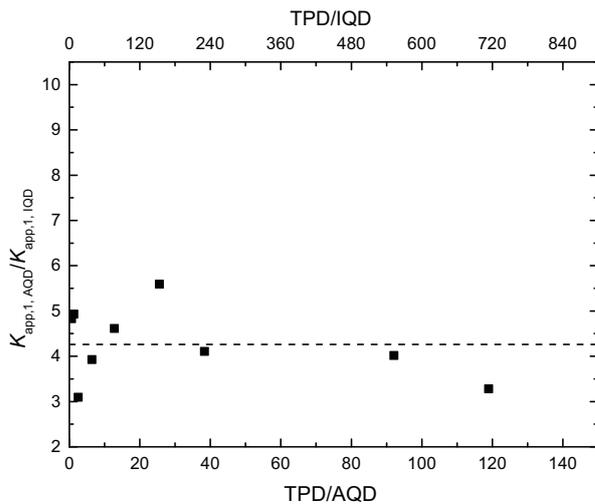
SV-Darstellung der Änderung der PL-Intensität (aus Abbildung 2.23) (a) von IQD- und (b) AQD-Nanopartikeln bei Erhöhung der Anzahl der TPD-Moleküle je Nanokristall. Die Anpassung der Daten (rote Kurven) erfolgt über die nichtlineare SV-Gleichung (Gleichung 2.25 Abschnitt 2.1.4). Die graue Markierung hebt den Bereich hervor indem die experimentellen Daten von der nichtlineare SV-Gleichung abweichen. Die drei mit Linien markierten Konzentrationen werden im Text genauer erklärt.

**Abbildung 2.26**

Änderung der scheinbaren SV-Konstante $K_{app,1}$ berechnet nach Gleichung 2.26 (siehe Abschnitt 2.1.4) in Abhängigkeit der zugegebenen TPD-Konzentration für die untersuchten (a) IQDs und (b) AQDs. Für die AQDs ist zusätzlich der Bereich von 0 bis 100 TPD-Moleküle vergrößert dargestellt. Die drei mit Linien markierten Konzentrationen werden im Text genauer erklärt.

experimentellen Daten von der angepassten Kurve abweichen. Der erste Bereich, in der Abbildung zur besseren Sichtbarkeit grau hinterlegt, tritt vor dem Übergang zu einem konstanten Intensitätsbereich auf und der zweite Bereich bei hohen molaren Verhältnissen. Die ermittelten Werte für die Anteile der zugänglichen Anbindungsstellen und die scheinbaren SV-Konstanten werden dabei nicht von dieser Abweichung beeinflusst (siehe Anhang A.2). In den Darstellungen beider Nanokristall-Sorten sind zusätzlich drei Verhältnisse markiert, die auch in den anschließenden Graphiken eingezeichnet sind. Linie 1 kennzeichnet das Verhältnis 1:71 bei den IQDs bzw. 1:12 bei den AQDs. Linie 2, bei 1:227 bei den IQDs bzw. 1:38 bei den AQDs, markiert das Verhältnis bei welchem die erste Abweichung einsetzt und Linie 3 das Verhältnis, 1:730 bei den IQDs bzw. 1:120 bei den AQDs, bei welchem die experimentellen Daten wieder mit den angepassten Kurven übereinstimmen. Auffällig ist, dass bei allen drei markierten Verhältnissen der jeweilige Wert der Konzentration der IQDs etwa 6-mal größer ist als bei den AQDs und sich die Konzentration des zugegebenen organischen Halbleiters jeweils verdreifacht.

Zur weiteren Analyse der zugrunde liegenden (Quench-)Prozesse, d.h. des statischen und dynamischen Anteils, wird die scheinbare SV-Konstante und die Änderung der PL-Lebensdauer in Abhängigkeit der TPD-Konzentration untersucht. In Abbildung 2.26 ist die Änderung der scheinbaren SV-Konstante $K_{app,1}$ (nach Gleichung 2.26 Abschnitt 2.1.4) für beide untersuchten Nanokristall-Sorten gezeigt. Für beide Nanokristall-Sorten ergibt sich nicht der einfache, erwartete Abfall der scheinbaren SV-Konstante bei Erhöhung der TPD-Konzentration. Vielmehr zeigt sich bei beiden Nanokristall-Sorten ein schneller Abfall der scheinbaren Konstante bis zu der Konzentration 1. Anschließend steigt die Konstante wieder an, um ab der Konzentration 2 erneut abzufallen. Ab der Konzentration 3 steigt die scheinbare SV-Konstante wieder an. Der Bereich zwischen Verhältnis 2 und 3 in denen die scheinbaren SV-Konstanten kurz wieder ab- und ansteigen entspricht in den Darstellungen der Änderung der PL-

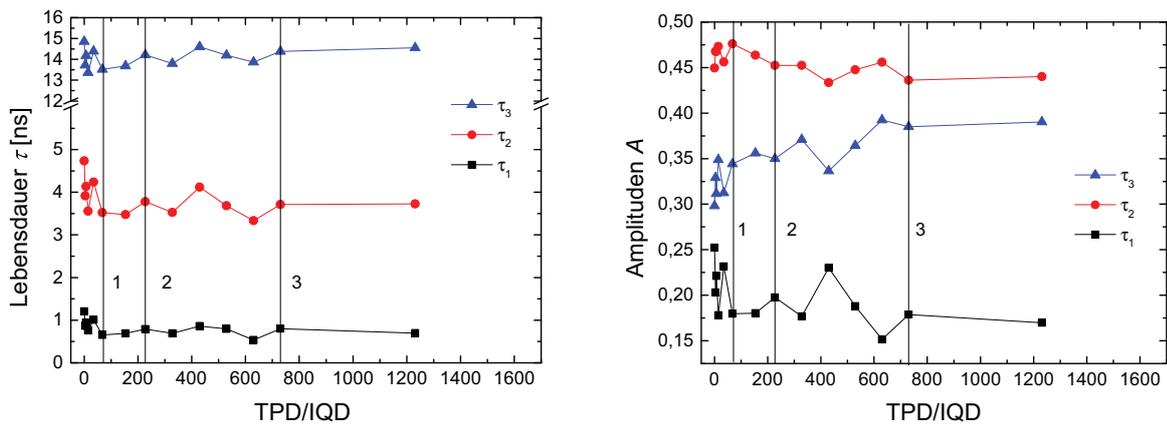
**Abbildung 2.27**

Vergleich der ermittelten scheinbaren SV-Konstante $K_{app,1}$ (aus Abbildung 2.26) in Abhängigkeit der zugegebenen TPD-Konzentrationen für die IQD- und AQD-Nanokristalle. Da in den Abbildungen 2.25 und 2.26 zu erkennen ist, dass bei den IQDs 6-mal höhere Konzentrationen an TPD benötigt werden als bei den AQDs wurde die scheinbare SV-Konstante der AQDs mit der Konstante der IQDs bei der entsprechend höheren TPD-Konzentration verglichen. Die gestrichelte Linie markiert den Mittelwert.

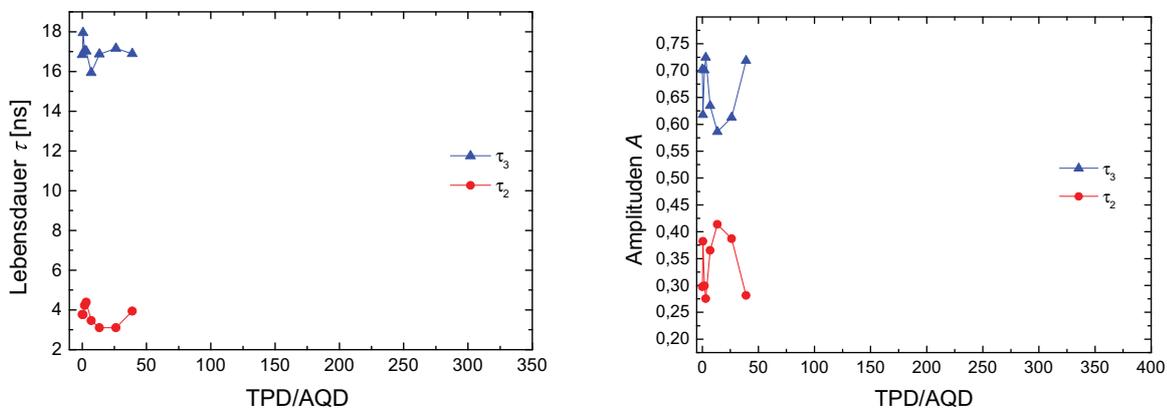
Intensitäten (siehe Abbildung 2.25) der ersten Abweichung. Der Bereich der zweiten Abweichung fehlt bei beiden Nanokristall-Sorten, da in diesem Fall Gleichung 2.26 auf Grund der ermittelten Werte für f_1 zu negativen Werten für $K_{app,1}$ führt.

In Abbildung 2.27 ist der Quotient der ermittelten scheinbaren SV-Konstanten der AQDs und IQDs als Funktion der zugegebenen TPD-Konzentration dargestellt. Da, wie bereits angeführt, die in Abbildung 2.25 markierte erste Abweichung von der theoretischen SV-Kurve bei den IQDs bei 6-mal höheren Halbleiter-Konzentrationen auftritt als bei den AQDs wurden die scheinbaren SV-Konstanten der AQDs mit denen der IQDs bei entsprechend höheren Konzentrationen verglichen. Die ermittelten Datenpunkte streuen um den (eingezeichneten) Mittelwert von $4,2 \pm 0,8$. Wie bereits im vorherigen Abschnitt 2.3.1 diskutiert, ist auf Grund der unterschiedlichen Bindungsstärken der verwendeten organischen Liganden anzunehmen, dass die Anbindung der TOPO-Liganden an IQDs stabiler ist als die Anbindung der gemischten Hülle aus TOPO und Amin bei den AQDs. Der Faktor zwischen den Bindungsstärken der beiden Liganden-Moleküle beträgt 3,6 und entspricht somit etwa dem in Abbildung 2.27 ermittelten Quotienten der scheinbaren SV-Konstante der beiden Nanokristall-Sorten.

In Abbildung 2.28 sind die ermittelten Lebensdauern und zugehörigen Amplituden graphisch zusammengefasst. Die gemessenen und normierten PL-Zerfälle beider Nanokristall-Sorten sind in Anhang A.3 gezeigt. Aus experimentellen Gründen ist bei der Messung der AQD-Nanopartikel das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlechter als bei den IQDs. Daher können die PL-Zerfälle der AQDs nicht tri-exponentiell wie bei den IQD-Nanopartikel, sondern nur bi-exponentiell, mit einer mittleren τ_2 und einer langsamen Lebensdauer τ_3 , angepasst werden. Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei abnehmender PL-Intensität die ermittelten Lebensdauern und Amplituden stärker beeinflusst, konnten nicht alle molare Verhältnisse wie für die IQDs vermessen werden. Betrachtet man die Änderung der drei Lebensdauerkomponenten der IQDs in Abbildung 2.28(a) fällt auf, dass die ermittelten Zeiten für alle drei Lebensdauerkomponenten bis zu der mit 1 bezeichneten Konzentration abfallen. Im Anschluss bleiben die gemessenen Lebensdauern konstant. Der Abfall der Lebensdauern im ersten Bereich (bis zur Linie 1) spricht für eine PL-Verringerung, die von dynamischen Quenchprozessen



(a) IQDs: Der Fehler für die Bestimmung der Lebensdauer beträgt 0,5 % und für die Amplitude 0,3 %.



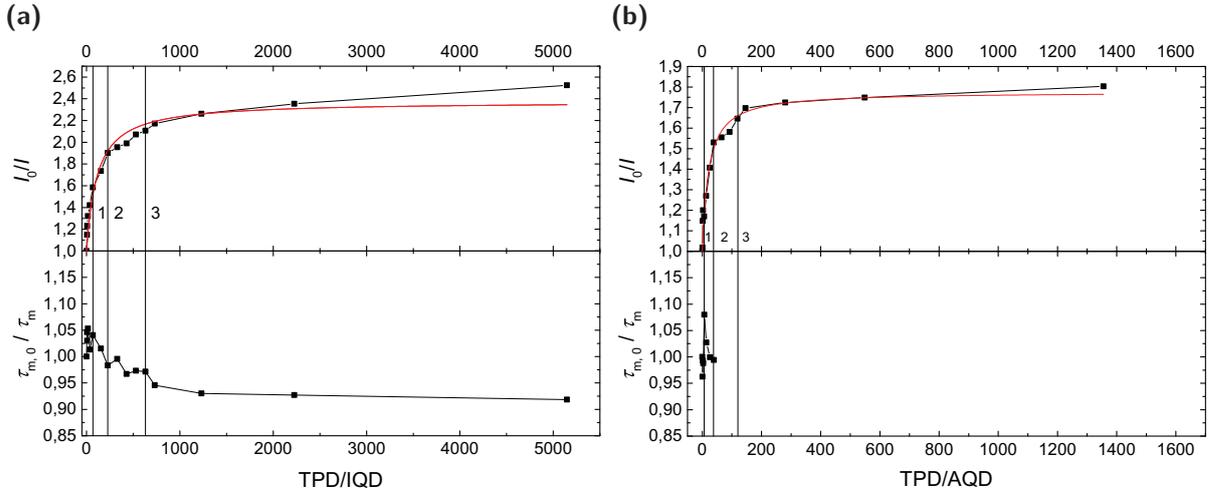
(b) AQDs: Der Fehler für die Bestimmung der Lebensdauer beträgt 1,0 % und für die Amplitude 1,2 %.

Abbildung 2.28

Änderung der PL-Lebensdauern und der zugehörigen Amplituden der CdSe/ZnS-Nanokristalle bei Erhöhung der TPD-Konzentration. Die drei mit Linien markierten Konzentrationen entsprechen den Markierungen in den Abbildungen 2.25 und 2.26 und sind im Text genauer beschrieben.

dominiert ist. Im zweiten Teil der Messreihe erfolgt, gekennzeichnet durch die stabilen Lebensdauern, ein Wechsel zu überwiegend statischen Quenchprozessen. Betrachtet man die zugehörigen Amplituden A_i der Lebensdauern fällt auf, dass mit dem Wechsel zu einem dominiert statischen Quenchen (ab Konzentration 1) die Amplitude der größten Lebensdauer τ_3 von 0,35 um 15 % auf 0,39 ansteigt. Gleichzeitig sinken die Anteile der beiden kleineren Lebensdauerkomponenten. Die beobachtete Änderung der PL-Intensitäten ergibt sich somit aus dynamischem Quenchen, dessen Einfluss mit zunehmender TPD-Konzentration sinkt, der Verringerung der Anzahl der lumineszierenden Nanokristalle und der häufigeren Besetzung eines langlebigem Zustandes mit der Lebensdauer τ_3 . Die (quadratischen) mittleren Lebensdauern τ_m (siehe Abbildung A.5 Anhang A.3) ergeben sich über

$$\tau_m = \frac{\tau_1^2 \cdot A_1 + \tau_2^2 \cdot A_2 + \tau_3^2 \cdot A_3}{\tau_1 \cdot A_1 + \tau_2 \cdot A_2 + \tau_3 \cdot A_3} \text{ bzw. } \tau_m = \frac{\tau_2^2 \cdot A_2 + \tau_3^2 \cdot A_3}{\tau_2 \cdot A_2 + \tau_3 \cdot A_3} \quad (2.32)$$


Abbildung 2.29

SV-Darstellung der Änderung der PL-Intensität und der mittleren Lebensdauer von (a) IQD- und (b) AQD-Nanopartikel bei Erhöhung der Anzahl der TPD-Moleküle je Nanokristall. Die drei mit Linien markierten Konzentrationen entsprechen den Markierungen in den Abbildungen 2.25 und 2.26 und sind im Text genauer beschrieben.

für die IQDs bzw. AQDs. Dabei überlagern sich die Änderungen der ermittelten Lebensdauern und der zugehörigen Amplituden. In der SV-Darstellung der mittleren Lebensdauer (Abbildung 2.29) ergibt sich ab Linie 1 ein abfallender Kurvenverlauf. Das bedeutet, dass ab diesem molaren Verhältnis zwischen Nanokristallen und TPD-Molekülen die mittlere Lebensdauer der Nanopartikel im Vergleich zu der Lebensdauer ohne TPD zunimmt. Dieser Anstieg begründet sich durch die Zunahme der Amplitude der längsten Lebensdauerkomponente τ_3 (siehe Abbildung 2.28).

Aufgrund des statischen Quenchens steigt mit zunehmender TPD-Konzentration die Anzahl der gequenchten Nanopartikel. Der Anteil der (verbliebenen) lumineszierenden Nanokristalle kann nach Gleichung 2.22 berechnet werden, wobei die Lebensdauer der mittleren Lebensdauer nach Gleichung 2.32 entspricht, und ist in Abbildung 2.30(a) für die IQD-Nanopartikel dargestellt. In der Darstellung ist zu erkennen, dass der Anteil der verbliebenen lumineszierenden Nanokristalle rasch abfällt. Ab einem molaren Verhältnis von 1 Nanopartikel zu 1000 TPD-Molekülen bleiben etwa 40 % der Nanokristalle übrig deren PL nicht gequench wird.

Nach Zhang *et al.* [126] kann für jede TPD-Konzentration die statische Q_{stat} und dynamische Quenchchiffizienz Q_{dyn} berechnet werden über

$$Q_{\text{stat}} = \frac{\left(A_{1,0} - A_1 \cdot \frac{c_F}{c_{F,0}}\right) \tau_{1,0} + \left(A_{2,0} - A_2 \cdot \frac{c_F}{c_{F,0}}\right) \tau_{2,0} + \left(A_{3,0} - A_3 \cdot \frac{c_F}{c_{F,0}}\right) \tau_{3,0}}{A_{1,0} \cdot \tau_{1,0} + A_{2,0} \cdot \tau_{2,0} + A_{3,0} \cdot \tau_{3,0}} \quad (2.33)$$

bzw.

$$Q_{\text{dyn}} = \frac{A_1 (\tau_{1,0} - \tau_1) + A_2 (\tau_{2,0} - \tau_2) + A_3 (\tau_{3,0} - \tau_3)}{A_{1,0} \cdot \tau_{1,0} + A_{2,0} \cdot \tau_{2,0} + A_{3,0} \cdot \tau_{3,0}}. \quad (2.34)$$

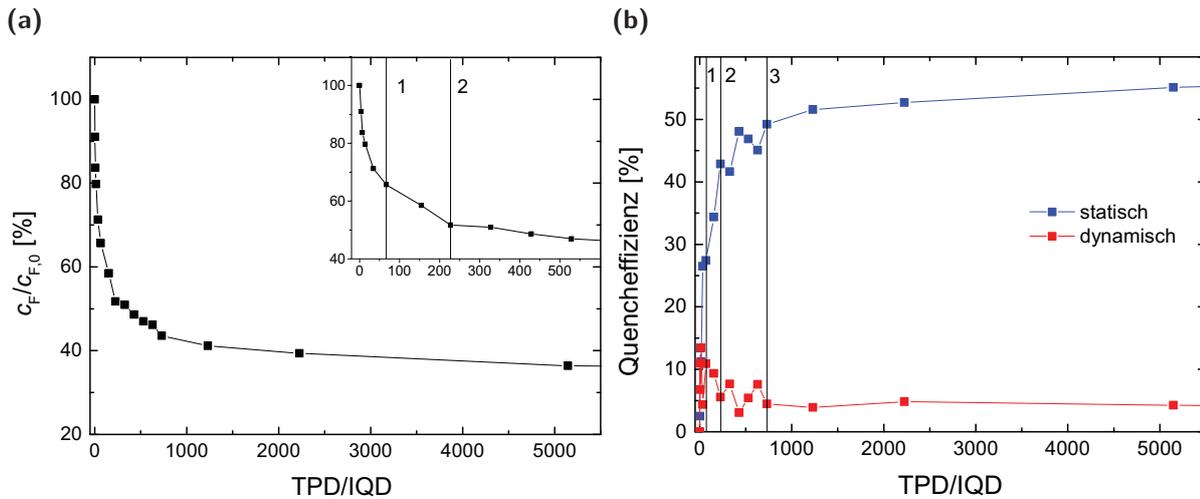


Abbildung 2.30

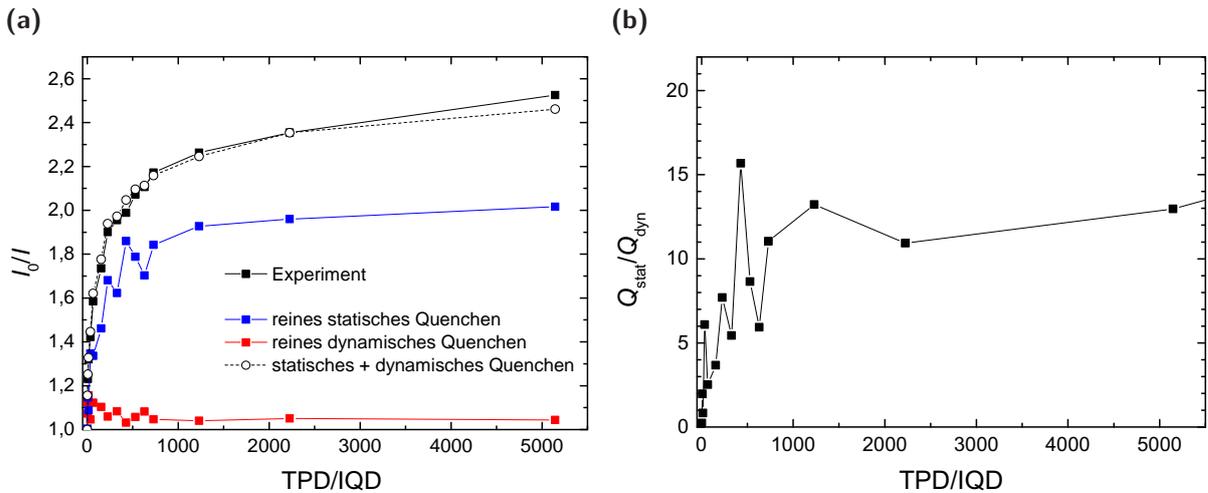
(a) Anteil der lumineszierenden IQDs berechnet nach Gleichung 2.22 (siehe Abschnitt 2.1.4) sowie (b) die Änderung der statischen und dynamischen Quencheffizienz berechnet über die Gleichungen 2.33 und 2.34 in Abhängigkeit von der zugegebenen TPD-Konzentration.

Die Formeln 2.33 und 2.34 ergeben sich aus Gleichung 2.22 (siehe Abschnitt 2.1.4), wobei hier die einfache mittlere Lebensdauer τ_{mittel}

$$\tau_{\text{mittel}} = \frac{\tau_1 \cdot A_1 + \tau_2 \cdot A_2 + \tau_3 \cdot A_3}{A_1 + A_2 + A_3} \quad (2.35)$$

verwendet wird. Die dynamische Quencheffizienz ergibt sich nur durch die Änderungen der ermittelten Zeiten für die drei Lebensdauerkomponenten. Die Änderung der Anzahl der lumineszierenden Nanokristalle und die Änderung der Amplituden der Lebensdauerkomponenten bestimmen die statische Quencheffizienz. In Abbildung 2.30(b) zeigt sich, dass die statische Quencheffizienz mit steigender TPD-Konzentration ansteigt und einen (konstanten) Wert von etwa 50 % bei einer Konzentration von 1 Nanokristall zu 730 TPD-Molekülen (Linie 3) erreicht. Die dynamische Quencheffizienz zeigt ebenfalls einen raschen Anstieg. Erreicht jedoch bereits bei einem Verhältnis von 1 Nanokristall zu 14 TPD-Molekülen mit rund 14 % ein Maximum und fällt anschließend bis zu der mit der Linie 3 gekennzeichneten Konzentration auf einen Wert von 4 % ab.

Aus den berechneten statischen und dynamischen Quencheffizienzen (siehe Abbildung 2.30) lässt sich berechnen wie groß die Änderung der gemessenen PL durch den jeweiligen Quenchprozess ist. In Abbildung 2.31(a) ist die experimentell beobachtete Änderung der PL (schwarze gefüllte Quadrate) dargestellt sowie die Änderungen, die bei reinem statischen (blaue Quadrate) und reinem dynamischem (rote Quadrate) Quenchen auftreten würden. In Abbildung 2.31(b) ist zudem der Quotient beider Quencheffizienzen dargestellt. Dieser steigt mit zunehmender TPD-Konzentration immer weiter an und nähert sich ab einer Konzentration von 1:730 einem konstanten Wert von etwa 11 an. Beide Darstellungen zeigen deutlich, dass die beobachteten Änderungen der PL-Intensität (fast) vollständig durch statische Quenchprozesse dominiert werden und die durch dynamisches

**Abbildung 2.31**

(a) Vergleich der experimentell beobachteten Änderung (schwarze Linie, gefüllte Quadrate) der PL-Intensität der IQDs bei Erhöhung der TPD-Konzentration im Vergleich zu den errechneten Anteilen, die durch statisches (blaue Linie) und dynamisches Quenchen (rote Linie) hervorgerufen wurden. Zur Kontrolle der errechneten Anteile ist zusätzlich die Summe beide Anteile (gestrichelte Linie + offene Kreise) gezeigt. (b) Vergleich der statischen und dynamischen Quencheffizienz in Abhängigkeit der zugegebenen TPD-Konzentration.

Quenchen hervorgerufenen Anteile, vor allem bei hohen TPD-Konzentrationen, vernachlässigbar sind.

Ausgehend von diesen Messungen würde man erwarten, dass bei ähnlichen Messreihen, d.h. bei Messungen an Nanokristallen mit einem CdSe-Kern und einem p-Leiter mit ähnlichen Energiewerten für das HOMO- und LUMO-Niveau wie für TPD, tendenziell dieselben Ergebnisse zu beobachten sind.

In einer Studie von Zhang *et al.* an CdSe/CdS-Nanokristalle (ohne organische Ligandenhülle) mit dem p-Leiter N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (NPB) fällt jedoch die PL-Intensität bei Erhöhung der Halbleiterkonzentration (von 0 μM auf 106 μM) annähernd linear ab bei gleichzeitigem Abfall der mittleren Lebensdauer τ_m [126]. Allerdings ist in der Studie nicht ersichtlich wie groß das Konzentrationsverhältnis zwischen Nanopartikeln und NPB ist. Daher lässt sich nicht klären, ob die Abweichungen durch unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse, verschiedene als Quencher fungierende Halbleiter, die unterschiedlichen Hüllen-Materialien oder die Liganden der Nanokristalle hervorgerufen werden. Die Abnahme der PL-Intensität und der mittleren Lebensdauer erklären Zhang *et al.* über dynamisches (Lochtransfer) und statisches Quenchen, wobei der statische Anteil des Quenchens durch die Verringerung der Anzahl an emittierenden Nanokristallen zustande kommt [126]. Zhang *et al.* zeigen in den ergänzenden Informationen der gleichen Studie die statische und dynamische Quencheffizienz von TPD für CdSe/CdS-Nanokristalle. Die dort dargestellten Kurvenverläufe zeigen dennoch ähnliche Veränderungen wie die in Abbildung 2.30(b) gezeigten Effizienzen.

In einer anderen Studie von Landes *et al.* an CdSe-Kern-Nanokristallen (mit TOPO-Hülle, Durchmesser 3,2 nm) zeigt die SV-Darstellung bei Erhöhung der Konzentration an zugegebenen n-Butylamin eine nichtlineare Änderung der PL-Intensität, die mit Hilfe der SV-Gleichung für zwei Anbindungsstellen beschrieben werden kann [18]. Da in dieser Arbeit zudem keine Änderung der Lebensdauer beobachtet werden konnte gehen die Autoren davon aus, dass die Reduzierung der PL-Intensität allein durch statische Quenchprozesse hervorgerufen wird. Durch Anbindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffes von n-Butylamin an Elektron-trap-Zustände auf der Nanokristall-Oberfläche müssen innerhalb des Partikels erzeugte Exzitonen direkt strahlungslos rekombinieren und können nicht über den trap-Zustand strahlend rekombinieren. Dabei existieren auf der Nanopartikel-Oberfläche zwei verschiedene Anbindungsstellen für n-Butylamin, die aufgrund unterschiedlicher Affinitäten verschiedene Anbindungskonstanten aufweisen [18]. In einer weiteren Studie von Landes *et al.* zeigten die Autoren, dass bei Reduzierung des Nanopartikel-Durchmessers (auf 1,6 nm) die Lebensdauer ebenfalls sinkt und somit neben statischem auch dynamisches Quenchen auftritt [19]. In diesem Fall ist den Autoren zufolge der dynamische Elektronen-Transfer vom Nanopartikel zum n-Butylamin effizienter als der strahlende Rekombinationspfad über tiefe trap-Zustände. Bei beiden Arbeiten von Landes *et al.* wird die n-Butylamin-Konzentrationen schrittweise von 0 M bis 0,04 M angehoben. Wie bei Zhang *et al.* ist allerdings nicht erkennbar wie groß das Konzentrationsverhältnis zwischen Nanopartikeln und Loch-Akzeptor (n-Butylamin) ist.

In einer Studie von Blaudeck [127] mit Pyridin konnte gezeigt werden, dass die Quencheffizienz von einzelnen Pyridin-Molekülen vergleichbar ist mit dem Quencheffekt durch Verdünnen der untersuchten CdSe/ZnS-Nanokristalle (mit TOPO-Liganden) mit dem verwendeten Lösungsmittel (Toluol). Gleichzeitig wird in der Studie deutlich, dass die Quencheffizienz von pyridin-substituierten Porphyrin-Molekülen höher ist als die einzelner Pyridin-Moleküle und sowohl durch die Anzahl der Substituenten also auch der Position des Stickstoffatoms innerhalb des Pyridin-Ringes bestimmt wird. Die Porphyrin-Moleküle bilden einen Komplex mit den Nanopartikeln beruhend auf der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffes im Pyridin-Ring mit den Zink in der ZnS-Hülle. Die Abhängigkeit von der Position des Stickstoffes im Pyridin-Ring ergibt sich durch sterische Hinderung (geometrische Gründe) [122, 127, 128]. Stellt man die Auslösung der PL der verwendeten Nanokristalle in der Studie von Blaudeck mit dem beobachteten Einfluss von TPD gegenüber wird deutlich, dass TPD eine vergleichbare Quencheffizienz wie Porphyrin hat, das mit einem meta-Pyridin-Ring substituiert ist [122, 127, 128].

2.3.3 Zusammenfassung

Beide Nanokristallen-Sorten zeigen in Ensemble-Untersuchung (in getrocknetem Toluol) eine Abnahme der PL-Intensität als Funktion der Zeit. Durch Zugabe von TPD wird in beiden Fällen die Abnahme der PL-Intensität beschleunigt und die Endintensität I_{end} sinkt gegenüber den Messungen ohne den organischen Halbleiter. Ensemble-Messungen der PL-Intensität mit ansteigenden Verhältnissen von TPD-Molekülen zu Nanokristallen zeigen einen nichtlinearen SV-Verlauf, wobei der Anteil der zugänglichen Anbindungsstellen f_1 bei den IQD-Nanokristallen rund 24 % größer ist als bei den AQD-Nanopartikeln. Gleichzeitig ist die scheinbare SV-Konstante der AQDs etwa 4,2-mal größer als

bei IQDs. Die beobachtete PL-Abnahme (fast) vollständig durch statisches Quenchen, durch Abnahme der Anzahl der lumineszierenden Nanokristalle, verursacht, wobei der Anteil der langlebigsten Lebensdauerkomponente τ_3 steigt.

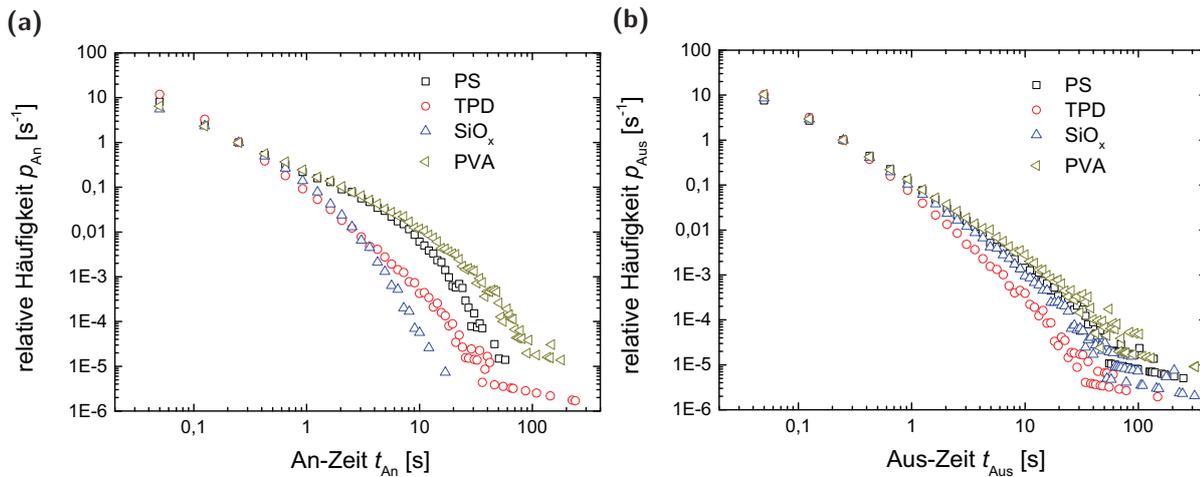
2.4 Einfluss der dielektrischen Eigenschaften der Matrix auf die Blinkdynamik von einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristallen

Im vorherigen Abschnitt 2.3.2 wurde gezeigt, dass in einem Lösungs-Ensemble die Anzahl der lumineszierenden Nanokristalle durch Erhöhung der TPD-Konzentration verringert wird und sich gleichzeitig die Lebensdauern und die zugehörigen Anteile der Lebensdauerkomponenten verändern. Dies hat auch einen deutlichen Einfluss auf die Blinkdynamik (der einzelnen Nanokristalle), da bei der Untersuchung von einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristallen mittels Mikroskopie-Verfahren nur emittierende Partikel beobachtet und analysiert werden können. So führt die Verringerung der Anzahl der lumineszierenden Nanokristalle (siehe Abbildung 2.30(a)) dazu, dass die Anzahl der im Mikroskop sichtbaren Nanokristalle immer weiter abnimmt. Gleichzeitig bedeutet der beobachtete Anstieg der langlebigsten Lebensdauerkomponente, dass innerhalb der PL-Zeitreihen einzelner Nanokristalle sowohl mehr als auch längere Aus-Zeiten auftreten. Dadurch sinkt der An-Zeit-Anteil und die Exponenten und Raten, die die Verteilung der An- und Aus-Zeiten beschreiben, werden beeinflusst.

Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass die Blinkdynamik von Nanokristallen durch die Umgebung der Nanopartikel beeinflusst wird [8–11, 15, 16, 21, 129]. So zeigen die Studie von Krasselt *et al.* [10] an CdSe/ZnS-Nanokristallen einen Anstieg der (relativen) Häufigkeiten langer An-Zeiten ($t_{An} > 1\text{ s}$) bei Erhöhung der Silanolgruppensdichte auf den verwendeten Siliziumoxid-Substraten. Den Einfluss der dielektrischen Konstanten ϵ des umgebenden Materials (= Matrix) haben insbesondere zwei Arbeiten von Issac *et al.* verdeutlicht [8, 11]. Danach hängt der Exponent des Potenzgesetzes der Aus-Zeiten-Verteilung und die Rate des exponentiellen Abfalls der An-Zeiten-Verteilung von ϵ ab [8, 11].

In Abbildung 2.32 sind die relativen Häufigkeiten der auftretenden An- und Aus-Zeiten der AQDs für vier verschiedene Matrizen, drei Isolatoren und dem organischen Halbleiter TPD, gezeigt. Beim Betrachten der Verteilungen scheint der Einfluss der dielektrischen Konstante des Matrix-Materials auf die Verteilung der An-Zeiten stärker zu sein als auf die Aus-Zeiten. Zur genauen Analyse wurden alle Verteilungen mit einem gestreckten exponentiellen Abfall (nach Gleichung 2.4, Kapitel 2.2.3) angepasst. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Vergleicht man die Änderungen der ermittelten Parameter des Potenzgesetzes in Tabelle 2.3 mit den dielektrischen Konstanten der zugehörigen Matrizen fällt auf, dass der Exponent α_{Aus} sowie die Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} mit steigender Polarisierbarkeit der umgebenden Moleküle sinken. Der Exponent α_{An} und die Abkling-Zeit Γ_{Aus}^{-1} zeigen dagegen keine Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit des umgebenden Materials.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus den Messungen der AQDs mit den Ergebnissen und dem Modell von Issac *et al.* [8] verglichen werden. Die von Issac *et al.* (siehe Abschnitt 2.1.3.1) verwendeten


Abbildung 2.32

Verteilungen (a) der An- und (b) Aus-Zeiten von CdSe/ZnS-Nanokristallen mit TOPO/HDA-Liganden in verschiedenen Matrizen bei einer Anregungsintensität von 80 W/cm^2 . Die Materialien sind in der Legende nach der Größe der dielektrischen Konstante, beginnend bei der Niedrigsten, geordnet. Die genauen Werte sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Zur weiteren Auswertung wurden die Häufigkeitsverteilungen mit einem gestreckten exponentiellen Abfall (nach Gleichung 2.4, Kapitel 2.2.3) angepasst. Die ermittelten Daten sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3

Zusammenfassung der Exponenten und Abkling-Zeiten für die An- und Aus-Zeiten-Verteilungen der CdSe/ZnS-Nanokristalle (aus Abbildung 2.32) angepasst mit einem gestreckten exponentiellen Abfall (nach Gleichung 2.4 Kapitel 2.2.3). Die Nanokristalle besitzen zwei unterschiedlichen organischen Hüllen: TOPO sowie TOPO/HDA, und die Messungen wurden in verschiedenen Matrizen, deren dielektrische Konstanten ϵ_M angegeben sind, durchgeführt.

Matrix	ϵ_M	Liganden	An-Zeiten		Aus-Zeiten	
			α_{An}	$\Gamma_{An}^{-1} [\text{s}]$	α_{Aus}	$\Gamma_{Aus}^{-1} [\text{s}]$
p-Terphenyl	2,12	TOPO	1,42*	11,1*	1,77*	130*
Polystyrol	2,53	TOPO	1,44*	9,9*	1,70*	130*
		TOPO + HDA	1,25	12,5	1,71	48
TPD	2,95	TOPO + HDA	1,69	3,75	1,66	36
Polymethylmethacrylat	3,40	TOPO	1,43*	8,5*	1,65*	130*
Siliziumoxid	3,80	TOPO	1,42*	7,6*	1,61*	120*
		TOPO + HDA	1,10	1,25	1,71	18
Polyvinylpyrrolidon	4,80	TOPO	1,44*	2,4*	1,58*	100*
Natriumchlorid	5,30	TOPO	1,43*	2,1*	1,54*	0*
Polyvinylalkohol	14,00	TOPO	1,14*	1,9*	1,46*	90*
		TOPO + HDA	1,14	18,1	1,55	15

* Die Daten stammen aus Referenz [11].

CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-Liganden entsprechen in ihren Eigenschaften den in dieser Arbeit verwendeten IQD-Nanokristallen (siehe Abschnitt 2.2.1).

2.4.1 Analyse der Aus-Zeiten-Verteilungen

In Abbildung 2.33 sind die Exponenten α_{Aus} in Abhängigkeit von der Onsager-Funktion (berechnet nach Gleichung 2.12 in Abschnitt 2.1.3.1) der dielektrischen Konstante ϵ_M des verwendeten Matrix-Materials (siehe Tabelle 2.3) gezeigt. Die Darstellung enthält sowohl die Daten für die CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-/HDA-Liganden (aus Abbildung 2.32) also auch die Daten der Nanopartikel mit TOPO-Liganden aus den Untersuchungen von Issac *et al.* [8, 11]. Die für die AQDs bestimmten Werte in PS und TPD, d.h. für Materialien mit $f(\epsilon_M) < 0,6$, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Nanopartikel passiviert mit TOPO. Dagegen zeigt sich bei Zunahme der dielektrischen Konstante des verwendeten Matrix-Materials (Siliziumoxid und PVA) ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Messreihen. Die Daten beider Nanokristall-Sorten können durch einen linearen Zusammenhang mit dem Reaktionsfeld der umgebenden Matrix (schwarz gepunktet für die Nanokristalle mit TOPO und rot gepunktet für die Nanokristalle mit TOPO/HDA) angepasst werden. Die erhaltenen Anpassungen verdeutlichen nochmals den Unterschied zwischen den beiden Datensätzen. Wird α_{Aus} , wie angenommen, allein durch die Polarisierbarkeit der Matrix-Moleküle bestimmt, müssten sich für beide Messreihen jeweils die gleiche Abhängigkeit der Exponenten zur Onsager-Funktion der Matrix $f(\epsilon_M)$ ergeben.

Überträgt man das Onsager-Model [99] eines Dipols in einer polarisierbaren Matrix (siehe Abbildung 2.12(a) in Abschnitt 2.1.3.1) auf ein nahe der Nanokristall-Oberfläche getrapptes Elektron wird deutlich, dass das Reaktionsfeld nicht nur von den dielektrischen Eigenschaften der Matrix-Moleküle, sondern ebenfalls von den dielektrischen Eigenschaften des CdSe/ZnS-Nanokristalls selbst und der verwendeten organischen Liganden bestimmt wird. In erster Näherung lässt sich für ein Gemisch die Additivität der Onsager-Funktion (siehe Gleichung 2.12 in Abschnitt 2.1.3.1) der Komponenten entsprechend der molaren Verhältnisse bzw. der Volumenverhältnisse x nutzen. Für die Onsager-Funktion des getrapptes Elektrons gilt somit bei Verwendung von Nanokristallen passiviert mit TOPO

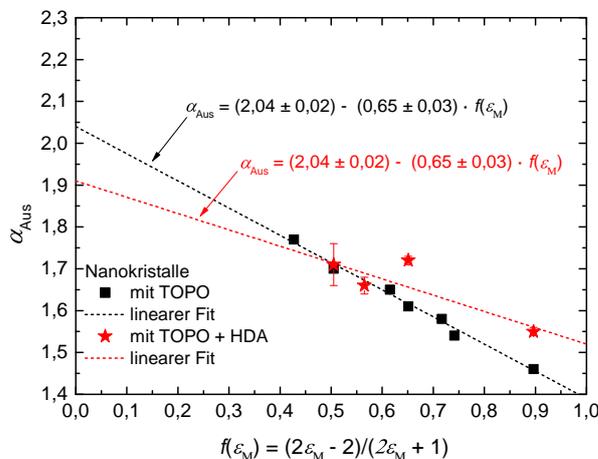


Abbildung 2.33

Abhängigkeit des Exponenten α_{Aus} der Aus-Zeiten-Verteilungen aus Abbildung 2.32(b) von der Onsager-Funktion der umgebenden Matrix $f(\epsilon_M)$ berechnet nach Gleichung 2.4 (Kapitel 2.2.3), sowie die lineare Anpassungen beider Messreihen. Die Daten für die CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-Liganden stammen aus Referenz [11].

$$f(\epsilon_e) = x_{\text{CdSe/ZnS}} f(\epsilon_{\text{CdSe/ZnS}}) + x_{\text{Matrix}} f(\epsilon_M) + x_{\text{TOPO}} f(\epsilon_{\text{TOPO}}) \quad (2.36)$$

bzw. mit TOPO/HDA

$$f(\epsilon_e) = x_{\text{CdSe/ZnS}} f(\epsilon_{\text{CdSe/ZnS}}) + x_{\text{Matrix}} f(\epsilon_M) + x_{\text{TOPO}} f(\epsilon_{\text{TOPO}}) + x_{\text{HDA}} f(\epsilon_{\text{HDA}}). \quad (2.37)$$

Die Berechnung der Onsager-Funktionen für die Nanokristalle^{xvii}, die verwendeten Liganden und das Matrix-Material erfolgt jeweils nach Gleichung 2.12, wobei die dielektrischen Konstanten der Liganden bzw. von CdSe und ZnS $\epsilon_{\text{TOPO}} = 2,5$ und $\epsilon_{\text{HDA}} = 2,25$ [130] bzw. $\epsilon_{\text{CdSe}} = 9,3$ und $\epsilon_{\text{ZnS}} = 8,25$ [131] sind.

Im Abschnitt 2.3.1 wurden die maximalen Bedeckungsgrade der Nanokristalle mit Liganden aufgrund der ermittelten Durchmesser mit 28 % für die Nanopartikel mit TOPO-Liganden und 23 % für die größeren Nanopartikel mit TOPO-/ HDA-Liganden^{xviii} abgeschätzt. Im gleichem Abschnitt wurde gezeigt, dass bei der zur Probenpräparation^{xix} notwendigen Verdünnung der Nanokristalle im Lösungsmittel, die Liganden von der Nanopartikel-Oberfläche desorbieren und der Bedeckungsgrad somit sinkt. Dies ermöglicht ein Eindringen größerer Matrix-Moleküle in die Liganden-Hülle, bezeichnet als Interkalation, wobei die Eindringtiefe von den sterischen und chemischen Wechselwirkungen der Liganden- und Matrix-Moleküle bestimmt wird [125, 132, 133]. Aber auch die Größe der Nanokristalle hat einen Einfluss. So bilden sich bei größeren Nanopartikeln Facetten aus, die ein Eindringen der Matrix-Moleküle begünstigen [125]. Somit hängen die Volumenverhältnisse und damit verbunden auch die Einflüsse der dielektrischen Konstanten auf das Reaktionsfeld von mehreren Parametern ab: (1) dem realen Bedeckungsgrad der Nanopartikel-Oberfläche mit Liganden bzw. bei mehr als einer Ligandensorte dem jeweiligen Anteil, (2) dem Interkalationsgrad, d.h. wie viele Matrix-Moleküle wie weit in die Liganden-Hülle eindringen, (3) der räumlichen Position des trap-Zustandes, also dem Abstand zur Nanokristall-Oberfläche und (4) der Güte oder Dicke der Zinksulfid-Hülle, die um den Nanokristall herum unterschiedlich sein kann (siehe Abschnitt 2.1.1). Alle Parameter variieren nicht nur aufgrund unterschiedlicher sterischer und chemischer Wechselwirkungen bei der Änderung des verwendeten Matrix-Materials, sondern auch innerhalb einer Matrix von Nanopartikel zu Nanopartikel und infolge der räumlichen Verteilung der trap-Zustände (siehe Abschnitt 2.1.1) und der Liganden auf der Nanopartikel-Oberfläche sowie der Inhomogenität der ZnS-Hülle für jedes getrappte Elektron. Somit ändern sich für jedes getrappte Elektron die genauen Volumenverhältnisse in Gleichung 2.36 bzw. 2.37.

Das elektrische Feld eines Elektrons wird entsprechend der dielektrischen Konstante des umgebenden Materials gedämpft, fällt aber erst im Unendlichen auf null ab. Allerdings haben solvatochromatische Untersuchungen gezeigt, dass fast 90 % der Wechselwirkungen zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel durch die Moleküle innerhalb der ersten Lösungsmittelhülle hervorgerufen werden [132]. Bei der Größe der verwendeten Liganden (siehe Tabelle 2.1 im Kapitel 2.2) entspricht eine

^{xvii} Dabei wird vereinfachend angenommen, dass die dielektrischen Eigenschaften dem Volumenmaterial entsprechen.

^{xviii} Dieser Bedeckungsgrad ist theoretisch maximal erreichbar bei einer reinen TOPO-Hülle.

^{xix} Bedingt durch die notwendigen Präparationsschritte (siehe Abschnitt 2.2.2.2.) vergehen ungefähr 2 min vom Verdünnen der Nanokristall-Stammlösung bis zur hergestellten Probe.

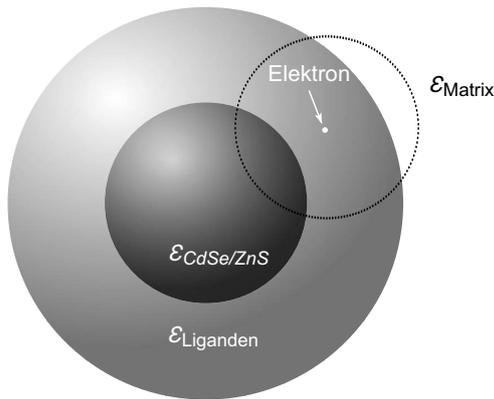


Abbildung 2.34

Zur Abschätzung des Einflusses der dielektrischen Konstanten des Nanokristalls, der verwendeten Liganden und der Matrix wird angenommen, dass die Liganden eine vollständige Hülle um den Nanopartikel bilden und das Elektron in einem trap-Zustand innerhalb dieser Hülle lokalisiert ist. Durch die Ausdehnung des Reaktionsfeld (gepunktet dargestellt) über die Liganden-Hülle hinaus wird das Elektron auch durch die dielektrischen Eigenschaften der Matrix und Nanopartikel in dem trap-Zustand stabilisiert. Wie stark der Einfluss der dielektrischen Eigenschaften des Nanokristalls und der Matrix ist hängt dabei von der Position des Elektron-trap-Zustandes ab.

Moleküllage einem Radius von 1 nm um das getrappte Elektron. Diese Näherung lässt sich in einem (stark) vereinfachtem Modell, skizziert in Abbildung 2.34, verwenden, um einen Vergleich der Daten zu ermöglichen und den Einfluss der dielektrischen Eigenschaften des Nanokristalls und des Matrix-Materials abzuschätzen. Dabei wird angenommen, dass diese erste Moleküllage der Ausdehnung des Reaktionsfeldes entspricht, die Liganden einen geschlossenen Film um den Nanopartikel bilden und die Matrix-Moleküle nicht in die Ligandenhülle interkalieren. Damit hängt der Einfluss der dielektrischen Konstante des Nanokristalls und der Matrix, repräsentiert durch die Volumenverhältnisse in Gleichung 2.36 bzw. 2.37, nur von der Position des lokalisierten Elektrons ab.

In Abbildung 2.35 ist die Abhängigkeit des Exponenten α_{Aus} für die Aus-Zeiten-Verteilungen nach Gleichung 2.36 bzw. 2.37 für drei verschiedene Abstände der trap-Zustände von der Nanopartikel-Oberfläche dargestellt. Die Abhängigkeiten der Exponenten von der Onsager-Funktion $f(\epsilon_e)$ wurden linear gefittet und die Anpassungsparameter sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Wird das Elektron direkt auf der Oberfläche des Nanokristalls getrappt trägt die Polarisierbarkeit der Matrix nicht zum Reaktionsfeld bei. Bei diesem Extremfall liegen alle experimentell ermittelten Exponenten auf

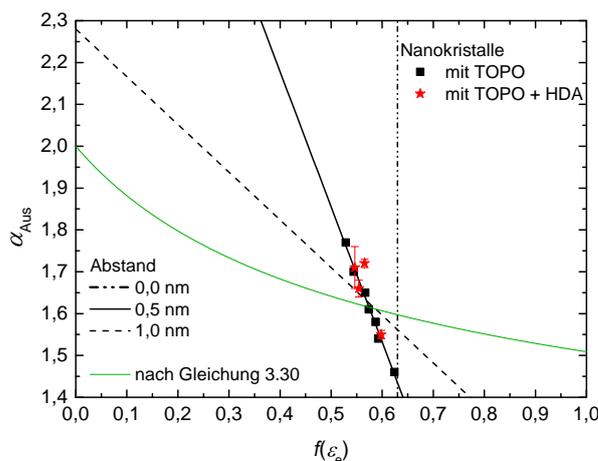


Abbildung 2.35

Abhängigkeit der Exponenten α_{Aus} der Aus-Zeiten-Verteilungen aus Abbildung 2.32(b) von der Onsager-Funktion $f(\epsilon_e)$ (berechnet nach Gleichung 2.36 bzw. 2.37) eines Elektrons, das außerhalb des Nanokristalls getrappt ist. Die Berechnung der Onsager-Funktion wurde dabei für drei verschiedene Abstände zur Nanokristall-Oberfläche durchgeführt. Zur besseren Sichtbarkeit sind nur die Daten für den mittleren Abstand von 0,5 nm eingetragen. Für alle drei Abstände ist die lineare Anpassung der Daten gezeigt und die Fitparameter sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst. Die grüne Linie zeigt die Anpassung der Daten nach dem von Issac et al. erweiterten Modell von Verberk et al. nach Gleichung 2.13 (in Abschnitt 2.1.3.1). Die Daten für die Nanokristalle mit TOPO-Liganden stammen aus Referenz [11].

Tabelle 2.4

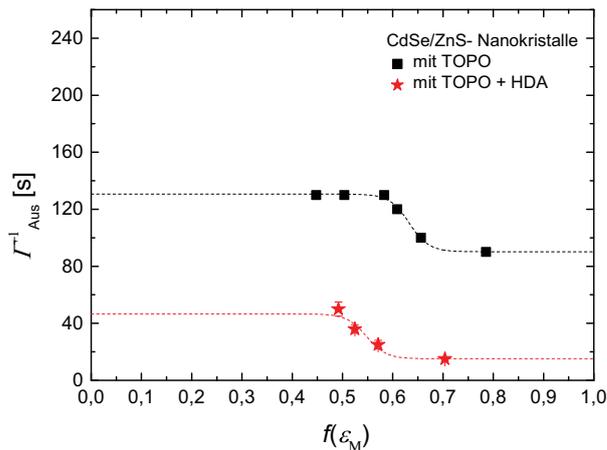
Anstiege und maximale Exponenten $\alpha_{\text{Aus,max}}$ ermittelt aus linearen Anpassungen für α_{Aus} in Abhängigkeit von der Onsager-Funktion der Matrix $f(\epsilon_e)$ und dem Abstand des trap-Zustandes von der Nanopartikel-Oberfläche für Nanokristalle mit TOPO- und TOPO-/HDA-Liganden aus Abbildung 2.35.

Abstand	$\alpha_{\text{Aus,max}}$	Anstieg
0,0 nm	$f(\epsilon_e) = 0,63$	
0,5 nm	$3,47 \pm 0,09$	$- 3,23 \pm 0,15$
1,0 nm	$2,28 \pm 0,03$	$- 1,14 \pm 0,05$

einer Senkrechten, die durch die dielektrischen Konstanten des Nanopartikel-Materials und der Liganden bestimmt wird. Der Abstand von 1 nm zur Oberfläche (bei einem Radius des Reaktionsfeldes von ebenfalls 1 nm) stellt den zweiten Extremfall dar, da in dieser Situation die Polarisierbarkeit des Nanopartikel-Materials keinen Einfluss hat. Bei einem mittleren Abstand der trap-Zustände von 0,5 nm (durchgezogene Linie) tragen alle drei Komponenten zum Reaktionsfeld bei. Anzumerken ist dabei, dass für beide Nanokristall-Sorten der Einfluss der Liganden auf $f(\epsilon_e)$ am stärksten ist. Aufgrund des unterschiedlichen Kerndurchmessers (bestimmt in Abschnitt 2.2.1) und der damit verbundenen unterschiedlichen Krümmung der Nanopartikel-Oberfläche ist der Einfluss der Liganden bei den Nanopartikeln mit TOPO mit etwa 67,2% stärker als bei den größeren Nanopartikeln mit TOPO/HDA (etwa 62,8%). Der Anteil der Matrix auf $f(\epsilon_e)$ liegt nach diesem vereinfachten Modell bei rund 20,3% bzw. 19,2% für die Nanokristalle mit einer Hülle aus TOPO bzw. TOPO/HDA.

Im Folgenden sollen die experimentellen Daten noch mit dem self-trapping-Modell (siehe Abschnitt 2.1.3.1 Gleichung 2.13) verglichen werden. Die Anpassung der experimentellen Daten nach diesem Zusammenhang ist in Abbildung 2.35, als grüne Kurve, eingetragen. Aus der Anpassung ergibt sich für die Tunnelbarriere $\Delta E_v = 0,26$ eV und für die maximale Stabilisierungsenergie $E_0 = 0,74$ eV. Wie auch in der Studie von Issac *et al.* [8] kann mit dieser Anpassung zwar der generelle Trend der Änderung der Exponenten durch die dielektrischen Eigenschaften des Matrix-Materials wiedergegeben werden, nicht aber die absoluten Werte.

Durch trapping des Elektrons entsteht eine Aus-Zeit, die, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, durch zwei Prozesse beendet werden kann. Die Verteilungen der Aus-Zeiten, genauer gesagt die Abkling-Zeiten Γ_{Aus}^{-1} , geben Aufschluss über einen der beiden Prozesse: trapping des im Nanokristall verbliebenen delokalisierten Loches. Die Abkling-Zeiten der Aus-Zeiten-Verteilungen sind, als Funktion der Onsager-Funktion der Matrix $f(\epsilon_M)$, in Abbildung 2.36 gezeigt. Auffällig ist sowohl der Größenunterschied zwischen den ermittelten Werten beider Messreihen, als auch die Stufe (Abnahme der Abkling-Zeit bei Anstieg der Polarisierbarkeit der Matrix), die sich in beiden Messreihen zeigt. Eine Abnahme der Abkling-Zeit bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, dass das Loch in einem intrinsischen trap-Zustand des Nanopartikels lokalisiert wird, steigt. Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt hängt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Exzitons unter anderem von dem Durchmesser des Nanokristalls ab. Dadurch sinkt mit zunehmender Größe des Nanopartikels die Aufenthaltswahrscheinlichkeit

**Abbildung 2.36**

Abhängigkeit der Abkling-Zeiten Γ_{Aus}^{-1} der Aus-Zeiten-Verteilungen aus Abbildung 2.32(b) von der Onsager-Funktion der umgebenden Matrix $f(\epsilon_M)$ berechnet nach Gleichung 2.12. Die Daten für die Nanokristalle mit TOPO-Liganden stammen aus Referenz [11]. Die gestrichelten Linien zeigen die Anpassungen der Messreihen mittels einer Boltzmann-Funktion.

eines Loches im Bereich der Grenzfläche zwischen CdSe-Kern und ZnS-Hülle und im Bereich der ZnS-Hülle, d.h. in den Bereichen der Loch-trap-Zustände. Somit würde man für Nanokristalle mit einem kleineren Kerndurchmesser eine größere trap-Wahrscheinlichkeit und damit verbunden eine kleine Abkling-Zeit erwarten. Dass die beiden Messreihen einen gegenteiligen Trend zeigen, kann daran liegen, dass durch unterschiedliche Liganden (TOPO bzw. TOPO/HDA) und verschiedene Herstellungsprozesse bei den größeren Nanokristallen mit TOPO-/HDA-Liganden mehr intrinsische trap-Zustände existieren und die trap-Wahrscheinlichkeit der Löcher gegenüber den Nanokristallen mit TOPO-Liganden steigt.

Die Abnahme der Abkling-Zeit Γ_{Aus}^{-1} mit der dielektrischen Konstante der Matrix reduziert die Häufigkeit sehr langer Aus-Zeiten. Dieser Effekt wird allerdings in der Aus-Zeiten-Verteilung durch die stärkere Änderung des Aus-Zeiten-Exponenten überlagert. Die flacheren Verläufe des Potenzgesetzes (gekennzeichnet durch die kleineren Werte von α_{Aus}) führen zu einem Anstieg der (relativen) Häufigkeiten von langen Aus-Zeiten. In der Studie von Issac *et al.* [11] konnte eine lineare Abhängigkeit der Abkling-Zeiten Γ_{An}^{-1} der An-Zeiten-Verteilungen von der dielektrischen Konstante der umgebenden Matrix beobachtet werden. Dies entspricht einer Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen vom Nanokristall in trap-Zustände durch die gestiegene Polarisierbarkeit der Matrix-Moleküle. Dass die Messreihen beider Nanokristall-Sorten eine Stufe in den ermittelten Abkling-Zeiten Γ_{Aus}^{-1} aufweisen, deutet auf einen ähnlichen, aber nicht so stark ausgeprägten Prozess für die Löcher hin. D.h. die intrinsischen trap-Zustände des Nanokristalls werden nicht durch eine vollständig geschlossene Ligandenhülle von der umgebenden Matrix abgeschirmt, sondern können durch die Polarisierbarkeit der Matrix-Moleküle energetisch beeinflusst werden, wobei dieser Einfluss nur in einen schmalen Bereich der dielektrischen Konstante der Matrix einen messbaren Effekt zeigt. Für die Änderung der trap-Wahrscheinlichkeit wird eine bestimmte Polarisierbarkeit der umgebenden Moleküle benötigt und steigt an bis eine weitere Erhöhung der dielektrischen Konstante keinen Einfluss mehr auf den Tunnelprozess hat. Dass der Übergang bei den Nanokristallen mit TOPO zu leicht größeren Werten für die dielektrische Konstanten der Matrix verschoben ist gegenüber den Nanokristallen mit TOPO/HDA kann dabei durch die Größe der Nanopartikel, deren Herstellungsprozess und/oder die verwendeten Liganden (und deren (dielektrischen) Eigenschaften) begründet sein.

2.4.2 Analyse der An-Zeiten-Verteilungen

Issac *et al.* [11] konnten in ihrer Studie zeigen, dass bei unverändertem An-Zeiten-Exponent α_{An} die Abkling-Zeiten Γ_{An}^{-1} durch die dielektrischen Eigenschaften der umgebenden Matrix mitbestimmt werden. Durch Erhöhung der Transferrate von Elektronen zu bestehenden trap-Zuständen sinkt mit steigender Polarisierbarkeit der Matrix die (relative) Häufigkeit langer An-Zeiten. Dass die Häufigkeit dieser langen An-Zeiten auch bei Reduzierung der Silanolgruppensdichte auf der Substratoberfläche sinkt, konnte, wie bereits erwähnt, jüngst in einer Studie von Krasselt *et al.* [10], an CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO-Liganden) auf 100 nm dicken Siliziumoxid, gezeigt werden. Der Einfluss der Silanolgruppen lässt sich auf neu erzeugte trap-Zustände, in denen ein Loch lokalisiert werden kann, zurückführen [10]. Diese trap-Zustände äußern sich in der An-Zeiten-Verteilung^{xx} durch eine Erhöhung der Häufigkeit von langen An-Zeiten, die durch eine zusätzliche und additiv verknüpfte Exponentialfunktion (vergleiche Gleichung 2.4 in Abschnitt 2.1.2) beschrieben werden kann

$$p_{An}(t_{An}) = A \cdot t_{An}^{-\alpha_{An}} \cdot e^{-\Gamma_{An} t_{An}} + B \cdot e^{-\gamma_{An} t_{An}}, \quad (2.38)$$

wobei B die Amplitude und γ_{An} die Rate bzw. γ_{An}^{-1} die Abkling-Zeit der zusätzlichen Exponentialfunktion (= An-Zeiten-Überhöhung) bezeichnen [10]. Weitere Messungen weisen diese An-Zeiten-Überhöhung auch an den An-Zeiten-Verteilungen einzelner CdSe/ZnS-Nanokristallen in PS, PVA und PMMA nach [16, 134]. In einigen anderen Arbeiten wird zwar nicht auf die An-Zeiten-Überhöhung eingegangen, allerdings lässt sich deren Auftreten in den gezeigten Ergebnissen erkennen [12, 23, 80, 135, 136].

Daher wurden die An-Zeiten-Verteilungen in Abbildung 2.32(a) zusätzlich mit der Überhöhung entsprechend Gleichung 2.38 angepasst um einen Vergleich zwischen beiden Varianten zu ermöglichen. In Tabelle 2.5 sind die Fitparameter für beide Anpassungsvarianten zusammengefasst. Bei einer geringen An-Zeiten-Überhöhung, wie bei TPD und Siliziumoxid, wird die Anpassung von α_{An} und Γ_{An}^{-1} durch den zusätzlichen exponentiellen Abfall nicht beeinflusst. Bei PS und PVA führt die Berücksichtigung der An-Zeiten-Überhöhung dagegen zu einem kleinerem Wert für α_{An} und Γ_{An}^{-1} . Die Abkling-Zeiten Γ_{An}^{-1} sind als Funktion der Onsager-Funktion der umgebenden Matrix $f(\epsilon_M)$ in Abbildung 2.37(a) gezeigt. Für die Nanokristalle mit TOPO-/HDA-Liganden kann die Abhängigkeit für PS, Siliziumoxid und TPD wie für die Nanopartikel nur mit TOPO-Liganden durch einen linearen Zusammenhang angepasst werden. Da die Berücksichtigung der An-Zeiten-Überhöhung bei PS zu einem kleineren Wert für Γ_{An}^{-1} führt, hängt der genaue Verlauf der Gerade von der gewählten Anpassungsvariante ab. Im Fall von PVA ($f(\epsilon_M) = 0,89$) zeigt sich ein besonders deutlicher Einfluss der verwendeten Näherung auf den ermittelte Wert der Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} , allerdings ist auch mit Berücksichtigung der Überhöhung die ermittelte Zeit größer als erwartet. Zudem steigt für PVA auch der Anteil der An-Zeiten-Überhöhungen (siehe Tabelle 2.5), nachdem deren Einfluss zunächst mit steigender Polarisierbarkeit des Matrix-Materials abgenommen hat.

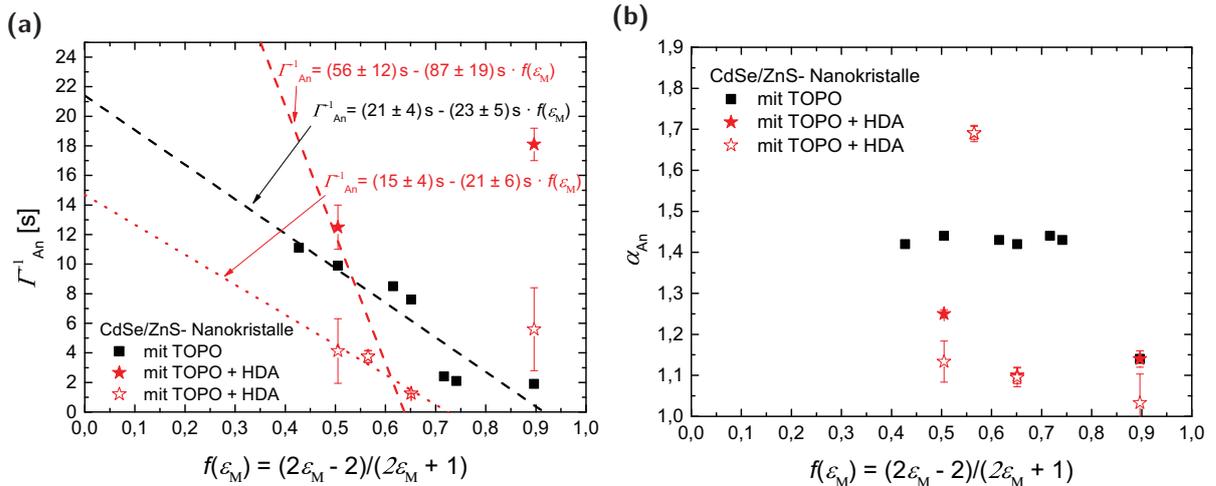
In der Arbeit von Krasselt *et al.* [10] zum Einfluss der Silanolgruppensdichte auf Siliziumoxid-Oberflächen auf die An-Zeiten-Verteilungen wurde gezeigt, dass die An-Zeiten-Überhöhung und deren

^{xx} Die An-Zeiten-Verteilung zeigt keine Abhängigkeit von der Silanolgruppensdichte [10].

Tabelle 2.5

Zusammenfassung der Fitparameter für die An-Zeiten-Verteilungen der CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-/HDA-Liganden aus Abbildung 2.32(a) in verschiedenen Matrizen bei Anpassung mit einem gestreckten exponentiellen Abfall ohne und mit Berücksichtigung einer An-Zeiten-Überhöhung (nach Gleichung 2.4 bzw. 2.38). Das Amplitudenverhältnis B/A ist ein Maß dafür wie stark die auftretende An-Zeiten-Überhöhung ist.

Matrix	ϵ_M	Variante	α_{An}	Γ_{An}^{-1} [s]	γ_{An}^{-1} [s]	B/A
Polystyrol	2,53	ohne Überhöhung	1,25	12,45		
		mit Überhöhung	1,13	4,12	5,45	$0,22 \pm 0,16$
TPD	2,95	ohne Überhöhung	1,69	3,75		
		mit Überhöhung	1,69	3,75	5,89	$0,019 \pm 0,008$
Siliziumoxid	3,80	ohne Überhöhung	1,10	1,25		
		mit Überhöhung	1,10	1,25	3,81	$0,004 \pm 0,001$
Polyvinylalkohol	14,00	ohne Überhöhung	1,14	18,1		
		mit Überhöhung	1,03	5,60	66,7	$0,16 \pm 0,11$


Abbildung 2.37

Abhängigkeit der An-Zeiten-Verteilungen aus Abbildung 2.32(a) von der Onsager-Funktion der umgebenden Matrix $f(\epsilon_M)$: (a) zeigt den Einfluss auf die Abkling-Zeiten Γ_{An}^{-1} für die Nanopartikel mit TOPO-Liganden (schwarz) sowie für die Nanopartikel mit TOPO-/HDA-Liganden nach der gestreckten exponentiellen Anpassung (siehe Gleichung 2.4 und Tabelle 2.5 - gefüllte Sterne) und mit der zusätzlichen An-Zeiten-Überhöhung (siehe Gleichung 2.38 und Tabelle 2.5 - offene Sterne). Für beide Nanokristall-Sorten sind die linearen Anpassungen der Daten gezeigt. (b) zeigt den Einfluss auf die Exponenten α_{An} . Für die Nanopartikel mit TOPO-/HDA-Liganden sind die ermittelten Daten nach der gestreckten exponentiellen Anpassung (siehe Gleichung 2.4 und Tabelle 2.5 - gefüllte Sterne) und mit der zusätzlichen An-Zeiten-Überhöhung (siehe Gleichung 2.38 und Tabelle 2.5 - offene Sterne) dargestellt. Die Daten der Nanopartikel mit TOPO-Liganden stammen aus Referenz [11].

charakteristische Abkling-Zeit γ_{An}^{-1} mit sinkender Anzahl von vorhandenen Silanolgruppen auf der Oberfläche kleiner wird. Die Erhöhung der Anzahl zusätzlich eingebrachter trap-Zustände, ähnlich der durch Silanolgruppen, und der damit verbundene Anstieg der (relativen) Häufigkeit langer An-Zeiten kann sich mit der erhöhten trap-Wahrscheinlichkeit durch die vergrößerte Polarisierbarkeit der umliegenden Matrix-Moleküle und der damit verbundenen Abnahme der Häufigkeit langer An-Zeiten überlagern. Dieser Ansatz wird in Kapitel 2.6 bei der genaueren Diskussion der zugrunde liegenden Mechanismen aufgegriffen.

Wie bereits bei den Abkling-Zeiten zeigt sich in Abbildung 2.37(b), dass die ermittelten Exponenten α_{An} der An-Zeiten-Verteilungen für die Nanokristalle mit TOPO-/HDA-Liganden von der verwendeten Anpassungsmethode abhängen. Bei Berücksichtigung der An-Zeiten-Überhöhung zeigt sich im Rahmen der Fehlergenauigkeit für die drei untersuchten Isolatoren (Polystyrol, Siliziumoxid, Polyvinylalkohol), wie bereits bei den Messungen von Issac *et al.* [11], keine Abhängigkeit von den dielektrischen Eigenschaften der umgebenden Moleküle. Für TPD ergibt sich eine deutliche Abweichung des Exponenten von den übrigen drei Werten. Der Exponent von TPD ist fast 50 % größer als der für die Messung in Polystyrol, das mit 2,53 eine etwa vergleichbare dielektrische Konstante wie TPD ($\epsilon = 2,90$) hat. Dies entspricht einer gestiegenen Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen vom Kern der Nanokristalle zu trap-Zuständen außerhalb des Nanopartikels. Eine ähnliches Ergebnis zeigt sich auch in der Studie von Bixby *et al.* [21], in welcher die Blinkdynamik von CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO-Liganden) in TPD und PMMA verglichen wird. Dort ergibt die Anpassung der An-Zeiten-Verteilungen (mit einem gestreckten exponentiellen Abfall ohne die An-Zeiten-Überhöhung nach Gleichung 2.38) einen Wert von 1,60 für den Exponenten α_{An} in TPD und von 1,43 in PMMA ($\epsilon = 3,80$). Laut den Autoren wird der Anstieg des Exponenten α_{An} in TPD gegenüber PMMA durch die erhöhte Anzahl von positiven Ladungsträgern im Matrix-Material verursacht.

2.4.3 Zusammenfassung

Sowohl die Verteilungen der An- als auch der Aus-Zeiten zeigen eine Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit des verwendeten Matrix-Materials, wobei der Einfluss auf die Exponenten α_{Aus} am stärksten ist. Die Änderung von α_{Aus} sowohl von CdSe/ZnS-Nanokristallen mit TOPO-Liganden aus den Referenzen [8, 11] als auch die der in dieser Arbeit untersuchten größeren CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-/HDA-Liganden lassen sich unter Verwendung eines vereinfachten Modells, dass die dielektrischen Eigenschaften der Matrix, der Liganden und des Nanokristalls einbezieht, durch einen linearen Zusammenhang beschreiben. Die Abkling-Zeiten Γ_{Aus}^{-1} sinken zwar ebenfalls leicht mit steigender Onsager-Funktion der umgebenden Matrix $f(\epsilon_M)$, allerdings nicht so stark wie die Abkling-Zeiten Γ_{An}^{-1} der An-Zeiten-Verteilungen, deren Abhängigkeit von $f(\epsilon_M)$ wiederum durch eine lineare Anpassung wiedergegeben werden kann. Die Exponenten α_{An} für die drei untersuchten Isolatoren zeigen bei Berücksichtigung der An-Zeiten-Überhöhung wie die Daten aus Referenz [8, 11] keinen Einfluss der Polarisierbarkeit der umliegenden Matrix. Allerdings fällt der stark erhöhte Wert für den organischen Halbleiter TPD im Vergleich zu den anderen Matrix-Materialien auf, der auf eine erhöhte trap-Wahrscheinlichkeit der Elektronen hinweist.

2.5 Einfluss der Anregungsleistung auf die Blinkdynamik von einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristallen

Verschiedene Untersuchungen zu dem Einfluss der Anregungsleistung auf die Blinkdynamik von Nanokristallen und Nanostäbchen zeigen unterschiedliche Abhängigkeiten. So zeigt sich in Studien von Knappenberger *et al.* [13] an CdSe/ZnS-Nanokristallen und von Cichos *et al.* [137] an Silizium-Nanokristallen kein Einfluss der Anregungsleistung auf die An-Zeiten-Verteilungen. In anderen Arbeiten ergibt sich dagegen eine lineare Änderung der Abkling-Zeiten sowohl für die An- als auch teilweise für die Aus-Zeiten bei Erhöhung der Anregungsleistung [94, 104, 138]. Peterson *et al.* [23] weisen einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Anregungsleistung und den Abkling-Zeiten Γ_{An}^{-1} nach.

Der Einfluss der Anregungsleistung auf die Exponenten wird in den wenigsten Arbeiten diskutiert. Peterson *et al.* [23] berichten zwar über einen leichten Abfall des An-Zeiten-Exponenten erklären aber, dass diese Beobachtung wahrscheinlich durch die verwendete Integrationszeit, also durch die Untersuchungsmethode selbst, hervorgerufen wird. Allerdings zeigt sich zum Beispiel in der Arbeit von Stefanie *et al.* [22] eine Abnahme der An- und Aus-Zeiten-Exponenten mit steigender Anregungsleistung. Bei Cordones *et al.* [24] hat die Anregungsleistung bei der Untersuchung von CdSe/ZnS-Nanokristallen (Kernradius 2 nm, mit TOPO-Liganden, auf Silica passiviert mit Trimethoxysilan) keinen Einfluss auf den Exponenten der An-Zeiten-Verteilungen ergeben. Allerdings zeigen die Statistiken der Aus-Zeiten-Verteilungen, dass die Abhängigkeit der Exponenten für die Aus-Zeiten-Verteilungen von der gewählten Anregungsenergie mitbestimmt werden. So wird der Exponent bei einer Anregung mit 570 nm (lokales Absorptionsmaximum bei 586 nm) nicht durch die Anregungsleistung verändert, jedoch ergibt sich bei einer höher energetischen Anregung (500 nm) ein exponentieller Abfall des Exponenten mit steigender Anregungsleistung [24]. Die Studie von Cichos *et al.* [137] an Silizium-Nanokristallen zeigt ebenfalls einen Abfall des Aus-Zeiten-Exponenten bei steigender Anregungsleistung.

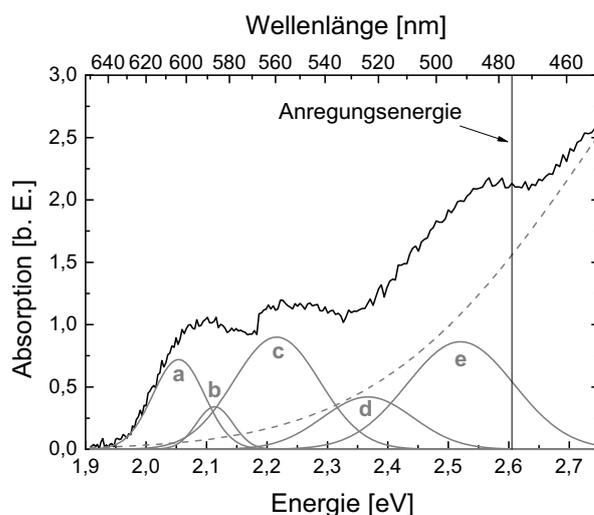


Abbildung 2.38

Normiertes Absorptionsspektrum der CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-/HDA-Liganden (aus Abbildung 2.16(b)) gelöst in Toluol sowie die Anpassung mittels Gauß-Kurven, die nach Referenz [58] den ersten fünf Übergängen zugeordnet werden können: (a) $1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ bei 2,05 eV, (b) bei $2S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ bei 2,11 eV, (c) bei $1S_{(1/2)}-1S_{(e)}$ bei 2,21 eV, (d) bei $1P_{(3/2)}-1S_{(e)}$ bei 2,37 eV und (e) bei $2S_{(1/2)}-1S_{(e)}$ bei 2,52 eV. Zusätzlich ist die verwendete Anregungsenergie eingetragen.

Zum Verständnis der physikalischen Prozesse, die die Blinkdynamik von Nanokristallen bestimmen tragen leistungsabhängige Messungen und der Vergleich mit verschiedenen Matrix-Materialien bei. Dazu wird der Einfluss der Anregungsleistung auf die Blinkdynamik der bereits in den vorherigen Abschnitten verwendeten CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-/HDA-Liganden in zwei unterschiedlichen dielektrischen Umgebung: auf 100 nm dicken thermischen Siliziumoxid und eingebettet in den organischen Halbleiter TPD untersucht. Für jede Messung wurde dabei eine neue Probenstelle ausgewählt, um zu vermeiden, dass die erhaltenen Ergebnisse durch statistische Alterungseffekte beeinflusst werden. Die verwendete Anregungsenergie ist im Vergleich zu den energetischen Übergängen im Absorptionsspektrum der Nanokristalle in Abbildung 2.38 dargestellt. Die Anregungsenergie reicht somit aus um die Nanopartikel in den $2S_{(1/2)}-1S_{(e)}$ -Übergang anzuregen.

2.5.1 Siliziumoxid

Abbildung 2.39 zeigt typische Intensitätszeitreihen von je einem CdSe/ZnS-Nanokristall auf Siliziumoxid bei einer mittleren Anregungsleistungen von $I = 2 \text{ W/cm}^2$ und $I = 100 \text{ W/cm}^2$. In Anhang B (Abbildung B.1) finden sich exemplarische Zeitreihen für alle untersuchten Anregungsleistungen. Dabei sieht es subjektiv so aus, als ob bei höheren Anregungsleistungen ein häufigerer Wechsel zwischen An- und Aus-Zuständen stattfindet und die Häufigkeit von kurzen An- und Aus-Zeiten steigt. Dies ist auch bei den von Early und Nesbitt in Referenz [139] gezeigten Intensitätszeitreihen von CdSe/ZnS-Nanokristallen bei steigender Anregungsleistung erkennbar, allerdings wurden in dieser Arbeit die genauen Blinkaktivitäten und An-Zeit-Anteile nicht ausgewertet.

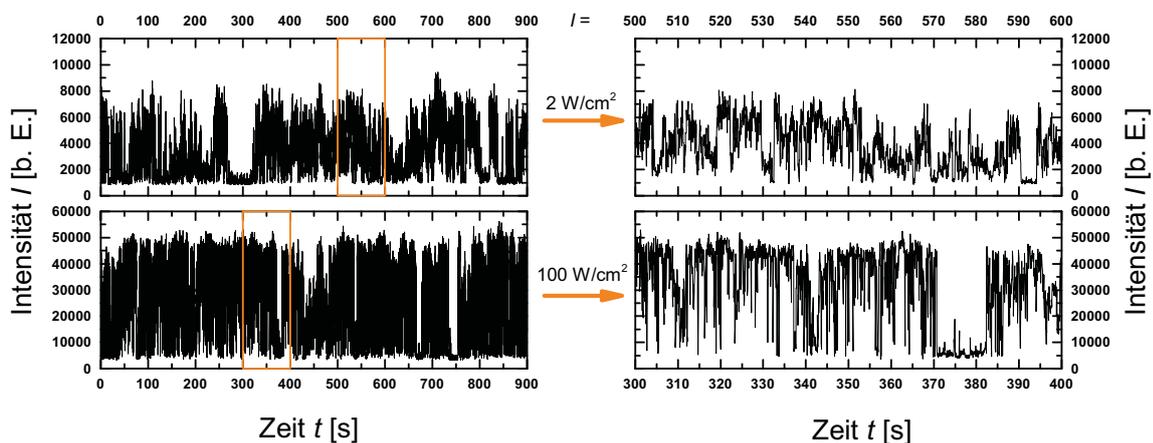


Abbildung 2.39

Typische Intensitätszeitreihen zweier einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (mit TOPO-/HDA-Liganden) auf Siliziumoxid-Substraten bei mittleren Anregungsleistungen von $I = 2 \text{ W/cm}^2$ und $I = 100 \text{ W/cm}^2$. Die PL-Intensität der Nanokristalle wurde jeweils für 900s (linke Spalte) aufgezeichnet und analysiert. In der rechten Spalte ist je ein 100s-langer Teil der gesamten Zeitreihe dargestellt, der in der kompletten Zeitreihe durch das orange Quadrat markiert ist.

2.5.1.1 Blinkaktivität und An-Zeit-Anteil

Abbildung 2.40 zeigt den Einfluss der Anregungsleistung I auf die Blinkaktivität und den An-Zeit-Anteil Φ_{An} von CdSe/ZnS-Nanokristallen auf Siliziumoxid-Substraten. Dabei ist mit zunehmender Anregungsleistung eine Verschiebung zu höheren Blinkaktivitäten und sinkenden An-Zeit-Anteilen erkennbar. Die Mittelwerte der Verteilungen $\overline{H_{Blinken}}$ und $\overline{\Phi_{An}}$ (in (a) und (b) markiert mit orangen Pfeilen), sowie die Positionen der Gauß-Fits $G_{Blinken}$ bzw. G_{An} (blauen Linien in (a) und (b)) sind in 2.40(c) und (d) dargestellt. Die Änderungen lassen sich jeweils durch eine lineare Anpassung beschreiben, wobei keine Annäherung zu einem konstanten Wert durch einen flacher werdenden Kurvenverlauf (innerhalb des untersuchten Leistungsbereichs) erkennbar ist. Dies konnte für die Änderung des An-Zeit-Anteils von ZnCdSe-Nanopartikeln in einer Arbeit von Stefani *et al.* [22] beobachtet werden und durch eine exponentielle Abhängigkeit des An-Zeit-Anteils von der Anregungsleistung beschrieben werden [22]. Die Breite der angepassten Gauß-Kurven (siehe Abbildung 2.40(e) und (f)) zeigt, dass die Verteilungen der auftretenden Blinkaktivitäten mit steigender Anregungsleistung breiter werden, während die Breite der Verteilungen der beobachteten An-Zeit-Anteile kleiner wird. Der in Abbildung 2.40(c) und (d) beobachtete lineare Zusammenhang beider Größen weist auf eine Kopplung der Blinkaktivität und des An-Zeit-Anteils der Nanokristalle hin. Für die Dynamik der PL-Unterbrechung bedeutet dies, dass durch die erhöhte Anregungsleistung ein häufigerer Wechsel zwischen An- und Aus-Zuständen stattfindet und weniger lange An- und Aus-Zeiten auftreten. Inwieweit die Verteilungen der An- und Aus-Zeiten durch die Anregungsleistung beeinflusst werden ist in den beiden folgenden Abschnitten gezeigt.

2.5.1.2 Analyse der An-Zeiten-Verteilungen

Abbildung 2.41 zeigt den Einfluss der gewählten Anregungsleistung auf die Verteilung der An-Zeiten. In Teilabbildung (a) wird deutlich, dass die (relative) Häufigkeit von langen An-Zeiten mit zunehmender Anregungsleistung (markiert durch den Pfeil) abnimmt. Die Anpassung der Verteilungen mit Berücksichtigung der An-Zeiten-Überhöhung nach Gleichung 2.38 zeigt, dass sowohl die Exponenten des Potenzgesetzes α_{An} als auch die Abkling-Zeiten Γ_{An}^{-1} mit zunehmender Anregungsleistung I fallen. Dies bedeutet, dass zwei Prozesse stattfinden, die die Verteilung der An-Zeiten in gegenläufige Richtungen beeinflussen: Einerseits fällt mit sinkendem α_{An} (um rund 29 %) die detrapping-Wahrscheinlichkeit der Löcher, was zu einem flacheren Verlauf des Potenzgesetzes und einer Zunahme der (relativen) Häufigkeit langer An-Zeiten führt, andererseits steigt mit fallendem Γ_{An}^{-1} (um rund 95 %) die trapping-Wahrscheinlichkeit der Elektronen, was eine Reduzierung der Häufigkeit langer An-Zeiten bedeutet. Die Änderungen beider Parameter können mit einem exponentiellen Abfall beschrieben werden, wobei für die Abkling-Zeit bereits bei einer Anregungsleistung von $I = 80 \text{ W/cm}^2$ ein konstanter Wert erreicht ist.

Der deutliche Abfall der (relativen) Häufigkeit langer An-Zeiten ($t_{An} \geq 1 \text{ s}$) in den ermittelten Verteilungen zeigt deutlich, dass der Einfluss der erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit (= Abfall Γ_{An}^{-1}) dominiert. Für die Änderungen der Abkling-Zeiten γ_{An}^{-1} der An-Zeiten-Überhöhung und deren relativen Amplitude B/A lassen sich dagegen keine klaren Trends bestimmen. Ein mögliche Ursache hierfür

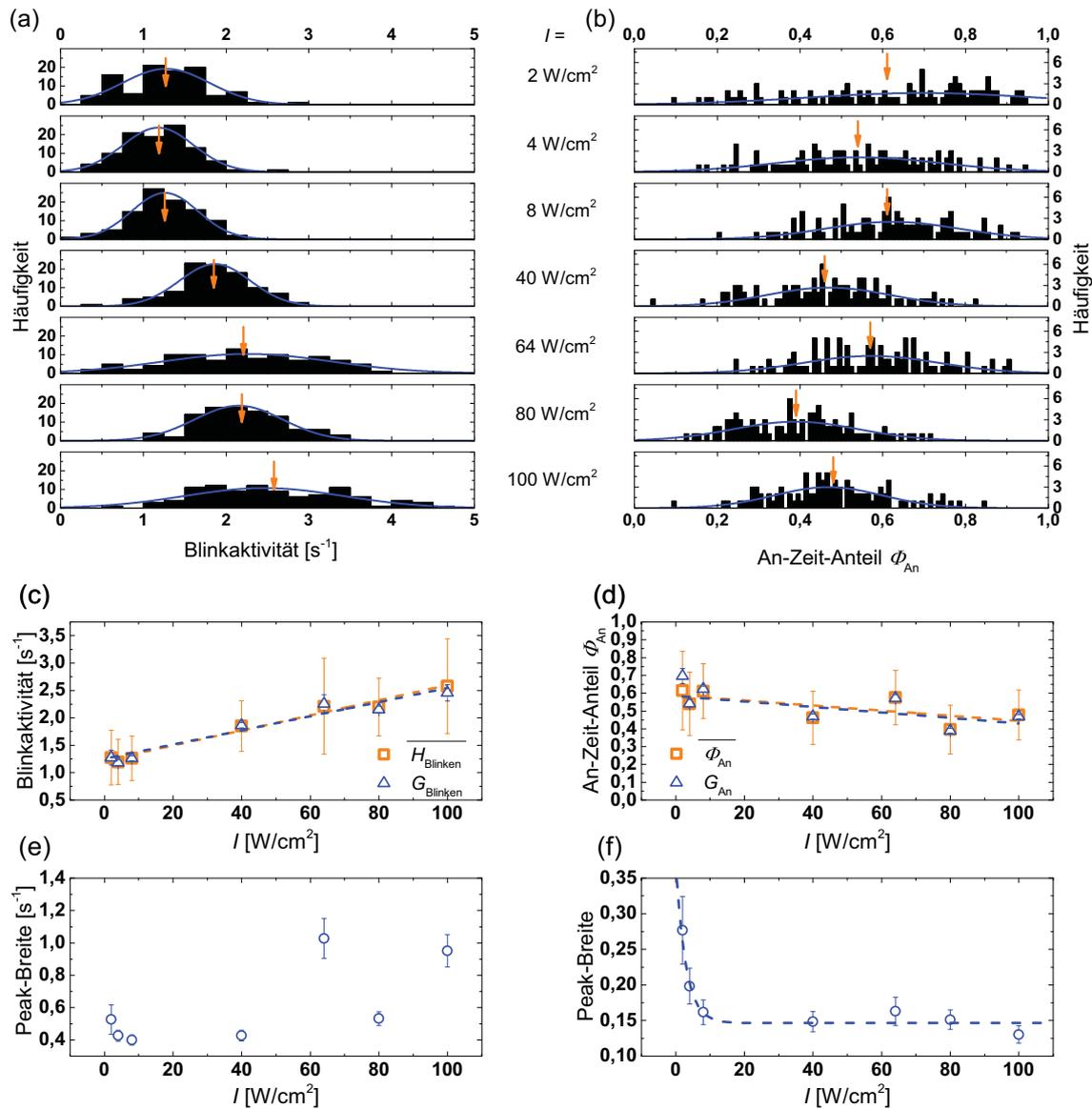
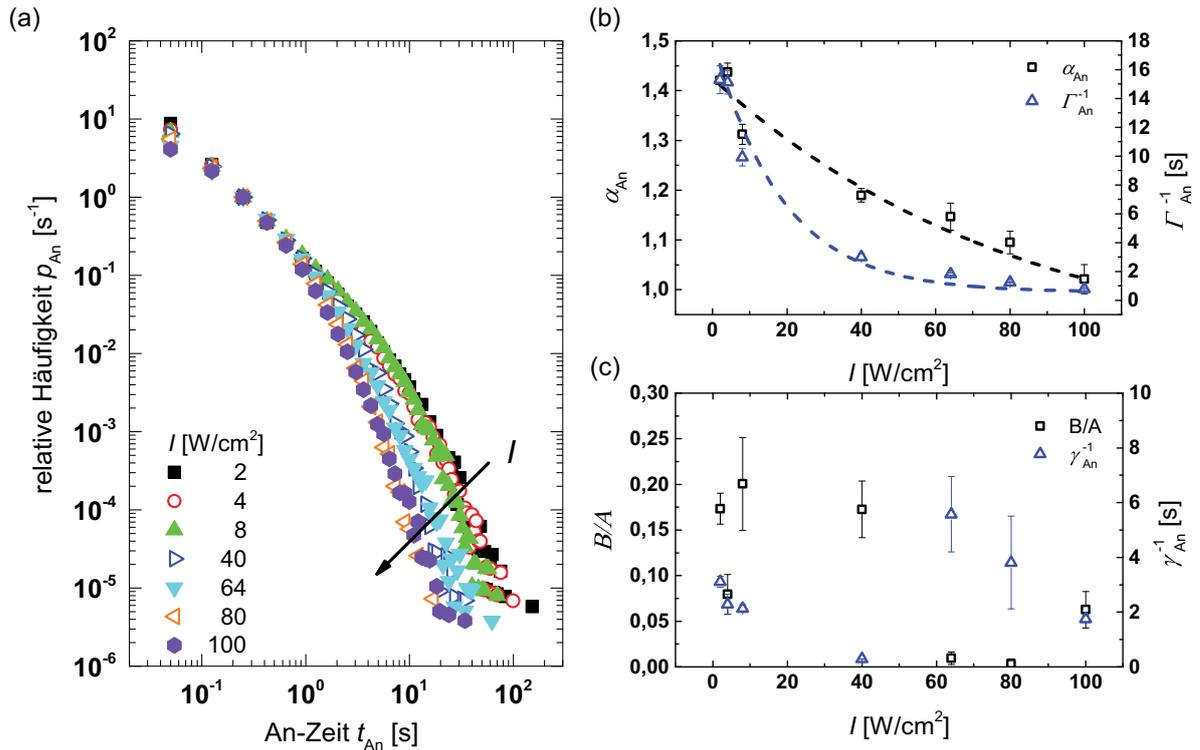


Abbildung 2.40

Verteilungen der (a) Blinkaktivitäten und (b) An-Zeit-Anteile ϕ_{An} von CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO-/HDA-Liganden) auf Siliziumoxid-Substraten (verschiedene Proben und jeweils eine neue Probenstelle) bei Variation der Anregungsintensität I . Die Mittelwerte der Verteilungen $\overline{H_{Blinken}}$ bzw. $\overline{\Phi_{An}}$ sind durch orange Pfeile gekennzeichnet und in (c) bzw. (d) mit den zugehörigen Standardabweichungen über der Anregungsintensität aufgetragen (orange Quadrate). Die Verteilungen wurden zudem durch Gauß-Kurven (blaue Kurven) angenähert, deren Peak-Positionen $G_{Blinken}$ bzw. G_{An} (blaue Dreiecke) sind ebenfalls in (c) und (d) dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen lineare Anpassungen. Die Breiten der Gauß-Kurven (blaue Kreise) sind in (e) und (f) gezeigt.


Abbildung 2.41

(a) An-Zeiten-Verteilungen von CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO-/HDA-Liganden) auf Siliziumoxid-Substraten für verschiedene Anregungsintensitäten I . Die Verteilungen wurden mit einem gestreckten exponentiellen Abfall mit zusätzlicher An-Zeiten-Überhöhung nach Gleichung 2.38 angepasst. In (b) bzw. (c) sind die erhaltenen Werte für α_{An} und Γ_{An}^{-1} bzw. B/A und γ_{An}^{-1} in Abhängigkeit von der Anregungsintensität I gezeigt. Die schwarz bzw. blau gestrichelten Kurven in (b) zeigen exponentielle Anpassungen.

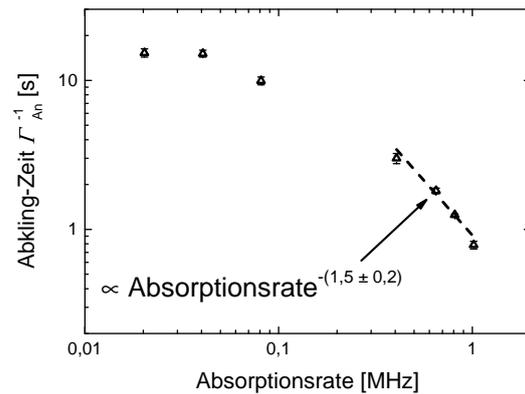
ist, dass es durch die vergleichsweise geringen Häufigkeiten langer An-Zeiten zu Wechselwirkungen bei der Anpassung der Parameter kommt.

Wie bereits erwähnt wurde in der Arbeit von Peterson *et al.* [23] ein leichter Abfall des An-Zeiten-Exponenten beobachtet, was mit den in dieser Arbeit beobachteten Veränderungen übereinstimmt. Zudem würde in der Arbeit von Peterson *et al.* ein quadratischer Zusammenhang zwischen der Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} und der Anregungsleistung bzw. Absorptionsrate^{xxi} der Nanokristalle beachtet, der sich auch in den Untersuchungen von Early und Nesbitt [139] zeigt. Bei einer solchen quadratischen Abhängigkeit ergibt sich in einer doppeltlogarithmischen Darstellung eine Gerade. In Abbildung 2.42 ist zusehen, dass der in dieser Arbeit untersuchte Bereich der Anregungsleistung nicht vollständig durch einen quadratischen Zusammenhang beschrieben werden kann. Erst ab einer Absorptionsrate von 0,41 MHz (entspricht $I = 40 \text{ W/cm}^2$) kann die Abhängigkeit der Abkling-Zeit durch eine solche Anpassung (mit einem Exponent von $1,5 \pm 0,2$) dargestellt werden. Ein Vergleich mit den Literaturdaten zeigt, dass in den Arbeiten von Peterson *et al.* [23] bzw. Early und Nesbitt [139] keine

^{xxi} Für die Absorptionsrate gilt: $\text{Absorptionsrate} = \frac{I \cdot \sigma}{E_{\text{photon}}}$ mit dem Absorptionsquerschnitt σ (bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 476 \text{ nm}$ ist $\sigma = 1,15 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [140, Kapitel 6.6]) und der Energie E_{photon} der verwendeten Anregungswellenlänge $\lambda = 476 \text{ nm}$.

Abbildung 2.42

Abhängigkeit der Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} der An-Zeiten-Verteilungen von CdSe/ZnS-Nanokristallen auf Siliziumoxid-Substraten aus Abbildung 2.41(b) von der Absorptionsrate. Die Daten zeigen nicht wie bei Peterson et al. [23] und Early und Nesbitt [139] einen quadratischen Zusammenhang über den gesamten untersuchten Bereich der Anregungsleistung. Erst ab einer Absorptionsrate von 0,41 MHz (entspricht einer Anregungsleistung von $I = 40 \text{ W/cm}^2$) können die Daten durch einen entsprechenden Fit angepasst werden.



Messungen bei Absorptionsraten kleiner als 0,4 MHz bzw. 0,2 MHz durchgeführt wurden und die in diesen Arbeiten verwendeten Anregungsleistungen somit eine Größenordnung größer sind als die hier verwendete Absorptionsraten. Nach Peterson et al. [23] spricht der quadratische Anstieg für das Auftreten von Mehrphotonen-Prozessen (in erste Linie Biexzitonen-Prozessen) in der Blinkdynamik der Nanokristalle.

Vergleicht man die Ergebnisse aus Abbildung 2.41 mit den Messungen von Knappenberger et al. [13], die in ihrer Studie an CdSe/ZnS-Nanokristallen (lokales Absorptionsmaximum bei 580 nm) auf Glas-substraten keine Änderung des An-Zeiten-Exponenten und der Abkling-Zeiten bei Variation der Anregungsleistung beobachteten, fällt auf, dass in der Studie sowohl höhere Anregungsleistungen (Variation von $I = 50 \text{ W/cm}^2$ bis 10000 W/cm^2) als auch eine höheren Anregungswellenlänge ($\lambda = 543 \text{ nm}$) verwendet wurde. In der Arbeit von Cordones et al. [24] (an CdSe/ZnS-Nanokristallen, lokales Absorptionsmaximum bei 586 nm, Anregungswellenlänge 500 nm bzw. 570 nm) ergab sich ebenfalls, dass der An-Zeiten-Exponent α_{An} nicht durch die Anregungsleistung beeinflusst wird, die Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} allerdings schon. Der Verlauf der Abkling-Zeiten in Abbildung 2.41 zeigt, dass sich diese bei hohen Anregungsleistungen einem konstanten Wert annähern, wie es sich auch Cordones et al. [24] (unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge) gezeigt hat. Somit kann es bei zu hohen Anregungsleistungen, wie möglicherweise bei Knappenberger et al., wirken als ob die Abkling-Zeit nicht von der Anregungsleistung beeinflusst wird. Allerdings zeigt die doppeltlogarithmische Grafik in Abbildung 2.42, dass die Annäherung der Abkling-Zeit an einen konstanten Wert durch die gewählte Darstellung hervorgerufen wird, da bei der linearen Darstellung in Abbildung 2.41(c) Änderungen der Abkling-Zeit unterhalb $\Gamma_{An}^{-1} > 1 \text{ s}$ nicht mehr deutlich aufgelöst werden.

2.5.1.3 Analyse der Aus-Zeiten-Verteilungen

Die Verteilung der Aus-Zeiten (siehe Abbildung 2.43) zeigt eine geringfügige Abnahme der (relativen) Wahrscheinlichkeit langer Aus-Zeiten. Für die Parameter (Anpassung über Gleichung 2.4) ergibt sich ein Anstieg des Aus-Zeiten-Exponenten α_{Aus} und ein Abfall für die Abkling-Zeiten Γ_{Aus}^{-1} . Dies entspricht einem (leichten) Anstieg der detrapping-Wahrscheinlichkeit der Elektronen und einer

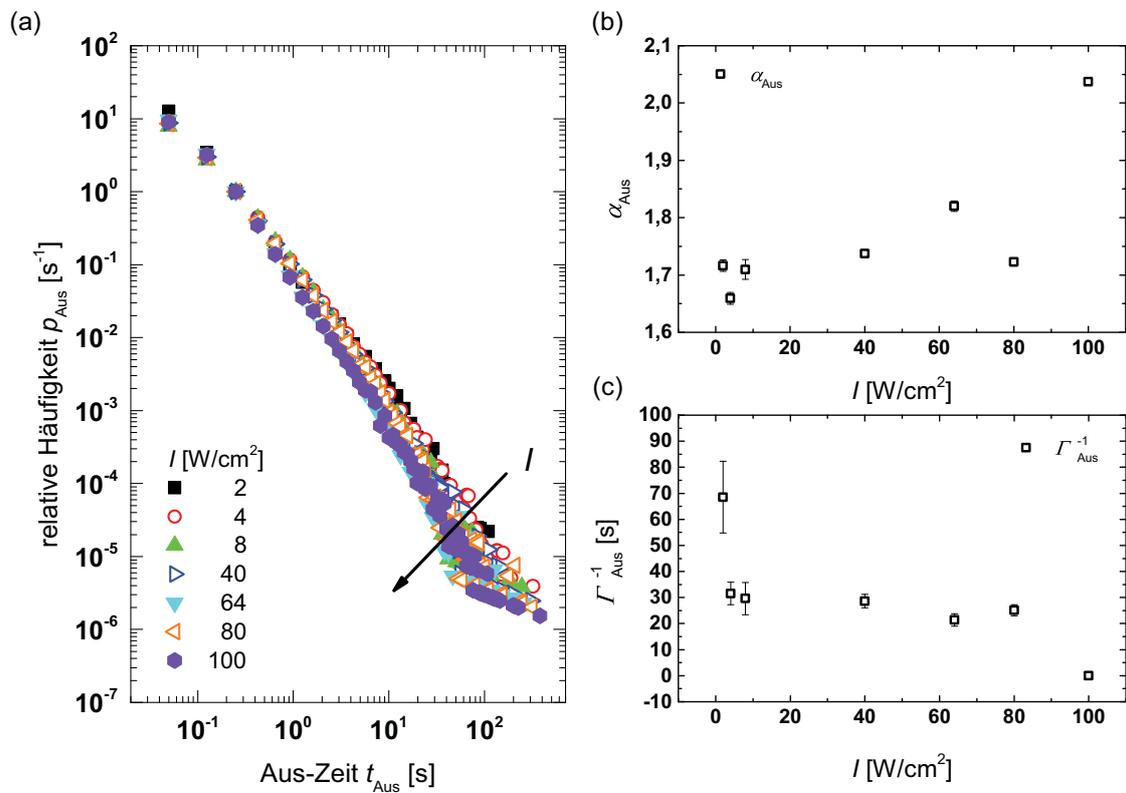


Abbildung 2.43

(a) Aus-Zeiten-Verteilungen von CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO-/HDA-Liganden) auf Siliziumoxid-Substraten für verschiedene Anregungsintensitäten I . Die Verteilungen wurden mit einem gestreckten exponentiellen Abfall nach Gleichung 2.4 angepasst. In (b) bzw. (c) sind die erhaltenen Werte für α_{Aus} bzw. Γ_{Aus}^{-1} in Abhängigkeit von der Anregungsintensität I gezeigt.

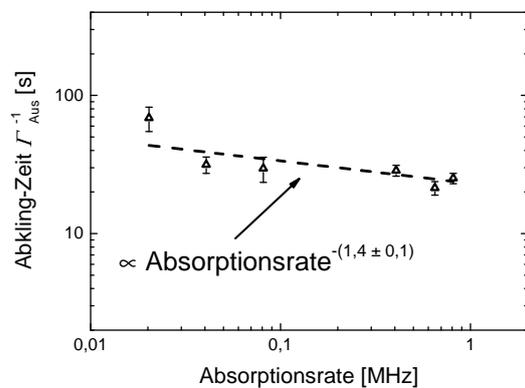


Abbildung 2.44

Abhängigkeit der Abkling-Zeit Γ_{Aus}^{-1} der Aus-Zeiten-Verteilungen von CdSe/ZnS-Nanokristallen auf Siliziumoxid-Substraten aus Abbildung 2.43(c) von der Absorptionsrate. Die Daten zeigen einen quadratischen Zusammenhang über den gesamten untersuchten Bereich der Anregungsleistung.

gestiegenen trap-Wahrscheinlichkeit der Löcher. In einer doppeltlogarithmischen Darstellung (siehe Abbildung 2.44) zeigt sich, dass die Änderung der Abkling-Zeit Γ_{Aus}^{-1} durch einen quadratischen Zusammenhang mit der Absorptionsrate beschrieben werden.

In der Literatur finden sich im Vergleich zu den hier erhaltenen Ergebnissen einige unterschiedliche Beobachtungen. So ist bei Peterson *et al.* [23] die Verteilung der Aus-Zeiten unabhängig von der Anregungsleistung. Wohingegen bei Stefani *et al.* [22] und Cordones *et al.* [24] der Aus-Zeit-Exponent mit steigender Anregungsleistung sinkt. Cordones *et al.* haben zusätzlich eine (exponentielle) Abnahme der Abkling-Zeiten bei steigender Anregungsleistung beobachtet. Dabei ist anzumerken, dass für die Messungen von Cordones *et al.* ein gepulster Laser verwendet wurde was zu variierenden physikalischen Mechanismen führen kann.

Goushi *et al.* [9] haben an CdSeTe/ZnS-Nanokristallen (bei gepulster Anregung) gezeigt, dass die Änderung der Exponenten, für An- als auch Aus-Zeiten, bei Erhöhung der Anregungsleistung abfallen und von der verwendeten Matrix mitbestimmt werden. Dabei zeigt der Vergleich zwischen PMMA und PS, dass in PS größere Anregungsleistungen als in PMMA notwendig sind um eine Änderung der Exponenten für An- und Aus-Zeiten zu beobachten. Den Autoren zufolge erklärt sich die unterschiedlichen Abhängigkeit der Exponenten durch die unterschiedliche Polarisierbarkeit der beiden Polymer-Matrizen infolge verschiedener dielektrischer Konstanten.

2.5.2 TPD

Abbildung 2.45 zeigt typische Intensitätszeitreihen von je einem CdSe/ZnS-Nanokristall eingebettet in den organische Halbleiter TPD bei mittleren Anregungsleistungen von $I = 40 \text{ W/cm}^2$ und $I = 140 \text{ W/cm}^2$. In Anhang B (Abbildung B.2) finden sich exemplarische Zeitreihen für alle untersuchten

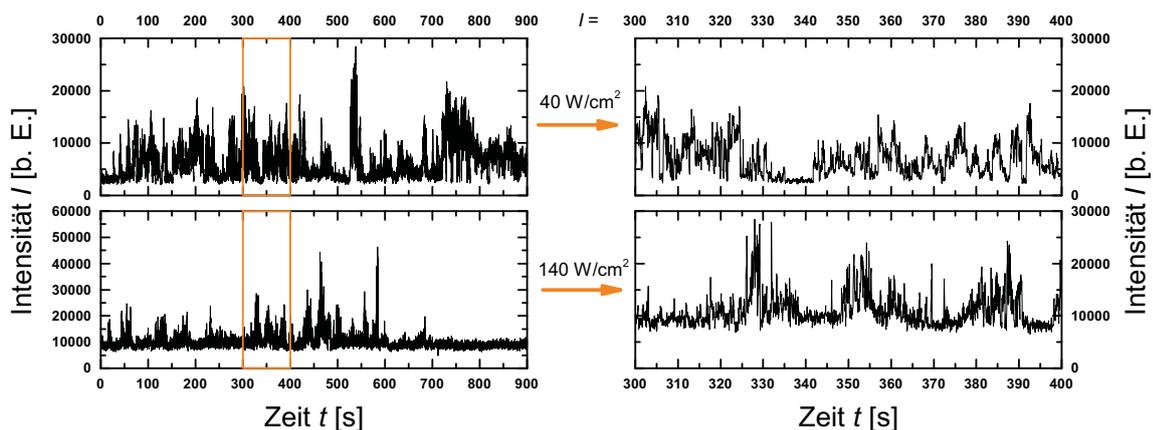


Abbildung 2.45

Typische Intensitätszeitreihen zweier einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (mit TOPO-/HDA-Liganden) in TPD bei mittleren Anregungsleistungen von $I = 40 \text{ W/cm}^2$ und $I = 140 \text{ W/cm}^2$. Die PL-Intensität der Nanokristalle wurde jeweils für 900 s (linke Spalte) aufgezeichnet und analysiert. In der rechten Spalte ist je ein 100 s-langer Teil der gesamten Zeitreihe dargestellt, der in der kompletten Zeitreihe durch das orange Quadrat markiert ist.

Anregungsleistungen. Die Intensitätszeitreihen in TPD unterschieden sich bereits optisch deutlich von den Zeitreihen der gleichen CdSe/ZnS-Nanokristalle auf Siliziumoxid, die im vorherigen Abschnitt ausgewertet wurden (siehe Abbildung 2.45). Die Nanopartikel zeigen keinen so deutlichen Wechsel zwischen emittierenden An- und nichtemittierenden Aus-Zuständen, was in der Literatur häufig als digitales Blinken bezeichnet wird. Gerade der Vergleich der beiden Messungen mit der jeweils höchsten Anregungsleistung ($I = 100 \text{ W/cm}^2$ bei der Messung auf Siliziumoxid siehe Abbildung 2.45 bzw. $I = 140 \text{ W/cm}^2$ bei der Messung in TPD) zeigt zwei experimentelle Probleme bei der Untersuchung der Blinkdynamik der Nanokristalle in TPD. Durch die Verwendung von TPD als Matrix sinkt die Intensität der Nanokristalle (siehe auch Kapitel 2.3) und gleichzeitig steigt deutlich das Signal des Untergrundes im Vergleich zu dem Hintergrundsignal von Siliziumoxid. Aber auch während der Messung steigt das Hintergrundsignal weiter an, was eine Korrektur dieses Wertes (siehe Abschnitt 2.2.3 Abbildung 2.20) vor der Auswertung der Intensitätszeitreihen notwendig macht. Dieser Anstieg der Hintergrundintensität lässt auf eine Wechselwirkung des Halbleitermaterials mit dem eingestrahlten Laserlicht schließen, obwohl TPD keine signifikante Absorption im Bereich der Laserwellenlänge aufweist (siehe Absorptionsspektrum in Abbildung 2.15).

Bei sehr hohen Anregungsleistung oder langen Beobachtungszeiträumen lässt sich eine Zunahme der PL-Intensität der Nanokristalle beobachten. Bereits Huang *et al.* [3] haben 2007 in einer Studie über einzelne CdSe/ZnS-Nanokristalle (mit TOPO-Liganden) eingebettet in TPD berichtet, dass durch die lichtinduzierte Zerstörung von TPD mehr Nanopartikel sichtbar werden. Sowohl die niedrige PL-Intensität der Nanokristalle als auch das hohe Hintergrundsignal führen zu einer Verschlechterung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Experimentell bedeutet dies, dass die Nanokristalle in TPD nicht in demselben Leistungsbereich wie auf Siliziumoxid untersucht werden können. Erst ab einer Anregungsleistung von $I = 40 \text{ W/cm}^2$ können die An- und Aus-Zustände mit der in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Methode voneinander getrennt werden. Gleichzeitig können durch die niedrige PL-Intensität der Nanokristalle höhere Anregungsleistungen bis $I = 140 \text{ W/cm}^2$ untersucht werden.

2.5.2.1 Blinkaktivität und An-Zeit-Anteil

Abbildung 2.46 zeigt den Einfluss der Anregungsleistung I auf die Blinkaktivität und die An-Zeit-Anteile Φ_{An} von CdSe/ZnS-Nanokristallen, die in den organischen Halbleiter TPD eingebettet sind. Wie bei den Nanokristallen auf Siliziumoxid-Substrat ist mit zunehmender Anregungsleistung eine Verschiebung zu höheren Blinkaktivitäten und sinkenden An-Zeit-Anteilen erkennbar. Die Mittelwerte der Verteilungen $\overline{H_{\text{Blinken}}}$ und $\overline{\Phi_{\text{An}}}$ (in (a) und (b) markiert mit orangen Pfeilen), sowie die Positionen der Gauß-Fits G_{Blinken} bzw. G_{An} (blaue Linien in (a) und (b)) sind in 2.46(c) und (d) dargestellt. Die Unterschiede zwischen $\overline{H_{\text{Blinken}}}$ und G_{Blinken} ergeben sich bei den beiden höchsten Anregungsleistungen durch den (neu) auftretenden Anteil an Nanokristallen mit einer sehr geringen Blinkaktivität (im Bereich $0 - 0,5 \text{ s}^{-1}$). Alle Änderungen können wie schon bei den Messungen auf Siliziumoxid durch lineare Anpassungen beschrieben werden, wobei ebenfalls keine Annäherung zu einem konstanten Wert für die Blinkaktivität oder den An-Zeit-Anteil durch ein flacher werdenden Kurvenverlauf in dem verwendeten Leistungsbereich erkennbar ist. Die wie bereits erwähnten

subjektiven Unterschiede in den Zeitreihen der Nanokristalle auf Siliziumoxid und in TPD spiegeln sich auch in den ermittelten Werten für die Blinkaktivitäten und An-Zeit-Anteile wider. So steigt bzw. sinkt die Blinkaktivität $\overline{G_{Blinken}}$ bzw. der An-Zeit-Anteil $\overline{\Phi_{An}}$ der Nanokristalle in TPD stärker als bei den Vergleichsmessungen auf Siliziumoxid. Bei einer Anregungsleistung $I = 100 \text{ W/cm}^2$ ist die Blinkaktivität $\overline{G_{Blinken}}$ auf Siliziumoxid rund 20 % kleiner als in der Messung in TPD und der An-Zeit-Anteil $\overline{\Phi_{An}}$ gleichzeitig fast 52 % größer. Die Breite der angepassten Gauß-Kurven sind in Abbildung 2.46(e) und (f) gezeigt. Für die Änderung der Verteilung der Blinkaktivitäten ergibt sich

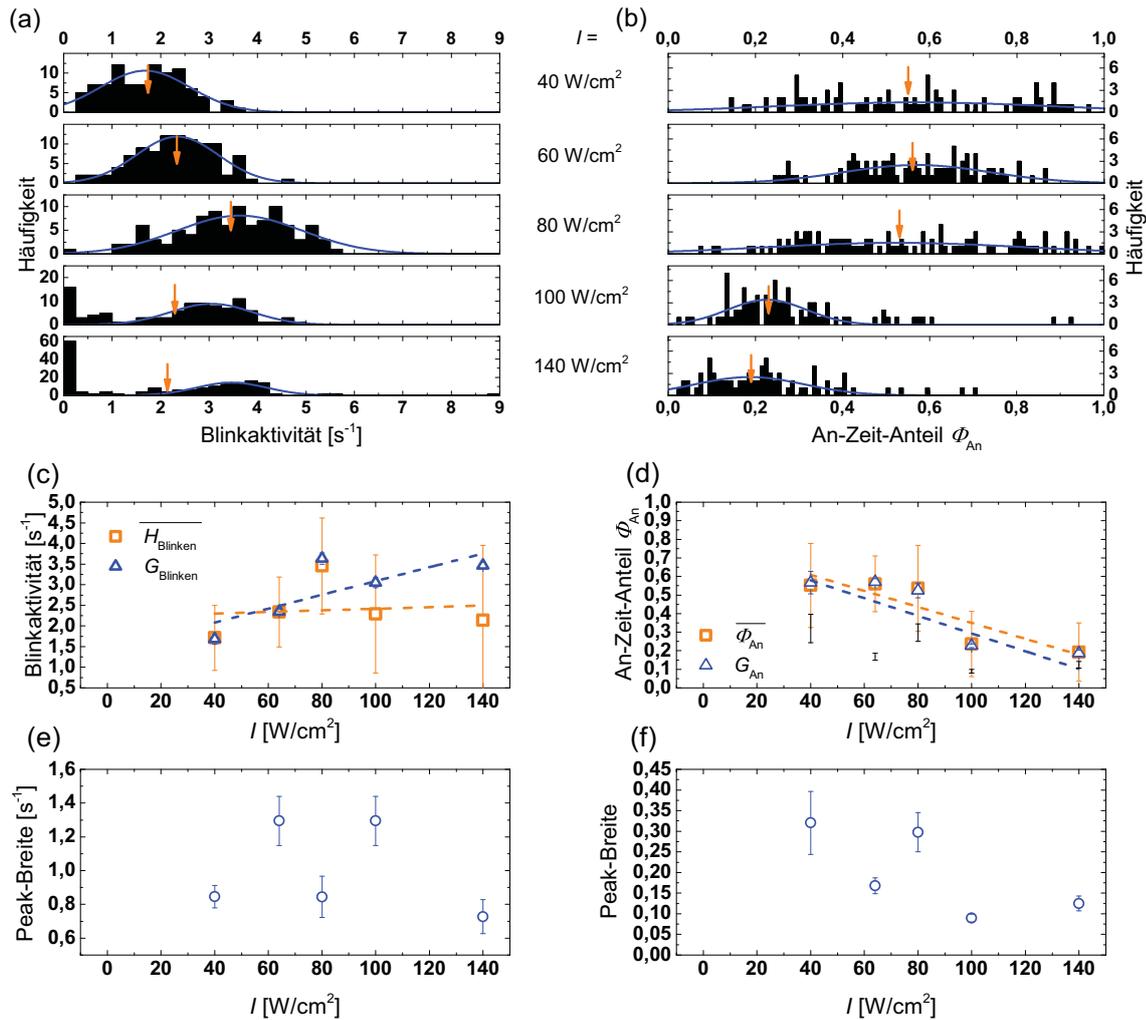


Abbildung 2.46

Verteilungen der (a) Blinkaktivitäten und (b) An-Zeit-Anteile Φ_{An} von CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO-/HDA-Liganden) eingebettet in den organischen Halbleiter TPD (verschiedene Proben und jeweils eine neue Probenstelle) bei Variation der Anregungsintensitäten I . Die Mittelwerte der Verteilungen $\overline{H_{Blinken}}$ bzw. $\overline{\Phi_{An}}$ sind durch orange Pfeile gekennzeichnet und in (c) bzw. (d) mit den zugehörigen Standardabweichungen über der Anregungsintensität aufgetragen (orange Quadrate). Die Verteilungen wurden zudem durch Gauß-Kurven (blaue Kurven) angenähert, deren Peak-Positionen $G_{Blinken}$ bzw. G_{An} (blaue Dreiecke) sind ebenfalls in (c) und (d) dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen lineare Anpassungen. Die Breiten der Gauß-Kurven (blaue Kreise) sind in (e) und (f) gezeigt.

kein klarer Trend, wohingegen die Breite der Verteilung der beobachteten An-Zeit-Anteile, wie schon bei den Messungen auf Siliziumoxid, kleiner wird. Der in Abbildung 2.46 beobachtete lineare Zusammenhang beider Größen weist wie schon bei den Messungen auf Siliziumoxid auf eine Kopplung der Blinkaktivität und des An-Zeit-Anteils der Nanokristalle hin. Für die Dynamik der PL-Unterbrechung bedeutet dies, dass durch die erhöhte Anregungsleistung ein häufigerer Wechsel zwischen An- und Aus-Zuständen stattfindet und weniger lange An- und/oder Aus-Zeiten auftreten. Inwieweit die Verteilungen der An- und Aus-Zeiten durch die Anregungsleistung beeinflusst werden ist in den beiden folgenden Abschnitten gezeigt.

2.5.2.2 Analyse der An-Zeiten-Verteilungen

Abbildung 2.47 zeigt den Einfluss der gewählten Anregungsleistung auf die Verteilung der An-Zeiten. In Teilabbildung (a) wird deutlich, dass im Gegensatz zu den Messungen auf Siliziumoxid (siehe Abbildung 2.41) die (relative) Häufigkeit von langen An-Zeiten mit zunehmender Anregungsleistung

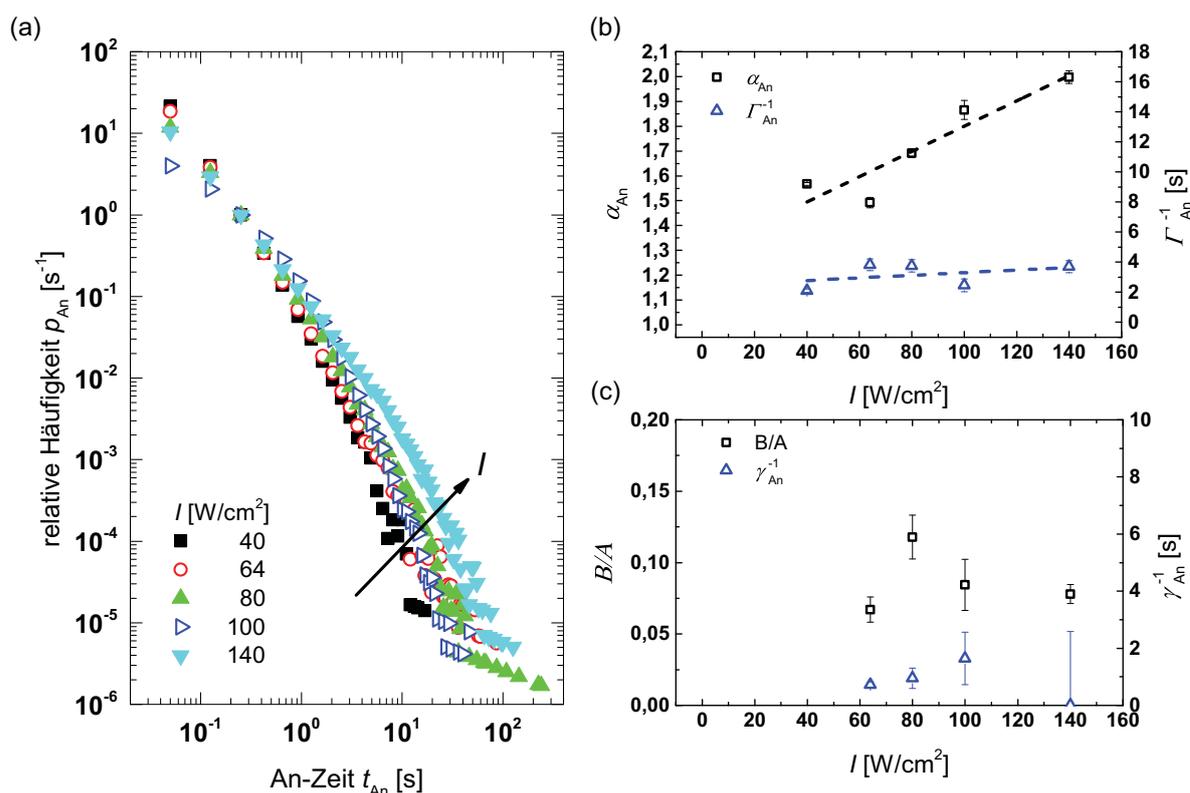


Abbildung 2.47

(a) An-Zeiten-Verteilungen von CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO-/HDA-Liganden) in TPD für verschiedene Anregungsintensitäten I . Die Verteilungen wurden mit einem gestreckten exponentiellen Abfall (mit zusätzlicher An-Zeiten-Überhöhung) nach Gleichung 2.4 bzw. 2.38 angepasst. In (b) bzw. (c) sind die erhaltenen Werte für α_{An} und Γ_{An}^{-1} bzw. B/A und γ_{An}^{-1} in Abhängigkeit der Anregungsintensität I gezeigt. Die schwarz bzw. blau gestrichelten Kurven zeigen lineare Anpassungen.

(markiert durch den Pfeil) steigt. Die Anpassung der Verteilungen mit Berücksichtigung der An-Zeiten-Überhöhung nach Gleichung 2.38 zeigt dies, da sowohl die Exponenten des Potenzgesetzes α_{An} als auch die Abkling-Zeiten Γ_{An}^{-1} mit zunehmender Anregungsleistung I steigen. Dies bedeutet, dass wie schon bei den Messungen auf Siliziumoxid, zwei Prozesse stattfinden, die die Verteilungen der An-Zeiten in gegenläufige Richtungen beeinflussen: Einerseits steigt mit steigendem α_{An} (um rund 28 %) die detrapping-Wahrscheinlichkeit der Löcher, was zu einem steileren Verlauf des Potenzgesetzes und einer Abnahme der (relativen) Häufigkeit langer An-Zeiten führt, andererseits fällt mit steigendem Γ_{An}^{-1} (um rund 76 %) die trapping-Wahrscheinlichkeit der Elektronen, was eine Zunahme der Häufigkeit langer An-Zeiten bedeutet. Die Änderungen beider Parameter können mit einer linearen Anpassung beschrieben werden. Der Anstieg der (relativen) Häufigkeit langer An-Zeiten ($t_{An} \geq 5$ s) in den ermittelten Verteilungen der An-Zeiten zeigt deutlich, dass der Einfluss der erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit (= Abfall Γ_{An}^{-1}) dominiert.

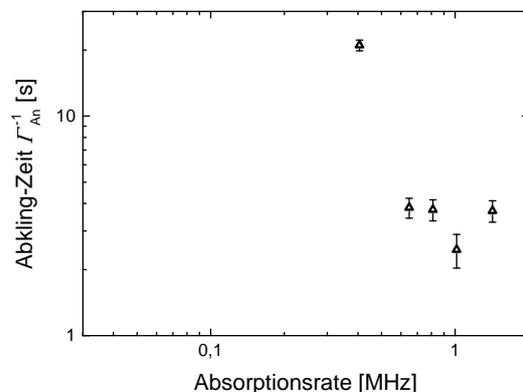
Damit zeigt sich ein komplett anderes Verhalten für die Dynamik der An-Zeiten-Verteilung in TPD als bei den gleichen Nanokristallen auf Siliziumoxid. In beiden Fällen wird allerdings die Änderung der An-Zeiten-Verteilungen durch die Änderung von Γ_{An}^{-1} , also von der Änderung der trapping-Wahrscheinlichkeit der Elektronen, bestimmt.

Die Abkling-Zeiten γ_{An}^{-1} der An-Zeiten-Überhöhung und deren relativen Amplitude B/A sind in Abbildung 2.47(c) gezeigt. Im Rahmen der Fehlerbalken lässt sich für γ_{An}^{-1} nicht sagen, ob die Zeiten konstant bleiben oder linear ansteigen. Gleiches gilt für die relative Amplitude B/A . Für die niedrigste Anregungsleistung $I = 40 \text{ W/cm}^2$ konnte der Verlauf der An-Zeiten-Verteilung nicht unter Berücksichtigung der An-Zeiten-Überhöhung angepasst werden.

Wie bereits bei den Messungen der Nanokristalle auf Siliziumoxid soll überprüft werden ob sich wie von Peterson et al. [23] sowie von Early und Nesbitt [139] beobachtet ein quadratischer Zusammenhang zwischen der Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} und der Anregungsleistung bzw. Absorptionsrate zeigt. Die entsprechende doppeltlogarithmische Darstellung ist in Abbildung 2.48 gezeigt. Unabhängig von der Absorptionsrate kann die Änderung nicht durch einen quadratischen Zusammenhang beschrieben werden und Mehrphotonen-Prozessen (vor allem Biexzitonen-Prozessen) können als Ursache für die Änderung der Blinkdynamik ausgeschlossen werden.

Abbildung 2.48

Abhängigkeit der Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} der An-Zeiten-Verteilungen von CdSe/ZnS-Nanokristallen eingebettet in TPD aus Abbildung 2.47(b) von der Absorptionsrate. Die Daten zeigen nicht wie bei Peterson et al. [23] und Early und Nesbitt [139] einen quadratischen Zusammenhang mit der Anregungsleistung.



2.5.2.3 Analyse der Aus-Zeiten-Verteilungen

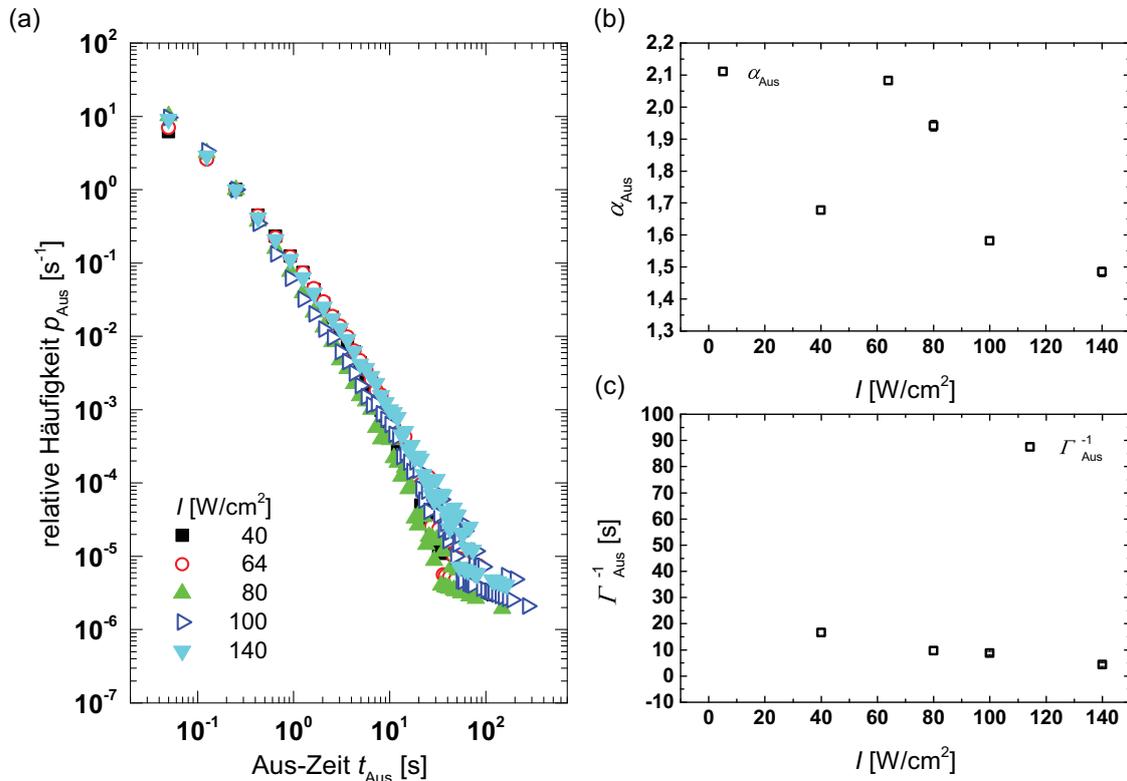


Abbildung 2.49

(a) Aus-Zeiten-Verteilungen von CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO-/HDA-Liganden) in TPD für verschiedene Anregungsintensitäten I . Die Verteilungen wurden mit einem gestreckten exponentiellen Abfall nach Gleichung 2.4 angepasst. In (b) bzw. (c) sind die erhaltenen Werte für α_{Aus} bzw. Γ_{Aus}^{-1} in Abhängigkeit der Anregungsintensität I gezeigt.

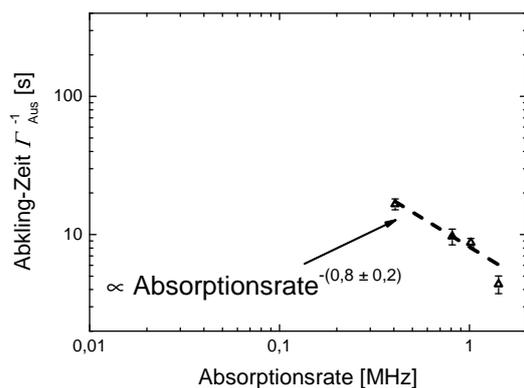


Abbildung 2.50

Abhängigkeit der Abkling-Zeit Γ_{Aus}^{-1} der Aus-Zeiten-Verteilungen von CdSe/ZnS-Nanokristallen eingebettet in TPD aus Abbildung 2.49(c) von der Absorptionsrate. Die Daten können in dem untersuchten Bereich der Anregungsleistung durch ein Potenzgesetz beschrieben werden.

In der Verteilung der Aus-Zeiten (siehe Abbildung 2.49) zeigt sich kein so deutlicher Einfluss von der Anregungsleistung. Die erhaltenen Parameter (nach Anpassung über Gleichung 2.4) ergeben einen Abfall des Aus-Zeiten-Exponenten α_{Aus} und ein Abnahme der Abkling-Zeiten Γ_{Aus}^{-1} . Was einem (leichten) Abfall der detrapping-Wahrscheinlichkeit der Elektronen und einer gestiegenen trap-

Wahrscheinlichkeit der Löcher entspricht. Wobei sich diese beiden Effekte kompensieren und keinen sichtbaren Einfluss auf die Verteilung der Aus-Zeiten haben.

Die doppeltlogarithmische Darstellung der Abkling-Zeit (siehe Abbildung 2.50) zeigt wie bereits bei den Messungen auf Siliziumoxid, dass die Änderung der Abkling-Zeit Γ_{Aus}^{-1} durch einen quadratischen Zusammenhang mit der Absorptionsrate beschrieben werden.

2.5.3 Zusammenfassung

Die Untersuchungen der Blinkdynamik von CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO-/HDA-Liganden) auf Siliziumoxid-Substraten und eingebettet in TPD-Filmen zeigen, dass bei beiden Matrizen die Blinkaktivität mit zunehmender Anregungsleistung steigt und der An-Zeit-Anteil gleichzeitig abnimmt. Die genauen Änderungen der An- und Aus-Zeiten-Verteilungen zeigen dagegen einen starken Einfluss des verwendeten Matrix-Materials. Während die Häufigkeit langer An-Zeiten auf Siliziumoxid abnimmt, charakterisiert durch eine (exponentielle) Abnahme des An-Zeiten-Exponent $\alpha_{\text{An,SiO}}$ und der Abkling-Zeit $\Gamma_{\text{An,SiO}}^{-1}$, zeigt sich in TPD eine Zunahme der Häufigkeit langer An-Zeiten, bei einem (linearen) Anstieg des An-Zeiten-Exponenten $\alpha_{\text{An,TPD}}$ und der Abkling-Zeit $\Gamma_{\text{An,TPD}}^{-1}$. Ebenso werden die Aus-Zeiten unterschiedlich vom Matrix-Material beeinflusst. Auf Siliziumoxid sinken die (relativen) Wahrscheinlichkeiten langer Aus-Zeiten, bei einer Zunahme von $\alpha_{\text{Aus,SiO}}$ und einer Abnahme von $\Gamma_{\text{Aus,SiO}}^{-1}$, während in TPD eine Abnahme von $\alpha_{\text{Aus,TPD}}$ und $\Gamma_{\text{Aus,TPD}}^{-1}$ beobachtet werden kann. Für die Aus-Zeiten kann die Änderungen der Abkling-Zeiten Γ_{Aus}^{-1} in Abhängigkeit von der Anregungsleistung in beiden Matrizen durch ein Potenzgesetz beschrieben werden.

2.6 Diskussion

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Ergebnisse der Ensemble-Messungen der PL-Intensität und -Lebensdauer von CdSe/ZnS-Nanokristallen in Toluol-Lösung sowie der PL-Dynamik von einzelnen Nanopartikeln bei Variation der Matrix und der Anregungsleistung werden zunächst zusammengefasst:

Einfluss von TPD auf die PL

- Die PL-Intensität (in Toluol-Lösung) sinkt über die Zeit bedingt durch die Desorption von Liganden und die damit verbundene Zunahme der Oberflächen-trap-Zustände und dem Anstieg der Summe der nichtstrahlenden Rekombinationsraten.
- Die PL wird durch die Zugabe von TPD gequenchet was sich in einer geringeren zeitlichen Stabilität der PL-Intensität äußert.
- Die Abhängigkeit der PL-Intensität von der TPD-Konzentration kann durch eine nichtlineare SV-Gleichung beschrieben werden, wobei zwei Abweichungen der Daten vom idealen Kurvenverlauf erkennbar sind.

- Bestimmt durch statisches Quenchen sinkt die Zahl der emittierenden Nanokristalle, wobei der Einfluss von dynamischen Quenchen vernachlässigt werden kann.
- Gleichzeitig nehmen für kleine TPD-Konzentrationen die ermittelten Lebensdauerkomponenten ab. Diese bleiben bei weiterer Zugabe von TPD konstant, wobei der Anteil der langlebigsten Komponente τ_3 zunimmt.
- Die scheinbare SV-Konstante K_{app} ist für die AQDs (mit TOPO-/HDA-Liganden) 4,2-mal größer als für die IQDs (mit TOPO-Liganden).

Einfluss der Matrix auf die PL-Dynamik

- Der Exponent der Aus-Zeiten-Verteilung α_{Aus} hängt linear von der Onsager-Funktion $f(\epsilon)$, also den dielektrischen Eigenschaften, des Nanokristall-Materials, der Liganden und des Matrix-Materials ab.
- Die Änderung der Abkling-Zeit Γ_{Aus}^{-1} der Aus-Zeiten durch die Polarisierbarkeit der Matrix kann durch eine Stufenfunktion beschrieben werden.
- Für die An-Zeiten ändert sich die Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} linear mit der dielektrischen Konstante der Matrix, wohingegen der Exponent α_{An} konstant bleibt.
- Die An-Zeiten-Überhöhung ($= B/A$) sinkt mit steigender dielektrischer Konstante der Umgebung.

Einfluss der Anregungsleistung auf die PL-Dynamik

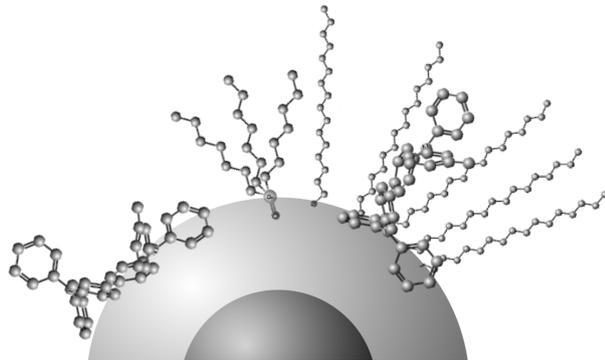
- Mit zunehmender Anregungsleistung steigt die mittlere Blinkaktivität $\overline{H_{Blinken}}$ linear an und der mittlere An-Zeit-Anteil $\overline{\Phi_{An}}$ fällt monoton ab.
- Die Änderung der Blink-Dynamik mit der Anregungsleistung wird stark durch die Umgebung mitbestimmt, wobei auf Siliziumoxid und TPD unterschiedliche Abhängigkeiten beobachtet werden.
- Die Änderung der An-Zeiten-Verteilungen wird in beiden Materialien von der Änderung der Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} bestimmt.
- Für beide Materialien kann die Änderung der Abkling-Zeiten Γ_{Aus}^{-1} der Aus-Zeiten durch ein Potenzgesetz in Abhängigkeit von der Anregungsleistung beschrieben werden.

Veränderung der PL durch TPD

In Abbildung 2.51 ist schematisch dargestellt wie TPD-Moleküle an der Oberfläche von CdSe/ZnS-Nanokristallen anbinden können. Für die Anbindung kommen zwei unterschiedliche Mechanismen in Frage: Einerseits eine Anbindung beruhend auf den Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms (in der Diphenylgruppe von TPD) mit den (ungesättigten) Zink-Atomen in der Oberfläche der Nanokristalle. Die Anbindung von pyridin-substituierten Porphyrin-Molekülen über das freie Elektronenpaar des Stickstoffes an die Nanokristall-Oberfläche konnte in einer Studie von Blaudeck *et al.* beobachtet werden [121, 127, 128]. Die Quencheffizienz der unterschiedlichen Porphyrin-Moleküle

Abbildung 2.51

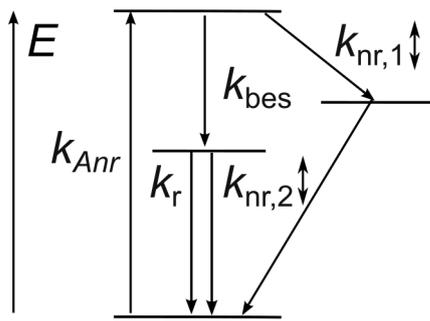
Schematische Darstellung der Adsorption von TPD auf der Oberfläche eines CdSe/ZnS-Nanokristalls. Die chemische Struktur von TPD in planarer Darstellung ist in Tabelle 2.1 (siehe Abschnitt 2.2) gezeigt. Für die Anbindung kommen zwei unterschiedliche Mechanismen in Frage: Eine Anbindung beruhend auf den Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares eines Stickstoffatoms mit einem (ungesättigten) Zinkatom auf der Oberfläche des Nanokristalls und der Interkalation der TPD-Moleküle in die Ligandenhülle.



wurde in der Untersuchung durch die Anzahl der angebotenen Pyridin-Ringe und die Position des Stickstoffatoms innerhalb des Ringes, d.h. dem Abstand zwischen dem Stickstoff- und dem Zinkatom, bestimmt [121, 127, 128]. Durch die Verdrillung des TPD-Moleküls kann das Stickstoffatom in der Diphenylgruppe nicht direkt auf der Oberfläche anbinden, wodurch der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und Zinkkation relativ groß ist. Aufgrund der Größe des TPD-Moleküls müssen zudem, ausgehend von einer maximalen Bedeckung der Nanokristall-Oberfläche mit TOPO-Liganden, zwei benachbarte TOPO-Moleküle von der Oberfläche desorbieren bevor eine Anbindung von TPD möglich ist. Die zweite Variante der Anbindung beruht auf der Interkalation von TPD-Molekülen in die Ligandenhülle. Bei einer maximalen Bedeckung der Nanokristall-Oberfläche mit TOPO, reicht die Desorption von einem TOPO-Molekül aus, um das Eindringen des vergleichsweise großen TPD-Moleküls in die Ligandenhülle zu ermöglichen. Somit ist die Anbindung der TPD-Moleküle über Interkalation wahrscheinlicher als eine Anbindung über die freien Elektronenpaare.

Die konzentrationsabhängigen Messungen der PL-Intensität zeigen, dass die Änderung der PL durch eine nichtlineare SV-Gleichung beschrieben werden kann, wobei sich für die AQDs ein 4,2-mal größerer Wert für die scheinbaren SV-Konstanten K_{app} als für die IQDs ergibt. Ein Vergleich mit der Bindungsstärke der nativen Liganden, die von TOPO ist rund 3,6-mal größer ist als die von HDA, deutet daraufhin, dass ein Großteil der statischen Quencheffizienzen auf der Desorption der nativen Liganden durch die Zugabe von TPD beruht. Die Anbindung der Liganden entsteht durch die Wechselwirkung der Partialladungen der Liganden mit Zinkkationen in der Oberfläche der Nanokristalle. Durch eine polare Umgebung, wie diese durch die Zugabe von TPD erreicht wird, werden diese Wechselwirkungen geschwächt und somit die Desorption der Liganden beschleunigt. Die dadurch zugänglichen trap-Zuständen führen zu einer Beeinflussung der PL der Nanokristalle.

Die Zugabe von TPD zur Nanokristall-Lösung und die Interkalation der TPD-Moleküle in die Ligandenhülle der Nanokristalle führt aufgrund der höheren dielektrischen Konstante von TPD ($\epsilon = 2,95$) im Vergleich zu den Liganden ($\epsilon_{TOPO} = 2,5$ und $\epsilon_{HDA} = 2,25$ [130]) und Toluol ($\epsilon = 2,38$) zu einer Änderung der dielektrischen Eigenschaften der Lösung bzw. der Nanopartikel-Umgebung. Bei den Messungen zum Einfluss der dielektrischen Eigenschaften des Matrix-Materials auf die PL-Dynamik einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (siehe Abschnitt 2.4) hat sich gezeigt, dass durch die Zunahme der Polarisierbarkeit der Matrix-Moleküle die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen aus dem Nanokristall in einen trap-Zustand in der Umgebung zunimmt und gleichzeitig die energetische

**Abbildung 2.52**

Schematische Darstellung der Relaxationspfade angeregter Exzitone: Durch Absorption des Anregungslichtes wird ein Exziton erzeugt und mit der Rate k_{Anr} in einen höherenergetischen Zustand angeregt. Von dort kann das Elektron nichtstrahlend mit der variablen Raten $k_{nr,1}$ in einen trap-Zustand relaxieren und von dort nichtstrahlend mit dem Loch rekombinieren. Aus dem höherenergetischen Zustand kann das Elektron auch mit der Rate k_{bes} (strahlungslos) relaxieren. Die Lebensdauer dieses Zustandes wird von der strahlenden Rate k_r und der nichtstrahlenden Rate $k_{nr,2}$ bestimmt. (Abbildung nach [17, 141])

Absenkung des trap-Zustandes steigt, wodurch das Elektron in diesem Zustand stabilisiert wird. Der Nanokristall befindet sich dadurch häufiger und länger in einem Aus-Zustand. In einem Ensemble, in welchem über eine Vielzahl einzelner Nanokristalle gemittelt und nicht zwischen den einzelnen Nanokristallen unterschieden wird, sinkt damit die Anzahl der emittierenden Nanokristalle und die vom Ensemble emittierte PL-Intensität.

Somit kann über das trapping-Modell die Änderung der Anzahl der emittierenden Nanokristalle erklärt werden. Ein Nachteil des trapping-Modells wie auch der meisten anderen Modelle zur Blinkdynamik liegt darin, dass eine Erklärung für die bi-/oder tri-exponentiellen PL-Zerfälle von Halbleiter-Nanokristallen fehlen. Eine Erklärung geben die Modelle basierend auf variierenden trap-Wahrscheinlichkeiten, z.B. durch einen aktiven bzw. inaktiven Zustand von Loch-trap-Zuständen (siehe Abschnitt 2.1.3.2) [17, 88]. In Abbildung 2.52 ist schematisch ein Raten-Modell für die Relaxation der im Nanokristall angeregten Exzitone, beruhend auf der variablen trapping-Wahrscheinlichkeit, dargestellt. Durch Absorption des eingestrahlteten Anregungslichtes wird ein Exziton erzeugt und mit der Rate k_{Anr} in einen höherenergetischen Zustand angeregt. Von dort kann das Elektron mit der variablen Raten $k_{nr,1}$ nichtstrahlend in einen trap-Zustand relaxieren und anschließend nichtstrahlend mit dem Loch rekombinieren. Aus dem höherenergetischen Zustand kann das Elektron auch mit der Rate k_{bes} (strahlungslos) relaxieren. Die Lebensdauer dieses Zustandes wird von der strahlenden Rate k_r und der nichtstrahlenden Rate $k_{nr,2}$ bestimmt. Das angeregte Exziton zerfällt abhängig von der variablen nichtstrahlenden Rate $k_{nr,2}$ mit der Lebensdauer τ_1 , τ_2 oder τ_3 und emittiert eine hohe PL-Intensität I_0 . Ohne die Zugabe von TPD gilt für einen Nanokristall: $k_{bes} \gg k_{kr,1}$. Durch die Zugabe von TPD und der damit verbundenen steigenden Polarisierbarkeit der Umgebung der Nanokristalle wird das Elektron häufig in einem trap-Zustand lokalisiert und die trapping-Rate $k_{nr,1}$ des Elektrons nimmt immer weiter zu. Dadurch sinkt die PL-Intensität des Ensembles und die Anzahl der statisch gequenchten Nanokristalle, die über $k_{nr,1}$ rekombinieren steigt.

Die Variation der PL-Lebensdauer kann, den Modellen von Knowles *et al.* [141] und Schmidt *et al.* [17] folgend, durch die Variation der trap-Wahrscheinlichkeit des Loches hervorgerufen werden. Nach der Anregung des Exzitons kann das Loch in einem trap-Zustand an der Nanokristall-Oberfläche oder in einem intrinsischen trap-Zustand lokalisiert werden. Das lokalisierte Loch kann strahlend mit dem Elektron rekombinieren oder nichtstrahlend (über trapping des Elektrons). Die trap-Wahrscheinlichkeit hängt dabei von der (energetischen) Position des trap-Zustandes ab, welche

durch die Polarisierbarkeit der Matrix-Moleküle und Liganden sowie den sterischen Wechselwirkungen der Moleküle in der Ligandenhülle beeinflusst wird [17, 141].

Veränderung der PL durch die Polarisierbarkeit der Matrix

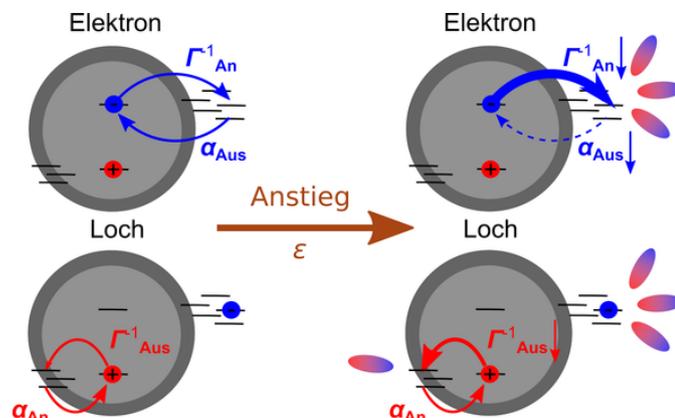
Die Änderungen der Tunnelwahrscheinlichkeiten für Elektron und Loch vom Nanokristall zu trap-Zuständen und zurück, die durch die Erhöhung der dielektrischen Konstante des Matrix-Materials hervorgerufen werden, sind in Abbildung 2.53 schematisch zusammengefasst. Die Erhöhung der Polarisierbarkeit des Materials, das den Nanokristall umgibt, führt zu einer Zunahme der (relativen) Häufigkeit langer Aus-Zeiten, die sich einem linearen Abfall des Exponenten α_{Aus} äußert. Diese Änderung kann mit der von Verberk *et al.* [98] vorgeschlagenen Abhängigkeit des Exponenten α_{Aus} von den Tunnelbarrieren zwischen Nanokristall und trap-Zustand (siehe Gleichung 2.11 und Gleichung 2.13 in Abschnitt 2.1.3.1) nur qualitativ beschrieben werden. Der Grund dafür liegt in der Gleichung selbst, da diese sowohl eine Untergrenze für den Exponenten $\alpha_{Aus}(f(\epsilon) = 0) = 2$ als auch eine Obergrenze $\alpha_{Aus}(f(\epsilon) = 1) = 1$ vorgibt. Zudem ergibt die Anpassung für die Tunnelbarriere einen Wert von $\Delta E_v = 0,26$ eV, der um den Faktor 3,5 kleiner ist als der Bandabstand zwischen dem Leitungsband von CdSe und ZnS von 0,88 eV [142].

Berücksichtigt man den Einfluss der Polarisierbarkeit der umgebenden Matrix, nach Issac *et al.* [8, 11] kann für unterschiedliche Nanokristalle (mit verschiedenen Kernradien und Liganden) die Änderung des Exponenten α_{Aus} jeweils durch einen linearen Zusammenhang zur Onsager-Funktion $f(\epsilon)$ des Materials beschrieben werden. Die Erweiterung dieser Überlegung auf die verwendeten Liganden und das Nanopartikel-Material sowie die Annahme einer mittleren Tunnelweite und einem Radius des Reaktionsfeldes erlaubt die Beschreibung unterschiedlicher Nanokristalle über eine Gerade und verdeutlicht somit nochmals den Einfluss der Liganden auf die PL der (CdSe/ZnS)-Nanokristallen.

Welchen Einfluss die Umgebung auf die PL-Dynamik von Nanokristallen hat zeigt sich auch in der Änderung der An-Zeiten-Verteilungen (siehe Abschnitt 2.37). Bei der Verwendung von TPD, PS und

Abbildung 2.53

Schematische Darstellung des Einflusses der Polarisierbarkeit der Matrix auf die trapping und detrapping Prozesse des Elektrons und des Loches (nach Abbildung 2.10 in Abschnitt 2.1.3.1). In der linken Spalte sind die Prozesse bei einer niedrigen Polarisierbarkeit der umgebenden Moleküle dargestellt und in der rechten Spalte ist die Zu- bzw. Abnahme der Tunnelwahrscheinlichkeit infolge der erhöhten dielektrischen Konstante der Matrix durch stärkere bzw. gestrichelte Pfeile dargestellt.



Siliziumoxid als Matrix fällt sowohl die Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} als auch der (relative) Anteil der An-Zeit-Überhöhung B/A mit steigender dielektrischer Konstante des Matrix-Materials ab. Für PVA ($\epsilon = 14,00$) ergibt sich dagegen ein Anstieg beider Werte.

Bei der Herstellung der PVA-Proben wird zunächst PVA in hochreinem Wasser gelöst und mittels Drehbeschichtung auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht. Anschließend werden die Nanokristalle aus einer Toluol-Lösung auf die PVA-Schicht aufgeschleudert (siehe Abschnitt 2.2.2.2). Durch dieses Verfahren kann nicht ausgeschlossen werden, dass nach dem Aufbringen der PVA-Schicht keine Wassermoleküle in der Schicht verbleiben, die mit den Nanokristallen wechselwirken. Krasselt *et al.* [10] konnten in einer Studie an CdSe/ZnS-Nanokristallen zeigen, dass die Erhöhung der Silanolgruppendichte auf Siliziumsubstraten zu einem Anstieg der An-Zeiten-Überhöhung und der Abkling-Zeit der An-Zeiten-Verteilung führt. Die An-Zeiten-Überhöhung wird durch zusätzliche Loch-trap-Zustände, die durch die elektrostatische Wechselwirkung der OH^- -Gruppen und (ungesättigten) Zinkatomen in der Nanokristall-Oberfläche entstehen, hervorgerufen. Daher ist davon auszugehen, dass die beobachtete Zunahme beider Parameter bei der Messung auf PVA auf die durch das Präparationsverfahren zusätzlich in die Probe eingebrachten Wassermoleküle beruht.

Die dielektrische Konstante von Wasser beträgt $\epsilon = 80$. Berücksichtigt man diese nach Gleichung 2.37 (siehe Abschnitt 2.4) in der Berechnung der Onsager-Funktion $f(\epsilon)$ führt dies in Abbildung 2.37(a) zu einer Verschiebung des Wertes von PVA nach rechts. Die Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} von den Messungen in PVA (mit Wasser) ist somit deutlich größer als die Anpassung der Werte für PS, TPD und Siliziumoxid erwarten lässt. Somit wird im Fall von PVA die Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} und damit die An-Zeiten-Verteilung stärker von den durch Wasser zusätzlich eingebrachten trap-Zuständen als von den dielektrischen Eigenschaften von PVA bestimmt

Auffällig ist auch der hohe Wert des Exponenten α_{An} von TPD im Vergleich zu den drei anderen untersuchten Matrizen. Der hohe Wert führt zu einem steileren Verlauf der An-Zeiten-Verteilung und somit zu einer Abnahme der relativen Häufigkeit langer An-Zeiten. Im trapping-Modell (siehe Abbildung 2.10 in Abschnitt 2.1.3.1) entspricht dies einer Zunahme der Tunnelwahrscheinlichkeit von lokalisierten Löchern zurück in den Nanokristall-Kern. D.h. obwohl einerseits die Polarisierbarkeit von TPD zu einer Stabilisierung von getrappten Elektronen führt, werden andererseits intrinsisch oder auf der Oberfläche der Nanokristalle getrappte Löcher durch TPD destabilisiert.

Veränderung der PL durch die Anregungsleistung

Die Änderungen der Tunnelwahrscheinlichkeiten für Elektron und Loch vom Nanokristall zu trap-Zuständen und zurück, die durch die Erhöhung der Anregungsleistung hervorgerufen werden, sind in Abbildung 2.53 schematisch zusammengefasst. Auffällig ist, dass die Änderung der An-Zeit-Verteilungen in beiden Systemen durch die Änderung der Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} , d.h. von der trapping-Wahrscheinlichkeit für Elektronen, bestimmt wird. Die Abkling-Zeit Γ_{Aus}^{-1} der Aus-Zeiten-Verteilung von der Absorptionsrate kann für beide Matrizen durch ein Potenzgesetz dargestellt werden. D.h.

(a) Siliziumoxid

(b) TPD

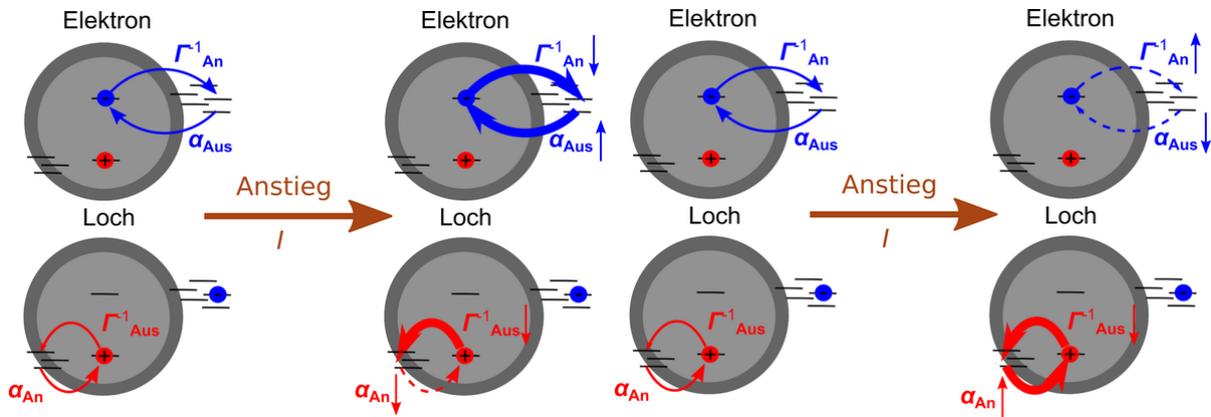


Abbildung 2.54

Schematische Darstellung des Einflusses der Anregungsleistung auf die trapping und detrapping Prozesse des Elektrons und des Loches (nach Abbildung 2.10 in Abschnitt 2.1.3.1) für CdSe/ZnS-Nanokristalle (a) auf Siliziumsubstraten und (b) eingebettet in TPD. In der linken Spalte sind die Prozesse bei einer niedrigen Polarisierbarkeit der umgebenden Moleküle dargestellt und in der rechten Spalte ist die Zu- bzw. Abnahme der Tunnelwahrscheinlichkeit infolge der erhöhten dielektrischen Konstante der Matrix durch stärkere bzw. gestrichelte Pfeile dargestellt

bereits bei niedrigen Anregungsleistungen wird die trapping-Wahrscheinlichkeit des Loches durch diese bestimmt. Peterson *et al.* [23] haben eine solche Abhängigkeit bei höheren Anregungsleistungen für die Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} beobachtet. In Abbildung 2.42 (in Abschnitt 2.5.1.2) zeigt sich bei den Messungen auf Siliziumsubstraten, dass diese erst ab einer Absorptionsrate von 0,41 MHz (entspricht $I = 40 \text{ W/cm}^2$) durch einen quadratischen Zusammenhang angepasst werden kann. Dadurch wird deutlich, dass die trap-Wahrscheinlichkeit der Löcher stärker von der Anregungsleistung abhängt als die der Elektronen. Nach dem Modell von Frantsuzov *et al.* [88] können vorhandene Loch-traps photoinduziert von einem inaktiven in einen aktiven Zustand wechseln und dadurch die trapping-Wahrscheinlichkeit erhöhen. Im Rahmen des trapping-Modells wäre es auch möglich, dass in einem Aus-Zustand (hervorgerufen durch die Lokalisierung des Elektrons) das im Nanokristall-Kern verbliebene Loch mit nachfolgend angeregten Exzitonen wechselwirkt und die Coulomb-Abstoßung zwischen den Löchern zu einer erhöhten trapping-Wahrscheinlichkeit führt. Wohingegen die gegenläufigen Änderungen der Tunnelwahrscheinlichkeiten für Elektronen für Siliziumoxid und TPD nicht im Rahmen des trapping-Modells erklärt werden können.

Auch der lineare Anstieg der Blinkaktivität und der Abfall des An-Zeit-Anteils der Nanokristalle mit der Anregungsleistung lässt sich im Rahmen des trapping-Modells nicht erklären. Geht man von dem in Abbildung 2.52 gezeigten Raten-Modell aus, ergibt die Erhöhung der Anregungsrate k_{Anr} , ohne die Rekombinationsraten ($k_{nr,1} > k_{bes}$) zu ändern, einerseits eine Abnahme der (relativen) Häufigkeit langer An-Zeiten und damit verbunden eine Abnahme des An-Zeit-Anteils der Nanokristalle und ande-

rerseits einen Anstieg der Blinkaktivität. Dies entspricht zwar den ermittelten Trends auf Siliziumoxid, allerdings hat die Auswertung für TPD gezeigt, dass die Häufigkeit langer An-Zeiten mit steigender Anregungsleistung zunimmt. Ändert man in dem Modell die Raten, $k_{\text{bes}} \leq k_{\text{nr},1}$ oder $k_r \leq k_{\text{nr},2}$ so, dass die strahlungslose Rekombination dominiert steigt mit zunehmender Anregungsleistung die Häufigkeit langer An-Zeiten. Allerdings steigt damit auch der An-Zeit-Anteil, was wiederum den experimentell bestimmten Werten widerspricht. Daher ist davon auszugehen, dass der reale Mechanismus komplizierter ist als das in Abbildung 2.52 angenommene Raten-Modell.

2.7 Zusammenfassung

Die Ensemble-Untersuchungen der PL-Intensität von zwei verschiedenen großen CdSe/ZnS-Nanokristallen (mit TOPO und TOPO-/HDA-Liganden) haben gezeigt, dass die zeitliche Stabilität der PL der Nanopartikel durch die Zugabe des organischen Halbleiters TPD, infolge der beschleunigten Desorption der Liganden, abnimmt. Der Vergleich der Ensemble-Untersuchung mit Messungen einzelner Nanokristalle in Matrizen mit verschiedenen großen dielektrischen Konstanten, zeigt, dass die statische Quencheffizienz von TPD durch die Abnahme der Anzahl an emittierenden Nanokristallen auf die erhöhte dielektrische Konstante der Umgebung zurückgeführt werden kann. Die steigende Polarisierbarkeit der Matrix führt zu einer Zunahme der Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen vom Nanopartikel zu trap-Zuständen in der Umgebung (= Abfall Γ_{An}^{-1}). Die Polarisierbarkeit der Matrix, der Liganden und des Nanokristalls führt zu einer Stabilisierung der Elektronen innerhalb dieser trap-Zustände und somit zu einer Zunahme der Häufigkeit langer Aus-Zeiten und einem linearen Abfall des Exponenten α_{Aus} . Auch die Lokalisierungswahrscheinlichkeit (= Abfall Γ_{Aus}^{-1}) der Löcher wird durch die Matrix beeinflusst, allerdings ist der Einfluss der Polarisierbarkeit der Matrix-Moleküle auf die intrinsischen oder Oberflächen-trap-Zustände deutlich kleiner als auf die Elektron-trap-Zustände. Die Rücktunnelwahrscheinlichkeit der Löcher (α_{Aus}) wird nur im Fall des Halbleiters TPD beeinflusst. Bei nichtleitenden Matrizen, wie PS, Siliziumoxid und PVA, zeigt sich keine Abhängigkeit.

Der deutliche Einfluss von TPD zeigt sich auch beim Vergleich der Abhängigkeiten der An- und Aus-Zeiten-Verteilungen von der verwendeten Anregungsleistung. Führt die Erhöhung der Anregungsleistung bei Messungen der Blinkdynamik auf Siliziumoxid zu einer Abnahme der relativen Häufigkeit langer An- und Aus-Zeiten, zeigt sich bei TPD sogar eine Zunahme der Häufigkeit langer An-Zeiten. In beiden Systemen wird die Änderung der An-Zeiten-Verteilung durch die Veränderung von Γ_{An}^{-1} , also der trapping-Wahrscheinlichkeit des Elektrons, bestimmt. Die trapping-Wahrscheinlichkeit der Löcher Γ_{Aus}^{-1} hängt in beiden untersuchten Umgebungen von der Absorptionsrate, d.h. von der Anregungsleistung, ab. Zudem steigt in beiden Matrizen mit der Anregungsleistung die Häufigkeit der beobachteten Wechsel zwischen An- und Aus-Zustand (= Blinkaktivität), während der An-Zeit-Anteil sinkt.

3 Einfluss der Morphologie und Filmdicke auf die optische Absorption ultra-dünner Farbstofffilme

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie die Absorptionseigenschaften dünner Farbstofffilme durch die Morphologie und die mittlere Filmdicke der untersuchten Filme bestimmt werden. Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in:

I. Trenkmann, C. von Borczyskowski, H. Graaf: „*Shift of Absorption Energy during thin dye film growth: Interpretation by geometric models of the growth morphology*“. In: *Thin Solid Films* 573 (2014), S. 41 - 47.

Die Farbstofffilme wurden von PD Dr. Harald Graaf an der Universität Bremen hergestellt. Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen und die spektroskopischen Messungen der hergestellten Filme wurden ebenfalls von PD Dr. Harald Graaf durchgeführt. Die Rohdaten der Absorptionsmessungen wurden für die hier gezeigten Betrachtungen neu ausgewertet und bilden die Grundlage für das entwickelte Schicht-Modell, dass die Verschiebung der Absorption in Abhängigkeit von der mittleren Filmdicke erklärt.

3.1 Kurzfassung

Um den Einfluss der Filmmorphologie von dünnen Farbstofffilmen auf die Absorption dieser Filme zu untersuchen, wurden zwei ähnliche Perylen-Moleküle gewählt. Rasterkraftmikroskopische (AFM) Untersuchungen beider Farbstoffe zeigen, dass Filme aus beiden Pigmenten ein Inselwachstum aufweisen. Während der erste Farbstoff N,N'-Dimethyl-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (MePTCDI) kristalline Nadeln bildet, formt der zweite, in der Bay-Position chlorierte, Farbstoff 1,6,7,12-Tetrachlor-N,N'-dimethyl-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (Cl₄MePTCDI) amorphe kreisförmige Inseln. Für beide Moleküle wurden mittels physikalischer Gasphasenabscheidung Filme auf Glassubstraten aufgebracht, deren Filmdicke zwischen 1 nm und 30 nm variiert. Die aufgenommenen optischen Absorptionsspektren zeigen für beide Moleküle eine Verschiebung des tiefsten Überganges zu niedrigeren Energien bei Zunahme der Filmdicke. In bisherigen Modellen wird diese Verschiebung durch elektrische Felder, elektronische Kopplung oder Exzitonen-Einschränkung erklärt. Im Folgenden werden diese Modelle mit einem neuen, erweiterten Schicht-Modell verglichen. Dieses basiert auf einer

energetischen Verschiebung des untersuchten Überganges in Molekülen an Grenz- und Oberflächen im Vergleich zum Volumenmaterial.

3.2 Einleitung

Für organische Farbstoffmoleküle, die ein halbleitendes Verhalten aufweisen, gibt es einen großen potenziellen Anwendungsbereich in der Elektronik und Optik. In den letzten Jahren wurden zahlreiche experimentelle Studien zu dieser Materialklasse, vor allem über Perylen-Moleküle [143–145], veröffentlicht. Ergänzt werden diese durch theoretische Untersuchungen der Kristallochromieⁱ [144, 146–148]. Für ein besseres physikalisches Verständnis der Aggregation und Kopplungsmechanismen solcher Moleküle stellen optische Untersuchungen eine geeignete, zerstörungsfreie Methode dar, die einen Einblick in die zwischenmolekularen Wechselwirkungen erlaubt. Zahlreiche, umfassende Studien zu Perylen-Farbstoffen analysieren mittels Absorptionsmessungen die zugehörigen optischen Konstanten [144], die in Molekülketten vorhandenen Oberflächenzustände [146], auftretende kohärente Phononen (Gitterphononen) und intramolekulare Phononen [147] sowie den Einfluss der gewählten Aufdampfparameter [148].

Die gemessenen optischen Spektren hängen von verschiedenen Parametern wie zwischenmolekularen Wechselwirkungen, Moleküldeformationen und Vibrationsfreiheitsgraden ab. Diese Parameter wiederum hängen teilweise von der Zahl der Moleküle innerhalb eines Filmes ab, was zu einer Veränderung der optischen Spektren während des Filmwachstums führt. Verschiedene Studien zeigen eine Rot-Verschiebung des energisch niedrigsten Überganges während des Filmwachstums [25, 27]. In der Literatur werden drei Modelle zur Erklärung dieser Beobachtung verwendet:

1. Das erste Modell erklärt diesen Effekt durch starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren in einem geordneten Kristall. Diese führen über eine Kopplung der Exzitonen zu einer Rot-Verschiebung in Folge einer klassischen Davydov-Aufspaltungⁱⁱ im Fall parallel ausgerichteter Übergangsdipolmomente. Wie stark ausgeprägt diese Verschiebung ist hängt somit von der exakten Ausrichtung der Moleküle zueinander ab. Da der Radius, in welchem ein Molekül mit benachbarten Molekülen wechselwirken kann, stark eingeschränkt ist, sind nur wenige Moleküle notwendig um eine maximale Verschiebung zu erreichen. Für Phthalocyanine, deren chromogener Grundkörper sich parallel zum Substrat ausrichtet, werden dazu gerade einmal fünf Monolagen benötigt [26]. Keil *et al.* [28] haben jüngst gezeigt, dass für nahezu aufrecht stehende Chromophore die maximale Verschiebung schon in der ersten Monolage erreicht ist.

ⁱ Der Platzbedarf von chromogen Systemen, wie Perylen-Pigmenten, innerhalb eines Kristalls oder Farbstofffilms hängt von den am Grundkörper angebrachten Substituten ab. Somit bestimmen die Substituten die zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Dies äußert sich in Farbtonunterschieden, welche insbesondere für Perylene charakteristisch sind und als Kristallochromie bezeichnet wird.

ⁱⁱ Innerhalb eines Molekülgitters führt die Wechselwirkung von n translationsinäquivalenten Molekülen, die zu der Kristalleinheitszelle gehören, zu einer n -fachen Aufspaltung der Energieniveaus.

2. Das zweite Modell geht zurück auf eine Studie von So *et al.* [25] an Multilagen-Dünnschicht-Bauelementen, die aus alternierenden Schichten aus Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) und Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurediimid (NTCDA) aufgebaut sind. Die aufgenommenen Absorptionsspektren zeigen eine Verschiebung des energetisch niedrigsten Überganges von PTCDA bei Erhöhung der Filmdicke von 1 nm auf 20 nm. In dieser Arbeit wird die Verschiebung durch eine Begrenzung der Exzitonenaufenthaltswahrscheinlichkeit auf die absorbierende Schicht, in diesem Fall PTCDA, erklärt. Diese Einschränkung führt zu einer d^{-2} -Abhängigkeit des Übergangsmaximums. Allerdings ist dieser Effekt nur relevant für Filme bis zu einer Filmdicke von 10 nm [25, 26].
3. Die dritte Erklärung durch elektrische Felder berücksichtigt Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit Molekülen des unterliegenden Substrates. Diese führen zu einer leichten Veränderung der elektronischen und somit optischen Eigenschaften der Moleküle in den Grenzflächenbereichen im Vergleich zu Molekülen im Volumen. Somit beinhalten die gemessenen Spektren eine Überlagerung der Informationen aus den beiden Bereichen. Der Einfluss der Moleküle aus dem Grenzflächenbereich nimmt mit zunehmender Filmdicke ab und führt zu einer d^{-1} -Abhängigkeit [149, 150]. Dieser Zusammenhang gilt nur für Filme bestehend aus mehr als einer Monolage, d.h. für Filmdicken größer als 1 - 2 nm, da die erste Monolage entweder direkt durch die Substratmoleküle [151] oder, wie kürzlich gezeigt, von intermolekularen Wechselwirkungen basierend auf starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [28] beeinflusst wird. Abschließend sei angemerkt, dass dieses Modell in dieser Form nur auf Farbstofffilme mit einem reinen Schichtwachstum anwendbar ist.

Die zwei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe können als Modell-Substanzen betrachtet werden. Perylen-Farbstoffe sind eine gut untersuchte Farbstoffklasse, die n-leitendes Verhalten zeigt und zudem äußerst photostabil ist. Die chemischen Strukturen beider Moleküle sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Beide Farbstoffe besitzen ähnliche elektronische und optische Eigenschaften [152] und zeigen ein Inselwachstum. MePTCDI bildet kristalline Nadeln [27] mit den Gitterkonstanten $a = 0,3874$ nm, $b = 1,558$ nm und $c = 1,4595$ nm [153]. Dagegen werden von der chlorierten Variante $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ amorphe kreisförmige Inseln gebildet [154]. Die unterschiedliche Morphologie ergibt sich durch die Chlorsubstitution an der Bay-Position des Molekülgrundkörpers. Diese führt zu einer Verdrillung des aromatischen Perylen-Kerns von $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ (siehe

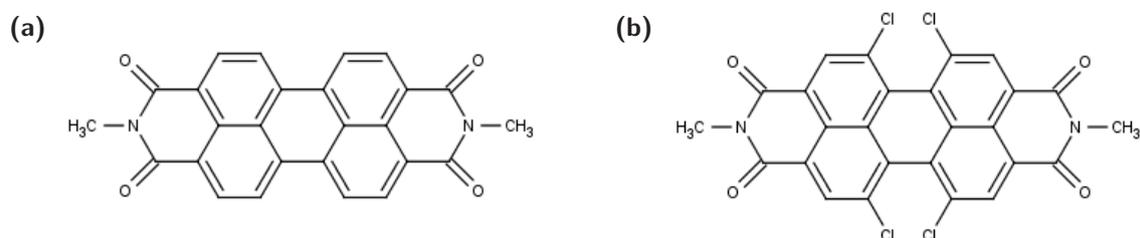


Abbildung 3.1
Chemische Struktur von (a) MePTCDI und (b) $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$.

Abbildung 3.2

Drei-dimensionale Darstellung von Cl₄MePTCDI zur Verdeutlichung der Verdrillung in Folge der Chlorsubstitution. Das Molekül ist in planarer Darstellung in Abbildung 3.1(b) gezeigt.

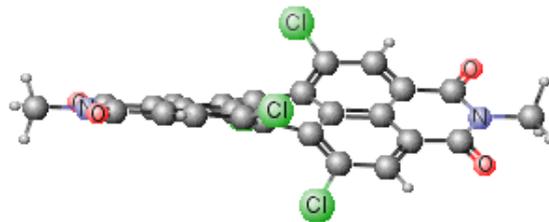


Abbildung 3.2) im Vergleich zum unsubstituierten Molekül [155]. Durch die Verdrillung des Moleküles werden die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verringert. Dies äußert sich in einer Verringerung der Verdampfungstemperatur und einer verbesserten Löslichkeit von Cl₄MePTCDI, und führt zusätzlich zu der Bildung der amorphen Filme. Ebenso werden die Absorptionsspektren beider Farbstoffe durch die unterschiedlich starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Während die Spektren des kristallinen MePTCDI charakterisiert sind durch eine klare exzitonische Aufspaltung der elektronischen Übergänge [27], zeigen die Spektren des amorphen Cl₄MePTCDI keine Aufspaltung, sondern nur eine Verschiebung gegenüber dem Lösungsmittelspektrum [154]. In verschiedenen Veröffentlichungen wurde bereits gezeigt, dass beide Farbstoffe eine Rot-Verschiebung des energetisch niedrigsten elektronischen Überganges mit Zunahme der Filmdicke aufweisen [27, 154].

Im Folgenden soll diese Beobachtung unter der Annahme der Überlagerung der Absorptionseigenschaften der Grenz- und Volumenbereiche ausgewertet werden. Für beide Farbstoffe gilt, dass der Anteil der Moleküle in den Grenz- und Oberflächenbereichen nicht nur von der Filmdicke abhängt, sondern auch von der Größe und der Anzahl der geformten Nadeln bzw. Inseln. Diese werden wiederum durch die gewählten Aufdampfparameter, insbesondere der Substrattemperatur und der Aufdampfrate, beeinflusst [156, 157].

Von polykristallinen Filmen ist bekannt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit und somit die Leitfähigkeit der Filme von vorhandenen Korngrenzen beeinflusst werden. Dabei hängt die Anzahl der Korngrenzen von der Menge und Größe der Körner innerhalb des Filmes ab [158]. Sobald bekannt ist, wie die Anzahl der Inseln, ihre Größe und Form die optischen Eigenschaften der hergestellten Filme beeinflussen, kann dieses Wissen im Umkehrprozess dazu benutzt werden, durch Messung der optischen Spektren auf diese Parameter zurückzuschließen. Dies eröffnet eine schnelle, einfache und zerstörungsfreie Methode die Qualität und Reproduzierbarkeit von organischen, halbleitenden Filmen zu analysieren.

3.3 Herstellung und Experimentelles zur Untersuchung der Farbstofffilme

MePTCDI wurde von der Firma Hoechst (Deutschland) erworben. Cl₄MePTCDI wurde entsprechend der Anleitung von Sadari *et al.* [155] synthetisiert. Beide Farbstoffe wurden zunächst mittels Drei-

Zonen-Sublimation gereinigt. Die Proben wurden mittels physikalischer Gasphasenabscheidung bei einem Druck von 10^{-4} mbar und einer Abscheiderate von 0,02 bis $2,0 \text{ nm min}^{-1}$ auf zuvor gereinigte Glassubstrate aufgebracht. Die Dicke der entstandenen Filme wurde indirekt über die Änderung der Resonanzfrequenz eines Oszillatorkristalls (6 MHz, Conrad Electronic, Deutschland) kontrolliert. Das Absorptionsspektrum für jeden Film wurde *in-situ* mit Hilfe eines Cary-4 Spektrophotometer (Varian, Deutschland) aufgenommen. Die Synthese von $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$, die Herstellung der Farbstofffilme sowie die Aufnahmen der Absorptionsspektren und die AFM-Aufnahmen wurden von PD Dr. Harald Graaf im Rahmen seiner Doktorarbeit an der Universität Bremen durchgeführt [159]. Zur Bestimmung der exakten Position der elektronischen Übergänge wurden alle Spektren mit Hilfe mehrerer Gaußkurven angepasst. Dazu wurde ein selbstgeschriebenes Programm unter Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus in NumPy genutzt. Für die Untersuchung der Filmmorphologie der hergestellten Filme wurden diese *ex-situ* rasterkraftmikroskopisch untersucht (AFM Semena-B von MT-MDT, mit Siliziumspitzen im intermittierenden Modus).

3.4 Charakterisierung und Messung der Eigenschaften der Farbstofffilme

AFM-Aufnahmen von MePTCDI- und $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Filmen sind in den Abbildungen 3.3 bzw. 3.4 zu sehen und zeigen deutlich die strukturellen Unterschiede zwischen Filmen beider Farbstoffe. Während MePTCDI nadelförmige Kristalle bildet, weist $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ ein Volmer-Weber-Wachstum mit der Ausbildung von Kugelkappen auf [152, 160]. Für MePTCDI ist nicht erkennbar, dass die Kristalle vom Substrat aus in eine bestimmte Richtung wachsen. Allerdings weisen alle Kristalle ähnliche Maße auf. In dem in Abbildung 3.3 gezeigten Film mit einer mittleren Filmdicke von 26 nm besitzen die Nadeln eine quadratische Grundfläche von etwa 60 nm und eine Länge von 400 nm. Die Kugelkappen in dem 30 nm dicken $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Film (siehe Abbildung 3.4(a)) besitzen eine durchschnittliche Höhe von 50 nm und einen mittleren Durchmesser von 375 nm. Zudem ist erkennbar, dass die ersten Kappen bereits anfangen zusammenzuwachsen. Dieser Effekt wird mit zunehmender

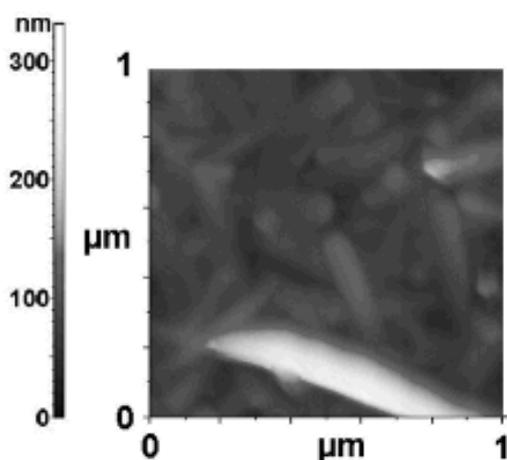


Abbildung 3.3

AFM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie eines MePTCDI-Filmes mit einer mittleren Filmdicke von 26 nm. Die nadelförmigen Kristalle zeigen zwar keine erkennbare Vorzugsrichtung in ihrer Anordnung auf, weisen aber mit einer mittleren Länge von 400 nm und einer quadratischen Grundfläche mit einer mittleren Kantenlänge von 60 nm ähnliche Maße auf.

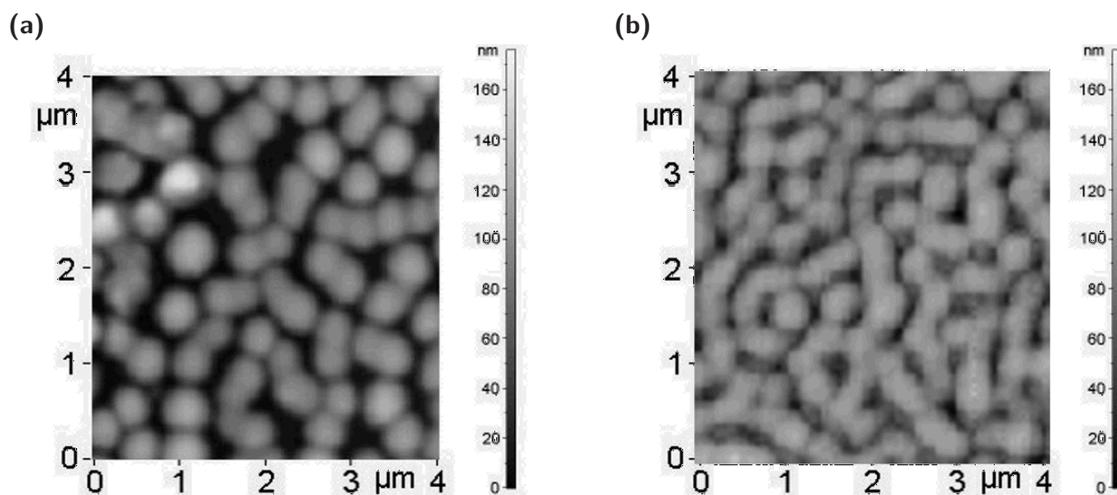


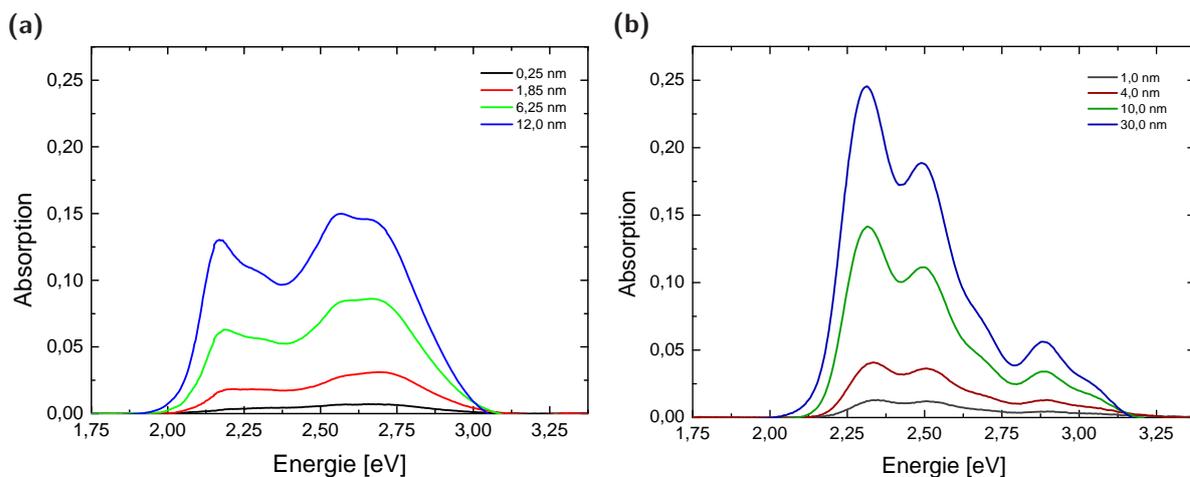
Abbildung 3.4

AFM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Filmen mit einer mittleren Filmdicke von (a) 30 nm und (b) 70 nm. Die Inseln wachsen gleichmäßig mit Zunahme der mittleren Filmdicke. Zunächst sind einzelne kreisförmige Inseln sichtbar, die ab einer Filmdicke von etwa 25 nm anfangen zusammenzuwachsen (a) bis bei zunehmender Filmdicke keine einzelnen, separierten Inseln mehr erkennbar sind.

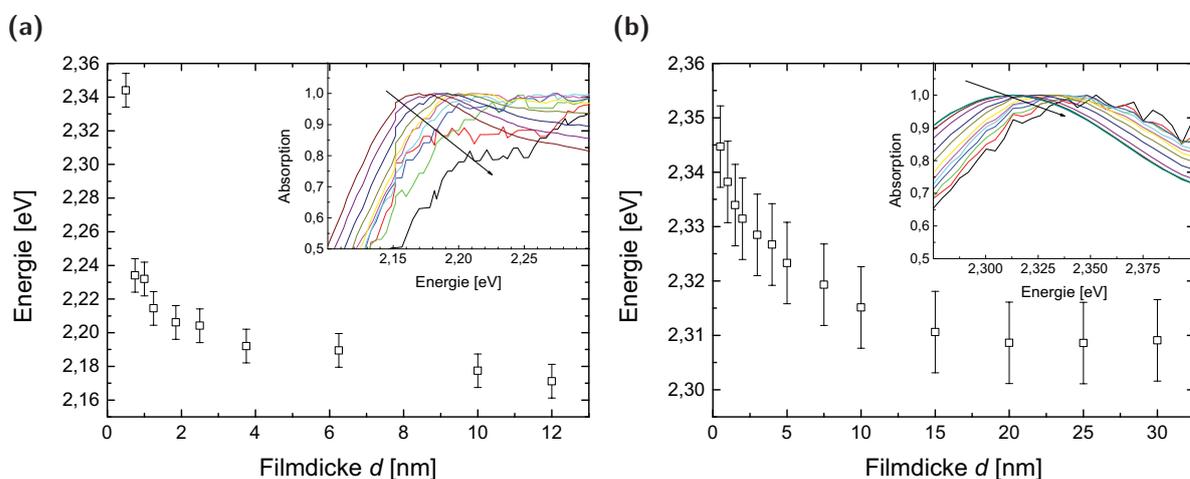
Filmdicke immer stärker bis für den 70 nm dicken Film in Abbildung 3.4(b) keine einzelnen Inseln mehr erkennbar sind. Ein ähnliches Verhalten konnte für MePTCDI nicht beobachtet werden. In einer anderen Untersuchung konnten auch für 100 nm dicke Filme immer noch getrennte Kristalle beobachtet werden [73].

In Abbildung 3.5 sind für beide Farbstoffe exemplarisch für jeweils vier Filmdicken die Absorptionsspektren dargestellt. Aufgrund kleiner intermolekularer Wechselwirkungen unterscheidet sich das Spektrum von $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ (siehe Abbildung 3.5(b)) nicht von berichteten Lösungsmittelspektren [155]. Die Peaks bei 2,31 eV und 2,49 eV sowie die Schulter bei etwa 2,70 eV werden durch die Vibrationsniveaus des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges verursacht. Der Peak bei etwa 2,88 eV gehört zu dem nächst höheren $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang. Dagegen führen die starken Wechselwirkungen der π -Orbitale der unsubstituierten Moleküle im MePTCDI-Kristall zu der Ausbildung von Ladungstransferzuständen [161, 162]. Diese sind im Spektrum (siehe Abbildung 3.5(a)) als breite Bande bei $\approx 2,60$ eV erkennbar. Zudem kann der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang bei 2,17 eV identifiziert werden [161, 162]. Für beide Farbstoffe zeigt sich mit zunehmender mittlerer Filmdicke d keine signifikante Änderung im Spektrum, außer einer Rot-Verschiebung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges (siehe Abbildung 3.5). Diese Verschiebung wird deutlicher, wenn man sich die normierte Absorption in diesem Bereich ansieht (siehe Abbildung 3.6 (Inset)). Zudem ist in der Abbildung der Schwerpunkt des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges in Abhängigkeit von der mittleren Filmdicke dargestellt.

Beiden Farbstoffen ist gemeinsam, dass die ermittelte energetische Position des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges oberhalb einer kritischen Filmdicke einen konstanten Wert erreicht. Daher wird angenommen, dass dieser Wert dem Absorptionswert des Volumenmaterials entspricht. Für MePTCDI liegt die kritische

**Abbildung 3.5**

Absorptionsspektren von (a) MePTCDI- und (b) Cl_4 MePTCDI-Filmen für jeweils vier ausgewählte Filmdicken. Die deutlichen Unterschiede in den Absorptionsspektren beider Farbstoffe sind auf die unterschiedlich starken intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen. Für beide Farbstoffe sind mit Zunahme der Filmdicke neben der Rot-Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums keine signifikanten Änderungen des Spektrums beobachtbar.

**Abbildung 3.6**

Änderung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges von (a) MePTCDI und (b) Cl_4 MePTCDI mit Zunahme der mittleren Filmdicke. Die Verschiebung der Übergangsenergie beträgt für MePTCDI $\Delta E \approx 173$ meV und für Cl_4 MePTCDI $\Delta E \approx 36$ meV. Inset: Normierte Absorption des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges. Der Pfeil markiert jeweils die Änderung durch die Abnahme der mittleren Filmdicke.

Filmdicke bei 12 nm (je nach Wachstumsrichtung der Nadeln entspricht dies 8 bis 30 Monolagen) und ist somit halb so groß wie für Cl₄MePTCDI, dessen kritische Filmdicke bei etwa 23 nm liegt. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den MePTCDI-Molekülen sind nur wenige Moleküle notwendig um die ersten Kristalle zu formen, und somit die Eigenschaften des Volumenmaterials zu erreichen. Aus diesem Grund ist es überraschend, dass die Absorption nicht bereits bei einer kleineren Filmdicke einen konstanten Wert erreicht. Daher können exzitonische Kopplungseffekte (siehe Modell 1 im Abschnitt 3.2) nicht der Grund für die beobachtete Rot-Verschiebung sein. Da die Moleküle des amorphen Cl₄MePTCDI nicht aneinander ausgerichtet sind, sollte ein solcher Effekt für dieses Material nicht auftreten [154]. Des Weiteren ist die absolute Verschiebung der Übergangsenergie für MePTCDI ($\Delta E \approx 173$ meV) fast 5-mal größer als für Cl₄MePTCDI ($\Delta E \approx 36$ meV).

Allgemein gilt für spektroskopische Untersuchungen, dass es aufgrund der Probengeometrie zu Reflexions- und Interferenzeffekten kommen kann. Diese können vor allem bei (ultra-) dünnen Filmen durch eine Überlagerung mit dem Probensignal zu einer Rot- oder Blau-Verschiebung des Absorptionsmaximums führen. Die Richtung der Verschiebung hängt dabei von den dielektrischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials und des verwendeten Substrates ab. Eine ausführliche Beschreibung dieses Effektes ist in der Arbeit von Stenzel [163] zu finden. Für die untersuchten MePTCDI- und Cl₄MePTCDI-Proben beträgt der maximale Fehler weniger als 15 meV und kann somit als alleinige Ursache der hier beobachteten Verschiebungen ($\Delta E \approx 173$ meV für MePTCDI bzw. $\Delta E \approx 36$ meV für Cl₄MePTCDI) ausgeschlossen werden.

3.5 Mathematische Formulierungen der verwendeten Modelle

Zur weiteren Analyse der Rot-Verschiebung und deren Ursache sollen die aus der Literatur bekannten Modelle (siehe Abschnitt 3.2) mit einem erweiterten Schicht-Modell verglichen werden. Dazu soll zunächst die mathematische Basis dieses Modells erklärt werden.

3.5.1 Literaturmodelle

Da bereits exzitonische Kopplungseffekte als alleinige Ursache der beobachteten Rot-Verschiebungen ausgeschlossen werden konnten, sollen der Einfluss der Einschränkung der Wellenfunktion von einem drei-dimensionalen Körper auf eine zwei-dimensionale Fläche (Modell 2 in Abschnitt 3.2) und von elektrischen Feldern, hervorgerufen durch die Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit den Substratmolekülen (Modell 3 in Abschnitt 3.2), untersucht werden.

Für die Energie E des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges ergibt sich aufgrund des Einflusses der Wellenfunktion für Modell 2

$$E = E_{\text{bulk}} + \frac{\Delta E \cdot d_{\text{int}}^2}{d^2} \quad (3.1)$$

bzw. aufgrund des Einflusses der elektrischen Felder für Modell 3

$$E = E_{\text{bulk}} + \frac{\Delta E \cdot d_{\text{int}}}{d}. \quad (3.2)$$

In beiden Gleichungen ist E_{bulk} die Absorptionsenergie des Volumenmaterials. Im Modell 2 (Gleichung 3.1) bezeichnet ΔE die Verschiebung die Absorptionsenergie innerhalb eines dünnen Farbstofffilmes gegenüber des Volumenmaterials hervorgerufen durch die Einschränkung der Wellenfunktion. d_{int} ist der Gitterabstand zwischen zwei benachbarten Molekülen. Im Modell 3 (Gleichung 3.2) gibt ΔE die Differenz zwischen der Absorptionsenergie des Volumenmaterials und der Absorptionsenergie innerhalb der Grenzflächenbereiches zum Substrat an. Die Breite dieser Grenzfläche d_{int} wird in der Literatur mit der Breite der erste Monolage (in etwa 1 - 2 nm) des Farbstofffilmes angenommen [28, 151].

3.5.2 Erweitertes Schicht-Modell

Da, wie bereits erwähnt, Modell 3 für Filme mit einem reinen Schichtwachstum konzipiert wurde, ist anzunehmen, dass dieses Modell aufgrund des Inselwachstums beider untersuchter Farbstoffe die beobachteten Rot-Verschiebungen nicht optimal beschreibt. Das Modell beruht auf der Annahme, dass die Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit den Substratmolekülen zu leichten Veränderungen der energetischen Zustände und somit der optischen Eigenschaften im Grenzbereich des Filmes und des Substrates führen. Für einen geschlossenen Farbstofffilm ergibt sich somit die gemessene Absorptionsenergie E als die gewichtete Summe aus beiden Bereichen

$$E = (1 - n_{\text{GF}}) E_{\text{bulk}} + n_{\text{GF}} E_{\text{GF}}. \quad (3.3)$$

Die Indizes bulk und GF bezeichnen das Volumenmaterial bzw. das Material in der Grenzfläche zum Substrat und n gibt den relativen Anteil der Moleküle in dem jeweiligen Bereich an. Im erweiterten Schicht-Modell soll diese Annahme auch auf den Grenzflächenbereich zur Atmosphäre angewendet werden. Des Weiteren wird angenommen, dass die Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle im Film mit dem (Glas-) Substrat und mit den Molekülen der umgebenden Atmosphäre unterschiedlich stark sind und damit die energetischen Zustände und resultierenden Absorptionsenergien unterschiedlich stark beeinflusst werden. Aus Gleichung 3.3 folgt somit für die gemessene Absorptionsenergie

$$E = n_{\text{bulk}} E_{\text{bulk}} + n_{\text{IF}} E_{\text{IF}} + n_{\text{SF}} E_{\text{SF}} \quad (3.4)$$

$$= (1 - n_{\text{IF}} - n_{\text{SF}}) E_{\text{bulk}} + n_{\text{IF}} E_{\text{IF}} + n_{\text{SF}} E_{\text{SF}} \quad (3.5)$$

IF bzw. SF bezeichnen das Material in der Grenzfläche zum Substrat bzw. zur umgebenden Atmosphäre.

3.5.2.1 MePTCDI

Betrachtet man einen einzelnen MePTCDI-Kristall kann zwar für diesen genau unterschieden werden, welcher Anteil der Moleküle im Außenbereich der Nadeln vom Substrat oder der umgebenden Atmosphäre beeinflusst werden. Allerdings weisen die Kristalle innerhalb eines MePTCDI-Filmes keine bevorzugte Orientierung auf (siehe Abbildung 3.3), sodass dieser Anteil für jede Nadel unterschiedlich groß ist. Zudem gibt es bei vielen Kristallen (kleine) Bereiche in denen sich benachbarte Kristalle berühren. Dadurch ist nicht nachvollziehbar, wie groß der Anteil der Farbstoffmoleküle in einer Grenzfläche ist. Für die nachfolgenden Berechnungen wird daher Gleichung 3.3 als Ausgangsformel verwendet.

Zur geometrischen Beschreibung einer MePTCDI-Nadel können die Formeln für einen Quader bzw. einen Hohlquader verwendet werden. In Abbildung 3.7 ist ein MePTCDI-Kristall mit allen im Folgenden verwendeten Bezeichnungen skizziert. Die Breite und Länge des Kristalls wird mit B bzw. L bezeichnet. Während des Kristallwachstums werden zusätzliche Moleküle in a -Richtung des Kristallgitters eingefügt. Daher wird der Grenzflächenbereich als ein Molekülabstand definiert und entspricht somit der jeweilige Gitterkonstante $a = 0,3874 \text{ nm}$, $b = 1,558 \text{ nm}$ bzw. $c = 1,4595 \text{ nm}$ [153]. Betrachtet man den Einbau der nächsten Gitterebene im Kristall genauer fällt auf, dass die einzelnen Gitterebenen leicht gegeneinander verschoben sind: in b -Richtung um 94 pm und in c -Richtung um 160 pm . [153,164,165]. Berücksichtigt man dies und verwendet die mathematischen Zusammenhänge für ein Parallelepiped zur Berechnung des Anteils der Moleküle im Grenzflächenbereich ergibt sich der gleiche Zusammenhang wie bei Verwendung der Formeln für einen Quader. Der relative Anteil der Moleküle im Grenzflächenbereich ergibt sich dann als Quotient des Volumens des Hohlquaders und des Vollquaders:

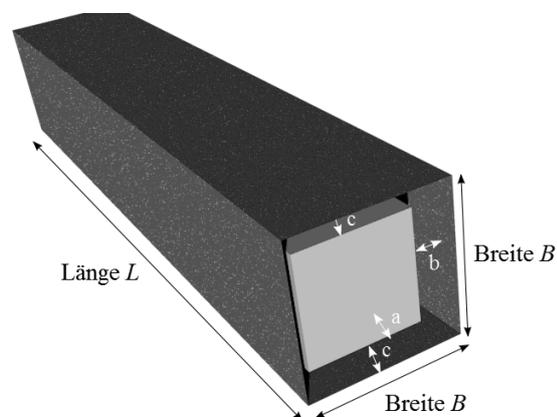
$$n_{\text{GF}} = 1 - \frac{(B - 2b) \cdot (B - 2c)}{B^2} \left(1 - \frac{2a}{L}\right). \quad (3.6)$$

Zusammen mit Gleichung 3.3 ergibt sich für die Absorptionsenergie E_{Nadel} eines einzelnen Kristalls:

$$E_{\text{Nadel}} = E_{\text{GF}} + \frac{(B - 2b) \cdot (B - 2c)}{B^2} (E_{\text{bulk}} - E_{\text{GF}}) + \frac{2a}{L} (E_{\text{GF}} - E_{\text{bulk}}). \quad (3.7)$$

Abbildung 3.7

Schematische Darstellung eines MePTCDI-Kristalls mit allen verwendeten Größen. Für die Herleitungen des Einflusses der Grenzflächenbereiche auf die Absorption des kompletten nadelförmigen Kristalls werden die mathematischen Beschreibungen für einen Quader bzw. einen Hohlquader, dessen Mantelstärke dem Grenzbereich entspricht, angenähert. B und L bezeichnen dabei die Breite bzw. Länge eines durchschnittlichen Kristalls; a , b und c die Mantelstärke des Hohlquaders in alle drei Raumrichtungen.



Für das ganze Substrat gilt, dass sich die aufgebrauchte Farbstoffmenge, die sich aus der mittleren Filmdicke d und der Substratoberfläche K ergibt, auf eine gewisse Anzahl M von Kristallen (mit dem Volumen V_{Nadel}) aufteilt:

$$d \cdot K = M \cdot V_{\text{Nadel}} = MB^2L. \quad (3.8)$$

Für die Absorption E des Filmes folgt somit aus Gleichung 3.7:

$$E = E_{\text{GF}} + \frac{(B - 2b) \cdot (B - 2c)}{B^2} (E_{\text{bulk}} - E_{\text{GF}}) + \frac{2aMB^2}{K} (E_{\text{GF}} - E_{\text{bulk}}) \frac{1}{d}. \quad (3.9)$$

Da das Wachstum der MePTCDI-Kristalle mit zunehmender Filmdicke hauptsächlich in der a -Richtung erfolgt, d.h. durch Zunahme der Länge, werden die anderen Parameter als konstant angenommen und aus der AFM-Aufnahme für den in Abbildung 3.3 gezeigten Film bestimmt (siehe Abschnitt 3.4).

3.5.2.2 Cl₄MePTCDI

Zur mathematischen Beschreibung einer Cl₄MePTCDI-Insel können die Formeln zur Beschreibung eines Kugelsegmentes benutzt werden. In Abbildung 3.8 ist eine Cl₄MePTCDI-Insel mit allen relevanten Abmessungen skizziert. Zunächst soll der Anteil der Moleküle im Grenzbereich zum unterliegenden Substrat ermittelt werden. Dieser ergibt sich bei Division des Volumens des Grenzbereiches zum Substrat, abgeschätzt als Quader mit der Höhe $\Delta h/2$, und des Volumens der ganzen Insel:

$$\eta_{\text{IF}} = \frac{3a^2}{3a^2 + 4h^2} \cdot \frac{\Delta h}{h}, \quad (3.10)$$

wobei h bzw. a die Höhe bzw. den Durchmesser der Insel angeben. Der Anteil der Moleküle im Oberflächenbereich, die mit der Atmosphäre interagieren, ergibt sich aus dem Mantelvolumen der Insel, ohne den in Gleichung 3.10 berechneten Anteil der Moleküle im Grenzflächenbereich zum Substrat, und dem Gesamtvolumen der Insel zu:

$$n_{\text{SF}} = 3 \frac{\Delta h}{h} - 3 \frac{\Delta h^2}{h^2} + \frac{\Delta h^3}{h^3}, \quad (3.11)$$

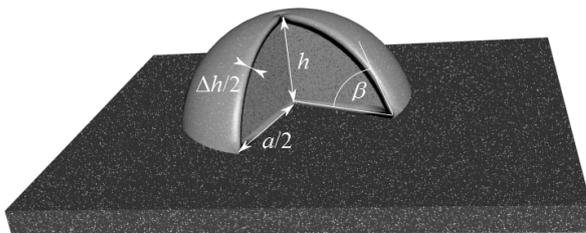


Abbildung 3.8

Schematische Darstellung des Inselwachstums von Cl₄MePTCDI. Für die Herleitungen des Einflusses der Grenzflächenbereiche auf die Absorption der kompletten Insel werden die mathematischen Formeln für die Beschreibung eines Kugelsegmentes mit einer gewissen Mantelstärke, die dem Grenzbereich entspricht, angenähert. h und a bezeichnen dabei die Höhe bzw. den Durchmesser der Insel, $\Delta h/2$ die Mantelstärke und β den Kontaktwinkel.

wobei die Mantelstärke mit $\Delta h/2$ berücksichtigt wird. In der jetzigen Form hängen die beiden Gleichungen 3.10 und 3.11 von der Höhe der Inseln und Gleichungen 3.10 zusätzlich vom Durchmesser der Inseln ab. Beide Parameter nehmen mit der Menge an aufgebrachtem Farbstoff und somit mit der mittleren Filmdicke zu. Ebenso wie für die kristallinen MePTCDI-Nadeln (Vergleich Gleichung 3.8) gilt für Cl₄MePTCDI:

$$d \cdot K = M \cdot V_{\text{Insel}}. \quad (3.12)$$

Mit der Formel zur Berechnung des Volumens eines Kugelsegments und des Zusammenhanges zwischen dem Durchmesser und der Höhe der Insel, ergibt sich für die Höhe mit dem Kontaktwinkel β

$$h = \sqrt[3]{\frac{3 K}{\pi M} \cdot \frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \sqrt[3]{d}} = \sqrt[3]{C} \sqrt[3]{\frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \sqrt[3]{d}}. \quad (3.13)$$

Das Filmwachstum wird bestimmt durch die Wechselwirkung der Farbstoffatome untereinander und mit den Atomen des unterliegenden Substrates. Wie für die Benetzungseigenschaften und den Kontaktwinkel von Flüssigkeiten auf Substraten, kann der Kontaktwinkel β des Farbstofffilmes über ein thermodynamischen Ansatz berechnet werden [166, 167]. Bei zunehmender Filmdicke steigt dabei die Grenzflächenenergie und der Kontaktwinkel wird kleiner. Das Wachstum des Farbstofffilmes geht dadurch von einem reinem Inselwachstum zu einem kombinierten Insel- und Schichtwachstum über. In den untersuchten Cl₄MePTCDI-Filmen tritt dieser Übergang bei einer Filmdicke von etwa 25 nm auf. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass bei kleineren mittleren Filmdicken der Kontaktwinkel konstant ist.

Durch Einsetzen von Gleichung 3.13 in die Gleichungen 3.10 und 3.11 ergibt sich für die beiden Anteile beim gleichzeitigen Ersetzen von a :

$$n_{\text{IF}} = \frac{3a^2}{3a^2 + 4h^2} \left(\frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \right)^{-\frac{1}{3}} C^{-\frac{1}{3}} \frac{\Delta h}{d^{\frac{1}{3}}} = 3 \left(\frac{1 + \cos \beta}{7 - \cos \beta} \right) \left(\frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \right)^{-\frac{1}{3}} C^{-\frac{1}{3}} \frac{\Delta h}{d^{\frac{1}{3}}} \quad (3.14)$$

bzw.

$$\begin{aligned} n_{\text{SF}} = & 3 \left(\frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \right)^{-\frac{1}{3}} C^{-\frac{1}{3}} \frac{\Delta h}{d^{\frac{1}{3}}} \\ & - 3 \left(\frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \right)^{-\frac{2}{3}} C^{-\frac{2}{3}} \frac{\Delta h^2}{d^{\frac{2}{3}}} \\ & + \left(\frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \right)^{-1} C^{-1} \frac{\Delta h^3}{d}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Im Gegensatz zu den nadelförmigen MePTCDI-Kristallen lässt sich für Cl₄MePTCDI deutlich unterscheiden, welche Moleküle durch das Substrat oder die umgebende Atmosphäre beeinflusst werden. Somit kann Gleichung 3.5 als Ausgangspunkt für die Berechnung verwendet werden. Setzt man die Gleichungen 3.14 und 3.15 in Gleichung 3.5 ein ergibt sich für die Absorption des Farbstofffil-

mes

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{bulk}} \\
 &+ 3 \left[E_{\text{SF}} + \left(\frac{1 + \cos \beta}{7 - \cos \beta} \right) E_{\text{IF}} - \left(1 + \frac{1 + \cos \beta}{7 - \cos \beta} \right) E_{\text{bulk}} \right] \left(\frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \right)^{-\frac{1}{3}} C^{-\frac{1}{3}} \frac{\Delta h}{d^{\frac{1}{3}}} \\
 &+ 3 [E_{\text{bulk}} - E_{\text{SF}}] \left(\frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \right)^{-\frac{2}{3}} C^{-\frac{2}{3}} \frac{\Delta h^2}{d^{\frac{2}{3}}} \\
 &+ [E_{\text{SF}} - E_{\text{bulk}}] \left(\frac{1 - \cos \beta}{2 + \cos \beta} \right)^{-1} C^{-1} \frac{\Delta h^3}{d}.
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

Die Anzahl der gebildeten Inseln und der Kontaktwinkel ($\beta = 29,7^\circ$) wurden aus der AFM-Aufnahmen für den 30 nm dicken Film in Abbildung 3.4 bestimmt.

3.6 Vergleich der theoretischen Modelle mit den experimentellen Daten

Im Folgenden werden die Vorhersagen der theoretischen Modelle mit den experimentellen Daten verglichen. In Abbildung 3.9 werden die Verschiebungen des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges bei Zunahme der Filmdicke für MePTCDI (a) und $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ (b) mit den Fits entsprechend der drei Modelle gezeigt. Die ermittelten Werte für die Absorptionsenergien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Vergleicht man die drei Modelle mit den Daten der MePTCDI-Filme fällt auf, dass Modell 2 (gestrichelte Linie mit Kreisen, welches die Verschiebung der Absorption über die Einschränkung der Exzitonenwellenfunktion erklärt) die experimentellen Daten gut im Bereich von 0,25 nm - 2,5 nm beschreibt. Bei größeren Filmdicken nähert sich das Modell sehr schnell einem konstanten Wert für die Absorption des Volumenmaterials an und beschreibt den Verlauf der Messwerte dadurch nur unzureichend. Dagegen kann die beobachtete Verschiebung über den gesamten untersuchten Bereich sowohl von Modell 3 (gepunktete Linie mit Dreiecken, welches auf der Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle mit dem Substrat beruht) als auch von dem erweiterten Schicht-Modell (durchgezogene Linie) beschrieben werden.

Da die Anpassungskurven beider Modelle nahezu ununterscheidbar sind, lässt sich mit geometrischen Überlegungen begründen. Für Quader ist die Änderung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses bei wachsender Filmdicke vergleichbar mit der für reines Schichtwachstum. Somit ergibt sich für Modell 3 nach Gleichung 3.2 eine indirekte Proportionalität zwischen der gemessenen Absorptionsenergie und der mittleren Filmdicke. Der gleiche Zusammenhang ergibt sich auch für das erweiterte Schicht-Modell (siehe Gleichung 3.9). Dieser Zusammenhang ändert sich auch nicht, wenn die Anteile der Moleküle im Grenzbereich zwischen Film und Atmosphäre sowie Film und Substrat getrennt betrachtet werden. Dies hat nur einen Einfluss auf den Energiewert, der für die Absorption in diesen Grenzbereichen bestimmt wird. Für das Volumenmaterial ergibt sich nach Modell 3 und dem

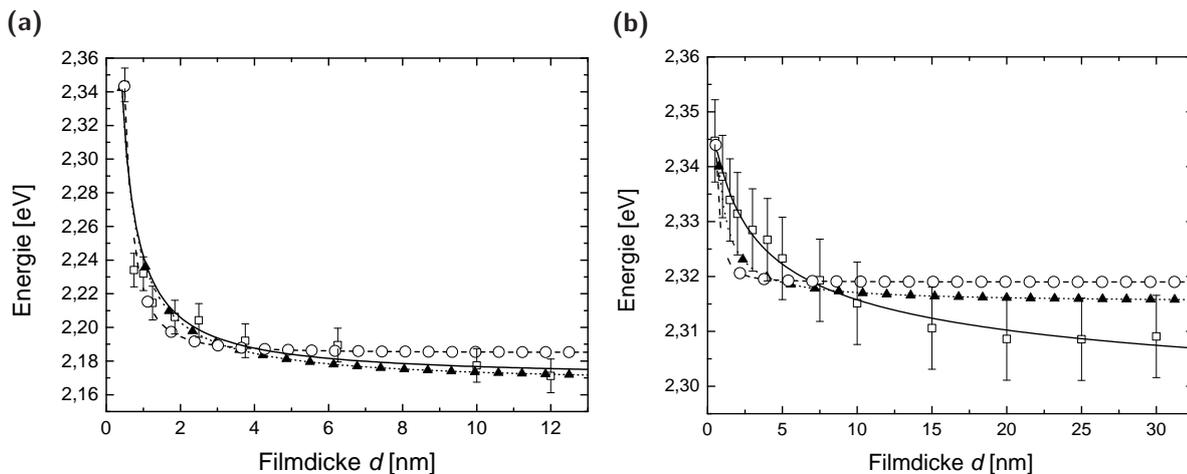


Abbildung 3.9

Regression der Verschiebung der Absorptionsenergie des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges für (a) MePTCDI und (b) Cl_4 MePTCDI-Filme mit Zunahme der mittleren Filmdicke. Die Anpassung an Modell 2 (Einschränkung der Exzitonwellenfunktion nach Gleichung 3.1) ist mit Kreisen, an Modell 3 (Einfluss der Substratmoleküle nach Gleichung 3.2) mit Dreiecken und das erweiterte Schicht-Modell (nach Gleichung 3.9 bzw. 3.16) mit einer durchgezogenen Linie dargestellt.

erweiterten Schicht-Modell ein Wert von rund $E = 2,155$ eV. Modell 3 ermittelt für die erste Monolage des Farbstofffilmes, die direkt vom Substrat beeinflusst wird, eine Absorptionsenergie von $(2,216 \pm 0,013)$ eV. Ein um 2,4 % höherer Wert ergibt sich aus dem erweiterten Schicht-Modell für den kompletten Grenzbereich.

Im Fall der Cl_4 MePTCDI-Filme sind beide bekannten Modelle nicht ausreichend um die Verschiebung vollständig zu beschreiben. Dagegen kann das erweiterte Schicht-Modell im Rahmen der Fehlergenauigkeit die Verschiebung über den gesamten Messbereich beschreiben. Dabei sagt das Modell auch im Bereich höherer Filmdicken eine weitere Verringerung der Absorptionsenergie voraus. Betrachtet man in Abbildung 3.9(b) nur die Datenpunkte scheint die Absorptionsenergie dagegen bereits ab einer mittleren Filmdicke von etwa 20 nm einen konstanten Wert anzunehmen.

In der AFM-Aufnahme des 30 nm dicken Cl_4 MePTCDI-Filmes (siehe Abbildung 3.4(a)) sieht man, dass bereits viele Inseln angefangen haben zusammenzuwachsen. Die ersten Inseln zeigen dieses Verhalten schon ab einer Filmdicke von etwa 10 nm. Ab dieser Filmdicke geht das reine Inselwachstum erst in ein gemischtes Insel-Schicht-Wachstum und anschließend in ein reines Schichtwachstum über. Für Letzteres bleibt die Anzahl der Moleküle im Grenzbereich zum Substrat und der Atmosphäre konstant, und deren Anteil und Einfluss auf die komplette Absorption des Filmes nimmt mit zunehmender Filmdicke ab. Somit ist anzunehmen, dass der ermittelte Wert für die Volumenabsorption kleiner als der tatsächliche Wert ist.

Im Folgenden sollen die ermittelten Werte für die Grenzbereiche näher betrachtet werden. Die aus der Literatur bekannten Modelle ermitteln für die Absorptionsenergien in den Grenzbereichen bei-

Tabelle 3.1

Werte der Absorptionsenergie für das Volumenmaterial und das Material in Grenz- bzw. Oberflächenbereichen nach den Modellen 2 und 3 sowie dem erweiterten Schicht-Modell.

	Modell 2 (Gl. 3.1)		Modell 3 (Gl. 3.2)		Schicht-Modell (Gl. 3.9 bzw. 3.16)		
	E_{bulk} [eV]	ΔE [meV]	E_{bulk} [eV]	ΔE [meV]	E_{bulk} [eV]	E_{IF} [eV]	E_{SF} [eV]
MePTCDI	2,185 $\pm 0,004$	17 ± 1	2,166 $\pm 0,008$	50 ± 5	2,15 $\pm 0,08$	2,27 $\pm 0,27$	
Cl ₄ MePTCDI	2,319 $\pm 0,002$	3 ± 2	2,315 $\pm 0,002$	12 ± 2	2,292 $\pm 0,004$	1,818 $\pm 0,500$	2,534 $\pm 0,216$

der Materialien einen leicht größeren Wert ($\leq 1\%$) als für die Volumenabsorption. Das erweiterte Schicht-Modell zeigt ebenso für MePTCDI eine Erhöhung der Absorptionsenergie in den Grenzbereichen. Ein komplett anderes Bild zeigt sich für Cl₄MePTCDI. Bei diesem ist die Absorptionsenergie im Übergangsbereich zwischen Substrat und Farbstofffilm 20 % kleiner als im Volumenmaterial und in der Grenzfläche zur Atmosphäre 11 % größer als im Volumenmaterial. Dabei überrascht vor allem das Ergebnis für den kleineren Energiewert im Grenzbereich zum Substrat. Daher soll zunächst noch einmal ein Blick auf die MePTCDI-Kristalle geworfen werden. Für MePTCDI resultiert die Absorptionsenergie des Volumens aus der elektronischen Wechselwirkung benachbarter Moleküle innerhalb der Kristallstruktur. In den Grenzbereichen sind die Kristalleinheitszellen unvollständig. Die Moleküle teilen sich weniger elektronische Zustände und die Absorptionsenergie steigt. Im Fall des amorphen Cl₄MePTCDI sind die intermolekularen Wechselwirkungen sehr klein und die Filmabsorption wird durch Monomerabsorption dominiert. Daher wäre eigentlich anzunehmen, dass auch die Wechselwirkungen der Cl₄MePTCDI-Moleküle mit den Molekülen des Substrates bzw. der Atmosphäre gering sind und es zu keiner signifikanten Änderung der Absorptionsenergie kommt. Allerdings ist von einigen Flüssigkeiten bekannt, dass diese an Grenzflächen quasi-diskrete Moleküllagen ausbilden können, die eine Reichweite von 3 bis 4 Lagen haben können [168–170]. Dieser als *liquid layering* bezeichnete Effekt wird durch die Wechselwirkung der Flüssigkeitsmoleküle mit dem Substrat hervorgerufen. [171, 172] Zwar wird das Inselwachstum der Cl₄MePTCDI-Filme dadurch hervorgerufen, dass die Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle untereinander größer ist als die Farbstoff-Substrat-Wechselwirkung, allerdings ist trotzdem denkbar, dass diese zu einer Ausbildung von geordneten Moleküllagen direkt an der Grenzfläche führt. Damit hätten die π -Orbitale der Moleküle innerhalb dieser Monolage eine größere Überlappung, was zu einer Absenkung der Übergangsenergie führt. Der Anteil der Moleküle im Grenzflächenbereich hängt somit davon ab wie viele geordnete Moleküllagen erzeugt werden.

3.7 Zusammenfassung

An Farbstofffilmen aus zwei unterschiedlichen Perylen-Pigmenten mit unterschiedlichem Inselwachstum konnte gezeigt werden, dass die Verschiebung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges zu niedrigeren Energien während des Filmwachstums durch ein erweitertes Schicht-Modell erklärt werden kann. Dieses Modell beruht auf der Grundlage, dass die energetischen Niveaus der Farbstoffmoleküle in Grenzflächenbereichen aufgrund der Wechselwirkung mit dem Substrat bzw. der umgebenden Atmosphäre verschoben werden. Damit der Anteil der Moleküle in den Grenzflächenbereichen und somit die Verschiebung des gemessenen Überganges vollständig beschrieben werden kann, ist es notwendig die Morphologie des Filmes mit einer geeigneten mathematischen Näherung zu beschreiben. Für die MePTCDI-Filme, die aus nadelförmigen Kristallen bestehen, hat sich gezeigt, dass deren Verschiebung mittels einer d^{-1} -Abhängigkeit wie auch für reines Schichtwachstum genähert werden kann. Für amorphe Materialien, wie $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$, die Kugelkappen bilden ist eine vollständige Beschreibung schwierig, da diese Filme während des Aufdampfens ihre Morphologie ändern, von einem reinem Inselwachstum über ein gemischtes Insel-Schicht-Wachstum in ein reines Schichtwachstum. Dennoch ist es gelungen die Rot-Verschiebung vollständig mit einem erweiterten Schicht-Modell zu modellieren, das die kugelförmigen amorphen $\text{Cl}_4\text{MePTCDI}$ -Inseln mittels der geometrischen Darstellung eines Kugelsegments beschreibt. Dabei hängt die gemessene Verschiebung neben der mittleren Filmdicke von der Größe und der Anzahl der gebildeten Inseln ab. Diese werden durch die gewählten Parameter bei der Filmherstellung bestimmt. Somit lässt sich durch die Messung der optischen Absorptionsspektren die Qualität der hergestellten Filme und die Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses kontrollieren.

4 Analyse von Hybridstrukturen durch Anbindung von Farbstoffmolekülen

Hybridstrukturen basierend auf Siliziumoxidⁱ-Partikeln eingebettet in eine Polymermatrix eignen sich als aktives Material zur Detektion der relativen Luftfeuchtigkeit. Um eine gute Performanz der Sensoren zu erreichen ist ein direkter Kontakt der Siliziumoxid-Partikel zur umgebenden Atmosphäre notwendig. Im Folgenden wird gezeigt, dass der Anteil der Siliziumoxid-Partikel mit direktem Kontakt zur Atmosphäre durch die Anbindung von Farbstoffmolekülen bestimmt werden kann. Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen und Auswertungen erfolgten im Rahmen des Verbundprojektes „Entwicklung nanokomposit-basierter Magnetfeld- und Feuchtesensoren“ (Projektnummer: 12113/1960), gefördert durch die Sächsische Aufbaubank (SAB) im Rahmen des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE).

4.1 Einleitung

Hybridstrukturen, im Sinne von Kombinationen von organischen und anorganischen Materialien, wurden in den letzten Jahren in verschiedenen Varianten untersucht [4, 173, 174]. Ziel dieser Verbindungen ist die Anpassung der Materialeigenschaften an einen bestimmten Anwendungsbereich. Dabei werden die Eigenschaften der entstehenden Materialien von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der eingebrachten Nanopartikel und des verwendeten Matrixmaterials bestimmt. Beispielsweise werde für biologische Bildgebungsverfahren Farbstoffe aber auch emittierende Nanopartikel als Fluoreszenzmarker verwendet [37] und direkt eingebracht oder über geeignete Liganden an Zellbestandteilen angebunden [175, 176]. Da diese Marker aber teilweise toxisch sind oder eine geringe Quantenausbeute besitzen, gibt es zahlreiche Studien in denen ein oder mehrere Farbstoffmoleküle oder Nanopartikel in eine undurchlässige Hülle, z.B. aus Polymer oder Siliziumoxid, eingebracht werden. Die Biokompatibilität wird durch Modifikation der Oberfläche erreicht [176]. Ein anderes Beispiel für Hybridstrukturen findet man in der Elektrotechnik, wo anorganische Nanomaterialien in organische Bauelemente eingebettet werden. Zum Beispiel werden Schichten aus Nanopartikeln zwischen zwei Schichten eines organischen n- und eines organischen p-Leiters eingebracht um neue Leuchtdioden (QD-LED) mit einer hohen Farbqualität zu entwickeln [6, 177]. Auch im Bereich der Sensortechnik finden Hybridstrukturen ihre Einsatzbereiche. Wobei an Sensoren vielerlei Ansprüche

ⁱ Siliziumoxid (SiO_x) bezeichnet Verbindungen in denen Siliziummonoxid (SiO) und Siliziumdioxid (SiO_2) und Disiliziumtrioxid (Si_2O_3) vorkommen.

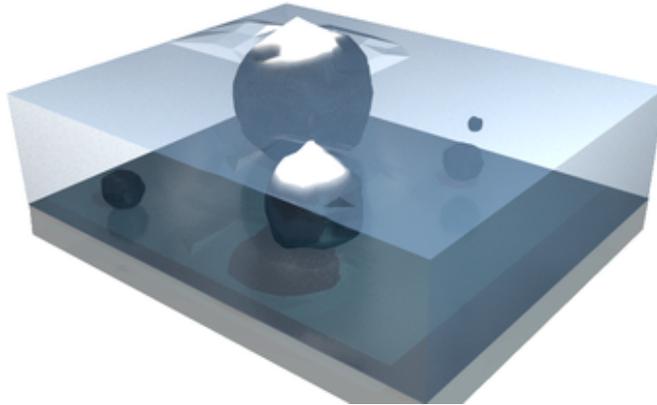


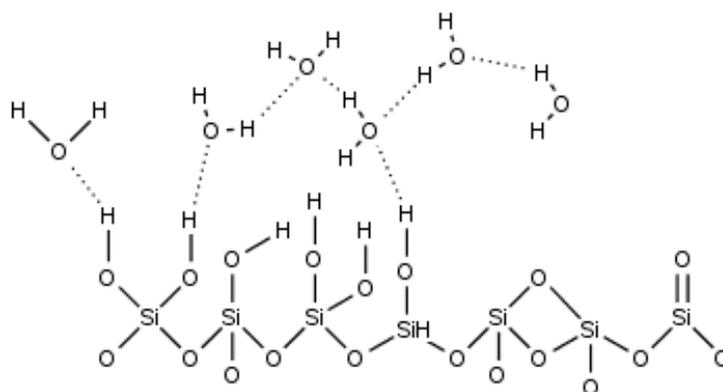
Abbildung 4.1

Schematische Darstellung der im Polymerfilm eingebetteten SiO_x-Partikel

gestellt werden: Ihre Herstellung soll kostengünstig sein, möglichst auf toxische Chemikalien verzichten und je nach Einsatzgebiet auf flexiblen Substraten realisierbar sein deren Größe von wenigen Quadratmillimetern bis zu einigen Quadratzentimetern reicht. Dabei sollen die Sensoren eine hohe Empfindlichkeit, einen großen Operationsbereich, eine geringe Ansprechzeit, eine hohe physikalische und chemische Stabilität sowie Lebensdauer aufweisen [178].

Feuchtigkeitssensoren basierend auf reinen Polymerfilmen werden seit über 30 Jahren verwendet [179]. Bei diesen hydrophoben Kapazitätssensoren werden Wassermoleküle zwischen den Polymerketten eingelagert, wodurch sich die dielektrische Konstante des Filmes mit steigender Menge an adsorbiertem Wasser ändert. Bei hohen relativen Luftfeuchtigkeiten entstehen bei diesen Sensoren teilweise Cluster aus Wassermolekülen, die zu einer Hysterese führen [180]. Li *et al.* konnten zeigen, dass durch Einbringen von Zinkoxid-Partikeln in Sensoren aus Natrium-Polystyrolsulfonat nicht nur die Empfindlichkeit steigt und die Ansprechzeit sinkt, sondern auch Hystereseeffekte minimiert werden [181]. Daher stellen Sensoren bestehend aus einem Polymerfilm aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mit eingebetteten porösen anorganischen Siliziumoxid (SiO_x)-Partikeln einen vielversprechenden Ansatz für die genaue Messung der relativen Luftfeuchtigkeit dar.

Bei diesen Sensoren sind die SiO_x-Partikel aufgrund der lösungsmittelbasierte Herstellung der Hybridfilme fast vollständig in der Polymermatrix eingeschlossen, wie in Abbildung 4.1 illustriert ist. Bei Erhöhung der relativen Feuchtigkeit werden Wassermoleküle hauptsächlich an der unbedeckten Oberfläche der Nanopartikel aufgenommen. Das Wasser gelangt durch die vorhandenen Poren der SiO_x-Partikel in den Hybridfilm und wird vorzugsweise an der Oberfläche der Partikel adsorbiert. Die Oberfläche der Partikel weist bedingt durch den Herstellungsprozess eine hohe Dichte an Silanolgruppen (\equiv Si-OH) auf [182]. Dabei treten isolierte, geminale und vicinale Silanolgruppen auf [183]. Die genaue Anzahl an Silanolgruppen auf der Oberfläche der SiO_x-Partikel hängt dabei vom Herstellungsprozess der Partikel ab. Durch Tempern der Partikel nimmt die Anzahl der Silanolgruppen ab [182–184]. Die Adsorption von Wassermolekülen geschieht durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Silanolgruppen [182–185]. In

**Abbildung 4.2**

Adsorption von Wassermolekülen an der Oberfläche von SiO_x-Partikeln durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (gepunktete Linien) zwischen den Wassermolekülen und auf der Partikeloberfläche vorhandenen Silanolgruppen. Aus Gründen der Einfachheit sind nur die ersten Atomlagen der Oberfläche dargestellt.

Abbildung 4.2 ist der Adsorptionsmechanismus von Wassermolekülen durch Silanolgruppen skizziert. Daneben kann die chemische Reaktion von Silanolgruppen mit adsorbierten Wassermolekülen zur Bildung negativ geladener deprotonierter Silanolgruppen führen [186]



Um eine möglichst geringe Ansprechzeit und hohe Empfindlichkeit der Sensoren zu erreichen ist es notwendig, dass Wassermoleküle leicht an den SiO_x-Partikeln adsorbieren und bei sinkender relativen Luftfeuchtigkeit schnell von der Partikeloberfläche desorbieren können. Dafür gibt es zwei wichtige Voraussetzungen: (i) Die verwendeten porösen Partikel müssen einen Porendurchmesser aufweisen, der deutlich größer ist als die Größe eines Wassermoleküls um die Diffusion der Wassermoleküle innerhalb der Partikel nicht zu behindern und Readsorptionsprozesse zu vermeiden [183]. (ii) Die porösen Nanopartikel dürfen nicht alle komplett im Polymer eingebettet sein, sondern ein Teil der Partikel muss zumindest teilweise direkten Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre aufweisen, um die Aufnahme und Abgabe von Wasser zu erleichtern. Allerdings ist anzunehmen, dass das verwendete Polymer auch SiO_x-Partikel an der Filmoberfläche vollständig bedeckt und nur große Partikel, die weit aus dem Film herausragen (μm -Bereich) eine teilweise unbedeckte Oberfläche aufweisen. Daher bietet die Kontrolle und Variation des unbedeckten Anteils von SiO_x-Partikeln eine Möglichkeit die Funktion der Feuchtigkeitssensoren zu verbessern.

Es existieren in der Literatur zahlreiche Arbeiten, die sich mit der gezielten Funktionalisierung von Oberflächen und den zugrunde liegenden Adsorptionsmechanismen befassen. Darunter finden sich auch einige Studien, in denen unterschiedlich strukturierte Substratoberflächen mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht werden [34–36, 187–189]. So wurden zum Beispiel in den Arbeiten von Baumgärtel *et al.* [35, 36, 189] verschiedenen kationische Farbstoffe gezielt an Siliziumoxid-Nanostrukturen auf Siliziumsubstraten angebunden. Da die Anbindung der verwendeten Farbstoffe nur an den Nanostrukturen erfolgte, wurde in diesen Arbeiten sowohl durch AFM-Aufnahmen

als auch durch Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen bestätigt [35, 36, 189]. Für die Adsorption der Farbstoff-Moleküle auf Siliziumoxid ist die Wechselwirkung der Farbstoffe mit den auf dem Oxid vorhandenen Silanolgruppen verantwortlich. Ein kationischer Farbstoff bindet an Siliziumoxid einerseits über den gleichen Mechanismus wie auch Wassermoleküle, durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Silanolgruppen, an, andererseits aber auch durch starke ionische Bindungen zwischen deprotonierten Silanolgruppen und der polaren Gruppe des Farbstoff-Moleküls [190–193].

Durch eine gezielte Anbindung eines kationischen Farbstoffes an die unbedeckte Oberfläche der SiO_x -Partikel und eine anschließend Untersuchung mittels Fluoreszenzmikroskopie ermöglicht somit die Bestimmung des Anteils der freien SiO_x -Oberfläche an der Gesamtoberfläche des Substrates. Dabei kann die Funktionalisierung der Oxidoberfläche durch Eintauchen des Substrates in eine Farbstoff-Lösung erreicht werden [34, 36]. Da PMMA im Gegensatz zu Siliziumoxid hydrophob ist, kann durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für den kationischen Farbstoff eine Anbindung der Farbstoff-Moleküle an die Polymer-Matrix minimiert werden. D.h. für die Anbindung muss ein Farbstoff gewählt werden, der eine hohe Löslichkeit in Wasser aufweist. Zudem muss für die Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen ein Farbstoff verwendet werden, dessen Absorptions- und Emissionsspektrum nicht in den Bereich der Absorption und Emission von PMMA und den SiO_x -Partikeln fällt. PMMA selbst ist im Bereich von 400 nm - 800 nm transparent und zeigt lediglich im UV-Bereich zwei Absorptionsbanden bei 215 nm und 285 nm [194]. Die verwendeten Siliziumoxid-

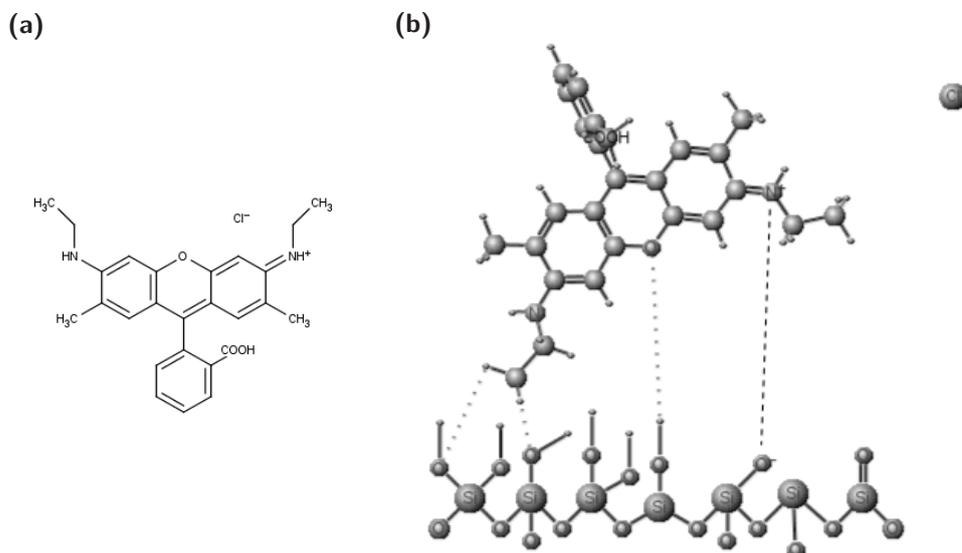


Abbildung 4.3

(a) Chemische Struktur von Rhodamin 6G mit Chlor als Gegenion und (b) Anbindung von Rhodamin 6G an der Oberfläche von SiO_x -Partikeln durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (gepunktete Linien) und ionischen Bindungen (gestrichelte Linie) zwischen den Rhodamin-Molekül und auf der Oberfläche vorhandenen (deprotonierten) Silanolgruppen. Aus Gründen der Einfachheit sind nur die ersten Atomlagen der Oberfläche dargestellt.

Partikel zeigen ebenfalls im Bereich des sichtbaren Lichtes keine Absorption. Damit eignet sich der in Wasser gut lösliche kationische Farbstoff Rhodamin 6G [35,192], der gelöst in Ethanol bei 532 nm ein Absorptionsmaximum aufweist, für die Markierung der freien SiO_x-Oberfläche. Die chemische Struktur des Farbstoffes ist in Abbildung 4.3(a) dargestellt. Betrachtet man die Positionen der polaren Gruppen innerhalb des Rhodamin-Moleküls ist anzunehmen, dass die Anbindung an die polare SiO_x-Oberfläche über den Xanthen-Grundkörper erfolgt und sich ein Winkel von etwa 51° zwischen der Oberflächennormalen und der Achse entlang des Xanthen-Grundkörpers einstellt [190]. Dies ist in Abbildung 4.3(b) skizziert.

4.2 Experimentelle Aspekte zur Herstellung und Analyse der Hybridstrukturen

Zur Herstellung der untersuchten Proben wurde Polymethylmethacrylat mit einer mittleren Molekülmasse von 120 000 und Siliziumoxid-Partikel mit einem laut Hersteller angegebenen Durchmesser von 2 - 25 μm und einem Porendurchmesser von 6 nm verwendet. Beide Materialien wurden von der Firma Sigma-Aldrich (Deutschland) bezogen. Die Hybridfilme wurden mittels Rotationsbeschichtung aus einer Probenlösung bei einer Drehgeschwindigkeit von 2700 rpm auf zuvor gereinigte Glassubstrate aufgebracht. Die hohe Drehgeschwindigkeit wurde gewählt um gleichmäßig dicke Filme zu erhalten und durch eine kurze Präparationszeit eine Ablagerung der SiO_x-Partikel an der Grenzfläche zum Substrat zu vermeiden. Für die Probenlösung wurde PMMA in Toluol (spektroskopischer Grad, Sigma-Aldrich, Deutschland) gelöst und SiO_x-Partikel abhängig von der herzustellenden Probe zugegeben. Untersucht wurden drei verschiedene Systeme, wobei sich die angegebenen Konzentrationsverhältnisse auf die hergestellten Probenlösungen beziehen:

1. System: PMMA-Film
2. System: Hybridfilm mit einem Volumenanteil von 80 % PMMA und 20 % SiO_x-Partikeln
3. System: Hybridfilm mit einem Volumenanteil von 40 % PMMA und 60 % SiO_x-Partikeln.

Von allen drei Probensystemen wurden mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel (ISR-3100 mit Bariumsulfat als Weißreferenz, Riedel-de Haën, Deutschland) Transmissions- und Reflexionsspektren mit einem UV-VIS Spektrometer (UV-3001 PC, beides Shimadzu, Deutschland) aufgezeichnet. Für die Farbstoffanbindung wurde Rhodamin 6G (Radiant Dyes Laser & Accessoires GmbH, Deutschland) in einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-7}$ M in hochreinem Wasser (Milli-Q, Deutschland, mit einem Anteil von organischen Kohlenstoff von 3 - 4 Teilen pro Milliarde) gelöst. Die hergestellten Polymerfilme wurden mit einer Tauchgeschwindigkeit von $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ in die Rhodamin-Lösung getaucht. Im Anschluss wurden die Proben mehrfach mit hochreinem Wasser gespült und mindestens für 30 min an Luft getrocknet. Zur Überprüfung der Anbindung des Farbstoffes und zur Bestimmung des Anteils an SiO_x-Partikeln mit direktem Kontakt zur umgebenden Atmosphäre wurden Aufnahmen der Proben mittels eines Konfokalmikroskopes LSM 510 (Zeiss, Deutschland) gemacht, welche mit dem Programm WSxM [195] ausgewertet wurden. Zur Anregung von Rhodamin 6G wird die 514 nm

Linie des integrierten Argon-Lasers verwendet. Der Laserstrahl wird über ein 10-fach Objektiv (Plan-Neofluar, numerische Apertur 0,3) auf die Probe fokussiert. Das Emissions- und Reflexionslicht wird über das gleiche Objektiv eingesammelt, durch einen Dichroit (514 nm) voneinander getrennt und über je eine Sammellinse auf einen Detektor geleitet. Das Emissionslicht wird zusätzlich durch einen Langpassfilter (530 nm) und das Reflexionslicht durch einen Kurzpassfilter (685 nm) gefiltert. Somit wird jeweils nur für einen Punkt auf der Probe die Fluoreszenz und Reflexion gemessen. Eine vollständige Aufnahme entsteht durch zeilenweises Abrastern der Probe. Die gezeigten Aufnahmen sind typisch für die untersuchten Proben und besitzen eine Auflösung von (512 x 512) Pixeln. Zwischen der Linse und dem Detektor befindet sich zusätzlich noch eine Lochblende im Strahlengang, die nur Licht aus einem schmalen Volumen um die Fokusebene durchlässt und Licht aus anderen Probenbereichen blockiert. Dadurch wird eine verbesserte Tiefenaufklärung erreicht. Bei der Untersuchung der hergestellten Proben wurde die Fokusebene so gewählt, dass diese mit der Oberfläche der Probe übereinstimmt.

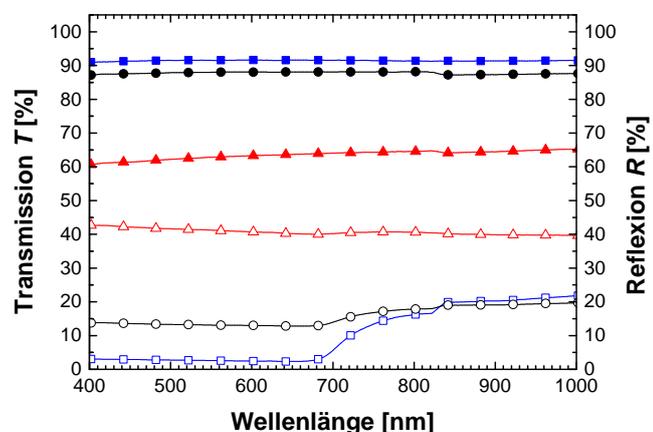
4.3 Analyse der Hybridstrukturen

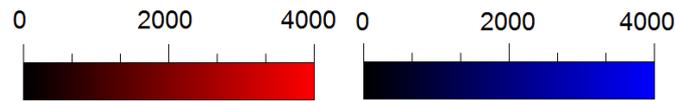
4.3.1 Voruntersuchungen - Emissions- und Reflexionsmessungen vor der Farbstoffbehandlung

In Abbildung 4.4 sind die Transmissions- und Reflexionsspektren, welche sowohl den diffusen als auch den gerichteten Anteil der Reflexion (bei einem Einfallswinkel von 8°) beinhaltet, für alle drei Probensysteme gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Transmission der Filme durch die Zugabe von SiO_x -Partikeln und bei Erhöhung des Anteils an SiO_x -Partikeln sinkt. Dies liegt zum einen an der unregelmäßigen Form der Partikel und zum anderen daran, dass ein Teil des eingestrahlichten Lichtes an den SiO_x -Partikeln, genauer gesagt an den Porenwänden der SiO_x -Partikel gestreut wird. Was sich in einer Zunahme der Reflexion beim Einbringen der SiO_x -Partikel zeigt, und bei der Erhöhung des Volumenanteils von 20 % auf 60 % noch verstärkt wird.

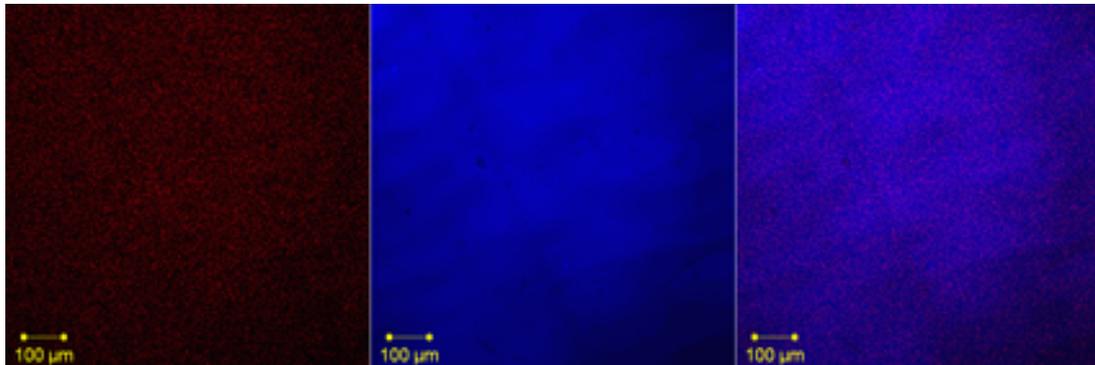
Abbildung 4.4

Transmissions- (gefüllte Symbole) und Reflexionsspektren (ungefüllte Symbole) eines reinen PMMA-Filmes (blaue Quadrate), eines Hybridfilmes mit einem Volumenanteil von 80 % PMMA und 20 % SiO_x -Partikeln (schwarze Kreise) und eines Hybridfilmes mit einem Volumenanteil von 40 % PMMA und 60 % SiO_x -Partikeln (rote Dreiecke).





(a) Intensitätsskala des Emissions- (links) und Reflexionssignals (rechts) in b.E.



(b) Aufnahmen eines reinen PMMA-Filmes.

Abbildung 4.5

Typisches Emissions- (links) und Reflexionsbild (Mitte) eines reinen PMMA-Filmes sowie eine kombinierte Darstellung des Reflexions- und Emissionssignals (rechts).

In Abbildung 4.5 sind die konfokal aufgenommenen Emissions- und Reflexionsbilder eines reinen PMMA-Filmes gezeigt. PMMA ist zwar im Bereich von 400 - 800 nm transparent, allerdings zeigt sich im Emissionsbild, dass in dem Material fluoreszierende Verunreinigungen homogen verteilt eingeschlossen sind, die zu dem gemessenen Emissionssignal führen. Diese Verunreinigungen haben bedingt durch ihre geringe Größe und dielektrischen Eigenschaften einen sehr kleinen Streu- bzw. Absorptionsquerschnitt, so dass sie nicht im Reflexionsbild sichtbar sind. Zugleich zeigt die Reflexionsaufnahme, dass in dem verwendeten PMMA keine weiteren (nicht-fluoreszenten) Verunreinigungen eingeschlossen sind. Daher kann ausgeschlossen werden, dass durch unerwünschte Anbindung von Farbstoffmolekülen an vorhandenen Verunreinigungen, der zu bestimmende unbedeckte Oberflächenanteil der SiO_x -Partikel fehlerhaft ermittelt wird.

In Abbildung 4.6(b) sind die Aufnahmen für einen Hybridfilm mit einem Anteil von 20 % SiO_x -Partikel gezeigt. In dem Reflexionsbild sind die in den Film eingebrachten Partikel deutlich zu erkennen. Auffällig ist, dass sich die Partikel in ihrer Form und Größe stark voneinander unterscheiden, was in der Nahaufnahme in Abbildung 4.7 besonders offensichtlich wird. Die Partikel haben eine Größenverteilung von 2 bis 35 μm und sind somit bis zu 40 % größer als vom Hersteller angegeben. Zudem weisen die Partikel keinen einheitlichen Intensitätswert auf. Dies lässt sich durch die unregelmäßige Form der Partikel und ihre hohe diffuse Reflexion erklären. Im Emissionsbild (Abbildung 4.6(b)) des Hybridfilmes fällt auf, dass die detektierte Emission nicht homogen verteilt ist wie im Fall des reinen PMMA-Filmes (siehe Abbildung 4.5), sondern Bereiche auftreten in denen die Emission deutlich niedriger bzw. gleich null ist. Die Positionen dieser Bereiche stimmen mit den Positionen der SiO_x -Partikel im Reflexionsbild überein. Dass die Emission, welche durch Verunreinigung im PMMA verursacht wird,

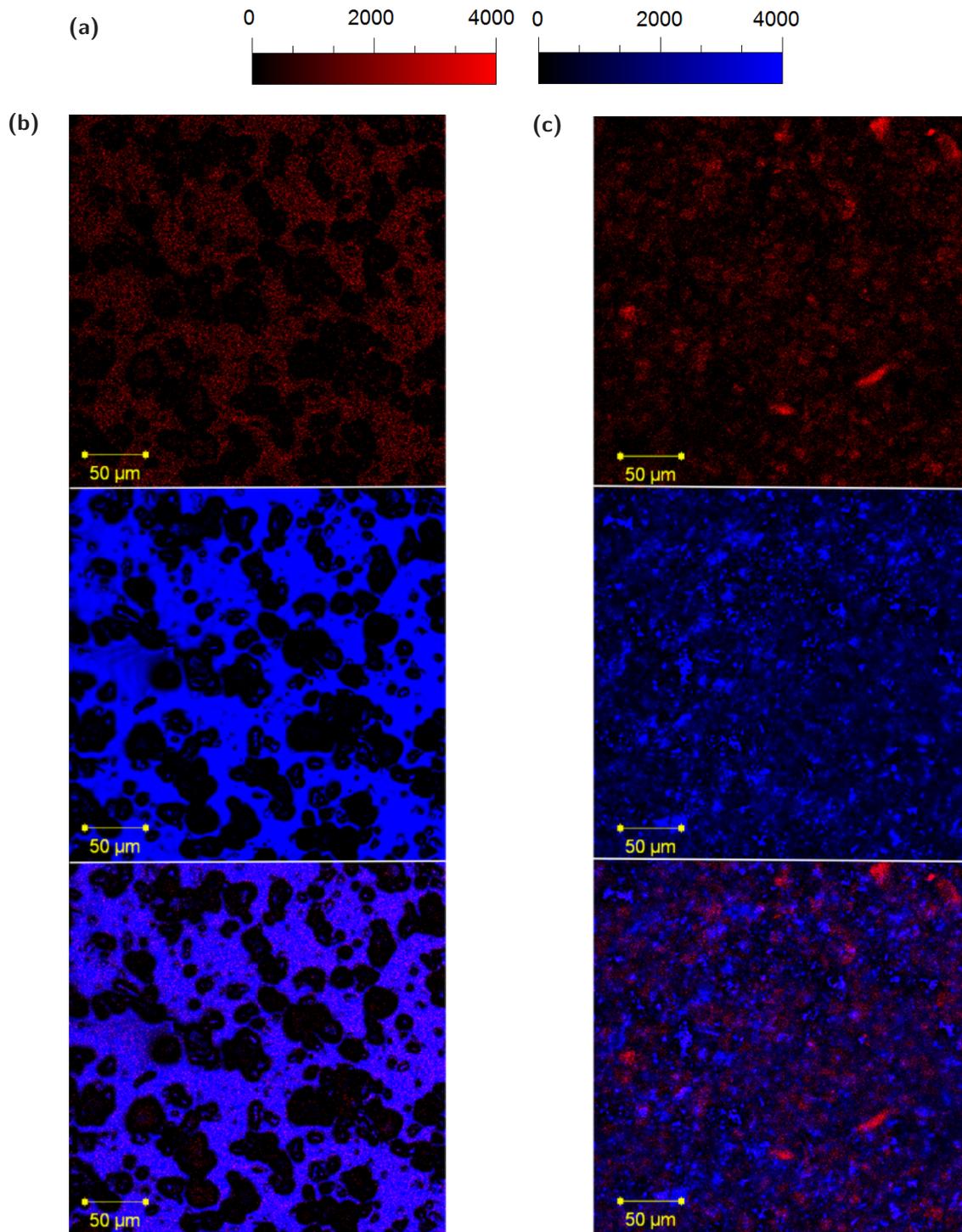


Abbildung 4.6

(a) Intensitätsskala des Emissions- (links) und Reflexionssignals (rechts) in b.E. Typisches Emissions- (oben) und Reflexionsbild (Mitte) sowie eine kombinierte Darstellung des Reflexions- und Emissionssignals (unten) eines Hybridfilmes mit einem Volumenanteil (b) von 80 % PMMA und 20 % SiO_x-Partikeln und (c) von 40 % PMMA und 60 % SiO_x-Partikeln.

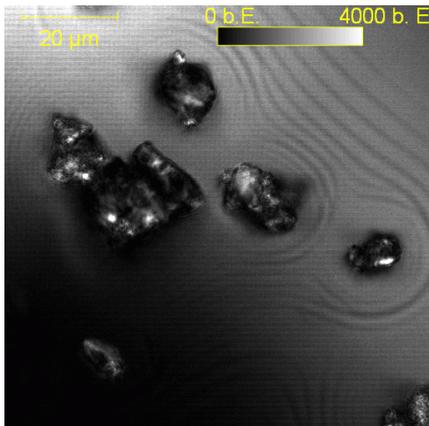


Abbildung 4.7

Vergrößerter Bereich des Reflexionsbildes eines Hybridfilmes mit einem Volumenanteil von 40 % PMMA und 60 % SiO_x-Partikeln aus Abbildung 4.6(c). Deutlich zu erkennen sind ringförmige Strukturen in der PMMA-Matrix um die SiO_x-Partikel, die daraufhin deuten, dass der Polymerfilm keine einheitliche Filmdicke aufweist.

an den Stellen wo sich Partikel befinden nicht vollständig fehlt spricht dafür, dass die SiO_x-Partikel an den Oberflächen teilweise von einem dünnen Polymerfilm bedeckt sind. In der Nahaufnahme der Partikel in Abbildung 4.7 sieht man in der Polymer-Matrix (ringförmige) Strukturen. Diese sprechen dafür, dass der Polymerfilm nicht über die gesamte Fläche die gleiche Filmdicke hat, sondern der Film in der Nähe der SiO_x-Partikel dicker wird und unterstützt die Schlussfolgerung, dass Partikel, die aus dem Film herausragen von einem Polymerfilm überzogen sind.

Wird die Konzentration der SiO_x-Partikel auf einen Volumenanteil von 60 % erhöht liegen die SiO_x-Partikel so dicht im Hybridfilm, dass die einzelnen Partikel im Reflexionsbild (siehe Abbildung 4.6(c)) nicht mehr optisch von einander getrennt werden können. Zudem scheint die Konzentration der Partikel höher als die angegebenen 60 % zu sein. Dies hat zwei unterschiedliche Ursachen: (i) Die angegebenen Konzentrationsverhältnisse beziehen sich auf die hergestellten Probenlösungen, wobei die Herstellung der Hybridfilmes mittels Drehbeschichtung dazu führen kann, dass sich die Konzentrationsverhältnisse innerhalb des Films verändern und der Anteil der SiO_x-Partikel größer als 60 % wird. (ii) Durch die mikroskopischen Aufnahme des Hybridfilms geht die Informationen über die Verteilung der Partikel in dem untersuchten Film durch die Projektion des 3-dimensionalen Filmes auf eine 2-dimensionale Fläche verloren. Dadurch kann auch die Frage, ob die SiO_x-Partikel direkten Kontakt untereinander haben oder jeweils von einer dünnen Polymer-Hülle umgeben sind, nicht beantwortet werden. Im Emissionsbild (siehe Abbildung (c)) fallen einzelne sehr helle Bereiche auf, die sich nicht mit dem Reflexionsbild korrelieren lassen und auch nicht im Emissionsbild des Hybridfilmes mit einem SiO_x-Partikel-Anteil von 20 % (siehe Abbildung 4.6(b)) auftreten. Daher wurde im nächsten Schritt die Fokusebene schrittweise um 1 µm verschoben und jeweils das Emissions- und Reflexionssignal aufgenommen. Für zwei Ebenen durch die Probe, eingezeichnet als Gerade 1 und 2 im kombiniertes Emissions- und Reflexionsbild (aus Abbildung 4.6(c)), sind in Abbildung 4.8 die sich somit ergebenden Intensitätsprofile gezeigt. Die Fokusebene, die der Filmoberfläche entspricht, ist in beiden Profilen mit einer weißen Linie markiert. Die beiden Schnitte würden so gewählt, dass diesen einen der stärker emittierenden Probenbereiche schneiden. In den Profilen ist zu erkennen, dass diese stärker emittierenden Bereiche über die gesamte Filmdicke auftreten und das Reflexionssignal gleichzeitig gering ist. Das höhere Emissionssignal lässt sich dadurch erklären, dass sich anscheinend in

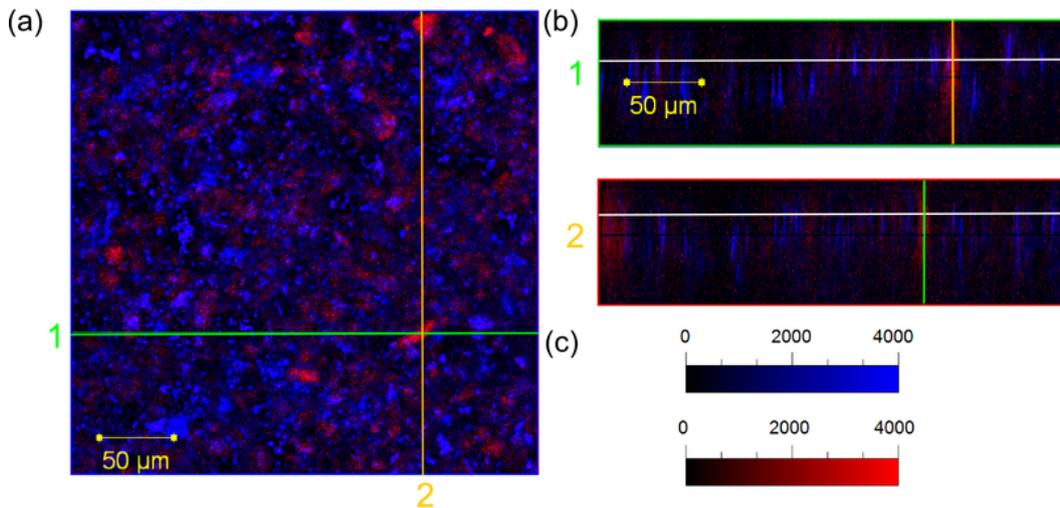


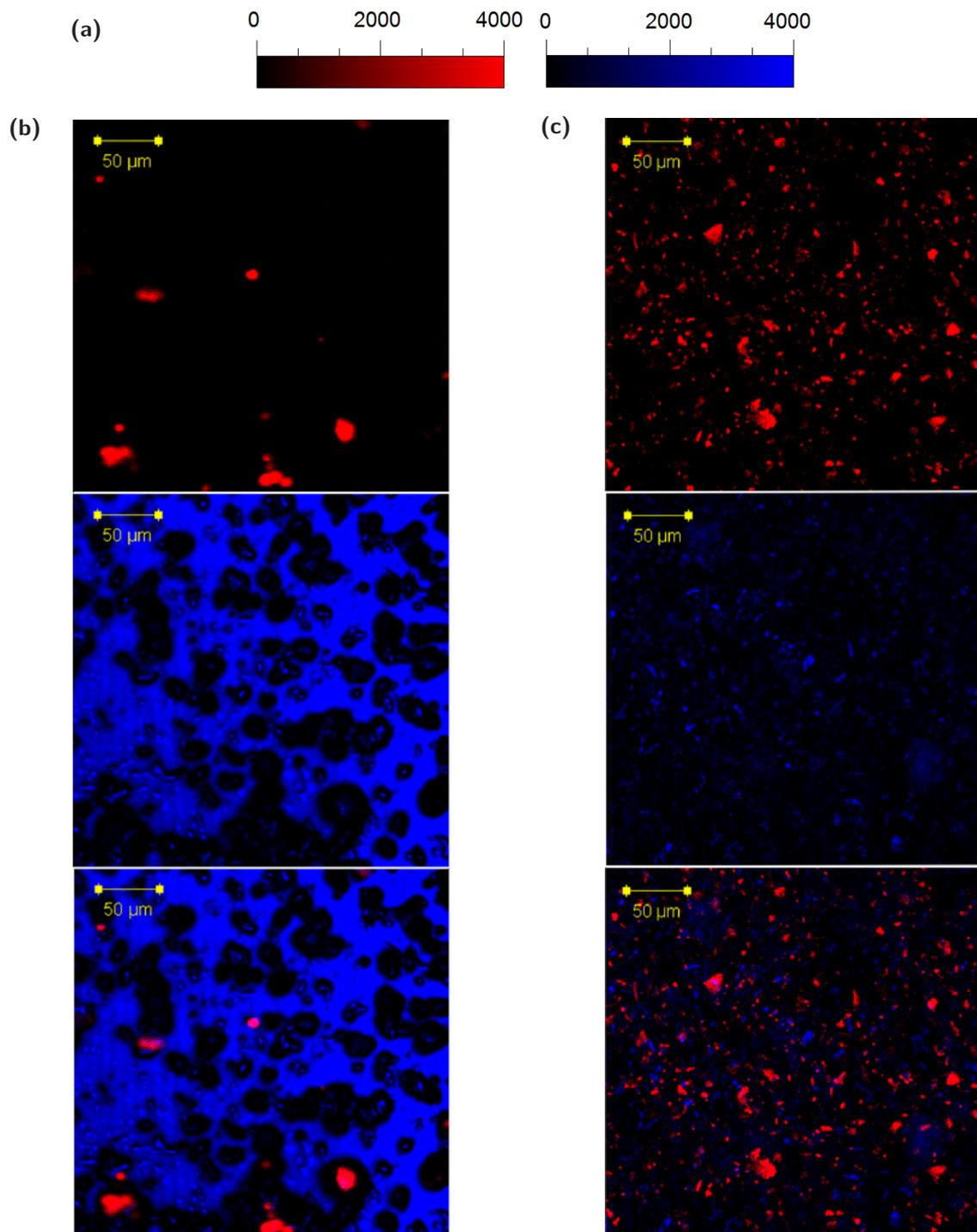
Abbildung 4.8

(a) Kombiniertes Emissions- und Reflexionsbild des Hybridfilmes aus Abbildung 4.6(b) mit einem Volumenanteil von 40 % PMMA und 60 % SiO_x -Partikel, sowie (c) die zugehörigen Intensitätsskalen des Emissions- (unten) und Reflexionssignals (oben) in b.E. sind rechts angegeben. (b) Ausgehend von der Fokusebene für diese Aufnahme wurde die Fokusebene schrittweise um $1 \mu\text{m}$ nach oben und unten verschoben und wieder die jeweiligen Emissions- und Reflexionsbilder aufgezeichnet. Die Linien 1 (grün) und 2 (dunkelgelb) markieren zwei Beispiel-Schnitte durch die Probe für die gezeigt ist wie sich das Emissions- und Reflexionssignal beim Verschieben der Fokusebene ausgehend von der ursprünglichen Fokusebene (weiß eingezeichnet), die mit der Probenoberfläche übereinstimmt, verändert. Deutlich zuerkennen ist, dass die stärker emittierende Bereich über die gesamte Filmdicke auftreten. Die dunkelgelbe und grüne Linie in den Intensitätsprofilen markieren den Schnittpunkt mit dem zweiten Probenschnitt.

diesen Bereichen mehr Polymer (oder auch nur Verunreinigungen) angelagert hat als auf der übrigen Probe.

4.3.2 Ergebnisse der Farbstoffanbindung

In Abbildung 4.9 sind die Emissions- und Reflexionsbilder sowie die kombinierten Darstellungen für beide Hybridfilme nach Anbinden des Fluoreszenzfarbstoffes Rhodamin 6G an die freie Oberfläche, d.h. an die nicht von PMMA bedeckte Oberfläche, der SiO_x -Partikel gezeigt. Die Emissionsaufnahmen beider Filme zeigen in einzelnen Bereichen einen deutlichen Anstieg der gemessenen Fluoreszenzintensität gegenüber den Aufnahmen der Hybridfilme vor der Anbindung von Rhodamin 6G (siehe Abbildung 4.6). Vor allem in den Bildern des Filmes mit einem SiO_x -Partikel-Anteil von 20 % (Abbildung 4.9(b)) ist gut zu erkennen, dass dieses Bereiche mit den Positionen der SiO_x -Partikel korrelieren. Beides wird nochmal deutlich, wenn man die Intensitätsprofile des Hybridfilmes mit einem Anteil von 60 % SiO_x -Partikel und angebondenen Farbstoff (siehe Abbildung 4.10) mit der analogen Darstellung für den Film vor der Farbstoffbehandlung (siehe Abbildung 4.8) vergleicht. Zudem fällt in den Intensitätsprofilen in Abbildung 4.10 auf, dass die erhöhte Fluoreszenz auf die Oberfläche der Probe (markiert durch die weiße Linie) lokalisiert ist und nicht über die gesamte Filmdicke messbar

**Abbildung 4.9**

(a) Intensitätsskala des Emissions- (links) und Reflexionssignals (rechts) in b.E. Typisches Emissions- (oben) und Reflexionsbild (Mitte) sowie eine kombinierte Darstellung des Reflexions- und Emissionssignals (unten) eines Hybridfilmes mit einem Volumenanteil (b) von 80 % PMMA und 20 % SiO_x-Partikeln und (c) von 40 % PMMA und 60 % SiO_x-Partikeln nach dem Anbinden von Rhodamin 6G an der unbedeckten Oberfläche der SiO_x-Partikel.

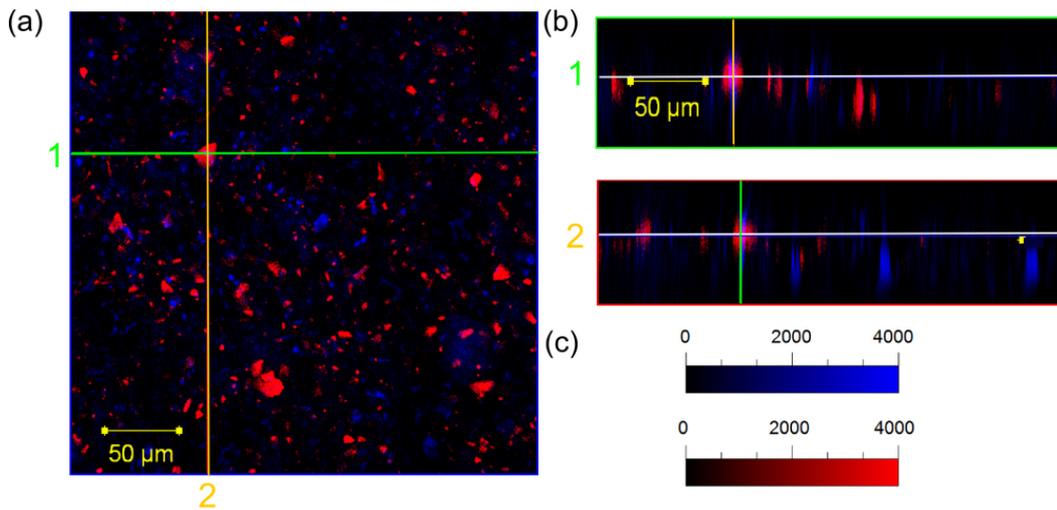


Abbildung 4.10

(a) Kombiniertes Emissions- und Reflexionsbild des Hybridfilmes aus Abbildung 4.9(b) mit einem Volumenanteil von 40 % PMMA und 60 % SiO_x -Partikel mit angebindenem Rhodamin 6G, sowie (c) die zugehörigen Intensitätsskalen des Emissions- (unten) und Reflexionssignals (oben) in b.E. sind rechts angegeben. (b) Ausgehend von der Fokusebene für diese Aufnahme wurde die Fokusebene schrittweise um $1 \mu\text{m}$ nach oben und unten verschoben und wieder die jeweiligen Emissions- und Reflexionsbilder aufgezeichnet. Die Linien 1 (grün) und 2 (dunkelgelb) markieren zwei Beispiel-Schnitte durch die Probe für die gezeigt ist wie sich das Emissions- und Reflexionssignal beim Verschieben der Fokusebene ausgehend von der ursprünglichen Fokusebene (weiß eingezeichnet), die mit der Probenoberfläche übereinstimmt, verändert. Deutlich zu erkennen ist, dass die stärker emittierende Bereiche über die gesamte Filmdicke auftreten. Die dunkelgelbe und grüne Linie in den Intensitätsprofilen markieren den Schnittpunkt mit dem zweiten Probenschnitt.

ist. D.h. der Farbstoff dringt beim Eintauchen der Hybridfilme in die Farbstoff-Lösung nicht in den kompletten Hybridfilm ein und bindet nur an die unbedeckten SiO_x -Partikel an der Oberfläche der Filme an.

Die Bestimmung des Anteils der unbedeckten SiO_x -Partikeloberfläche, welche dem Anteil der Oberfläche entspricht an dem Farbstoff angebinden werden konnte, an der Gesamtoberfläche des Films erfolgt durch die Auswertung der aufgenommenen Emissionsbilder. Dazu werden zunächst für beide Hybridfilme die Intensitätsverteilungen der Emissionsbilder ohne angebindenen Farbstoff (siehe Abbildung 4.6) bestimmt. Die Summe der in diesen Aufnahmen auftretenden maximalen Intensität (siehe Anhang C) und der zweifachen Standardabweichung wird als Schwellwert für die Auswertung zur Bestimmung der unbedeckten SiO_x -Partikeloberfläche verwendet. Dazu wird eine in der AFM-Software WSxM integrierte Funktion (bezeichnet als „Flooding“) genutzt, welche die Emissionsbilder der Hybridfilme mit angebindenen Farbstoff (siehe Abbildung 4.9) anhand des zuvor bestimmten Schwellwertes in Bereiche höherer und niedriger Intensitäten unterteilt und den Anteil der Probenfläche mit einer Intensität größer als der Schwellwert berechnet [195]. Für die Hybridfilme mit einem Volumenanteil von 20 % bzw. 60 % SiO_x -Partikel ergibt sich ein Anteil der freien SiO_x -Oberfläche zur Gesamtoberfläche von $(2,7 \pm 0,2) \%$ bzw. $(6,4 \pm 0,3) \%$. Somit vergrößert sich der Anteil der unbedeckten SiO_x -Oberfläche bei einer Verdreifachung des SiO_x -Partikel-Anteils um

einen Faktor von 2,3. Das sich der Anteil der Oberfläche nicht verdreifacht begründet sich durch die genutzte Probenherstellung (siehe Abschnitt 4.2). Bei beiden Hybridfilmen wird zur Herstellung der Proben durch Drehbeschichtung dieselbe Drehgeschwindigkeit von 2700 rpm verwendet. Dies führt bei Erhöhung des Anteils der SiO_x-Partikel zu einer größeren Filmdicke der hergestellten Probenⁱⁱ. Bei ein gleichbleibenden Filmdicke für beide Hybridstrukturen wäre dagegen zu erwarten, dass der Anteil der freien SiO_x-Oberfläche mindestens um den gleichen Faktor steigt wie der Anteil der SiO_x-Partikel.

Martin *et al.* haben in weiteren Messungen innerhalb des Projektes „Entwicklung nanokomposit-basierter Magnetfeld- und Feuchtesensoren“ den Einfluss der hier untersuchten Hybridstrukturen als aktives Material auf die Wirkungsweise von Feuchtigkeitssensoren untersucht. In diesen Messungen hat sich gezeigt, dass bei einer Erhöhung des Anteils der SiO_x-Partikel von 20 % auf 60 % die Ansprechzeit der Sensoren, gemessen bei einem Anstieg der relativen Luftfeuchtigkeit von 33 % auf 95 %, um etwa 31,5 % (d.h. von 17,5s auf 12,0s) sinkt. Gleichzeitig steigt die gemessene relative Kapazitätsänderung solcher Teststrukturen um 51 % bzw. 115 % beim Einbringen von 20 % bzw. 60 % SiO_x-Partikeln im Vergleich zu undotierten PMMA-Filmen bei einer Temperatur von 25°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % [196]. Das entspricht ein Änderung der relative Kapazität um den Faktor 2,3 und entspricht damit dem ermittelten Anstieg der freien SiO_x-Oberfläche bei der Verdreifachung des Anteils der SiO_x-Partikel. Beide Beobachtungen lassen sich auf die Erhöhung der freien SiO_x-Oberfläche der Hybridstrukturen bei Vergrößerung des Anteils der SiO_x-Partikel zurückführen. Durch die größere freie SiO_x-Oberfläche kann die aktive Sensorschicht leichter und mehr Wassermoleküle aus der umgebenden Atmosphäre aufnehmen und somit schneller (charakterisiert durch eine geringere Ansprechzeit) und durch eine größere relative Kapazitätsänderung deutlicher auf die Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit reagieren. Damit stellt die weitere Variation und Vergrößerung der unbedeckten Oberfläche der SiO_x-Partikel eine wichtige Schlüsselaufgabe zur weiteren Optimierung der Feuchtigkeitssensoren basierend auf Hybridstrukturen dar. Eine denkbare Möglichkeit besteht darin die Herstellungsparameter der Proben soweit zu optimieren, dass dünnere Polymerfilme entstehen, bei denen die eingebrachten SiO_x-Partikel stärker aus der Oberfläche herausragen, eventuell durch ein Auftragen der porösen Partikel und des Polymer auf das verwendete Substrat in zwei getrennten Beschichtungsschritten.

4.4 Zusammenfassung

An Hybridfilmen aus einer PMMA-Matrix mit zwei unterschiedlichen Volumenanteilen an eingebetteten porösen SiO_x-Partikeln konnte gezeigt werden, dass die Transmission der Filme durch die Erhöhung des Volumenanteils an Partikeln abnimmt und gleichzeitig der Anteil des reflektierten Lichtes steigt. Der Vergleich konfokal aufgenommener Emissions- und Reflexionsbilder der Hybridstrukturen zeigt, dass ein Großteil der gesamten Probenoberfläche durch die Polymer-Matrix gebildet wird und

ⁱⁱ Bei reinen Polymerfilmen lässt sich gut beobachten, dass die Filmdicke der dreh-beschichteten Proben sowohl durch die Drehgeschwindigkeit als auch die Konzentration des Polymers in der verwendeten Probenlösung bestimmt wird, wobei der Einfluss der Konzentration am stärksten ist.

die eingebrachten SiO_x -Partikel nur an wenigen Stellen nicht durch das Polymer bedeckt sind. Durch das Anbinden von Rhodamin 6G an die polymerfreie SiO_x -Oberfläche konnte gezeigt werden, dass bei einem Volumenanteil von 20 % SiO_x -Partikel der Anteil der freien SiO_x -Oberfläche zur gesamten Probenoberfläche etwa 2,7 % beträgt. Eine Erhöhung des Volumenanteils der porösen Partikel auf 60 % erhöht die freie Fläche allerdings nur um das 2,3-fache.

Die Korrelation der Vergrößerung der freien SiO_x -Oberfläche mit einer verbesserten Ansprechzeit und erhöhten relative Kapazitätsänderung bei Feuchtigkeitssensoren basierend auf diesen Hybridstrukturen zeigt die Schlüsselfunktion dieser Größe zur weiteren Optimierung der Funktionsweise der Sensoren. Dabei stellt die Bedeckung der Hybridstruktur mit Rhodamin 6G als Sondenmoleküle eine einfache optische Methode dar um den Anteil an unbedeckten porösen Siliziumoxid-Partikeln an der Oberfläche zu ermitteln.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden heterogene Nano- und Mikrostrukturen durch optische Mikroskopie- und Spektroskopie-Verfahren untersucht. Im ersten Abschnitt wurde dabei der Einfluss der äußeren Umgebung und Anregungsleistung auf die PL von CdSe/ZnS-Nanokristallen untersucht. Im nächsten Abschnitt wurde die Abhängigkeit der mittleren Filmdicke und Filmmorphologie auf die optische Absorption von aufgedampften Farbstofffilmen an zwei Perylen-Derivaten studiert und im dritten Abschnitt stand die Anwendung von Farbstoff-Molekülen als Fluoreszenz-Marker zur Analyse der Oberfläche von Hybridfilmen im Mittelpunkt.

Im ersten Abschnitt der Arbeit wurde der Einfluss von äußeren Faktoren, wie der Anregungsleistung und der verwendeten Matrix, auf die PL von CdSe/ZnS-Nanokristallen untersucht. Vergleichende Ensemble-Messungen an zwei verschiedenen Nanokristall-Sorten, die sich im Kernradius und den verwendeten Liganden, TOPO bzw. TOPO/HDA, unterscheiden, haben gezeigt, dass die zeitliche Stabilität der PL-Intensität der Nanokristalle (in Toluol) durch die Zugabe von TPD abnimmt. Durch die Zugabe von TPD wird die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Liganden und Zinkkationen in der Nanokristall-Oberfläche gestört und die Liganden können einfacher von Nanopartikel-Oberfläche desorbieren. Titrationsmessungen mit TPD zeigen zudem, dass die Anzahl der emittierenden Nanokristalle durch die Erhöhung der TPD-Konzentration abnimmt. Ein Vergleich mit Einzelteilchen-Messungen in Matrizen mit verschiedenen großen dielektrischen Konstanten zeigt, dass die Abnahme der Anzahl der emittierenden Nanokristalle im Ensemble ein Mittelungseffekt ist. Die Untersuchung von einzelnen Nanokristallen zeigt, dass durch die erhöhte Polarisierbarkeit der Matrix die Wahrscheinlichkeit steigt, dass Elektronen in trap-Zuständen außerhalb des Nanopartikels lokalisiert werden und die Aufenthaltsdauer in diesen Zuständen, durch einen Selbststabilisierungseffekt, vergrößert wird. Dadurch steigt die Häufigkeit langer Aus-Zeiten und die PL-Intensität des Nanokristalls erscheint im Ensemble als vollständig gequencht. Die Messungen der Blinkdynamik einzelner Nanokristalle zeigt auch, dass die Lokalisierungswahrscheinlichkeit (= Abfall Γ_{Aus}^{-1}) der Löcher durch die Polarisierbarkeit der Matrix beeinflusst wird, wohingegen die Rücktunnelwahrscheinlichkeit der Löcher (α_{Aus}) nur von dem Halbleiter TPD verändert wird. Auch Vergleichsmessungen zur Änderung der Blinkdynamik durch die Anregungsleistung zeigen einen signifikanten Unterschied zwischen Siliziumoxid und TPD. In beiden Systemen wird die Änderung der An-Zeiten-Verteilung durch die Veränderung von Γ_{An}^{-1} , also der trapping-Wahrscheinlichkeit des Elektrons, bestimmt. Zudem hängt in beiden Matrizen die trapping-Wahrscheinlichkeit der Löcher Γ_{Aus}^{-1} von der Absorptionsrate, d.h. von Anregungsleistung, ab. Die Häufigkeit der beobachteten Wechsel zwischen An- und Aus-Zustand (=Blinkaktivität) nimmt in beiden System linear mit der Anregungsleistung zu, während der An-Zeit-Anteil monoton abfällt.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit wurden zwei Perylen-Derivate, MePTCDI und Cl₄MePTCDI, optisch untersucht. Die Chlorsubstitution an der Bay-Position führte bei Cl₄MePTCDI zu einer Verdrillung des Farbstoff-Moleküls und dadurch zu einer Verringerung der intermolekularen Wechselwirkungen im Vergleich zu dem planaren MePTCDI. Diese Verringerung zeigt sich einerseits in den optischen Absorptionsspektren, die bei Cl₄MePTCDI Lösungsmittelspektren gleichen, während bei Cl₄MePTCDI Ladungstransferzustände beobachtet werden können, die durch die intramolekularen Wechselwirkungen gebildet werden, andererseits äußert sich dies in der Filmmorphologie der mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellten Filme. Bei MePTCDI bilden sich charakteristische nadelförmige Kristalle, wohingegen für Cl₄MePTCDI-Filme die Bildung von amorphen Kugelkappen typisch ist. Beiden Farbstoffen ist gemeinsam, dass bei Erhöhung der mittleren Filmdicke eine Verschiebung des S₀ → S₁-Überganges zu niedrigeren Energiewerten beobachtet werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein einfaches Schicht-Modell entwickelt, welches davon ausgeht, dass die Absorption der Farbstoff-Moleküle im Grenzbereich zum Substrat durch die Wechselwirkung mit dem Substrat verändert wird und an der Oberfläche des Filmes fehlende Nachbar-Moleküle ebenso zu einer Modifizierung der Absorption führen. Durch die unterschiedliche Filmmorphologie variiert der Anteil der Moleküle, die durch das Substrat oder die fehlenden Nachbar-Moleküle beeinflusst werden. Für beide Filme wurde gezeigt, wie der jeweilige Anteil durch geometrische Beschreibungen ermittelt werden kann und sich mit der mittleren Dicke der hergestellten Filme verändert. Dadurch konnte die Änderung der energetischen Position des S₀ → S₁-Überganges mit der mittleren Filmdicke und der typischen Filmmorphologie korreliert werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die energetische Verschiebung des Überganges für MePTCDI-Filme auch durch die vereinfachten Annahmen eines reinen Schichtwachstums angepasst werden kann, da bei reinem Schichtwachstum und quaderförmigen Kristallen der Einfluss der Grenzfläche eine d⁻¹-Abhängigkeit aufweist. Bei Cl₄MePTCDI-Filmen ist eine solche Vereinfachung dagegen nicht möglich und die energetische Verschiebung des Überganges kann nur durch die vollständige geometrische Beschreibung der Filmmorphologie angepasst werden.

Im dritten Abschnitt wurde ein mögliches Verfahren zum Einsatz von Farbstoffen als Fluoreszenz-Markern zur Analyse der Oberflächenzusammensetzung von Hybridstrukturen vorgestellt. Untersucht wurden hierbei PMMA-Filme mit eingebetteten Siliziumoxid-Partikeln, die für den Einsatz als aktives Medium in kapazitiven Feuchtigkeitssensoren gedacht sind. Für diese Anwendung ist es notwendig, dass bei der Änderung der (relativen) Luftfeuchtigkeit Wassermoleküle einfach vom Film, genauer gesagt von den Siliziumoxid-Partikeln, aufgenommen bzw. abgegeben werden. Um dies zu erreichen, muss ein Teil der Oxid-Partikel möglichst nahe an der Oberfläche des PMMA-Films eingebettet werden und die Oberfläche der Partikel darf nicht vollständig von einer (einschließenden) Schicht PMMA überzogen sein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die genaue Kenntnis der Wechselwirkungen die gezielte Funktionalisierung der freien Oxid-Oberfläche, durch den Farbstoff R6G, erreicht werden kann. Dadurch könnte anschließend durch optische Mikroskopie und einfache, Schwellwert basierte, Bildverarbeitung der Anteil der freien Oxid-Oberfläche bestimmt werden. Die Erhöhung der freien Oxid-Oberfläche konnte in einem weiteren Schritt mit der Verbesserung der Ansprechzeiten und der Erhöhung der relativen Kapazitätsänderung bei hergestellten Feuchtigkeitssensoren korreliert werden.

A Spektroskopische Ensemble-Messungen an CdSe/ZnS-Nanokristallen

A.1 Analyse von Absorptions- und PL-Spektren

Abbildung A.1 zeigt die Änderung des Absorptionsspektrums der AQD-Nanokristalle bei Erhöhung der Konzentration des zugegebenen lochleitenden Halbleiters TPD. Im Bereich von 300 nm bis 400 nm steigt die Intensität der Absorptionsbande von TPD bei Erhöhung der Konzentration deutlich an (siehe Abbildung A.1(a)). Gleichzeitig zeigt sich im Bereich der Nanopartikel-Absorption (siehe Abbildung A.1(b)) kein deutlicher Trend, der durch die Erhöhung der Konzentration des lochleitenden Halbleiters hervorgerufen wird. Vielmehr springt die Intensität zwischen den Messungen im Rahmen der Messgenauigkeit.

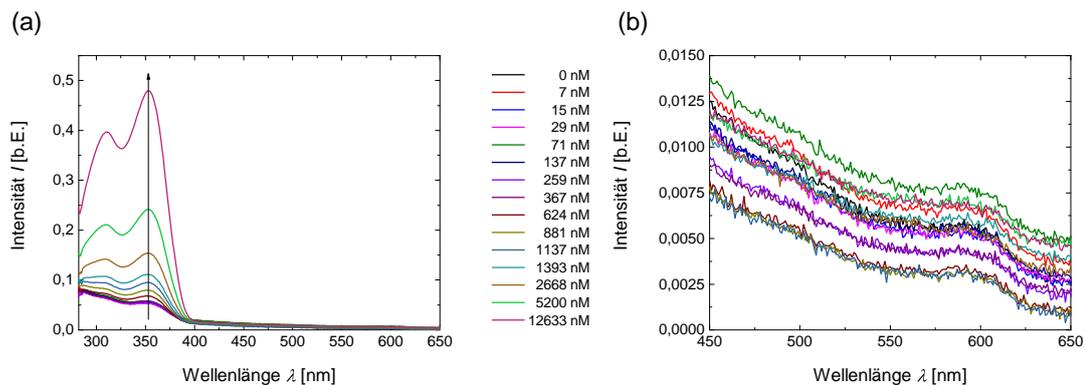


Abbildung A.1

(a) Absorptionsmessung von AQD-Nanokristallen in (getrocknetem) Toluol bei Erhöhung der TPD-Konzentration, der Pfeil markiert die Änderung der Spektren durch die Erhöhung der TPD-Konzentration, und (b) die gleichen Messungen reduziert auf den spektralen Bereich der Nanokristall-Absorption. Der angegebene Farbcode gilt für beide Abbildungen.

Abbildung A.2 zeigt für beide Nanopartikel-Sorten die normierten PL-Spektren aus Abbildung 2.23 (siehe Abschnitt 2.3.2). Beide Messreihen zeigen weder eine Veränderung der Form des Lumineszenzspektrums noch eine Verschiebung des Intensitätsschwerpunktes.

Leatherdale und Bawendi konnte in einer Studie zeigen, dass der Schwerpunkt der Absorptionsspektrums und somit die Lage der Energiebandlücke (speziell des $1S_{(3/2)}-1S_{(e)}$ -Überganges) von CdSe-Kern-Nanokristallen durch die dielektrische Konstante des umgebenden Lösungsmittels und der orga-

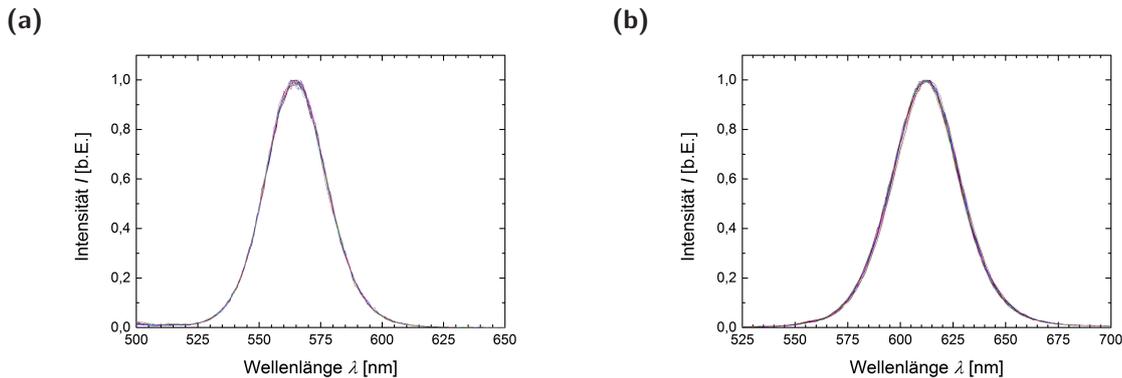


Abbildung A.2

Normierte Photolumineszenzspektren (a) der IQD- und (b) AQD-Nanokristalle bei Erhöhung der TPD-Konzentration.

nischen Liganden beeinflusst wird [132]. Die Änderung der dielektrischen Konstante bei einem kompletten Austausch von Toluol ($\epsilon = 2,38$) gegen TPD ($\epsilon = 2,95$) liegt bei rund 0,6. Nach Leatherdale und Bawendi ergibt sich für CdSe-Nanokristalle mit einer Hülle aus Tributylphosphinoxid ($\epsilon = 2,1$) und einem Kernradius von 0,7 nm bzw. 1,1 nm bei der gleichen Änderung der dielektrischen Konstante des Lösungsmittel eine solvatochromatische Verschiebung von 2 meV bzw. 1 meV [132]. Diese Verschiebung sinkt weiter mit zunehmendem Durchmesser des Nanokristall-Kerns und durch das zusätzliche Aufbringen eines anorganischen Mantels um den Kern. D.h. die zu erwartende solvatochromatische Verschiebung kann bei den IQD- (Kernradius etwa 1,48 nm) und bei AQD-Nanokristallen (Kernradius etwa 2,23 nm) vernachlässigt werden.

A.2 Regressionsanalyse: Nichtlinearer Stern-Volmer-Plot ohne Anpassung der ersten Abweichung

Die in Abbildung 2.25 (siehe Abschnitt 2.3.2) gezeigten Stern-Volmer-Darstellungen der beiden untersuchten Nanokristall-Sorten wurden in Abbildung A.3 abermals nach Gleichung 2.25 angepasst. Für diese zweite Anpassung (gestrichelte Linie) wurden die Datenpunkte (rot markiert) im Bereich der ersten, grau hinterlegten Abweichung nicht berücksichtigt. Für die IQD-Nanokristalle ergibt sich der Anteil der zugänglichen Anbindungsstellen nun mit $f_1 = 0,59 \pm 0,01$ und die scheinbare Stern-Volmer-Konstante zu $K_{app,1} = 0,02 \pm 0,04$ und für die AQD-Nanokristalle ist der Anteil der erreichbaren Anbindungsstellen $f_1 = 0,44 \pm 0,01$ und die scheinbare Stern-Volmer-Konstante mit $K_{app,1} = 0,09 \pm 0,02$. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen der ursprünglichen Anpassung (im Rahmen der Fehlergenauigkeit) überein.

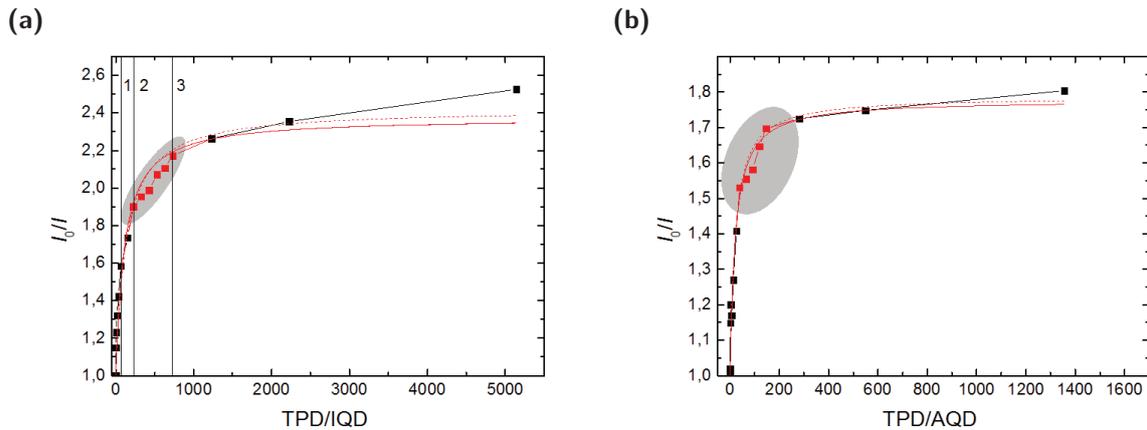


Abbildung A.3

SV-Darstellung der Änderung der PL-Intensität von (a) IQD- und (b) AQD-Nanopartikeln bei Erhöhung der Anzahl der TPD-Moleküle je Nanokristall. Die Abweichung ist in beiden Graphen durch den grau hinterlegten Bereich markiert. Die Anpassung der Daten mit der roten durchgezogenen Kurve entspricht der in Abbildung 2.25 gezeigten Anpassung. Die gestrichelte Kurve zeigt die erhaltene Regressionskurve bei Vernachlässigung der Datenpunkte (rot markiert) im Bereich der ersten Diskontinuität. Beide Anpassungen erfolgten über die nichtlineare Stern-Volmer-Gleichung 2.25 (Abschnitt 2.1.4).

A.3 Messung der Lebensdauer von CdSe/ZnS-Nanokristallen

Abbildung A.4 zeigt die gemessenen, normierten PL-Zerfälle für die IQD- und AQD-Nanokristalle bei Erhöhung der Konzentration des zugegebenen lochleitenden Halbleiters TPD. Die Kurven wurden unter Berücksichtigung der Instrumentenantwortfunktion (IRF, englische Bezeichnung: instrument response function) mit drei bzw. im Fall der AQD-Nanopartikel mit zwei Lebensdauern (einer

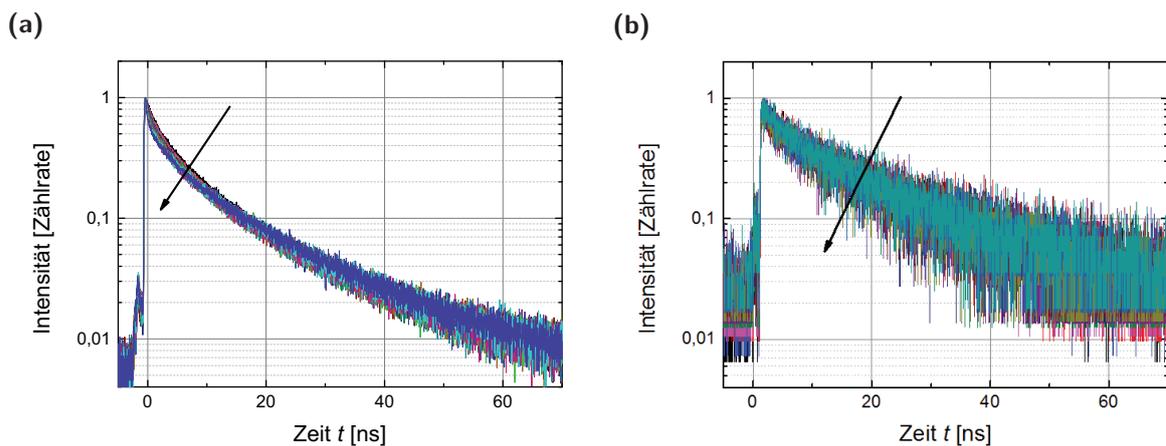


Abbildung A.4

Normierte Photolumineszenzzerfälle (a) der IQD- und (b) AQD-Nanokristalle bei Erhöhung der TPD-Konzentration. Die beiden Pfeile markieren die Änderungen der Photolumineszenzzerfälle durch die Erhöhung der TPD-Konzentration.

schnellen Komponenten τ_1 , einer mittleren Komponenten τ_2 und einer langsamen Komponente τ_3) angepasst.

In Abbildung A.5 sind die Änderungen der mittleren Lebensdauer beider Nanokristall-Sorten bei Erhöhung der zugegeben TPD-Konzentration gezeigt. Die Berechnung der mittleren Lebensdauern erfolgt für die IQD- bzw. AQD-Nanopartikel nach Gleichung 2.32.

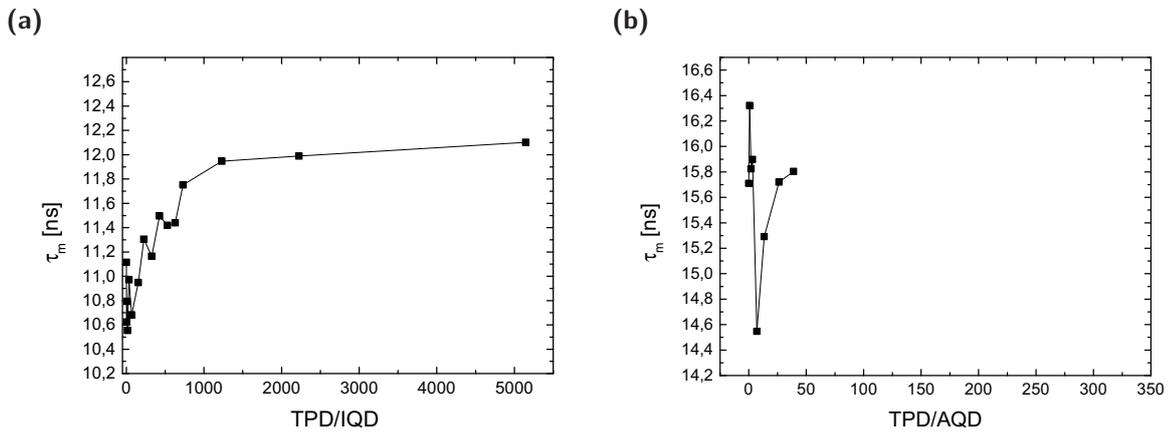


Abbildung A.5

Änderung der mittleren Lebensdauer (a) der IQD und (b) AQD-Nanokristalle bei Erhöhung der TPD-Konzentration.

B Intensitätszeitreihen einzelner Nanokristalle bei verschiedenen Anregungsleistungen

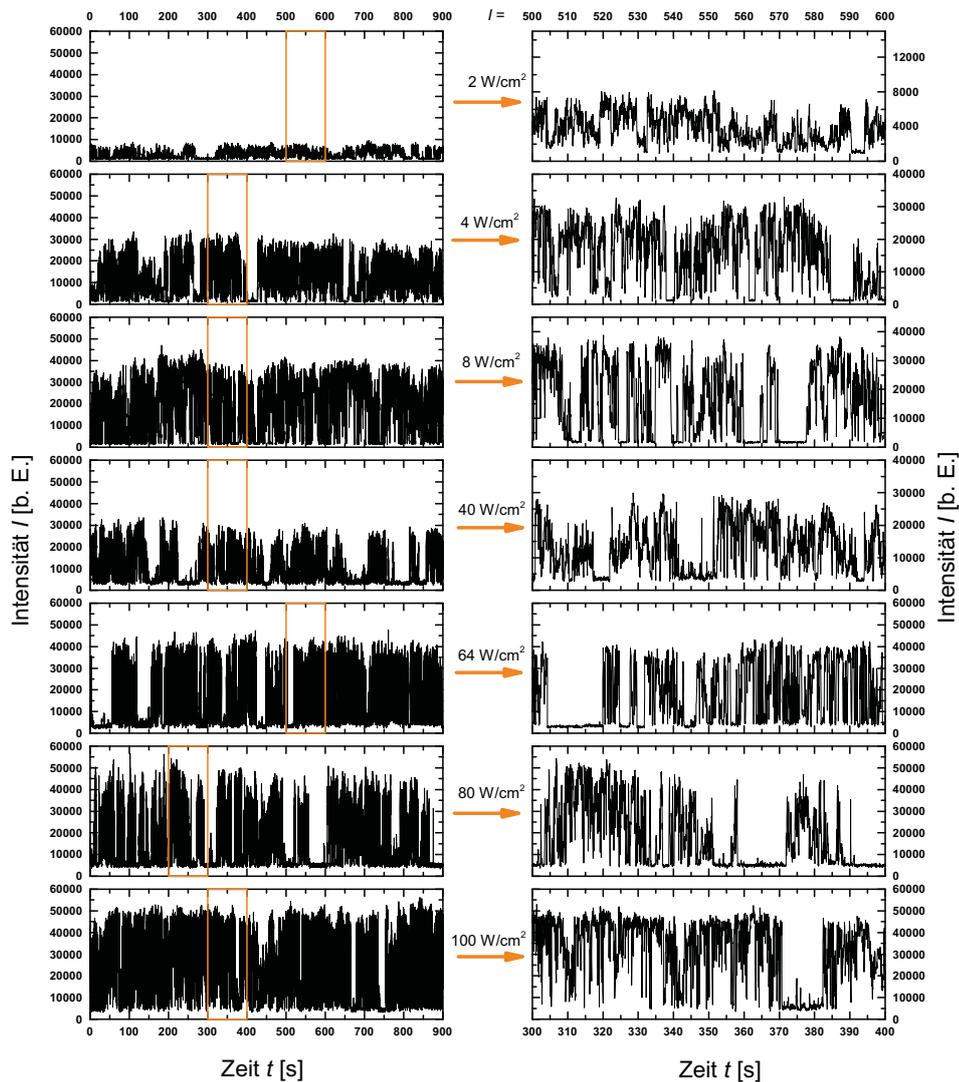


Abbildung B.1

Typische Intensitätszeitreihen einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (mit TOPO-/HDA-Liganden) auf Siliziumoxid-Substraten bei allen untersuchten mittleren Anregungsleistungen. Die PL-Intensität der Nanokristalle wurde jeweils für 900 s (linke Spalte) aufgezeichnet und analysiert. In der rechten Spalte ist je ein 100 s-langer Teil der gesamten Zeitreihe dargestellt, der in der kompletten Zeitreihe durch das orange Quadrat markiert ist.

Abbildung B.1 zeigt typische Intensitätszeitreihen von je einem CdSe/ZnS-Nanokristall auf Siliziumoxid bei allen untersuchten mittleren Anregungsleistungen. Um den Einfluss von Effekten durch eine vorherige (optischen) Anregung der Nanokristalle auszuschließen, wurde für jede Messung eine neue Probenstelle gewählt. Es ist zu erkennen, dass die mit steigender Anregungsleistung I eine häufigerer Wechsel zwischen An- und Aus-Zeiten, d.h. eine Zunahme der Blinkaktivität, stattfindet. Dies beeinflusst die Dynamik der Blinkprozesse durch einen Zunahme der (relative) Häufigkeit von kurzen An- und Aus-Zeiten (siehe Abschnitt 2.5.1.2 und 2.5.1.3).

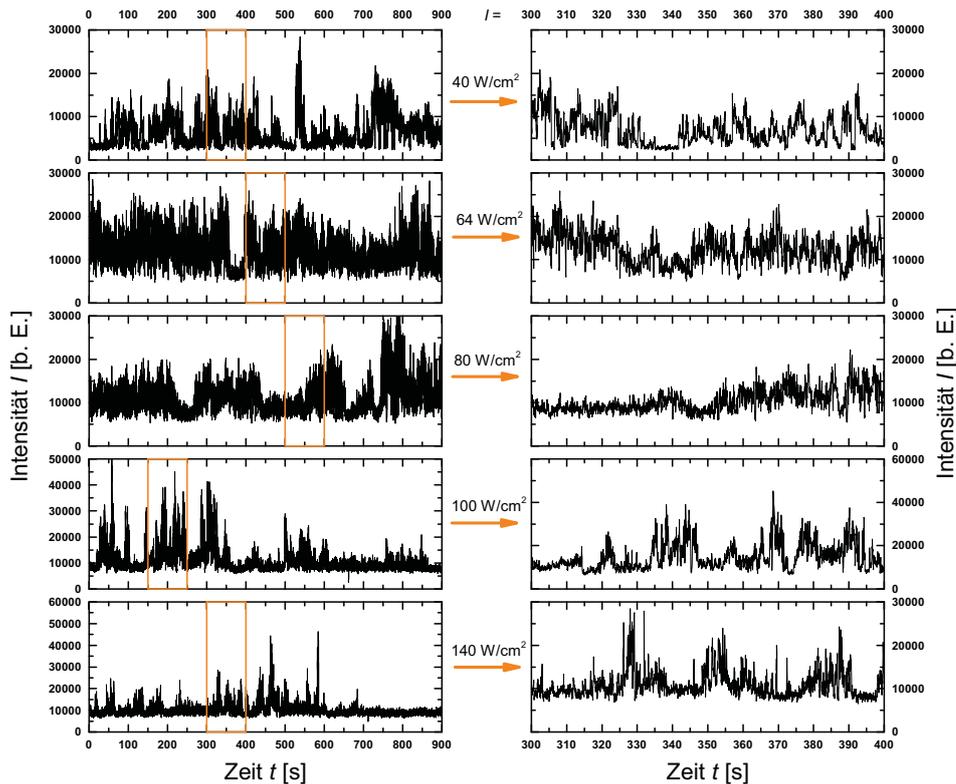


Abbildung B.2

Typische Intensitätszeitreihen einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle (mit TOPO-/HDA-Liganden) eingebettet in den organischen Halbleiter TPD bei allen untersuchten mittleren Anregungsleistungen. Die PL-Intensität der Nanokristalle wurde jeweils für 900 s (linke Spalte) aufgezeichnet und analysiert. In der rechten Spalte ist je ein 100 s-langer Teil der gesamten Zeitreihe dargestellt, der in der kompletten Zeitreihe durch das orange Quadrat markiert ist.

Abbildung B.2 zeigt typische Intensitätszeitreihen von je einem CdSe/ZnS-Nanokristall eingebettet in den n-leitenden, organischen Halbleiter TPD bei allen untersuchten mittleren Anregungsleistungen. Um den Einfluss von Effekten durch eine vorherige (optischen) Anregung der Nanokristalle auszuschließen, wurde für jede Messung eine neue Probenstelle gewählt. Die genaue Auswertung der An- und Aus-Zeiten ist im Abschnitt 2.5.2.2 bzw. 2.5.2.3 gezeigt.

C Auswertung der Emissionssignale funktionalisierter Hybridstrukturen

Zur Auswertung der Hybridfilme werden im ersten Schritt die auftretenden Intensitätsverteilung in den aufgenommenen Emissionsbildern ohne angebundene Farbstoffmoleküle mit dem Programm WSxM [195] ausgewertet. Die in diesen Bildern auftretende Intensitäten werden durch Detektorrauschen, etwaiges Streulicht und vor allem Verunreinigungen, die im PMMA eingeschlossen sind, hervorgerufen. Da die Hybridfilme tendenziell eine höhere Filmdicke aufweisen als die untersuchten reinen PMMA-Filme, die unterschiedlichen Proben der untersuchten Hybridfilme aber die gleichen Filmdicken, werden die Grenzwerte jeweils an der Probe ohne angebundenes Fluoreszenzfarbstoff bestimmt.

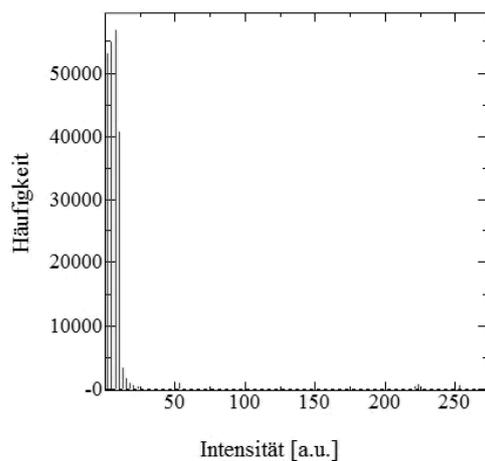


Abbildung C.1

Intensitätsverteilung des Hybridfilmes mit 80 % PMMA und 20 % SiO_x-Partikeln.

Abbildung C.1 zeigt das Histogramm der auftretenden Intensitäten für einen Hybridfilm mit 80 % PMMA und 20 % SiO_x-Partikel. Die Verteilung wird mit einer Gaußverteilung angepasst und die Intensität bei welcher diese Verteilung auf null abfällt wird als Schwellwert für Bestimmung des unbedeckten SiO_x-Oberflächenanteils verwendet.

Literaturverzeichnis

- [1] Alivisatos, A. P.: Perspective on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), S. 13226
- [2] Alivisatos, A. P.: Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. In: *Science* 271 (1996), S. 933
- [3] Huang, H.; Dorn, A.; Nair, G. P.; Bulović, V. ; Bawendi, M. G.: Bias-Induced Photoluminescence Quenching of Single Colloidal Quantum Dots Embedded in Organic Semiconductors. In: *Nano Letters* 7 (2007), S. 3781
- [4] Kamat, P. V.: Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters? In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), S. 18737
- [5] Anikeeva, P. O.; Madigan, C. F.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G. ; Bulović, V.: Electronic and excitonic processes in light-emitting devices based on organic materials and colloidal quantum dots. In: *Physical Review B* 78 (2008), S. 085434
- [6] Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M. G. ; Bulović, V.: Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum. In: *Nano Letters* 9 (2009), S. 2532
- [7] Hu, Z.; Gesquiere, A. J.: Charge Trapping and Storage by Composite P3HT/PC₆₀ BM Nanoparticles Investigated by Fluorescence-Voltage/Single Particle Spectroscopy. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), S. 20850
- [8] Issac, A.; von Borczyskowski, C. ; Cichos, F.: Correlation between photoluminescence intermittency of CdSe quantum dots and self-trapped states in dielectric media. In: *Physical Review B* 71 (2005), S. 161302
- [9] Goushi, K.; Yamada, T. ; Otomo, A.: Excitation intensity dependence of power-law blinking statistics in nanocrystal quantum dots. In: *The Journal Physical Chemistry C* 113 (2009), S. 20161
- [10] Krasselt, C.; Schuster, J. ; von Borczyskowski, C.: Photoinduced hole trapping in single semiconductor quantum dots at specific sites at silicon oxide interfaces. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), S. 17084

- [11] Issac, A.; Krasselt, C.; Cichos, F. ; von Borczyskowski, C.: Influence of the Dielectric Environment on the Photoluminescence Intermittency of CdSe Quantum Dots. In: *Chemical Physics and Physical Chemistry* 13 (2012), S. 3223
- [12] Verberk, R.; Chon, J. W. M.; Gu, M. ; Orrit, M.: Environment-dependent blinking of single semiconductor nanocrystals and statistical aging of ensembles. In: *Physica E* 26 (2005), S. 19
- [13] Knappenberger Jr., K. L.; Wong, D. B.; Romanyuk, Y. E. ; Leone, S. R.: Excitation Wavelength Dependence of Fluorescence Intermittency in CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots. In: *Nano Lett.* 7 (2007), S. 3869 – 3874
- [14] Suo, B.; Su, X.; Wu, J.; Chen, D.; Wang, A. ; Guo, Z.: Poly(vinyl alcohol) thin film filled with CdSe-ZnS quantum dots: Fabrication, characterization and optical properties. In: *Materials Chemistry and Physics* 119 (2010), S. 237
- [15] El-Kork, N.; Huisken, F. ; von Borczyskowski, C.: Dielectric effect on the optical properties of single silicon nanocrystals. In: *Journal of Applied Physics* 110 (2011), S. 074312
- [16] Schmidt, R.; Krasselt, C. ; von Borczyskowski, C.: Change point analysis of matrix dependent photoluminescence intermittency of single CdS/ZnS quantum dots with intermediate intensity levels. In: *Chemical Physics* 406 (2012), S. 9
- [17] Schmidt, R.; Krasselt, C.; Göhler, C. ; von Borczyskowski, C.: The Fluorescence Intermittency for Quantum dots is not power-law distributed: A Luminescence Intensity Resolved Approach. In: *ACS Nano* 8 (2014), S. 3506
- [18] Landes, C.; Burda, C.; Braun, M. ; El-Sayed, M. A.: Photoluminescence of CdSe Nanoparticles in the Presence of a Hole Acceptor: n-Butylamine. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), S. 2981
- [19] Landes, C. F.; Braun, M. ; El-Sayed, M. A.: On the Nanoparticle to Molecular Size Transition: Fluorescence Quenching Studies. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), S. 10554
- [20] Selmarten, D.; Jones, M.; Rumbles, G.; Yu, P.; Nedeljkovic, J. ; Shaheen, S.: Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by a π -Conjugated Polymer. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 15927
- [21] Bixby, T. J.; Cordones, A. A. ; Leone, S. R.: CdSe/ZnS quantum dot intermittency in N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD). In: *Chemical Physics Letters* 521 (2012), S. 7
- [22] Stefani, F. D.; Knoll, W. ; Kreiter, M.: Quantification of photoinduced and spontaneous quantum-dot luminescence blinking. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 125304
- [23] Peterson, J. J.; Nesbitt, D. J.: Modified Power Law Behaviour in Quantum Dot blinking: a novel role for biexcitons and auger ionization. In: *Nano Letters* 1 (2009), S. 338

-
- [24] Cordones, A. A.; Bixby, T. J. ; Leone, S. R.: Evidence of Multiple Trapping Mechanisms in Single CdSe/ZnS Quantum Dots from Fluorescence Intermittency Measurements over a Wide-Range of Excitation Intensities. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), S. 6341–6349
- [25] So, F. F.; Forrest, S. R.; Shi, Y. Q. ; Steier, W. H.: Quasi-epitaxial growth of organic multiple quantum well structures by organic molecular beam deposition. In: *Applied Physics Letters* 56 (1990), S. 674
- [26] Chau, L.-K.; England, C. D.; Chen, S. ; Armstrong, N. R.: Visible Absorption and Photocurrent Spectra of Epitaxially Deposited Phthalocyanine Thin Films: Interpretation of Exciton Coupling Effects. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993), S. 2699
- [27] Schlettwein, D.; Graaf, H.; Meyer, J.-P.; Oekermann, T. ; Jaeger, N. I.: Molecular Interactions in Thin Films of Hexadecafluorophthalocyaninatozinc ($F_{16}PcZn$) as Compared to Islands of N,N'-Dimethylperylene-3,4,9,10-biscarboximide (MePTCDI). In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), S. 3078
- [28] Keil, C.; Graaf, H.; Baumgärtel, T.; Trenkmann, I. ; Schlettwein, D.: Intralayer vs. interlayer electronic coupling in perylene imide thin films. In: *Organic Electronics* 14 (2013), S. 2833
- [29] Bindhu, C. V.; Harilal, S. S.; Nampoori, V. P. N. ; Vallabhan, C. P. G.: Solvent Effect on Absolut Fluorescence Quantum Yield of Rhodamine 6G Determined Using Transient Thermal Lens Technique. In: *Modern Physics Letters B* 13 (1999), S. 563–576
- [30] Monte, F. del; Mackenzie, J. D. ; Levy, D.: Rhodamine Fluorescent Dimers Absorbed on the Porous Surface of Silica Glas. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 7377–7382
- [31] Gavrilenko, V. I.; Nogninov, M. A.: Ab initio study of optical properties of rhodamine 6G molecular dimers. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 124 (2006), S. 044301
- [32] Trenkmann, I.; von Borczyskowski, C. ; Graaf, H.: Shift of absorption energy during thin dye film growth: interpretation by geometric models of the growth morphology. In: *Thin solid films* 573 (2014), S. 41
- [33] Snee, P. T.; Somers, R. C.; Nair, G.; Zimmer, J. P.; Bawendi, M. G. ; Nocera, D. G.: A Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal pH Sensor. In: *Journal of the America Chemical Society* 128 (2006), S. 13320
- [34] Graaf, H.; Vieluf, M. ; von Borczyskowski, C.: Selective binding of dye molecules and CdSe nanocrystals on nanostructures generated by AFM lithography of silicon surfaces. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 265306
- [35] Baumgärtel, T.; von Borczyskowski, C. ; Graaf, H.: Fluorescence studies of Rhodamine 6G functionalized silicon oxide nanostructures. In: *Nanotechnology* 21 (2010), S. 472505
- [36] Baumgärtel, T.; Graaf, H.: Spectral shift of creysl violet luminescence on charged silicon oxide nanostructures. In: *Physica status solidi a* 211 (2014), S. 905

- [37] Resch-Genger, U.; Grabolle, M.; Cavaliere-Jaricot, S.; Nitschke, R. ; Nann, T.: Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. In: *Nature Methods* 5 (2008), S. 763
- [38] Sperling, R. A.; Parak, W. J.: Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 368 (2010), S. 1333
- [39] Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V. ; Shevchenko, E. V.: Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. In: *Chemical Reviews* 110 (2010), S. 389 – 458
- [40] Green, M.: The nature of quantum dots capping ligands. In: *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010), S. 5797
- [41] Soppimath, K. S.; Aminabhavi, T. M.; Kulkarni, A. R. ; Rudzinski, W. E.: Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. In: *Journal of Controlled Release* 70 (2001), S. 1
- [42] Cho, K.; Wang, X.; Nie, S.; Chen, Z. G. ; Shin, M. S.: Therapeutic Nanoparticles for Drug Delivery in Cancer. In: *Clinical Cancer Research* 14 (2008), S. 1310
- [43] Schermelleh, L.; Heintzmann, R. ; Leonhardt, R.: A guide to super-resolution fluorescence microscopy. In: *The Journal of Cell Biology* 190 (2000), S. 165
- [44] Huang, B.; Bates, M. ; Zhuang, X.: Super-Resolution Fluorescence Microscopy. In: *Annual Review of Biochemistry* 78 (2009), S. 993
- [45] Huang, B.: Super-resolution optical microscopy: multiple choices. In: *Current Opinion in Chemical Biology* 14 (2010), S. 10
- [46] Han, J. J.; Shreve, A. P. ; Werner, J. H.: Kapitel: Super-Resolution Optical Microscopy. *Characterization of Materials*. 2. Auflage. Wiley, 2012
- [47] Coe-Sullivan, S.; Woo, W.-K.; Steckel, J. S.; Bawendi, M. ; Bulović, V.: Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices . In: *Organic Electronics* 4 (2003), S. 123–130
- [48] Aidala, K. E.; Panzer, M. J.; Anikeeva, P. O.; Halpert, J. E.; Bawendi, M.G. ; Bulović, V.: Morphology of contact printed colloidal quantum dots in organic semiconductor ?ms: Implications for QD-LEDs. In: *Physica status solidi c* 8 (2011), S. 120 – 123
- [49] Kovalenko, M. V.; Manna, L.; Cabot, A.; Hens, Z.; Talapin, D. V.; Kagan, C. R.; Klimov, V. I.; Rogach, A. L.; Reiss, P.; Milliron, D. J.; Guyot-Sionnest, P.; Konstantatos, G.; Parak, W. J.; Hyeon, T.; Korgel, B. A.; Murray, C. B. ; Heiss, W.: Prospect of Nanoscience with Nanocrystals. In: *ACS Nano* 9 (2015), S. 1012

-
- [50] Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D. ; Brus, L. E.: Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. In: *Nature* 383 (1996), S. 802 – 804
- [51] Dertinger, T.; Colyer, R.; Iyer, G.; Weiss, S. ; Enderlein, J.: Fast, background-free, 3D super-resolution optical fluctuation imaging (SOFI). In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106 (2009), S. 22287
- [52] Geissbuehler, S.; Dellagiacomma, D. ; Lasser, T.: Comparison between SOFI and STORM. In: *Biomedical Optical Express* 2 (2011), S. 408
- [53] Gómez, D. E.; van Embden, J.; Jasieniak, J.; Smith, T. A. ; Mulvaney, P.: Blinking and Surface Chemistry of Single CdSe Nanocrystals. In: *Small* 2 (2006), S. 204
- [54] Early, K. T.; McCarthy, K. D.; Hammer, N. I.; Odoi, M. Y.; Tangirala, R.; Emrick, T. ; Barnes, M. D.: Blinking suppression and intensity recurrences in single CdSe-oligo(phenylene vinylene) nanostructures: experiment and kinetic model. In: *Nanotechnology* 18 (2007), S. 424027
- [55] Gaponenko, S. V.: *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals (Cambridge Studies in Modern Optics)*. 1. Auflage. Cambridge University Press, 1998
- [56] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.: *Festkörperphysik*. 2. Auflage. Oldenbourg Verlag, 2005
- [57] Kittel, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Auflage. Oldenbourg Verlag, 2006
- [58] Norris, D. J.; Bawendi, M. G.: Measurement and Assignment of the Size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 53 (1996), S. 16338
- [59] Efros, A. L.; Rosen, M.: The Electronic Structure of semiconductor Nanocrystals. In: *Annual Review of Materials Research* 30 (2000), S. 476
- [60] Brus, L. E.: Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. In: *The Journal of Chemical Physics* 80 (1984), S. 4403
- [61] Franceschetti, A.; Zunger, A.: Direct Pseudopotential Calculation of Exciton Coulomb and Exchange Energies in Semiconductor Quantum Dots. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), S. 915
- [62] Woggon, U.: *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots (Springer Tracts in Modern Physics Volume 136)*. Springer-Verlag, 1997
- [63] Wang, L.-W.; Zunger, A.: High-Energy Excitonic Transitions in CdSe Quantum Dots. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), S. 6449
- [64] Franceschetti, A.; Fu, H.; Wang, L. W. ; Zunger, A.: Many-body pseudopotential theory of excitons in InP and CdSe quantum dots. In: *Physical Review B* 60 (1999), S. 1819

- [65] Burdett, J. A.: From bonds to bands and molecules to solids. In: *Progress in Solid State Chemistry* 15 (1984), S. 173
- [66] Wang, Y.; Suna, A.; Mahler, W. ; Kasowski, R.: PbS in polymers. From molecules to bulk solids. In: *The Journal of Chemical Physics* 87 (1987), S. 7315
- [67] Einevoll, G. T.: Confinement of excitons in quantum dots. In: *Physical Review B* 45 (1992), S. 3410
- [68] Gómez, D. E.; Califano, M. ; Mulvaney, P.: Optical properties of single semiconductor nanocrystals. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006), S. 4989
- [69] Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F. ; Bawendi, M. G.: (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. In: *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), S. 9463
- [70] Frenzel, J.; Joswig, J.-O. ; Seifert, G.: Optical Excitations in Cadmium Sulfide Nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), S. 10761
- [71] Mews, A.: Surface Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 221 (2007), S. 295
- [72] Fischer, S. A.; Crotty, A. M.; Kilina, S. V.; Ivanov, S. A. ; Tretiak, S.: Passivating ligand and solvent contributions to the electronic properties of semiconductor nanocrystals. In: *Nanoscale* 4 (2012), S. 904
- [73] Fischer, A.; Siebenreicher, P.; Kleemann, H.; Leo, K. ; Lüssen, B.: Bidirectional operation of vertical organic triodes. In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), S. 044507
- [74] Voznyy, O.: Mobile Surface Traps in CdSe Nanocrystals with Carboxylic Acid Ligands. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), S. 15927
- [75] Voznyy, O.; Thon, S. M.; Ip, A. H. ; Sargent, E. H.: Dynamic Trap Formation and Elimination in Colloidal Quantum Dots. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (2013), S. 987
- [76] Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P.: Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 100 (1996), S. 468
- [77] Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M. ; Weller, H.: Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture. In: *Nanoletters* 1 (2001), S. 207
- [78] Mahler, B.; Spinicelli, P.; Buil, S.; X., Quelin; Hermier, J.-P. ; Dubertret, B.: Towards non-blinking colloidal quantum dots. In: *Nature Materials* 7 (2008), S. 659
- [79] Mason, M. D.; Sirbully, D. J.; Carson, P. J. ; Buratto, S. K.: Investigating individual chromophores within single porous silicon nanoparticles. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 8119

-
- [80] Kim, Y.; Song, N. W.; Yu, H.; Moon, D. W.; Lim, S. J.; Kim, W.; Yoon, H.-J. ; Shin, S. K.: Ligand-dependent blinking of zinc-blende CdSe/ZnS core/shell nanocrystals. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), S. 3497
- [81] Chon, B.; Lim, S. J.; Kim, W.; Seo, J.; Kang, H.; Joo, T.; Hwang, J. ; Shi, S. K.: Shell and ligand-dependent blinking of CdSe-based core/shell nanocrystals. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), S. 9312
- [82] Yeow, E. K. L.; Meknikow, S. M.; Bell, T. D. M.; De Schryver, F. C. ; Hofkens, J.: Characterizing the Fluorescence Intermittency and Photobleaching Kinetics of Dye Molecules Immobilized on a Glass Surface. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006), S. 1726–1734
- [83] Schuster, J.; Brabandt, J. ; von Borczyskowski, C.: Discrimination of photoblinking and photobleaching on the single molecule level. In: *Journal of Luminescence* 127 (2007), S. 224
- [84] Hoogenboom, J. P.; Hernando, J.; Dijk, E. M. H. P.; Hulst, N. F. ; Garaía-Parajó, M. F.: Power-Law Blinking in the Fluorescence of Single Organic Molecules. In: *ChemPhysChem* 8 (2007), S. 823
- [85] Bradac, C.; Gaebel, T.; Naidoo, N.; Sellars, M. J.; Twamley, J.; Brown, L. J.; Barnard, A. S.; Plakhotnik, T.; Zvyagin, A. V. ; Rabeau, J. R. R.: Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds. In: *Nature Nanotechnology* 5 (2010), S. 345
- [86] Lin, H.; Tabei, S. R.; Thomsson, O. D. and M. D. and Mirzov; Larsson, P.-O. ; Scheblykin, I. G.: Fluorescence Blinking, Exciton Dynamics, and Energy Transfer Domains in Single Conjugated Polymer Chains. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), S. 7042
- [87] Dickson, R. M.; Cubitt, A. ..; Tsien, R. Y. ; Moerner, W. E.: On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein. In: *Letters to Nature* 388 (1997), S. 355
- [88] Frantsuzov, P. A.; Volkán-Kacsó, S. ; Jankó, B.: Model of fluorescence intermittency of single colloidal semiconductor quantum dots using multiple recombination centers. In: *Physical Review Letters* 103 (2009), S. 207402
- [89] Crouch, C. H.; Sauter, O.; Wu, X.; Purcell, R.; Querner, C.; Drndic, M. ; Pelton, M.: Facts and Artifacts in the Blinking Statistics of Semiconductor Nanocrystals. In: *Nano Letters* 10 (2010), S. 1692
- [90] Amecke, N.; Heber, A. ; Cichos, F.: Distortion of power law blinking with binning and thresholding. In: *The Journal of Chemical Physics* 140 (2014), S. 114306
- [91] Shimizu, K. T.; Neuhauser, R. G.; Leatherdale, C. A.; Empedocles, S. A.; Woo, W. K. ; Bawendi, M.: Blinking Statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. In: *Physical Review B* 63 (2001), S. 205316
-

- [92] Wang, C. S. and Q. S. and Querner; Emmons, T.; Drndic, M. ; Crouch, C. H.: Fluorescence Blinking Statistics from CdSe Core and Core/Shell Nanorods. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 23221
- [93] Crouch, C. H.; Mohr, R.; Emmons, T.; Wang, S. ; Drndic, M.: Excitation Energy Dependence of Fluorescence Intermittency in CdSe/ZnS core-shell Nanocrystals. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), S. 12059
- [94] Bruhn, B.; Qejvanaj, F.; Grgorkiewicz, T. ; Linnros, J.: Temporal correlation of blinking events in CdSe/ZnS and Si/SiO₂ nanocrystals. In: *Physica B: Condensed Matter* 453 (2014), S. 63
- [95] Sark, W. G. J. H. M.; Frederix, P. L. T. M.; Bol, A. A.; Gerritsen, H. C. ; Meijerink, A.: Blueing, Bleaching, and Blinking of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. In: *Chemical Physics and Physical Chemistry* 2 (2002), S. 871
- [96] Cichos, F.; von Borczyskowski, C. ; Orrit, M.: Power-law intermittency of single emitters. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 12 (2007), S. 272
- [97] Efros, A. L.; Rosen, M.: Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum dot. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), S. 1110
- [98] Verberk, R.; Oijen, A. M. ; Orrit, M.: Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. In: *Physical Review B* 66 (2002), S. 233202
- [99] Onsager, L.: Electric Moments of Molecules in Liquids. In: *Journal of the American Chemical Society* 58 (1936), S. 1486
- [100] Tang, J.; Marcus, R. A.: Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. In: *Journal of Chemical Physics* 123 (2005), S. 054704
- [101] Tang, J.; Marcus, R. A.: Diffusion-Controlled Electron Transfer Processes and Power-Law Statistics of Fluorescence Intermittency of Nanoparticles. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), S. 107401
- [102] Tang, J.; Marcus, R. A.: Photoinduced Spectral Diffusion and Diffusion-Controlled Electron Transfer Reactions in Fluorescence Intermittency of Quantum Dots. In: *Journal of the Chinese Chemical Society* 53 (2006), S. 1
- [103] Tang, J.; Marcus, R. A.: Determination of energetics and kinetics from single-particle intermittency and ensemble-averaged fluorescence intensity decay of quantum dots. In: *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006), S. 044703
- [104] Tang, J.: Size Effects and Breakdown of the Power-Law Blinking Statistics of CdSe Nanorods. In: *Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007), S. 9336
- [105] Frantsuzov, P.; Kuno, M.; Jankó, B. ; Marcus, R. A.: Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires. In: *nature physics* 4 (2008), S. 519

-
- [106] Kuno, M.; Fromm, D. P.; Haman, H. F.; Gallagher, A.; Nesbitt, D. J.: On/Off fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), S. 1028
- [107] Margolin, G.; Protasenko, V.; Kuno, M.; Barkai, E.: Power Law Blinking Quantum Dots: Stochastic and Physical Models. In: *Advances in Chemical Physics* 133 (2006), S. 327
- [108] Margolin, G.; Protasenko, V.; Kuno, M.; Barkai, E.: Photon Counting Statistics for Blinking CdSe-ZnS Quantum Dots: A Lévy Walk Process. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 19053
- [109] Frantsuzov, R. A. P. and Marcus M. P. and Marcus: Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 155321
- [110] Lakowicz, J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. Auflage. Springer, 2006
- [111] Valeur, B.: *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001
- [112] Zhang, Y.; Kong, X.; Qu, Y.; Jing, P.; Zeng, Q.; Sun, Y.; Wang, A. Y.; Zhao, J.; Zhang, H.: Shell-dependent hole transport in highly luminescent CdSe-core CdS/ZnCdS/ZnS multi-shellnanocrystals. In: *Journal of Luminescence* 129 (2009), S. 1410
- [113] Carraway, E. R.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A.: Luminescence Quenching mechanism for microheterogeneous systems. In: *Analytical Chemistry* 63 (1991), S. 332
- [114] Breus, V. V.; Heyes, C. D.; Nienhaus, G. U.: Quenching of CdSe-ZnS core-shell quantum dot luminescence by water-soluble thiolated Ligands. In: *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), S. 18589
- [115] Norris, D. J.; Sacra, A.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G.: Measurement of the Size Dependent Hole Spectrum in CdSe Quantum Dots. In: *Physical Review Letters* 72 (1994), S. 2612
- [116] Yu, W. W.; Qu, W. L. and G. L. and Guo; Peng, X.: Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. In: *Chemistry of Materials* 15 (2003), S. 2854
- [117] Jasieniak, J.; Smith, L.; van Embden, J.; Mulvaney, P.: Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), S. 19468
- [118] Klimov, V. I.: Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals. In: *Journal of Physical Chemistry C* 104 (2000), S. 6112
- [119] Ji, X.; Copenhaver, D.; Sichmeller, C.; Peng, X.: Ligand Bonding and Dynamics on Colloidal nanocrystals at Room temperature: The Case of Alkylamines on CdSe Nanocrystals. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), S. 5729

- [120] Kowerko, D.; Schuster, J.; Amecke, N.; Abdel-Mottaleb, M.; Dobra, R.; Würthner, F. ; von Borczyskowski, C.: FRET and ligand related NON-FRET processes in single quantum dot-perylene bisimide assemblies. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), S. 4112
- [121] Blaudeck, T.; Zenkevich, E. I.; Abdel-Mottaleb, M.; Szwaykowska, K.; Kowerko, D.; Cichos, F. ; von Borczyskowski, C.: Formation Principles and Ligand Dynamics of Nanoassemblies of CdSe Quantum Dots and Functionalised Dye Molecules. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2012), S. 959
- [122] von Borczyskowski, C.; Zenkevich, E. I.: Kapitel: Formation Principles and Excitation Relaxation in Semiconductor Quantum Dot-Dye Nanoassemblies. *Quantum Dot Molecules, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology*. Springer, 2014, S. 77
- [123] Schapotschnikow, P.; Hommersom, B. ; Vlucht, T. J. H.: Adsorption and Binding of Ligands to CdSe Nanocrystals. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), S. 12690
- [124] Koole, R.; Schapotschnikow, P.; Mello Donega, C. de; Vlucht, T. J. H. ; Meijerink, A.: Time-Dependent Photoluminescence Spectroscopy as a Tool to Measure the Ligand Exchange Kinetics on a Quantum Dot Surface. In: *ACS Nano* 2 (2008), S. 1703
- [125] Katari, J. E. B.; Colvin, V. L. ; Alivisatos, A. P.: X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface. In: *The Journal of Chemical Physics* 98 (1994), S. 4109
- [126] Zhang, Y.; Jing, P.; Zeng, Q.; Sun, Y.; Su, H.; Wang, Y. A.; Kong, X.; Zhao, J. ; Zhang, H.: Photoluminescence Quenching of CdSe Core/Shell Quantum Dots by hole transporting Materials. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), S. 1886
- [127] Blaudeck, T.: *Self-assembly of functionalized porphyrin molecules on semiconductor nanocrystal surfaces*, Technische Universität Chemnitz, Dissertation, 2007
- [128] Zenkevich, E. I.; Cichos, F.; Shulga, A.; Petrov, E. P.; Blaudeck, T. ; von Borczyskowski, C.: Nanoassemblies designed from Semiconductor Quantum Dots and molecular arrays. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 8679
- [129] Uematsu, T.; Maenosono, S. ; Yamaguchi, Y.: Photoinduced fluorescence enhancement in CdSe/ZnS quantum dot monolayers: Influence of substrate. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 031910
- [130] Wawrzynczyk, D.; Bednarkiewicz, A.; Nyk, M.; Streck, W. ; Samoc, M.: Ligand-dependent luminescence of ultra-small Eu(3+)-doped NaYF₄ nanoparticles. In: *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013), S. 1707
- [131] Zubritskii, V. V.: Phonon focusing in CdSe, ZnS, and ZnO crystals. In: *Technical Physics* 42 (1997), S. 639
- [132] Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. G.: Observation of solvatochromism in CdSe colloidal quantum dot. In: *Physical Review B* 63 (2001), S. 165315

- [133] Dayal, S.; Lou, Y.; Samia, A. C. S.; Berlin, J. C.; Kenney, M. E. ; Burda, C.: Observation of Non-Förster-Type energy-transfer behaviour in quantum dot-phthalocyanine conjugates. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), S. 13974
- [134] Göhler, C.: *Schnelle Spektralanalyse des Blinkens von Halbleiternanokristallen*, Technische Universität Chemnitz, Diplomarbeit, 2014
- [135] Bharadwaj, P.; Novotny, L.: Robustness of Quantum Dot Power-Law Blinking. In: *Nano Letters* 11 (2011), S. 2137
- [136] Stopel, M. H. W.; Prangma, J. C.; C., Blum. ; Subramaniam, V.: Blinking statistics of colloidal quantum dots at different excitation wavelengths. In: *RSC Advances* 3 (2013), S. 17440
- [137] Cichos, F.; Martin, J. ; von Borczyskowski, C.: Emission intermittency in silicon nanocrystals. In: *Physical Review B* 70 (2004), S. 115314
- [138] Lee, D.-H.; Yuan, C.-T.; Tachiya, M. ; Tang, J.: Influence of bin time and excitation intensity on fluorescence lifetime distribution and blinking statistics of single quantum dots. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), S. 163101
- [139] Early, K. T.; Nesbitt, D. J.: Size-Dependent Photoionization in Single CdSe/ZnS Nanocrystals. In: *Nano Letters* 13 (2013), S. 4844
- [140] Johnson, I. (Hrsg.); Spence, M. T. Z. (Hrsg.): *Molecular Probes Handbook*. life technologies, 2010
- [141] Knowles, K. E.; McArthur, E. A. ; Weiss, E. A.: A Multi-Timescale Map of Radiative and Nonradiative Decay Pathways for Excitons in CdSe Quantum Dots. In: *ACS Nano* 5 (2011), S. 2026
- [142] Kim, B. S.; Islam, M. A.; Brus, L. E. ; Herman, I. P.: Interdot interactions and band gap changes in CdSe nanocrystal arrays at elevated pressure. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), S. 8127
- [143] Zahn, D. R. T.; Gavrila, G. N. ; Salvan, G.: Electronic and Vibrational Spectroscopies Applied to Organic/Inorganic Interfaces. In: *Chemical Reviews* 107 (2007), S. 1161
- [144] Friedrich, M.; Wagner, T.; Salvan, G.; Park, S.; Kampen, T. U. ; Zahn, D. R. T.: Optical constants of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride films on silicon and gallium arsenide studied by spectroscopic ellipsometry. In: *Applied Physics A* 75 (2002), S. 501
- [145] Friedrich, M.; Gavrila, G. N.; Himcinschi, C.; Kampen, T. U.; Yu Kobitski, A.; Méndez, H.; Salvan, G.; Cerrilló, I.; Méndez, J.; Nicoara, A.; Baró, A. M. ; Zahn, D. R. T.: Optical properties and molecular orientation in organic thin films. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), S. 2699

- [146] Agranovich, V. M.; Schmidt, K. ; Leo, K.: Surface states in molecular chains with strong mixing of Frenkel and charge-transfer excitons. In: *Chemical Physics Letters* 325 (2000), S. 308
- [147] Hasche, T.; Canzler, T. W.; Scholz, R.; Hoffmann, M. ; Schmidt, K.: Coherent External and Internal Phonons in Quasi-One-Dimensional Organic Molecular Crystals. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), S. 4060
- [148] Ferguson, A. J.; Jones, T. S.: Photophysics of PTCDA and Me-PTCDI Thin Films: Effects of Growth Temperature. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 6891
- [149] Agranovich, V. M.; Atanasov, R. D. ; Bassani, G. F.: Excitons in organic multiple quantum well structures. In: *Chemical Physics Letters* 199 (1992), S. 621
- [150] Proehl, H.; Dienel, T.; Nitsche, R. ; Fritz, T.: Formation of Solid-State Excitons in Ultrathin crystalline Films of PTCDA: From Single Molecules to Molecular Stacks. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), S. 097403
- [151] Heinemeyer, U.; Broch, K.; Hinderhofer, A.; Kytka, M.; Scholz, R.; Gerlach, A. ; Schreiber, F.: Real-Time Changes in the optical spectrum of organic semiconducting films and their thickness regimes during growth. In: *Physical Review Letters* 104 (2010), S. 257401
- [152] Graaf, H.; Michaelis, W.; Schnurpfeil, G.; Jaeger, N. I. ; Schlettwein, D.: Consequences of twisting the aromatic core of N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(carboximide) by chemical substitution for the electronic coupling and electronic transport in thin films. In: *Organic Electronics* 5 (2004), S. 237
- [153] Hädicke, E.; Graser, F.: Structures of eleven Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Pigments. In: *Acta Crystallographica C* 42 (1986), S. 189
- [154] Graaf, H.; Schlettwein, D. ; Jaeger, N. I.: Suppression of chromophore coupling in thin films by chemical substitution of a perylene tetracarboxylic acid diimide. In: *Synthetic Metals* 109 (2000), S. 151
- [155] Sadari, M.; Hadal, L.; Sauers, R. R.; Husain, S.; Krogh-Jespersen, K.; Westbrook, J. D. ; Bird, G. R.: Lasing action in a family of perylene derivatives: Singlet absorption and emission spectra, triplet absorption and oxygen quenching constants, and molecular mechanics and semiempirical molecular orbital calculations. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 96 (1992), S. 7988
- [156] Pratontep, S.; Brinkmann, M.; Nüesch, F. ; Zuppiroli, L.: Nucleation and growth of ultrathin pentacene films on silicon dioxide: effect of deposition rate and substrate temperature. In: *Synthetic Metals* 146 (2004), S. 387
- [157] Pratontep, S.; Brinkmann, M.; Nüesch, F. ; Zuppiroli, L.: Correlation growth in ultrathin pentacene films on silicon oxide: effect of deposition rate. In: *Physical Review B* 69 (2004), S. 165201

-
- [158] Toader Genoveva, I.: *Electrical and Morphological Characterisation of Organic Field-Effect Transistors*, Technische Universität Chemnitz, Dissertation, 2012
- [159] Graaf, H.: *Strukturabhängigkeit von Halbleitereigenschaften dünner Filme von Perylen-tetra-carbonsäurediimiden und deren Beeinflussung durch Umgebungsgase*, Universität Bremen, Dissertation, 2000
- [160] Schlettwein, D.; Graaf, H.; Michaelis, W.; Jaeger, N. I.; Unold, T.; Bauer, G. ; Yanagi, H.: Design of domain size and molecular interactions in organic semiconductors to control the emission yield of thin films. In: *SPIE 46th "Controlling and using light in nanometric domains"*, 2001
- [161] Vertsimakha, y.; Lutsyka, P.; Palewska, K.; Sworakowski, J. ; Lytvyn, O.: Optical and photovoltaic properties of thin films of N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid diimide. In: *thin solid films* 515 (2007), S. 7950
- [162] Schouwink, P.; Schäfer, A. H.; Seidel, C. ; Fuchs, H.: The influence of molecular aggregation on the device properties of organic light emitting diodes. In: *thin solid films* 372 (2000), S. 163
- [163] Stenzel, O.: The spectral Position of absorbance maxima in ultrathin organic solid films. In: *physica status solidi a* 148 (1995), S. K33
- [164] Graser, F.; Hädicke, E.: Kristallstruktur und Farbe bei Perylen-3,4:9,10-bis-(dicarboximid)-Pigmenten, 2. In: *Liebigs Annalen der Chemie* 1984 (1984), S. 483
- [165] Klebe, G.; Graser, F.; Hädicke, E. ; Berndt, J.: Crystallochromy as a solid-state effect: correlation of molecular conformation, crystal packing and colour in perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) pigments. In: *Acta Crystallographica B* 45 (1989), S. 69
- [166] Eaglesham, J. D; Unterwald, F. C. ; Jacobson, D. C.: Growth Morphology and the Equilibrium Shape: The Role of SSurfactants in Ge/Si island Formation. In: *Physical Review Letters* 70 (1993), S. 966
- [167] Kaganer, V. M.; Jenichen, B.; Shayduk, R.; Braun, W. ; Riechert, W.: Kinetic Optimum of Volmer-Weber Growth. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), S. 016103
- [168] Kaplan, W. D.; Kauffmann, Y.: Structural order in liquids induced by interfaces with crystals. In: *Annual Review of Materials Research* 26 (2006), S. 1
- [169] Doerr, A. K.; Tolan, M.; Schlomka, J.-P. ; Press, W.: Evidence for density anomalies of liquids at the solid/liquid interface. In: *Europhysics Letters* 52 (2000), S. 330
- [170] Villette, S.; Valignat, M. P.; Cazabat, A. M.; Jullien, L. ; Tiberg, F.: Wetting on the molecular scale and the role of water. a case study of wetting of hydrophilic silica surfaces. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 825

- [171] Täuber, D.; Trenkman, I. ; von Borczyskowski, C.: Influence of van der Waals interactions on morphology and dynamics in ultrathin liquid films at silicon oxide interfaces. In: *Langmuir* 29 (2013), S. 3583
- [172] Yu, C.-J.; Richter, A. G.; Datta, A.; Durbin, M. K. ; Dutta, P.: Observation of molecular layering in thin liquid films using x-ray reflectivity. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 2326
- [173] Osedach, T. P.; Geyer, s. M.; Ho, J. C.; Arango, A. C.; Bawendi, M. G. ; Bulović, V.: Lateral heterjunction photodetector consisting molecular organic and colloidal dot thin films. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 044307
- [174] Trenkman, I.; Bok, S.; Korampally, V. R.; Gangopadhyay, S.; Graaf, H. ; von Borczyskowski, C.: Counting single Rhodamine 6G dye molecules in organosilicate nanoparticles. In: *Chemical Physics* 406 (2012), S. 41
- [175] Marcon, L.; Spriet, C.; Meehan, T. D.; Battersby, B. J.; Lawrie, G. A.; Hélot, L. ; Trau, M.: Synthesis and Application of FRET Nanoparticles in the Profiling of a Protease. In: *Small* 5 (2009), S. 2053
- [176] Latterini, L.; Amelia, M.: Sensing Proteins with Luminescent Silica Nanoparticles. In: *Langmuir* 25 (2009), S. 4767
- [177] Colvin, V. L.; Schlamp, M. C. ; Allvisatos, A. P.: Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. In: *Letters to Nature* 370 (1994), S. 354
- [178] Wang, S.; Kang, Y.; Wang, L.; Zhang, H.; Wang, Y. ; Wang, Y.: Organic/inorganic hybrid sensors: A review. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 182 (2013), S. – 481
- [179] Yamazoe, N.; Shimizu, Y.: Humidity Sensors - Principles and Applications. In: *Sensors and Actuators* 10 (1986), S. 379
- [180] Chen, Z.; C., Lu.: Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms. In: *Sensor Letters* 3 (2005), S. 274
- [181] Li, Y.; Yang, M. J. ; She, Y.: Humidity sensors using in situ synthesized sodium polystyrene-sulfonate/ZnO nanocomposites. In: *Talanta* 62 (2004), S. 707
- [182] Iller, R. K.: *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley, 1979
- [183] Zhuravlev, L. T.: The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. In: *Colloids and Surfaces A* 173 (2000), S. 1
- [184] Aguiar, H.; Serra, J.; Ganález, P. ; León, B.: Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopy. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009), S. 475
- [185] Nawrocki, J.: The silanol group and its role in liquid chromatography. In: *Journal of Chromatography A* 779 (1997), S. 29

- [186] Olthius, W.; Bergveld, P.: On the Charge Storage and Decay Mechanism in Silicon Dioxide Electrets. In: *IEEE Transactions on Electrical Insulation* 27 (1992), S. 691
- [187] Nafday, O. A.; Lenhart, S.: High-throughput optical quality control of lipid multilayers fabricated by dip-pen nanolithography. In: *Nanotechnology* 22 (2011), S. 225301
- [188] Zhuang, J.; Friedel, J. ; Terfort, A.: The oriented and patterned growth of fluorescent metal-organic frameworks onto functionalized surfaces. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 3 (2012), S. 570
- [189] Baumgärtel, T.; Rehm, S.; Würthner, F.; Borczykowski, C. von ; Graaf, H.: Functional bisimide dyes bound via electrostatic interactions to oxide nanostructures generated by AFM lithography. In: *Applied Surface Science* 318 (2014), S. 51
- [190] Kikteva, T.; Star, D.; Zhao, T. L. Z. Baisley B. Z. Baisley ; Leach, G. W.: Molecular Orientation, Aggregation, and Order in Rhodamine Films at the Fused silica/Air Interface. In: *Journal of Physical Chemistry C* 103 (1999), S. 1124
- [191] Jal, P. K.; Patel, S. ; Mishra, B. K.: Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of methal ions. In: *Talanta* 62 (2004), S. 1005
- [192] Tleugabulova, D.; Sui, J.; Ayers, P. W. ; Brennan, J. D.: Evidence for Rigid Binding of Rhodamine 6G to Silica Surfaces in Aqueous Solution based Fluorescence Anisotropy Decay Analysis. In: *Journal of Physical Chemistry C* 109 (2005), S. 7850
- [193] Parida, S. K.; Dash, S.; Patel, S. ; Mishra, B. K.: Adsorption of organic molecules on silica surface. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 131 (2006), S. 77
- [194] Afifi, H. H.; Sayyah, S. M.; Higazy, H. ; El-Kalla, E. H.: Study of the emission spectra of poly(methyl methacrylate) films doped with luminescent materials. In: *Acta Polymerica* 40 (1989), S. 572
- [195] Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J. ; Baro, A. M.: WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. In: *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), S. 013705
- [196] Martin, J.; Piasta, D.; Hammacher, J.; Wegener, M.; Dittrich, C. ; M., Otto.: Sensitive Feuchtesensoren auf der Basis von Nanokompositen. In: *2. GMM Workshop Technologie and Werkstoffe der Mikrosystem- und Nanotechnik 2010*, 2010

Abkürzungen und Formelzeichen

$\alpha_{An}, \alpha_{Aus}$	Exponent des Potenzgesetzes Verteilung der An- bzw. Aus-Zeiten
β	Kontaktwinkel des Farbstofffilmes zum unterliegenden Substrat
$\Delta E_T, \Delta E_V, \Delta E_r$	Tunnelbarriere, Tunnelbarriere beim Raus- und Zurücktunneln
ϵ, ϵ_0	Permittivität, Permittivität des Vakuums
$\Gamma_{An}^{-1}, \Gamma_{Aus}^{-1}$	exponentielle Abkling-Zeit des Potenzgesetzes Verteilung der An- bzw. Aus-Zeiten
$\Gamma_{An}, \Gamma_{Aus}$	exponentielle Abkling-Rate des Potenzgesetzes Verteilung der An- bzw. Aus-Zeiten
$\overline{H_{Blinken}}$	Mittelwert der Blinkaktivität eines Nanokristall-Ensembles
$\Phi_{An}, \overline{\Phi_{An}}$	An-Zeit-Anteil, Mittelwert des An-Zeit-Anteils eines Nanokristall-Ensembles
τ bzw. τ_i	Lebensdauer
τ_0	Lebensdauer ohne Zugabe von Quenchern
$\tau_{q,i}$	Zerfallskonstante
τ_{mittel}, τ_m	einfache bzw. quadratische mittlere Lebensdauer
a	Durchmesser der amorphen Inseln
A_i	Amplitude
B	Breite der Kristalle
c_Q	Konzentration der zugegebenen Quencher
$c_{F,0}, c_{FQ}, c_F$	Konzentration der Nanokristalle in der Lösung, der gequenchten Nanokristalle und der verbliebenen lumineszierenden Nanokristalle
d	mittlere Filmdicke
E	Energie des Absorptionsüberganges
e	Elementarladung
E_G	Energiebandlücke
E_V^e, E_V^h	Energieeigenwerte des Elektrons bzw. Loches
$f(\epsilon)$	Onsager-Funktion
f_i	relativer Anteil der Anbindungsstelle
G_{An}	Schwerpunkt der Gaußverteilung des An-Zeit-Anteils eines Nanokristall-Ensembles

G_{Blinken}	Schwerpunkt der Gaußverteilung der Blinkaktivität eines Nanokristall-Ensembles
h	Höhe der amorphen Inseln
I	Intensität
I_0	Anfangsintensität
I_S	Intensitätsschwellwert
K_D, K_S	Stern-Volmer-Konstante für dynamisches Quenchen bzw. für statisches Quenchen
k_r, k_{nr}	strahlende und nichtstrahlende Rekombinationsrate
K_{app}	scheinbare Stern-Volmer-Konstante
k_T	Tunnelrate
L	Länge der Kristalle
M	Anzahl der amorphen Inseln bzw. Kristalle
m^*	effektive Masse
$p_{An}(t_{An}), p_{Aus}(t_{Aus})$..	relative Häufigkeiten der An- bzw. Aus-Zeiten
Q_{dyn}, Q_{stat}	dynamische bzw. statische Quencheffizienz
R	Reaktionsfeld
r	Radius eines Nanokristalls
r_{Exziton}^B	Bohrradius
t_{An} bzw. t_{Aus}	Dauer der An- bzw. Aus-Zeit
AFM	Rasterkraftmikroskop (englische Bezeichnung: Atomic Force Microscope)
AQD	CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-/HDA-Liganden
bulk	Volumenmaterial
CdSe	Cadmiumselenid
Cl ₄ MePTCDI	1,6,7,12-Tetrachlor-N,N'-dimethyl-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid
GF	Material an der Grenzfläche Film-Substrat
HDA	Hexadecylamin
IF	Material an der Grenzfläche Film-Atmosphäre
IQD	CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-Liganden
MePTCDI	N,N'-Dimethyl-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid
PL	Photolumineszenz
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMT	Photoelektronenvervielfacher (englische Bezeichnung: photomultiplier tube)
PS	Polystyrol

PVA	Polyvinylalkohol
R6G	Rhodamin 6G
SiO _x	Siliziumoxid
SV	Stern-Volmer
TOPO	Trioctylphosphinoxid
TPD	N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin
ZnS	Zinksulfid

Abbildungsverzeichnis

2.1	Änderung der elektronischen Zustände bei der Einschränkung der Ausdehnung.	9
2.2	Skizze der Energieniveaus in einem (CdSe)-Nanokristall.	10
2.3	Wellenfunktion von Elektron und Loch in einem CdSe/ZnS-Nanokristall.	11
2.4	Energiedifferenz zwischen dem $1S_{(3/2)}$ - $1S_{(e)}$ -Übergang und höherenergetischen Übergängen in Abhängigkeit von der Größe der CdSe-Nanokristalle.	12
2.5	Lage der elektronischen Zustände von Cd-Nanopartikeln mit gesättigten und ungesättigten Oberflächenatomen.	13
2.6	Wellenfunktion von Elektron und Loch in einem CdSe/ZnS-Nanokristall.	14
2.7	PL-Unterbrechung bei einzelnen (CdSe/ZnS)-Nanokristallen.	15
2.8	Entstehung der Aus-Zustände von Halbleiter-Nanokristallen durch Ionisation.	16
2.9	Mögliche Zustände eines Nanokristalls nach dem trapping-Modell.	17
2.10	Interpretation der Anpassungsparameter aus Gleichung 2.4 durch Tunnelprozesse. . .	19
2.11	Stabilisierung eines in einem trap-Zustand lokalisierten Elektrons durch Polarisierung der Matrix-Moleküle.	20
2.12	Ausrichtung der Matrix-Moleküle durch einen Dipol und resultierende Absenkung der Energie eines trap-Zustandes.	21
2.13	Schematische Darstellung der Funktionsweise von Fluktuations- und Diffusionsmodellen.	22
2.14	SV-Darstellung für verschiedene Szenarien von dynamischem und statischem Quenchen.	24
2.15	Schematische Darstellung eines CdSe/ZnS-Nanokristalls und das Absorptions- und Emissionsspektrum von TPD (bei Raumtemperatur) in Toluol.	27
2.16	Normiertes Absorptions- und PL-Spektren der Nanokristalle (bei Raumtemperatur) in Toluol.	29
2.17	Schematische Darstellung des Aufbaus zur zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung.	31
2.18	Schematische Darstellung des verwendeten Weitfeldmikroskopes.	33
2.19	Bestimmung des individuellen Intensitätsschwellwertes I_S zur Trennung der An- und Aus-Zustände.	34
2.20	Korrektur der Zeitreihen bei zeitlicher Zunahme des Hintergrundes.	35
2.21	Beispiel der Verteilungen der relativen Häufigkeit von An- und Aus-Zeiten und An-Zeit-Anteile ermittelt aus Intensitätszeitreihen von 100 Halbleiter-Nanokristallen auf SiO_x	36
2.22	Zeitliche Änderung der PL der Nanokristalle ohne und mit TPD.	37
2.23	Änderung der PL-Spektren von Nanokristallen bei Erhöhung der zugegeben TPD-Konzentration	41

2.24	Absorptions- und PL-Spektren von TPD und IQDs sowie Lage der Energiebandlücken der Nanokristalle bzw. der Energiedifferenz zwischen HOMO- und LUMO-Niveau von TPD.	42
2.25	Änderung der PL-Intensität von Nanopartikeln bei Erhöhung der Anzahl der TPD-Moleküle je Nanokristall.	43
2.26	Änderung der scheinbaren SV-Konstante $K_{app,1}$ in Abhängigkeit der zugegebenen TPD-Konzentration.	44
2.27	Vergleich von $K_{app,1}$ der IQDs und AQDs.	45
2.28	Änderung der PL-Lebensdauern und der zugehörigen Amplituden der Nanokristalle bei Erhöhung TPD-Konzentration.	46
2.29	SV-Darstellung der Änderung der PL-Intensität und der mittleren Lebensdauer bei Erhöhung der TPD-Konzentration.	47
2.30	Anteil der lumineszierenden IQDs sowie statische und dynamische Quencheffizienz in Abhängigkeit von der TPD-Konzentration.	48
2.31	Vergleich der statischen und dynamischen Quench-Anteile.	49
2.32	Verteilungen der An- und Aus-Zeiten der AQDs in verschiedenen Matrizen.	52
2.33	Abhängigkeit des Exponenten α_{Aus} für die Aus-Zeiten-Verteilungen von der Onsager-Funktion der Matrix und der Umgebung des Elektrons.	53
2.34	Kugelförmige Volumen um die Position eines außerhalb des Nanokristalls getrappten Elektrons für die Abschätzung des Reaktionsfeld.	55
2.35	Abhängigkeit von α_{Aus} für die Aus-Zeiten-Verteilungen von der Onsager-Funktion der Matrix und der Umgebung des Elektrons.	55
2.36	Abhängigkeit der Abkling-Zeiten Γ_{Aus}^{-1} der Aus-Zeiten-Verteilung von der Onsager-Funktion der Matrix $f(\epsilon_M)$	57
2.37	Abhängigkeit der An-Zeit-Parameter der AQDs in verschiedenen Matrizen.	59
2.38	Vergleich der Anregungsenergie mit den elektronischen Übergänge der CdSe/ZnS-Nanokristalle mit TOPO-/HDA-Liganden.	61
2.39	Intensitätszeitreihen einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle auf Siliziumoxid-Substraten bei mittleren Anregungsleistungen von $I = 2 \text{ W/cm}^2$ und $I = 100 \text{ W/cm}^2$	62
2.40	Blinkaktivität und An-Zeit-Anteile bei Variation der Anregungsleistung auf Siliziumoxid-Substrat.	64
2.41	An-Zeiten-Verteilungen und deren Statistik bei Variation der Anregungsleistung auf Siliziumoxid-Substrat.	65
2.42	Abhängigkeit der Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} von CdSe/ZnS-Nanokristalle auf Siliziumoxid-Substraten von der Absorptionsrate.	66
2.43	Aus-Zeiten-Verteilungen und deren Statistik bei Variation der Anregungsleistung auf Siliziumoxid-Substrat.	67
2.44	Abhängigkeit der Abkling-Zeit Γ_{Aus} von CdSe/ZnS-Nanokristalle auf Siliziumoxid-Substraten von der Absorptionsrate.	67
2.45	Intensitätszeitreihen einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle in TPD bei mittleren Anregungsleistungen von $I = 2 \text{ W/cm}^2$ und $I = 100 \text{ W/cm}^2$	68
2.46	Blinkaktivität und An-Zeit-Anteile bei Variation der Anregungsleistung in TPD.	70

2.47	An-Zeiten-Verteilungen und deren Statistik bei Variation der Anregungsleistung in TPD.	71
2.48	Abhängigkeit der Abkling-Zeit Γ_{An}^{-1} von CdSe/ZnS-Nanokristalle in TPD von der Absorptionsrate.	72
2.49	Aus-Zeiten-Verteilungen und deren Statistik bei Variation der Anregungsleistung in TPD.	73
2.50	Abhängigkeit der Abkling-Zeit Γ_{Aus}^{-1} von CdSe/ZnS-Nanokristalle in TPD von der Absorptionsrate.	73
2.51	Anbindung von TPD auf der Oberfläche eines CdSe/ZnS-Nanokristalls.	76
2.52	Schematische Darstellung der Relaxationspfade angeregter Exzitone.	77
2.53	Einfluss der Polarisierbarkeit der Matrix auf die trapping und detrapping Prozesse.	78
2.54	Einfluss der Anregungsleistung auf die trapping und detrapping Prozesse.	80
3.1	Chemische Struktur von MePTCDI und Cl ₄ MePTCDI.	85
3.2	3-dimensionale Darstellung eines Cl ₄ MePTCDI-Moleküls.	86
3.3	AFM-Aufnahme eines 26 nm dicken MePTCDI-Filmes.	87
3.4	AFM-Aufnahmen eines 30 nm und 70 nm dicken Cl ₄ MePTCDI-Filmes.	88
3.5	Absorptionsspektren von MePTCDI- und Cl ₄ MePTCDI-Filmen für jeweils vier verschiedenen Filmdicken.	89
3.6	Abhängigkeit des Absorptionspeaks des S ₀ → S ₁ -Überganges von MePTCDI und Cl ₄ MePTCDI von der Filmdicken.	89
3.7	Schematische Darstellung eines MePTCDI-Kristalls mit allen relevanten Größen für die mathematische Beschreibung.	92
3.8	Schematische Darstellung einer Cl ₄ MePTCDI-Insel mit allen relevanten Größen für die mathematische Beschreibung.	93
3.9	Vergleich der theoretischen Modelle mit den beobachteten Abhängigkeiten des Absorptionspeak von MePTCDI und Cl ₄ MePTCDI von der Filmdicken.	96
4.1	Schematische Darstellung der im Polymerfilm eingebetteten SiO _x -Partikel.	100
4.2	Adsorption von Wassermolekülen an der Oberfläche von SiO _x -Partikeln.	101
4.3	Struktur von R6G und Anbindung an die Oberfläche von SiO _x -Partikeln.	102
4.4	Transmissions- und diffuse Reflexionsspektren der Hybridstrukturen.	104
4.5	Reflexions- und Emissionsbilder sowie kombinierte Reflexions-/Emissionsbilder eines reinen PMMA-Filmes.	105
4.6	Reflexions- und Emissionsbilder sowie kombinierte Reflexions-/Emissionsbilder der untersuchten Hybridfilme.	106
4.7	Reflexionsaufnahme einzelner SiO _x -Partikel.	107
4.8	Intensitätsprofil des Hybridfilmes mit 60 % SiO _x -Partikel	108
4.9	Reflexions- und Emissionsbilder sowie kombinierte Reflexions-/Emissionsbilder der untersuchten Hybridfilme.	109
4.10	Intensitätsprofil des Hybridfilmes mit 60 % SiO _x -Partikel und angebundenem Fluoreszenzfarbstoff.	110

A.1	Messung der Absorption von AQD-Nanokristallen in Toluol bei Erhöhung der TPD-Konzentration.	115
A.2	Normierte Photolumineszenzspektren der IQD- und AQD-Nanokristalle bei Erhöhung der TPD-Konzentration.	116
A.3	Änderung der PL-Intensität von Nanopartikeln bei Erhöhung der Anzahl der TPD-Moleküle je Nanokristall. Anpassung der Daten über die nichtlineare Stern-Volmer Gleichung.	117
A.4	Normierte Photolumineszenzzerfälle der IQD- und AQD-Nanokristalle bei Erhöhung der TPD-Konzentration	117
A.5	Änderung der mittleren Lebensdauer der IQD- und AQD-Nanokristalle bei Erhöhung der TPD-Konzentration	118
B.1	Intensitätszeitreihen einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle auf Siliziumoxid-Substraten für alle untersuchten mittleren Anregungsleistungen.	119
B.2	Intensitätszeitreihen einzelner CdSe/ZnS-Nanokristalle in TPD für alle untersuchten mittleren Anregungsleistungen.	120
C.1	Intensitätsverteilung des Hybridfilmes mit 80 % PMMA und 20 % SiO _x -Partikeln. . .	121

Tabellenverzeichnis

2.1	Chemische Strukturen der verwendeten Materialien und Liganden.	28
2.2	Amplituden und Zerfallskonstanten des Intensitätsabfalls von IQD und AQDs ohne und mit Zugabe von TPD.	39
2.3	Zusammenfassung der Exponenten und Abkling-Zeiten für die An- und Aus-Zeiten von CdSe/ZnS-Nanokristallen in verschiedenen Matrizen.	52
2.4	Zusammenfassung der linearen Anpassungen aus Abbildung 2.35 für α_{Aus} als Funktion von $f(\epsilon_e)$	56
2.5	Fitparameter für die An-Zeiten-Verteilungen der CdSe/ZnS-Nanokristallen mit TOPO-/HDA-Liganden bei Anpassung ohne und mit An-Zeiten-Überhöhung.	59
3.1	Absorptionsenergien für das Volumenmaterial und das Material in Grenz- bzw. Oberflächenbereichen nach den Modellen 2, 3 und dem erweiterten Schicht-Modell. . . .	97

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt zuallererst Prof. Dr. Christian von Borczyskowski, der mir die Gelegenheit gegeben hat dieses interessante und aktuelle Thema selbstständig zu bearbeiten und mich dabei mit zahlreichen Diskussionen, Denkanstößen und Ideen unterstützt hat. Ebenfalls bedanke ich mich bei PD Dr. Harald Graaf für die zahlreichen Diskussionen und neuen Ideen.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich beim Freistaat Sachsen für das Landesstipendium 2010 bedanken. Zudem gilt mein Dank der DFG, die die Arbeit über das Projekt „Halbleiternanopartikel als berührungsfreie optische Sonden in organischen Feldeffekttransistoren“ (Projektnummer: GR2695/8-1) gefördert hat und der SAB für die finanzielle Unterstützung über das Projekt „Entwicklung nanokomposit-basierter Magnetfeld- und Feuchtesensoren“ (Projektnummer: 12113/1960).

Mein persönlicher Dank gilt auch Dr. Thomas Blaudeck, Dr. Thomas Baumgärtel, Dr. Jörg Martin, Cornelius Krasselt und Clemens Göhler für die vielen wertvollen Diskussionen und den regen Gedankenaustausch.

Die Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe „Optische Spektroskopie und Molekülphysik“ angefertigt und ich bedanke mich herzlich bei allen Mitarbeitern und Studenten für zahlreiche anregende Diskussionen, die wissenschaftliche und moralische Unterstützung und die gute Atmosphäre, im Besonderen bei Dr. Franziska Lüttich, Dr. Stefan Krause und Lutz Feige. Zudem möchte ich mich bei Prof. Dr. Carsten Deibel, seinen Mitarbeitern und Studenten für die freundliche Aufnahme in die nachfolgende Arbeitsgruppe bedanken.

Schließlich gilt mein Dank vor allem meiner Familie, die mir in der gesamten Zeit unterstützend und motivierend zur Seite stand.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendete Textausschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Chemnitz, den 21.04.2015

Ines Trenkmann

Lebenslauf und Publikationen

Name: Ines Trenkmann
Geburtsdatum: 23.08.1984
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz

Lebenslauf

seit 01/2011 Wissenschaftliche Mitarbeiterin des Institutes für Physik der Technischen Universität Chemnitz
04/2010 - 12/2010 Landesstipendium des Freistaates Sachsen
04/2010 - 03/2015 Promotionsstudentin am Institut für Physik der Technischen Universität Chemnitz
10/2003 - 08/2009 Studium der Physik an der Technischen Universität Chemnitz, Abschluss: Diplom-Physikerin
09/1995 - 06/2003 Georgius-Agricola-Gymnasium in Chemnitz

Publikationen

- Deepa Rani, T.; Tamilarasan, K.; Elangovan, E.; Leela, S.; Ramamurthi, K.; Thangaraj, K.; Himcinschi, C.; Trenkmann, I.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Liebig, A.; Salvan, G.; Zahn, D. R. T.: Structural and optical studies on Nd doped ZnO thin films. In: *Superlattices and Microstructures* 77 (2015) S. 325
- Trenkmann, I.; von Borczyskowski, C.; Graaf, H.: Shift of absorption energy during thin dye film growth: Interpretation by geometric models of the growth morphology. In: *Thin Solid Films* 573 (2014) S. 41
- Keil, C.; Graaf, H., Baumgärtel, T.; Trenkmann, I.; Schlettwein, D.: Intralayer vs. interlayer electronic coupling in perylene imide thin films. In: *Organic Electronics* 14 (2014) S. 2833
- Täuber, D.; Trenkmann, I.; von Borczyskowski, C.: Influence of van der waals interactions on morphology and dynamics in ultrathin liquid films at silicon oxide interfaces. In: *Langmuir* 29 (2013) S. 3583
- Trenkmann, I.; Bok, S.; Korampally, V. R.; Gangopadhyay, S.; Graaf, H.; von Borczyskowski, C.: Counting single Rhodamine 6G dye molecules in organosilicate nanoparticles. In: *Chemical Physics* 406 (2012) S. 41
- Trenkmann, I.; Täuber, D.; Bauer, M.; Schuster, J.; Bok, S.; Gangopadhyay, S.; von Borczyskowski, C.: Investigations of solid liquid interfaces in ultra-thin liquid films via single particle tracking of silica particles. In: *diffusion-fundamentals.org* 11 (2009) S. 108

Konferenzbeiträge

- Trenkmann, I.; Bok, S.; Korampally, V. R.; Gangopadhyay, S.; Graaf, H.; von Borczyskowski, C.: Comparison of ensemble and single particle methods to determine the number of dye molecules embedded in hybrid-nanoparticles, Vortrag, HBSM 2012 in Tübingen 2012
- Trenkmann, I.; Graaf, H.; von Borczyskowski, C.: Influence of the treatment of organic films on the blinking dynamics of embedded inorganic QDots, Poster, DPG Frühjahrstagung in Berlin 2012
- Krasselt, C.; Trenkmann, I.; Graaf, H.; von Borczyskowski, C.: Blinking of single CdSe/ZnS quantum dots in different environments, Poster, 17. Picoquant Workshop „Single Molecule Spectroscopy and ultrasensitive Analysis in the life science“ in Berlin 2011
- Trenkmann, I.; Bok, S.; Gangopadhyay, S.; Graaf, H.; von Borczyskowski, C.: Optical analysis of doped fluorescent silicon oxide nanoparticles markers, Poster, 488. WE Heraeus Seminar in Chemnitz 2011
- Graaf, H.; Trenkmann, I.; Keil, C.; von Borczyskowski, C.: Shifts in optical absorption spectra during growth of organic semiconductor thin films, Poster, 13. ICFSI in Prag 2011
- Trenkmann, I.; Täuber, D.; Bauer, M.; von Borczyskowski, C.: Analysis of heterogeneous diffusion in ultra-thin liquid films via single particle tracking, Vortrag, DPG Frühjahrstagung in Regensburg 2010
- Trenkmann, I.; Graaf, H.; von Borczyskowski, C.: Optical characterization of dye doped silica nanoparticles, Poster, DPG Frühjahrstagung in Regensburg 2010
- Trenkmann, I.; Täuber, D.; Bauer, M.; Schuster, J.; Bok, S.; Gangopadhyay, S.; von Borczyskowski, C.: Investigations of solid liquid interfaces in ultra-thin liquid films via single particle tracking of silica nanoparticles. Konferenz-Artikel, Diffusion Fundamental 3 in Athen/Griechenland 2009: In: *Diffusion Fundamentals Journal* 11 (2009) S. 108
- Trenkmann, I.; Schuster, J.; Gangopadhyay, S.; von Borczyskowski, C.: Investigation of solid liquid interface in ultra-thin liquid films via single particle tracking of colloidal particles . Poster, Diffusion Fundamental 3 in Athen/Griechenland 2009
- Trenkmann, I.; Schuster, J.; von Borczyskowski, C.: Brownian motion of colloid particles in thin liquid films, Poster, DPG Frühjahrstagung in Dresden 2009
- Trenkmann, I.; Brabandt, J.; Schuster, J.; von Borczyskowski, C.: Blinking induced bleaching and recovery of organic dyes in polymer materials, Poster, DPG Frühjahrstagung in Berlin 2008