

Synthese und Charakterisierung von Typ-II
Halbleiternanoheterostrukturen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Chemiker Dirk Dorfs
geboren am 26.12.1976 in Hamburg

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Eychmüller
Prof. Dr. rer. nat. habil. Gotthard Seifert
Prof. Dr. rer. nat. habil. Alf Mews

Eingereicht am: 13. Februar 2007

Tag der Verteidigung: 30. März 2007

1. EINLEITUNG/ZIELSETZUNG	4
2. THEORETISCHE BERECHNUNGEN	11
2.1. DAS MODELL DER EFFEKTIVEN MASSE	11
2.2. ANWENDUNG AUF MEHRSCICHTIGE NANOHETEROSTRUKTUREN.....	12
3. EXPERIMENTELLES	17
3.1. SYNTHESE VON CdTe NANOKRISTALLEN.....	17
3.1.1. <i>Synthese in n-Trioctylphosphin/n-Trioctylphosphinoxid (TOP/TOPO)</i>	19
3.1.2. <i>Synthese in Octadecen (ODE)</i>	20
3.2. BESCHICHTUNG DER CdTe NANOKRISTALLE MIT CdS BZW. CdSe.....	22
3.2.1. <i>Beschichtung von CdTe Nanokristallen in TOP/TOPO</i>	23
3.2.1.1. CdS Beschichtung mit H ₂ S als Precursor	23
3.2.1.2. CdS Beschichtung mit (TMS) ₂ S.....	23
3.2.2. <i>Beschichtung von CdTe Nanokristallen in ODE</i>	24
3.2.2.1. CdS Beschichtung mit (TMS) ₂ S.....	24
3.2.2.2. CdSe Beschichtung mit (TMS) ₂ Se	25
3.2.2.3. CdSe Beschichtung mit TOPSe.....	25
3.2.2.4. Aufarbeitung vor der CdSe Beschichtung mit TOPSe	25
3.3. MESSMETHODEN	27
3.3.1. <i>UV/VIS-Absorptionsspektroskopie</i>	27
3.3.2. <i>Fluoreszenzspektroskopie</i>	27
3.3.3. <i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</i>	28
3.3.4. <i>Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie</i>	28
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	31
4.1. NOMENKLATUR DER DARGESTELLTEN PROBEN	31
4.2. BERECHNETE LADUNGSTRÄGERAUFENTHALTSWAHRSCHEINLICHKEITEN	32
4.3. CdTe NANOKRISTALLE	34
4.3.1. <i>Optische Spektroskopie</i>	34
4.3.2. <i>TEM Messungen</i>	40
4.4. CdTe/CdS NANOKRISTALLE.....	44
4.4.1. <i>Optische Spektroskopie</i>	44
4.4.2. <i>TEM-Messungen</i>	54
4.5. CdTe/CdSe NANOKRISTALLE.....	57

4.5.1.	<i>Optische Spektroskopie</i>	57
4.5.2.	<i>TEM-Messungen</i>	59
4.6.	CdTe/CdS/CdSe NANOKRISTALLE.....	61
4.6.1.	<i>Optische Spektroskopie</i>	61
4.6.2.	<i>TEM-Messungen</i>	73
4.7.	EMISSIONSLEBENSDAUERMESSUNGEN.....	78
5.	AUSBLICK	83
6.	ZUSAMMENFASSUNG	84
7.	LITERATUR	86
8.	ANHANG	89

1. Einleitung/Zielsetzung

Chemie und Physik von Halbleiterteilchen im Größenbereich weniger Nanometer sind heutzutage ein breites Forschungsgebiet mit beinahe täglichem Erkenntnisgewinn und sich schnell entwickelnden Anwendungsgebieten.

Das Interesse nimmt dabei bis heute stetig zu, wie an der steigenden Zahl der auf diesem Gebiet tätigen Arbeitsgruppen und an der steigenden Anzahl der Publikationen in diesem Bereich zu erkennen ist.

Da die entscheidenden Veränderungen der Eigenschaften der Materie im Übergangsbereich vom Molekül zum Festkörper in der Regel im Größenbereich weniger Nanometer großer Teilchen auftreten, wird dieses Arbeitsgebiet auch als „Nanochemie“ oder im Falle von stärker anwendungsbezogenen Arbeiten als „Nanotechnologie“ bezeichnet.

Prinzipiell können zwei Ansätze zur Präparation von Teilchen dieser Größenordnung unterschieden werden.

Der erste Ansatz geht von makroskopischen Festkörpern aus. Aus diesen können z.B. durch Ätzprozesse Materialien entstehen, die in einer oder mehreren Raumrichtungen auf eine Ausdehnung im Nanometerbereich beschränkt sind.

Für Halbleitermaterialien haben sich die Begriffe „quantum-wells“ (Quantengraben) für zweidimensionale Systeme, „quantum-wires“ (Quantendrähte) für eindimensionale Systeme und schließlich „quantum-dot“ (Quantenpunkt) für Systeme die in allen drei Raumrichtungen im Nanometerbereich liegen, durchgesetzt^[1].

Die zweite Möglichkeit zur Präparation solcher Systeme besteht in der nasschemischen Synthese. Diese Methode wird seit Beginn der 80er Jahre vermehrt untersucht und eingesetzt^[2]. In aller Regel handelt es sich um Fällungsreaktionen, bei denen das Wachstum zum makroskopischen Festkörper durch Zugabe von Stabilisatoren verhindert wird^[3, 4].

Zur theoretischen Beschreibung solcher Teilchen gibt es analog zwei Ansätze: der erste geht von der Molekülorbitaltheorie aus und betrachtet die Systeme somit als große Moleküle^[5], der zweite geht von der Festkörpertheorie aus und beschreibt die Teilchen als kleine Festkörper^[6].

Im Rahmen der Molekülorbitaltheorie soll hier nur eine sehr kurze qualitative Beschreibung erfolgen.

Im Rahmen der LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals) werden aus jeweils n Atomorbitalen gleicher Symmetrie und ähnlicher (oder gleicher) Energie durch Bildung von Linearkombinationen n Molekülorbitale gebildet. Von diesen Molekülorbitalen sind $n/2$ bindend und $n/2$ antibindend. Im Falle eines Festkörpers ist n sehr groß und es entstehen die so genannten Energiebänder, wobei die antibindenden Zustände das quasikontinuierliche Leitungsband, die bindenden Zustände hingegen das quasikontinuierliche Valenzband bilden. Im Falle von Halbleiterteilchen sind diese beiden Bänder durch einen Bereich verbotener Zustände, die so genannte Bandlücke, getrennt. Die Bandlücke ist für sehr großes n eine Stoffkonstante, hängt jedoch für Teilchen im Nanometerbereich entscheidend von der Teilchengröße ab. Dieser Effekt wird als „Größenquantisierung“ bezeichnet. Der Übergang vom Molekül zum Festkörper entsprechend der LCAO-Methode ist in Abbildung 1-1 qualitativ wiedergegeben.

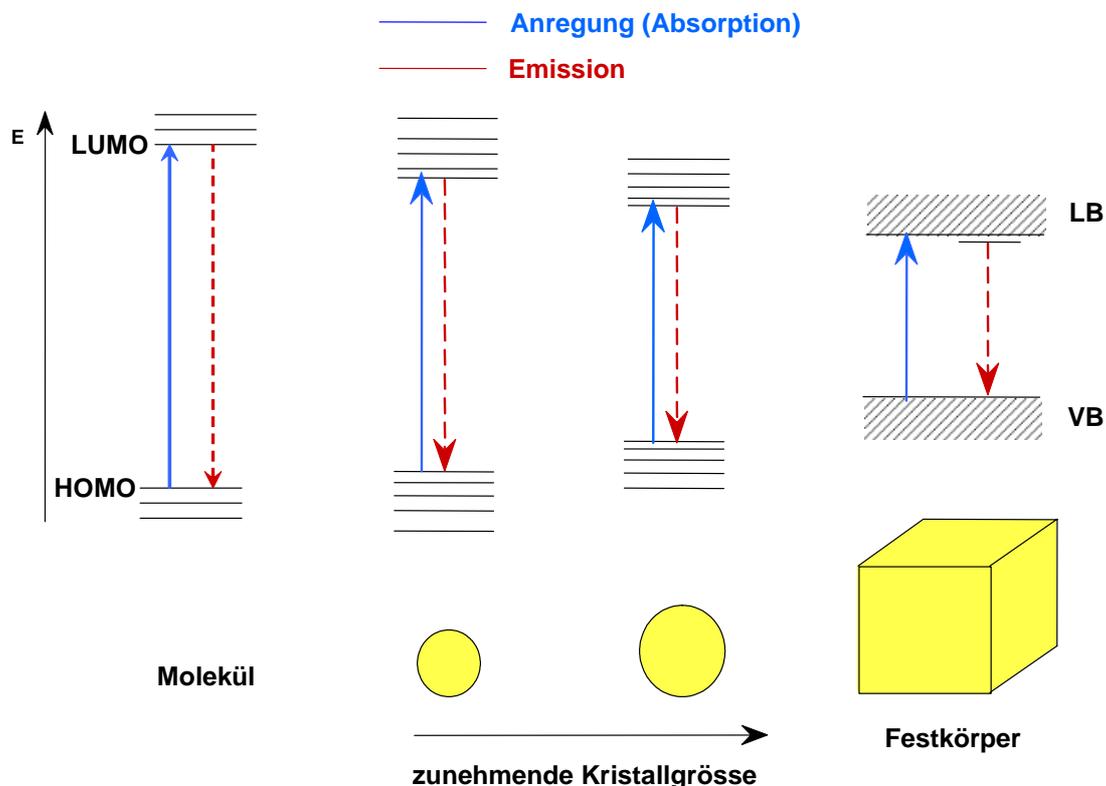


Abbildung 1-1: Größenquantisierungseffekt in Halbleitern

Quantitative Berechnungen für die Energieniveaus von Nanoteilchen nach der LCAO-Methode (so genannte „tight-binding“ – Rechnungen) sind zwar durchführbar, sind jedoch aufgrund der im Vergleich zu typischen Molekülen sehr großen Anzahl von Atomen sehr aufwändig.

Von der Sicht der Festkörpertheorie aus können die Vorgänge in einem Nanoteilchen stark vereinfacht mit Hilfe der „Effektive-Masse-Näherung“ beschrieben werden. Durch Absorption eines Photons wird in einem Halbleitermaterial ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband „gehoben“. Im Valenzband bleibt dabei eine positive Ladung zurück, die als Loch (h^+) bezeichnet wird. Im Gegensatz zum Festkörper „spüren“ diese beweglichen Ladungsträger im Nanoteilchen die Potentialwände, welche durch die äußeren Grenzen des Nanoteilchens gegeben sind (entsprechend dem Modell des Teilchens im Kasten). Als Folge davon vergrößert sich die Bandlücke mit sinkender Teilchengröße. Da das Modell der Effektive-Masse-Näherung im Abschnitt „Theoretische Berechnungen“ dieser Arbeit detailliert erläutert und auch zur quantitativen Beschreibung herangezogen wird, soll an dieser Stelle nicht weiter auf Einzelheiten eingegangen werden.

Das bisher Ausgeführte bezog sich im Wesentlichen auf Nanoteilchen aus einem einzigen Halbleitermaterial. Mittlerweile sind zahlreiche so genannte Kern-Schale Strukturen synthetisiert worden, in denen ein Kern aus einem Halbleitermaterial von einer Schale eines anderen umhüllt ist. Häufig besitzt das äußere Material dabei eine größere Bandlücke, so dass es als Potentialbarriere fungiert und die Ladungsträger von der Teilchenoberfläche fernhält. Dies soll strahlungslose Rekombinationen verhindern und somit die Fluoreszenzquantenausbeute dieser Teilchen verbessern. Insbesondere die CdSe/CdS^[7] und CdSe/ZnS^[8, 9] Kern-Schale Nanokristalle werden heute vielfach eingesetzt, wenn hohe Lumineszenzquantenausbeuten und hohe Fotostabilität für eine Anwendung gefordert werden.

Im Jahr 1993 gelang Alf Mews die Synthese von CdS-Nanoteilchen, die eine eingebettete Schicht β -HgS enthalten^[10]. In diesen Teilchen stellt das HgS das Material mit kleinerer Bandlücke dar und es kommt zu einer starken Lokalisierung

der Ladungsträger in eben dieser eingebetteten Schicht. In der Literatur werden diese Teilchen entsprechend obiger Erläuterungen auch häufig als „quantum well quantum dot“ (Quantengraben in einem Quantenpunkt) Systeme bezeichnet. Diese Systeme konnten in einer Arbeit von Schoos et al. gut mit Hilfe der oben erwähnten „Effektive-Masse-Näherung“ beschrieben werden^[11] und waren Gegenstand zahlreicher spektroskopischer Untersuchungen^[12-15].

Später wurden auch Strukturen mit zwei eingebetteten Potentialtöpfen (HgS-Schichten) in einem quantum dot synthetisiert^[16](vgl. Abbildung 1-2).

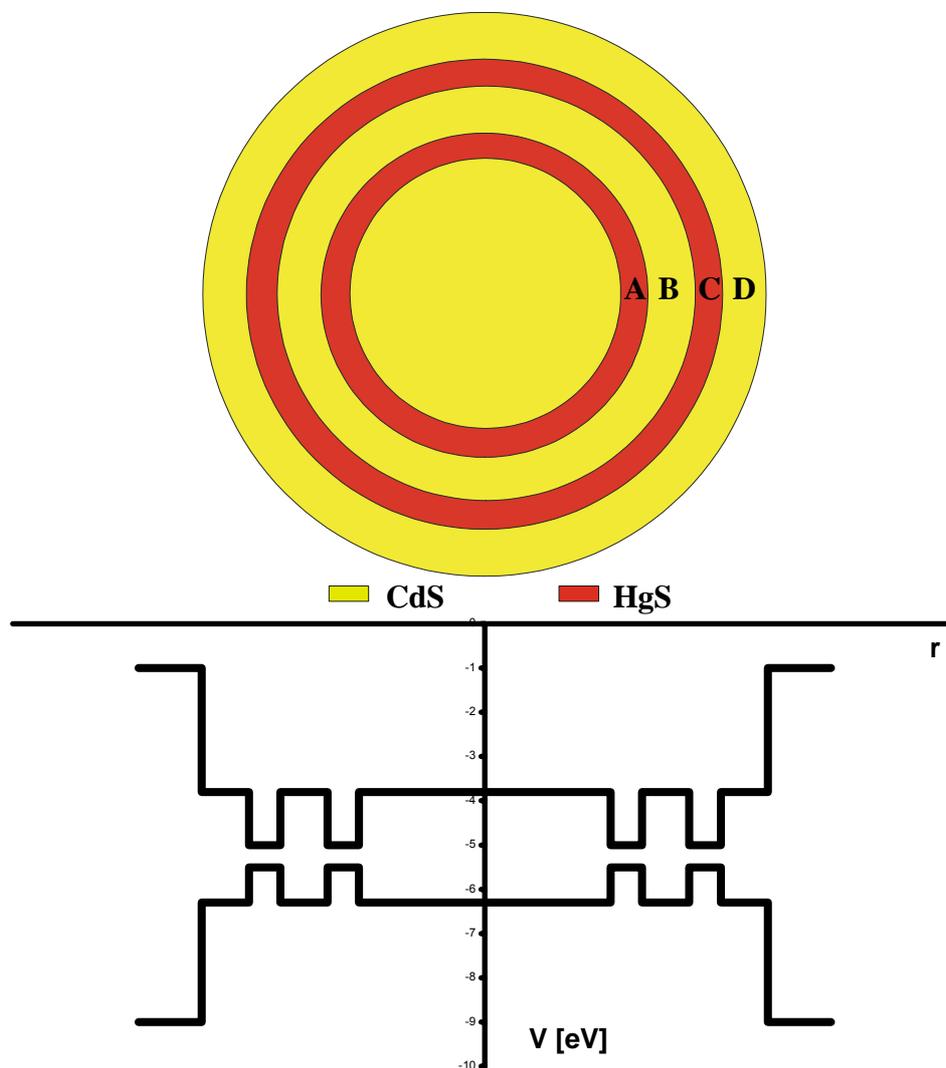


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung eines CdS/HgS „double quantum well quantum dot“ Systems (oben) und der zugehörige Potentialverlauf von Valenz- und Leitungsbandkante.

Auch diese komplexeren Systeme ließen sich noch gut mit Hilfe der „Effektive-Masse-Näherung“ beschreiben^[17] und es konnte eine deutlich abstandabhängige Wechselwirkung zwischen den beiden eingebetteten Quantengräben nachgewiesen werden. So ergibt sich bei einer Verbreiterung der Schicht B (vgl. Abbildung 1-2) und ansonsten konstanten Parametern eine Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs hin zu höheren Energien, was entgegen dem Trend der „herkömmlichen“ Größenquantisierung, wohl aber in Einklang mit den durchgeführten Berechnungen steht. Die mehrschichtigen CdS/HgS Systeme wurden allesamt in wässriger Lösung synthetisiert.

In hochsiedenden organischen Lösungsmitteln wurden ebenfalls einige mehrschichtige Systeme synthetisiert. Eine größere Gruppe sind ternäre Kern-Schale-Schale Nanokristalle, in denen der Kern aus einem Material kleinerer Bandlücke besteht, die äußere Schale aus einem Material deutlich größerer Bandlücke und die mittlere Schale aus einem Material, das eine Art „Gitteradapter“ darstellt. Zu dieser Gruppe gehören CdSe/CdS/ZnS^[18], CdSe/ZnSe/ZnS^[18], CdSe/CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS^[19] und InAs/CdSe/ZnS^[20]. Alle diese Strukturen zeigen extrem hohe Quantenausbeuten und zudem eine sehr hohe Fotostabilität auch bei längeren Beleuchtungszeiten. Eine weitere interessante mehrschichtige Struktur stellt die CdSe/ZnS/CdSe Kern-Schale-Schale Struktur dar, in der der Kern und die äußere Schale elektronisch derart entkoppelt sein können, dass zwei getrennte Emissionssignale detektiert werden können^[21]. Zusammengefasst sind die neueren Ergebnisse über mehrschichtige Nanoheterostrukturen in Ref [22].

Bei den bisher beschriebenen Strukturen handelt es sich um sogenannte Typ-I Nanoheterostrukturen, bei denen die Ladungsträger aufgrund der relativen Positionen von Leitungs- und Valenzbandkante im selben Bereich des Nanokristalls ein Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufweisen. Im Gegensatz dazu liegen die Valenz- und Leitungsbandkanten in sogenannten Typ-II Strukturen derart gegeneinander versetzt, dass eine räumliche Ladungsträgertrennung auftritt (vgl. Abbildung 1-3).

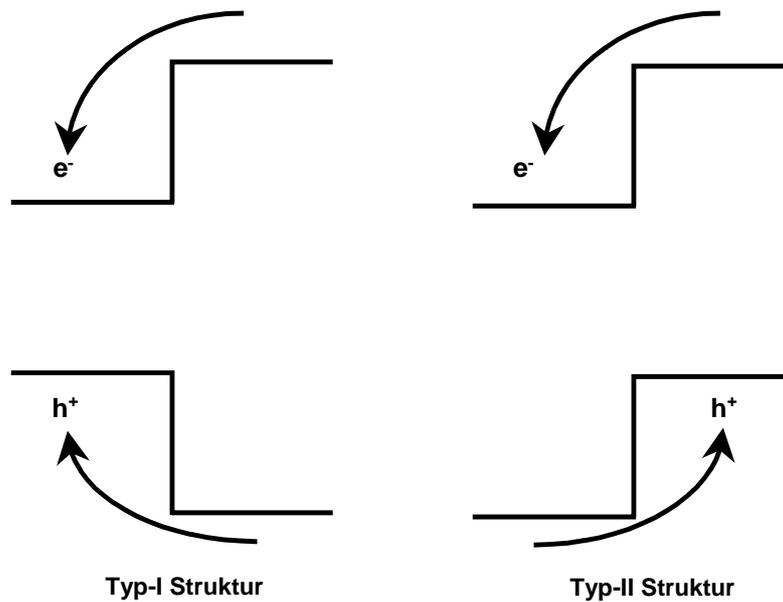


Abbildung 1-3: Typ-I und Typ-II Heterostrukturen

Typ-II Kern-Schale Teilchen werden in der Literatur als Materialien mit längeren Emissionslebensdauern (z.B. CdTe/CdSe^[23, 24] und ZnSe/CdSe^[25]) und als möglicherweise besser geeignete Systeme für stimulierte Emission diskutiert^[26].

Im Rahmen dieser Arbeit werden eben solche Typ-II Strukturen untersucht. Dazu werden zunächst CdTe Nanokristalle synthetisiert, die dann in weiteren Schritten mit CdS bzw. CdSe beschichtet werden, wobei sich einmal ein Typ-I (CdTe/CdS) und einmal ein Typ-II (CdTe/CdSe) Potentialverlauf ergeben sollte. Im Bereich der II-VI Halbleiter bietet sich die Kombination der Materialien CdSe, CdTe und CdS an. Sie besitzen geeignete Positionen von Valenz- bzw. Leitungsbandkanten um sowohl Typ-I als auch Typ-II Heterostrukturen herzustellen, und kristallisieren alle in einer kubischen und einer hexagonalen Modifikation.

In einem weiteren Schritt werden auch Nanoheterostrukturen aus diesen drei Materialien hergestellt. CdTe/CdS/CdSe-Kern-Schale-Schale Nanokristalle sollten dabei besonders interessant sein, da sich eine einstellbare Ladungsträger-trennung wie in Abbildung 1-4 gezeigt ergeben sollte.

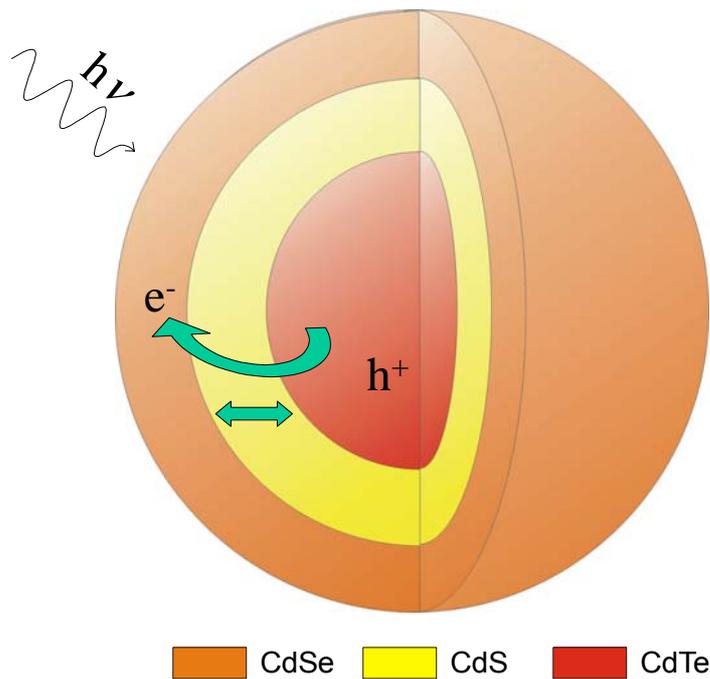


Abbildung 1-4: Schematische Darstellung der Ladungsträgertrennung in CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen.

Im Gegensatz zum Cadmiumselenid, dessen Synthese und insbesondere dessen Beschichtung mit unterschiedlichen Halbleitermaterialien in der Literatur ausführlich beschrieben wird^[7, 9, 27, 28], gibt es vergleichsweise wenig Literatur über die Beschichtung von Cadmiumtellurid Nanokristallen mit anderen Halbleitermaterialien^[29].

Im 2. Kapitel dieser Arbeit wird zunächst auf die theoretische Beschreibung von mehrschaligen Nanokristallen mit Hilfe des „Teilchen im Kasten“ Modells und der „Effektive-Masse-Näherung“ eingegangen. Das 3. Kapitel beschäftigt sich mit den Syntheseverfahren der verschiedenen mehrschichtigen Nanoheterostrukturen. Im 4. Kapitel werden schließlich die Eigenschaften der hergestellten Strukturen diskutiert und insbesondere mit den theoretischen Berechnungen aus Kapitel 2 verglichen.

2. Theoretische Berechnungen

2.1. Das Modell der effektiven Masse

Das Modell der effektiven Masse ersetzt das periodisch alternierende elektrostatische Potential der Atomrümpfe in einem kristallinen Festkörper durch ein konstantes Potential. Die Wechselwirkung zwischen den beweglichen Ladungsträgern (Elektronen und Löcher) und dem Kristallgitter wird durch Einführung der so genannten „effektiven Massen“ berücksichtigt. Dieses Modell wurde bereits in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten zur Beschreibung von Halbleiternanokristallen eingesetzt, wobei sowohl einfache quantum dots^[6] als auch quantum dot quantum well Systeme^[11, 17] beschrieben wurden. Die effektiven Massen von Elektron und Loch sind somit Stoffkonstanten, sie betragen in der Regel nur einen Bruchteil der Ruhemasse eines Elektrons.

Die Energieeigenwerte eines Teilchens der effektiven Masse m_{eff} , das ein Potential $V(r)$ erfährt, ergeben sich nach der stationären Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E_{e^-,h^+} \psi_{e^-,h^+}(\vec{r}) \text{ mit } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}(e^-,h^+)} \nabla^2 + V_{e^-,h^+}(\vec{r})$$

Gleichung 2-1

Die so erhaltenen Energieeigenwerte werden noch um einen Coulombterm korrigiert, der aus der elektrostatischen Anziehung zwischen Elektron und Loch resultiert. Der erste elektronische Übergang (die Bandlücke) ergibt sich schließlich als:

$$E_{\text{Gap}} = E_{e^-} + E_{h^+} + E_{\text{Coulomb}}$$

Gleichung 2-2

2.2. Anwendung auf mehrschichtige Nanoheterostrukturen

Unter der Annahme, dass die Nanokristalle eine ideal sphärische Geometrie besitzen, ist auch das vorliegende Potential kugelsymmetrisch (d.h. $V(\vec{r}) = V(r)$).

Die stationäre Schrödingergleichung zerfällt somit in einen radialen und einen winkelabhängigen Term:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

Gleichung 2-3

Weiterhin soll die Rechnung nur 1s-Zustände berücksichtigen ($n = 1$; $l = m = 0$), somit ist der winkelabhängige Term eine Konstante ($Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$).

Die radiale Wellenfunktion besteht für ein System aus N Schalen mit dem jeweils konstanten Potentialen V_1 bis V_N aus N Teilen R_1 bis R_N :

$$V_{q(r)} = \begin{cases} V_1 \text{ für } 0 \leq r < r_1 \\ V_2 \text{ für } r_1 \leq r < r_2 \\ \vdots \\ V_N \text{ für } r_{N-1} \leq r < \infty \end{cases}$$

Gleichung 2-4

$$R_{q(r)} = \begin{cases} R_1 \text{ für } 0 \leq r < r_1 \\ R_2 \text{ für } r_1 \leq r < r_2 \\ \vdots \\ R_N \text{ für } r_{N-1} \leq r < \infty \end{cases}$$

Gleichung 2-5

Zur Veranschaulichung des Potentialverlaufs zeigt Abbildung 2-1 den Potentialverlauf am Beispiel eines in Wasser gelösten CdS Nanokristalls mit zwei eingebetteten HgS Schichten. Die Potentiallagen für die Umgebung des Nanokristalls (das Lösungsmittel) werden dabei so gewählt, dass sich eine große aber nicht unendliche Potentialbarriere für beide Ladungsträger ergibt, da bereits an CdS/HgS Strukturen mit einer eingebetteten Schicht HgS gezeigt wurde, dass die so erhaltenen Ergebnisse deutlich besser mit spektroskopischen Messungen im Einklang stehen als die Ergebnisse die sich bei der Annahme einer unendlichen Potentialbarriere ergeben.

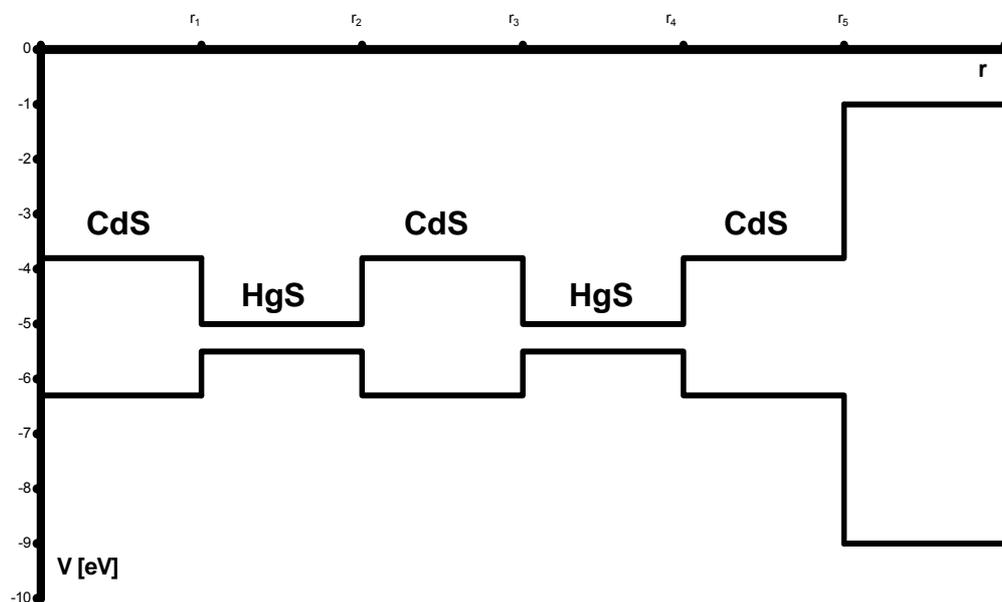


Abbildung 2-1: Schematischer Potentialverlauf in CdS/HgS Nanoheterostrukturen (Die absoluten Bandkantenlagen von CdS und HgS sind im Anhang aufgeführt)

Die Lösung der radialen Wellenfunktion ergibt sich für solche Bereiche mit $E > V$ als Linearkombination aus Besselfunktionen j und Neumann-Funktionen n

$$R_q(r) = A_q j(k_q, r) + B_q n(k_q r) \text{ mit } k_q = \sqrt{\frac{2m_q(E - V_q)}{\hbar^2}}$$

Gleichung 2-6

In Gebieten mit $E < V$ ergibt sich die Lösung aus der Linearkombination der Hankelfunktionen $h^{(+)}$ und $h^{(-)}$:

$$R_q(r) = A_q h^{(+)}(\kappa_q, r) + B_q h^{(-)}(\kappa_q, r) \text{ mit } \kappa_q = \sqrt{\frac{2m_q(V_q - E)}{\hbar^2}}$$

Gleichung 2-7

Für ein System aus N Schalen (d.h. N-1 Halbleiterschalen und eine abschließende Lösungsmittelschale) ergeben sich somit 2N zu bestimmende Koeffizienten (A_q und B_q).

Damit die resultierende Wellenfunktion physikalisch sinnvoll bleibt, muss sie für $r \rightarrow 0$ einen endlichen Wert behalten und für $r \rightarrow \infty$ gegen null konvergieren. Aufgrund dieser beiden Randbedingungen verschwinden 2 der 2N Koeffizienten, da nur die Besselfunktion für $r \rightarrow 0$ endlich ist und nur die Hankelfunktion $h^{(+)}$ für $r \rightarrow \infty$ gegen null konvergiert.

Somit verbleiben 2N-2 zu bestimmende Koeffizienten. An jeder der vorhandenen N-1 Grenzschichten muss die Wellenfunktion stetig und differenzierbar sein, wobei die Differenzierbarkeitsbedingung bei Verwendung des Modells der effektiven Masse noch mit den jeweiligen effektiven Massen gewichtet werden muss, um einen Erhalt von Ladungs- und Teilchenfluss zu gewährleisten (siehe Gleichung 2-9)^[6]:

$$R_q(r_q) = R_{q+1}(r_q)$$

Gleichung 2-8

$$\left. \frac{1}{m_q} \frac{dR_q(r)}{dr} \right|_{r=r_q} = \left. \frac{1}{m_{q+1}} \frac{dR_{q+1}(r)}{dr} \right|_{r=r_q}$$

Gleichung 2-9

Mit Hilfe dieser Anschlussbedingungen erhält man folglich ein homogenes lineares Gleichungssystem mit 2N-2 Unbekannten und 2N-2 Gleichungen, das noch den Energieeigenwert als Variable enthält. Ein solches Gleichungssystem hat nur dann eine nicht triviale Lösung, wenn die

zugehörige Determinante verschwindet. Somit ergibt sich der Energieeigenwert des jeweiligen Systems als Nullstelle der Determinante $D(E)$.

Auch höhere Übergänge können analog berechnet werden, es wird die zweite bzw. dritte Nullstelle der Elektron- bzw. Lochdeterminante errechnet. Wellenfunktionen mit p-Symmetrie ergeben sich durch Verwendung der Bessel- bzw. Neumannfunktionen 1. Ordnung.

Ist der Energieeigenwert bestimmt, so lassen sich sämtliche Koeffizienten als Funktion eines einzelnen frei wählbaren Koeffizienten schreiben. Dieser letzte Koeffizient ergibt sich schließlich über die Normierungsbedingung:

$$\|R\|^2 = \int_0^{\infty} R^*(r)R(r)r^2 dr = 1$$

Gleichung 2-10

Mit Hilfe der nun bekannten Wellenfunktionen von Elektron und Loch kann die Coulombenergie berechnet werden, wobei diese in erster Näherung analog zum Heliumatom durch einen Störungsterm berücksichtigt werden kann.

$$E_c = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint d\vec{r}_e d\vec{r}_{h^+} \frac{\Psi_{e^-}^*(\vec{r}_{e^-})\Psi_{h^+}^*(\vec{r}_{h^+})\Psi_{e^-}(\vec{r}_{e^-})\Psi_{h^+}(\vec{r}_{h^+})}{|\vec{r}_{e^-} - \vec{r}_{h^+}|} \frac{1}{\mathcal{E}(r_{e^-}, r_{h^+})}$$

Gleichung 2-11

Für 1s Zustände von Elektron und Loch gilt in erster Näherung:

$$|\vec{r}_{e^-} - \vec{r}_{h^+}| = \max(r_{e^-}, r_{h^+})$$

Gleichung 2-12

Somit ergibt sich die Coulombenergie nach Integration über die Winkelkoordinaten als

$$E_c = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint dr_{e^-} dr_{h^+} r_{e^-}^{-2} r_{h^+}^{-2} \frac{|R(r_{e^-})|^2 |R(r_{h^+})|^2}{\max(r_{e^-}, r_{h^+})} \frac{1}{\bar{\epsilon}(r_{e^-}, r_{h^+})}$$

Gleichung 2-13

Wobei $\bar{\epsilon}(r_{e^-}, r_{h^+})$ die mittlere Dielektrizitätskonstante des Materials zwischen Elektron und Loch ist. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die Coulombenergie lediglich zur Korrektur der Bandlücke berechnet wurde. Auswirkungen der Coulombenergie auf die Wellenfunktionen von Elektron und Loch wurden nicht berücksichtigt.

Die konkreten Rechnungen für die verschiedenen mehrschaligen Systeme wurden numerisch mit Hilfe eines von H. Henschel erstellten Programms durchgeführt. Sämtliche für die Rechnungen benötigten Stoffkonstanten (absolute Bandlagen, Bandlücken, effektive Massen, Dielektrizitätskonstanten) sind im Anhang beigefügt.

3. Experimentelles

3.1. Synthese von CdTe Nanokristallen

Im Wesentlichen kann bei der nasschemischen Synthese von CdTe Nanokristallen zwischen zwei Verfahren unterschieden werden, der Synthese in Wasser und der in organischen Lösungsmitteln.

Bei der seit langem etablierten Synthese im Wässrigen werden in der Regel kurzkettige polare Moleküle mit Thiofunktionen als Stabilisator verwendet (z.B. Thioglykolsäure)^[30]. Mittlerweile können mit diesem Verfahren wasserlösliche Nanokristalle hergestellt werden, deren Quantenausbeuten mit denen der nach dem „hot injection“ Verfahren hergestellten Nanokristalle vergleichbar sind (>40%)^[31]. Ein offensichtlicher Vorteil der wässrigen Synthese ist die daraus hervorgehende Wasserlöslichkeit der Teilchen, welche für viele Anwendungen (z.B. in biologischen Systemen) nötig ist und im Falle in organischen Lösungsmitteln synthetisierter Nanokristalle erst durch teilweise komplizierte Verfahren wie zum Beispiel Ligandenaustausch realisiert werden kann. Ein Nachteil der Synthese in Wasser ist die in der Regel etwas breitere Größenverteilung der Teilchen. Schwerwiegender ist der Umstand, dass die Thiolgruppen der Liganden sehr fest an die Teilchenoberfläche binden, wodurch das Aufwachsen einer Schicht eines anderen Halbleitermaterials erschwert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit werden alle Nanokristalle daher mit Hilfe der so genannten „hot injection“ Synthese hergestellt. Prinzipiell wird bei diesem Verfahren einer der beiden Precursoren (Cd oder Te Precursor) in eine Lösung des anderen in einem hochsiedenden unpolaren organischen Lösungsmittel rasch injiziert. Des Weiteren werden verschiedene koordinierende Moleküle zugesetzt. Bei der ersten Synthese dieser Art nach *Murray et al.*^[32] wird *n*-Trioctylphosphinoxid als Lösungsmittel und gleichzeitig als Stabilisator verwendet. *Peng et al.* haben später gezeigt, dass auch in schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie z.B. Octadecen (ODE) Nanokristalle synthetisiert werden können^[33]. Im Rahmen dieser Arbeit

werden beide Syntheseverfahren getestet und insbesondere im Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten bei Beschichtung mit anderen Halbleitermaterialien verglichen. Abbildung 3-1 zeigt die Struktur der verwendeten Stabilisatoren bzw. Lösungsmittel. Außer ODE besitzen alle eine koordinierende Gruppe und einen unpolaren aliphatischen Rest, der die Löslichkeit der Nanokristalle in unpolaren organischen Lösungsmitteln gewährleistet.

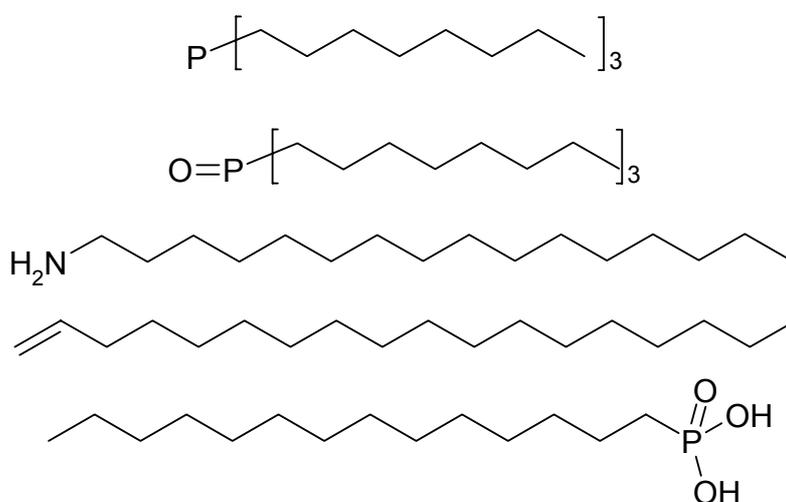


Abbildung 3-1: Häufig verwendete Liganden bei „hot injection“ Synthesen. Von oben nach unten: *n*-Trioctylphosphin (TOP), *n*-Trioctylphosphinoxid (TOPO), Hexadecylamin (HDA), Octadecen (ODE), Tetradecylphosphonsäure (TDPA)

Der prinzipielle Aufbau der Syntheseapparatur für „hot injection“ Synthesen ist in Abbildung 3-2 wiedergegeben und besteht aus einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Temperaturfühler und einem Quickfit mit Septum, durch das die Injektion erfolgt. Die Einstellung der Temperatur in der Reaktionslösung erfolgt durch einen mit dem Temperaturfühler gekoppelten Heizpilz (nicht abgebildet). Alle Reaktionsschritte werden, wenn nicht anders angegeben, in trockener Stickstoffinertgasatmosphäre durchgeführt.

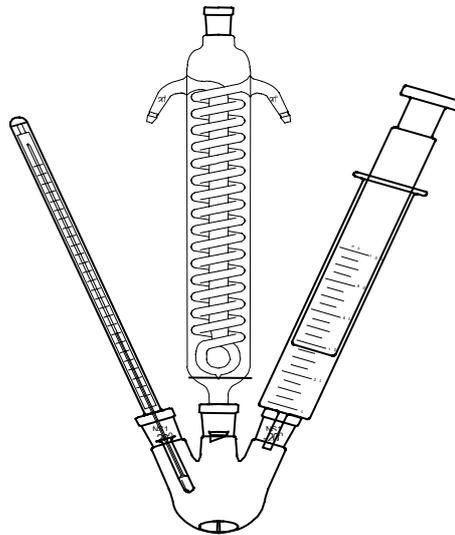


Abbildung 3-2: Aufbau für eine „hot injection“ Synthese

3.1.1. Synthese in *n*-Trioctylphosphin/*n*-Trioctylphosphinoxid (TOP/TOPO)

Die Synthese von CdTe Nanokristallen in TOP/TOPO orientiert sich prinzipiell an dem von *Mekis et al.* entwickelten Verfahren zur Herstellung von CdSe Nanopartikeln^[28]. Im Gegensatz zur Synthese von *Murray et al.*^[32] hat dieses den Vorteil, dass der sehr giftige, pyrophore und somit entsprechend schwer zu handhabende Cadmiumprecursor Dimethylcadmium durch Cadmiumacetat ersetzt wurde.

Standardsynthese:

9,0 g TOPO und 3,2 g HDA werden in einen Dreihalsrundkolben eingewogen und im Vakuum für mindestens 90 min bei 130 °C getrocknet. Nun werden 40 mg TDPA und 128 mg Te gelöst in 3 mL TOP zugegeben und das System wird für weitere 30 min im Vakuum bei 130 °C getrocknet. Danach wird die Lösung unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C erhitzt. Es wird eine Lösung von 30 mg Cd(AcO)₂ in 1 mL TOP schnell injiziert. Die Temperatur des

Reaktionsgemisches wird möglichst schnell auf 260 °C eingestellt. Zum Abbruch des Teilchenwachstums wird das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserbades rasch auf unter 120 °C abgekühlt.

Aufarbeitung:

Die Nanokristalle können durch wiederholtes Fällen und Auflösen aufgereinigt werden: Das Reaktionsgemisch wird zunächst in ca. 20 mL Toluol aufgenommen und die so erhaltene Lösung wird zentrifugiert. Der Überstand mit den Nanokristallen wird nun von eventuell vorhandenen unlöslichen organischen Verunreinigungen durch Dekantieren abgetrennt. Nun werden zum Überstand ca. 10 mL Methanol gegeben. Die Polarität des Lösungsmittelgemisches steigt dadurch so stark an, dass die von langkettigen aliphatischen Resten umgebenen Nanokristalle aus der Lösung ausfallen. Ein Großteil der überschüssigen Stabilisatoren hingegen verbleibt in der überstehenden Lösung und kann mit dieser zusammen abgetrennt werden. Nun werden die ausgefallten Nanokristalle erneut in Toluol aufgenommen. Dieser Reinigungsschritt kann mehrfach wiederholt werden, wobei darauf zu achten ist, dass aufgrund des dynamischen Gleichgewichts von an der Teilchenoberfläche gebundenen und frei gelösten Stabilisatoren zu häufiges Ausfällen und Wiederauflösen dazu führen kann, dass zu viele Stabilisatormoleküle von der Partikeloberfläche entfernt werden und die Teilchen nicht mehr löslich sind.

3.1.2. Synthese in Octadecen (ODE)

Die Synthese von Nanokristallen in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel ODE geht auf Peng et al.^[33] zurück. In einer späteren Arbeit zeigt Peng, dass die so dargestellten Nanokristalle sehr gut epitaktisch mit einem anderen Halbleitermaterial beschichtet werden können^[27].

Standardsynthese:

40 mg CdO, 180 mg Tetradecylphosphonsäure (TDPA) und 600 mg Hexadecylamin (HDA) werden in 10 mL ODE gegeben. Die Suspension wird für mindestens 90 min bei 120°C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird das System unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C aufgeheizt. Dabei löst sich das CdO auf und es entsteht eine klare, farblose Lösung. Nun werden 0,8 mL einer Lösung von Tellur in TOP (0,25 M) mit 3,8 mL ODE verdünnt und zügig injiziert. Die Temperatur wird schnellstmöglich auf 250°C geregelt. Die Wachstumsdauer der Nanokristalle beträgt 150 min für CdTe Nanokristalle mit einem ersten Absorptionsmaximum von 630 nm.

Aufarbeitung:

Die in ODE synthetisierten Nanokristalle können analog den in TOPO synthetisierten Nanokristallen aufgearbeitet werden. Als polares Fällungsmittel wird hier jedoch Isopropanol anstatt Methanol verwendet, da der Fällungsversuch mit Methanol zu einer Phasentrennung führt bevor die Nanokristalle ausfallen.

3.2. Beschichtung der CdTe Nanokristalle mit CdS bzw. CdSe

Ein Problem bei der Beschichtung der CdTe Nanokristalle mit CdS bzw. CdSe ist die Vermeidung von separater Nukleation von CdS bzw. CdSe. Es wurden hierzu unterschiedliche Strategien verfolgt. Zum einen wurde versucht, durch möglichst langsame Precursorzugabe bei Temperaturen deutlich unter der Wachstumstemperatur der Kerne zu beschichten. Die zweite Variante orientiert sich an der von *Peng et al.* publizierten Arbeit über die so genannte SILAR („single ion layer absorption reaction“) Methode^[27]. In jedem Fall muss, um ein kontrolliertes Aufwachsen von Schichten definierter Dicke zu ermöglichen, die Menge an Precursoren bekannt sein, die zur Erzeugung einer bestimmten Schichtdicke notwendig ist. Hierfür müssen zunächst die Größe und Anzahl zu beschichtender Nanokristalle bekannt sein. Diese können mit Hilfe der empirischen Formeln von Peng et al.^[34] ermittelt werden, welche den Zusammenhang zwischen Teilchendurchmesser D (in nm) und Lage des ersten elektronischen Übergangs λ (in nm) sowie zwischen dem molaren Extinktionskoeffizienten ε der Nanokristalle und ihrem Durchmesser beschreiben (Gleichung 3-1).

$$D = 9,8127 \cdot 10^{-7} \lambda^3 - 1,7147 \cdot 10^{-3} \lambda^2 + 1,0046 \lambda - 194,84$$

$$\varepsilon = 10043 D^{2.12}$$

Gleichung 3-1

Der molare Extinktionskoeffizient kann somit aus den Absorptionsspektren der CdTe Nanokristalle bestimmt werden. Mittels des Lambert-Beerschen Gesetzes kann dann die Nanoteilchenkonzentration der Lösung bestimmt werden. Über die Dichte von CdTe und das Molekulargewicht einer CdTe Formeleinheit kann der Raumbedarf einer CdTe Einheit zu ca. 0.064 nm^3 abgeschätzt werden. Somit ergibt sich die Gesamtmenge an zu Nanoteilchen umgesetztem Cadmiumtellurid. Mit der Annahme einer Ionenmonolagendicke

von 0.3 nm (Hälfte der Kantenlänge der Elementarzelle) kann nun die benötigte Precursormenge für eine Monolage errechnet werden.

Ein weiteres grundsätzliches Problem bei der Synthese von mehrschichtigen Nanokristallen ist die mögliche Bildung von Mischkristallen. Um diese weitestgehend zu unterdrücken muss sichergestellt werden, dass die Precursoren des vorhergehenden Syntheseschrittes im darauf folgenden Beschichtungsschritt nicht reagieren. Dafür gibt es prinzipiell drei verschiedene Ansätze. Zum einen können die nicht abreagierten Precursoren durch Ausfällen der Nanokristalle von diesen abgetrennt werden. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, die einzelnen Schritte unter Reaktionsbedingungen ablaufen zu lassen, in denen der Umsatz näherungsweise quantitativ ist, sodass keine überschüssigen Precursoren mehr vorhanden sind. Schließlich können für die Beschichtung reaktivere Precursoren verwendet werden, welche bereits bei Temperaturen reagieren, bei denen die für den vorhergehenden Schritt eingesetzten Precursoren nicht bzw. wesentlich langsamer reagieren.

3.2.1. Beschichtung von CdTe Nanokristallen in TOP/TOPO

3.2.1.1. CdS Beschichtung mit H₂S als Precursor

Zu den entsprechend 3.1.1 dargestellten CdTe Nanokristalle werden abwechselnd äquimolare Mengen von Cd(AcO)₂ in TOP (2 M) und H₂S zugegeben. Das H₂S wird dabei langsam mit einer gasdichten Spritze in den Gasraum über der Lösung injiziert.

3.2.1.2. CdS Beschichtung mit Bis(trimethylsilyl)sulfid ((TMS)₂S)

Zur Beschichtung von in TOPO synthetisierten Nanokristallen werden diese zunächst entsprechend 3.1.1. ausgefällt und anschließend wieder in 9,0 g TOPO und 5,0 g HDA gelöst. Die Lösung wird auf 150 °C erhitzt.

Als Cd Precursor dient Cadmiumacetat gelöst in TOP (2 M). Diese Lösung wird noch mit Hexadecan um einen Faktor 10 verdünnt.

Als S Precursor dient eine Lösung von $(\text{TMS})_2\text{S}$ in TOP (2 M). Auch diese Lösung wird mit Hexadecan um einen Faktor 10 verdünnt. Nun werden beide Lösungen langsam und kontinuierlich (Tropfrate 0,4 mL/h) mittels einer Spritzenpumpe in die Lösung der CdTe Nanokristalle zugetropft. Die jeweils benötigte Menge an Cd und S Precursor für eine Monolage Beschichtung ergibt sich entsprechend der unter 3.2 dargestellten Rechnung aus der jeweiligen Konzentration der Nanokristalllösung.

3.2.2. Beschichtung von CdTe Nanokristallen in ODE

3.2.2.1. CdS Beschichtung mit $(\text{TMS})_2\text{S}$

Als Cd Precursor dient eine Lösung von CdO in einer Mischung aus Ölsäure und ODE (molares Verhältnis 1:9) mit einer Konzentration von 0,08 M. Zum Lösen des CdO wird die Suspension von CdO in Ölsäure und ODE für 5 min auf 200 °C erhitzt und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Als S Precursor wird eine 0,08 M Lösung von $(\text{TMS})_2\text{S}$ in ODE verwendet. Die Konzentration der CdTe Nanopartikelprobe wird wie unter 3.2. beschrieben mittels Absorptionsspektroskopie bestimmt und es werden die jeweils benötigten Volumina an Cd bzw. S Precursor für jede Monolage berechnet. Die Lösung der CdTe Nanokristalle wird auf 230 °C erhitzt. Nun wird die berechnete Menge an Cd Precursor für die erste Monolage CdS injiziert, nach 5 min wird der S Precursor für die erste Monolage injiziert, und es wird 25 min gewartet. Für eine zweite Monolage CdS wird analog verfahren.

Alternativ zu dieser Art der Beschichtung kann auch auf die Zugabe von Cd Precursor verzichtet werden, da bei der Kernsynthese bereits ein hinreichend großer Cd Überschuss für die Beschichtung mit bis zu 3 Monolagen CdS in Lösung verbleibt. In diesem Fall wird wie oben verfahren und nach jeder S Precursorzugabe 30 min gewartet.

3.2.2.2. CdSe Beschichtung mit (TMS)₂Se

Die CdSe Beschichtung von CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristallen mittels (TMS)₂Se wird analog zu 3.2.2.1. durchgeführt, es wird lediglich (TMS)₂S durch (TMS)₂Se ersetzt.

3.2.2.3. CdSe Beschichtung mit TOPSe

Die CdSe Beschichtung in ODE erfolgt ebenfalls analog zu 3.2.2.1. Als Se Precursor wird jedoch eine Lösung von 158 mg Se in 2 mL TOP und 23 mL ODE verwendet (0,08 M Se). Die Beschichtung erfolgt bei 220 °C und nach der Zugabe des Se Precursors wird 16 h bis zur nächsten Zugabe gewartet.

3.2.2.4. Aufarbeitung vor der CdSe Beschichtung mit TOPSe

Zur Entfernung von noch nicht abreagierten Precursoren werden die CdTe/CdS Nanokristalle (bzw. die reinen CdTe Nanokristalle) vor der Beschichtung mit CdSe durch mehrfaches Ausfällen und Wiederauflösen gewaschen. Da die Beschichtung mit CdSe mit Ölsäure als Liganden durchgeführt wird, wird bei den späteren Fällungsschritten Ölsäure beigesetzt, insbesondere um die Tetradecylphosphonsäure möglichst quantitativ von der Teilchenoberfläche zu entfernen.

Die Lösung der Nanokristalle in ODE wird zunächst mit dem gleichen Volumen Toluol versetzt, dann wird Isopropanol zugegeben, bis keine weitere Fällung mehr auftritt.

Es wird zentrifugiert und der Überstand wird verworfen. Der Niederschlag wird in ca. 10 mL Toluol gelöst und erneut zentrifugiert. Der Niederschlag wird verworfen und der Überstand erneut mit Isopropanol versetzt und anschließend zentrifugiert. Der Niederschlag wird nun in 3 mL Ölsäure und 10 mL Toluol gelöst, wieder mit Isopropanol versetzt und gefällt. Der letzte

Schritt wird noch einmal wiederholt. Schließlich werden die gefällten Nanokristalle in 10 mL ODE aufgenommen.

Zu diesem Zeitpunkt zeigen die Nanokristalle in der Regel keine Emission und einen starken Streuuntergrund im Absorptionsspektrum. Beide Beobachtungen sind durch Zugabe kleiner Stabilisatormengen (TBP und Ölsäure) reversibel, die Nanokristalle zeigen dann wieder identisches optisches Verhalten wie vor der Aufarbeitung.

3.3. Messmethoden

3.3.1. UV/VIS-Absorptionsspektroskopie

UV/VIS-Absorptionsspektren werden mit einem Cary 50 Einstrahlspektrometer bzw. Cary 500 Zweistrahlspektrometer der Firma Varian aufgenommen. Die Spektren werden in 1 cm Quarzglasküvetten (Suprasil ®) gegen das jeweilige Lösungsmittel als Referenz gemessen. Die spektrale Auflösung beträgt soweit nicht anders angegeben 1 nm und die Messzeit pro Punkt 0,2 s.

3.3.2. Fluoreszenzspektroskopie

Emissionsspektren werden an einem Fluoromax-2 bzw. Fluorolog-3 Spektrometer der Firma Instruments S.A. Inc. gemessen.

Als Lichtquelle für die Anregung fungiert eine Xenon Gasentladungslampe. Der Spalt des Anregungsmonochromators wird soweit nicht anders angegeben auf eine Breite entsprechend einer spektralen Auflösung von 4 nm eingestellt.

Als Detektor kommt ein Sekundärelektronenvervielfacher (Hamamatsu R928) zum Einsatz. Die Spaltbreite des Emissionsmonochromators wird soweit nicht anders angegeben entsprechend einer spektralen Auflösung von 1 nm gewählt.

Alle Emissionsspektren werden bezüglich der Charakteristik des Emissionsmonochromators und des Sekundärelektronenvervielfachers korrigiert.

Emissionsanregungsspektren werden ebenfalls an einem Fluorolog-3 Spektrometer gemessen, wobei die Spaltbreiten sowohl des Anregungs- als auch des Emissionsmonochromators entsprechend einer spektralen Auflösung von 1 nm gewählt werden. Die Intensität des Anregungslichtes wird mit Hilfe eines Strahlteilers über eine Photodiode detektiert.

Tiefemperaturemissionspektren werden in einem Heliumkryostat in Quarzglas Kapillaren gemessen. Als Anregungslicht wird die 514 nm Linie eines Argon-Ionenlasers verwendet, als Detektor kommt ein Sekundärelektronenvervielfacher zum Einsatz (Hamamatsu R928).

3.3.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Aufnahme von Transmissionselektronenmikroskopbildern (TEM-Aufnahmen), wird ein Tropfen der kolloidalen Lösung der jeweiligen Probe in Toluol auf ein mit Kohlenstoff bedampftes Kupfergitter aufgetragen.

Die Messungen werden an einem Gerät der Firma Phillips, Model CM 300 UT durchgeführt, das mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 300 kV arbeitet. Zusätzlich können an diesem Gerät Elektronenbeugungsbilder zur Bestimmung der Kristallstruktur aufgenommen werden.

3.3.4. Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie

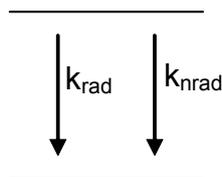


Abbildung 3-3

Abbildung 3-3 zeigt das einfachste Modell zur Deaktivierung angeregter Nanoteilchen. Es gibt einen strahlenden und einen nicht-strahlenden Kanal zur Deaktivierung der Nanoteilchen. Im Rahmen dieses Modells ergibt sich die Quantenausbeute entsprechend Gleichung 3-2.

$$QA = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nrad}}$$

Gleichung 3-2

Bezüglich des zeitlichen Intensitätsverlaufs der Fluoreszenz gilt:

$$I = I_0 e^{-(k_{rad} + k_{nrad})t}$$

Gleichung 3-3

Die experimentell ermittelte Zerfallskonstante k_{ex} stellt also die Summe aus der strahlenden und der nicht strahlenden Zerfallskonstante dar. Mit Einführung der Lebensdauer τ als dem reziproken Wert der Zerfallskonstante gilt für den Zusammenhang von strahlender und nicht strahlender Lebensdauer:

$$\tau_{ex} = \frac{1}{k_{ex}} = \frac{1}{k_{rad} + k_{nrad}} = \frac{\tau_{rad} \tau_{nrad}}{\tau_{rad} + \tau_{nrad}}$$

Gleichung 3-4

Durch Kombination von Gleichung 3-2 und Gleichung 3-4 kann die Lebensdauer des strahlenden Prozesses aus der experimentell ermittelten Quantenausbeute bestimmt werden:

$$\tau_{rad} = \frac{\tau_{ex}}{QA}$$

Gleichung 3-5

Dieses einfache Modell gilt nur unter der Annahme, dass die vermessene Probe aus nur einer Sorte Nanokristalle besteht. Dies ist schon aufgrund der grundsätzlich vorhandenen Größenverteilung eine Vereinfachung. Viel gravierender dürfte jedoch der Umstand sein, dass sich auf der Teilchenoberfläche Fehlstellen unterschiedlicher Natur befinden können,

sodass verschiedene Teilchen auch verschiedenen nicht strahlenden Deaktivierungsprozessen unterliegen können. Daher wird in aller Regel kein monoexponentieller Abfall gemessen. Weiterhin ist zu bedenken, dass selbst die Messung an einem einzelnen Nanokristall nicht immer eine monoexponentielle Abklingkurve liefern muss^[35].

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzlebensdauer kann festgehalten werden, dass die Geschwindigkeit der spontanen Emission temperaturunabhängig ist, da dieser Prozess keine Aktivierungsenergie hat. Nicht strahlende Prozesse weisen hingegen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf, da z.B. das „Ladungsträger-trapping“ an der Teilchenoberfläche eine Aktivierungsenergie besitzt^[36]. Somit wird k_{nrad} mit sinkender Temperatur kleiner.

Die Lumineszenzabklingkurven werden durch Anregung der in Quarzkapillaren gefüllten Proben mittels eines Nd-YAG Lasers (Anregungswellenlänge: 532 nm, Pulsbreite (FWHM): 3 ns) gemessen. Als Detektor wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (Hamamatsu) verwendet. Die Repetier-rate des Lasers wird auf 15 Hz eingestellt, um ein Aufheizen der Probe zu vermeiden. Sämtliche Lebensdauer-messungen werden in einem Heliumkryostaten durchgeführt.

Alternativ werden Lebensdauer-messungen durch Anregung mittels eines Titan-Saphir Lasers durchgeführt, die Anregungswellenlänge beträgt in diesem Fall 400 nm und als Detektor wird eine CCD Kamera benutzt, welche gleichzeitig zeit- und wellenlängenaufgelöst detektieren kann.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Nomenklatur der dargestellten Proben

Zur einfacheren Diskussion der Ergebnisse werden die hergestellten Systeme entsprechend Abbildung 4-1 benannt. D.h. CdTe/CdS/CdSe Proben werden als CdTe-xy bezeichnet, wobei x für die Zahl der CdS Monolagen und y für die Zahl der CdSe Monolagen steht. Einfache CdTe/CdS und CdTe/CdSe Kern-Schale Systeme werden entsprechend benannt, wobei einer der beiden Platzhalter entfällt.

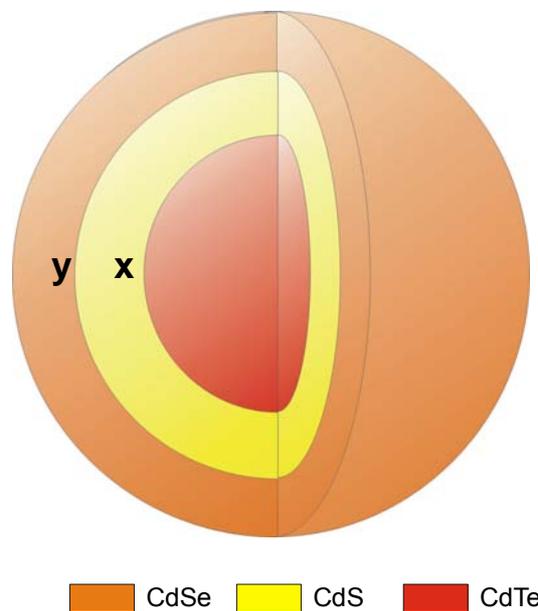


Abbildung 4-1: Idealisierte Darstellung eines CdTe/CdS/CdSe Nanokristalls. Die verschiedenen Proben werden mit CdTe-xy bezeichnet, wobei x und y die Dicke der jeweiligen Schicht in Monolagen angibt.

4.2. Berechnete Ladungsträgeraufenthaltswahrscheinlichkeiten

Wie unter 2. beschrieben können mit Hilfe des Modells des Teilchens-im-Kasten in Kombination mit der „Effektive-Masse-Näherung“ die Energieeigenwerte und die zugehörigen Wellenfunktionen des ersten angeregten Zustands der Ladungsträger (e^- und h^+) für alle Arten von sphärischen Halbleiternanoheterostrukturen berechnet werden.

Abbildung 4-2 zeigt berechnete Ladungsträgeraufenthaltswahrscheinlichkeiten für CdTe/CdS/CdSe Nanokristalle mit einem festen Kernradius von 2 nm und einer äußeren CdSe Schicht von 1 nm Dicke. Die Dicke der mittleren CdS Schicht wird in 0,3 nm Schritten (näherungsweise die Dicke einer CdS Monolage) von 0 bis 1,2 nm variiert.

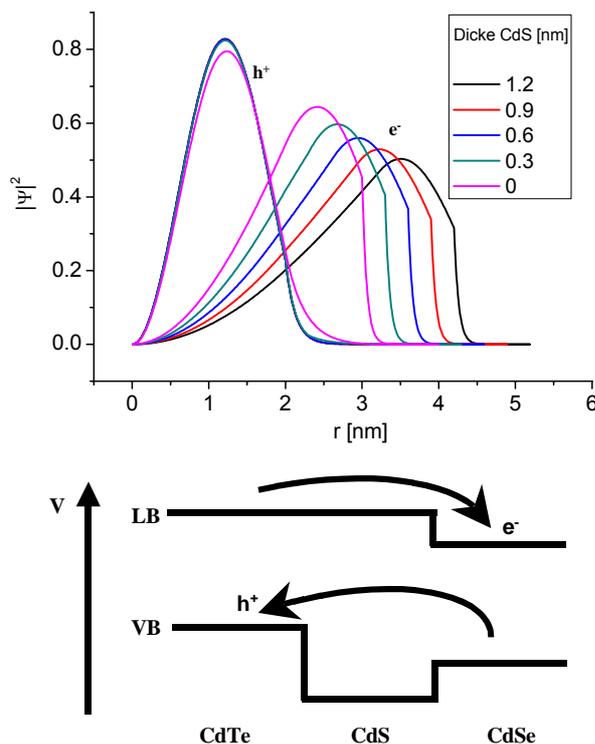


Abbildung 4-2: Berechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Elektron und Loch in CdTe/CdS/CdSe Nanokristallen als Funktion der CdS Schichtdicke (oben). Potentialverlauf von Valenz- und Leitungsbandkante in CdTe/CdS/CdSe-Nanokristallen (unten).

Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Loches bleibt von der Dicke des CdS Schicht beinahe unbeeinflusst im Kern des Nanokristalls. Lediglich die Einführung der ersten Monolage CdS in das System bewirkt eine leicht verstärkte

Lokalisierung des Loches im Kern. Dieses Verhalten liegt im großen Unterschied der energetischen Lage der Valenzbandkanten von CdTe und CdS (1 eV, vgl. Abbildung 4-2 unten) begründet. Dieser verhindert eine Relaxation des Loches ins CdS.

Für das Elektron stellt die CdSe Schicht einen Potentialtopf dar, daher befindet sich das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im CdSe. Weiterhin ist die CdS Schicht für das Elektron eine Potentialbarriere. Somit entfernt sich das Maximum der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit mit dicker werdender CdS Schicht immer weiter vom Teilchenkern weg. Dies ist gleichbedeutend mit einem kleiner werdenden Überlapp von Elektron- und Lochaufenthaltswahrscheinlichkeit. Als Konsequenz ist das Ausmaß der Ladungsträgertrennung in einer derartigen Nanoheterostruktur durch Variation der Dicke der CdS Schicht frei einstellbar, was sich in Form einer veränderten Fluoreszenzlebensdauer auswirken sollte. Die für die verschiedenen Systeme berechneten Energieeigenwerte werden in den jeweiligen Kapiteln zur optischen Spektroskopie zusammen mit den jeweiligen Absorptionsspektren der Systeme dargestellt.

4.3. CdTe Nanokristalle

4.3.1. Optische Spektroskopie

Synthese in TOP/TOPO entsprechend 3.1.1.:

Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 zeigen die Absorptions- bzw. Emissionsspektren von verschiedenen Proben, die während des Wachstumsprozesses der Nanokristalle bei der Synthese in TOPO entsprechend 3.1.1. entnommen wurden. Der erste elektronische Übergang der CdTe Nanokristalle verschiebt sich im Verlauf der Synthese von 550 nm bis auf 700 nm und alle Absorptionsspektren weisen ein scharfes erstes Absorptionsmaximum auf. Auch der zweite und dritte elektronische Übergang ist jeweils als Schulter in den Absorptionsspektren zu erkennen.

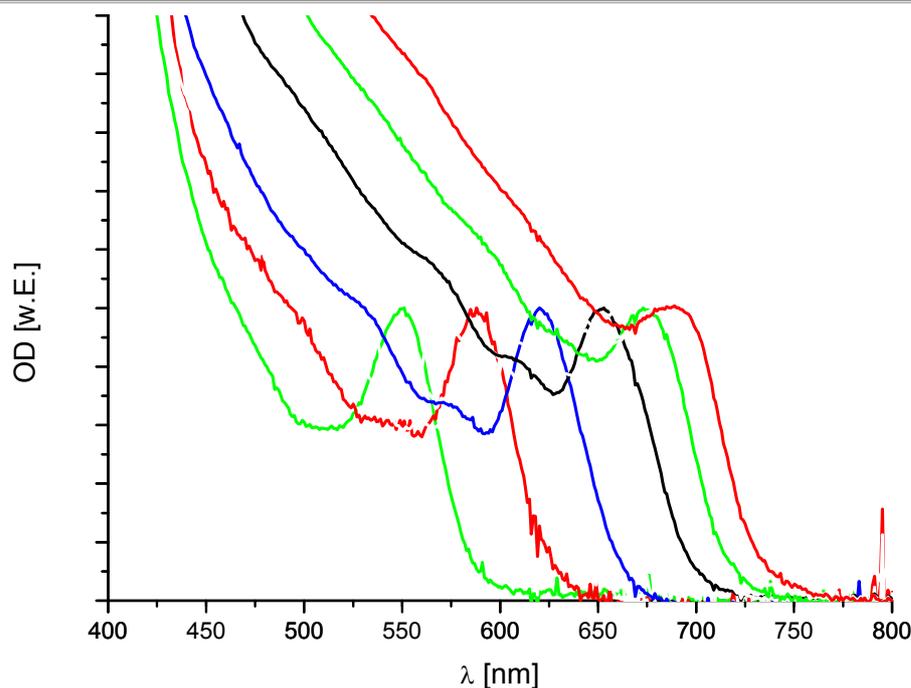


Abbildung 4-3: Absorptionsspektren von in TOPO synthetisierten Nanokristallen im Verlauf des Wachstumsprozesses

Weiterhin zeigen alle Proben ein bandkantennahes Emissionssignal, das sich im Verlauf des Wachstumsprozesses von 565 nm auf 710 nm verschiebt. Unter der Annahme gleicher Quantenausbeuten aller Nanokristalle einer Probe korreliert die Halbwertsbreite des Emissionssignals direkt mit der Breite der Größenverteilung

der Nanoteilchen dieser Probe. Die Halbwertsbreite der Emissionssignale liegt zwischen 50 nm zu Beginn und 40 nm am Ende des Wachstumsprozesses. Prinzipiell liefert also die Synthese in TOP/TOPO CdTe Nanokristalle mit engen Größenverteilungen.

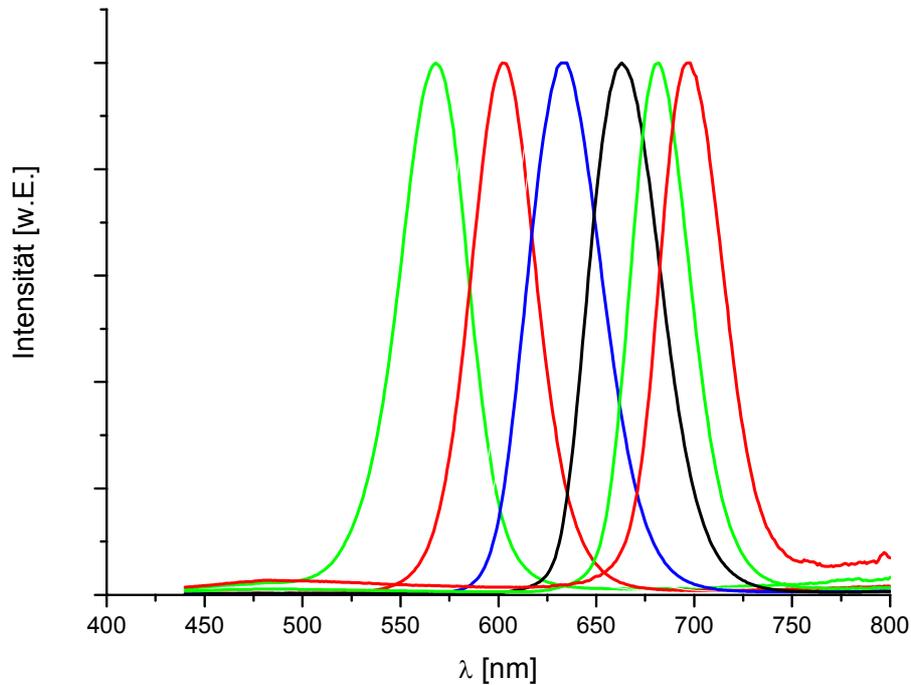


Abbildung 4-4: Emissionsspektren der Proben aus Abbildung 4-3

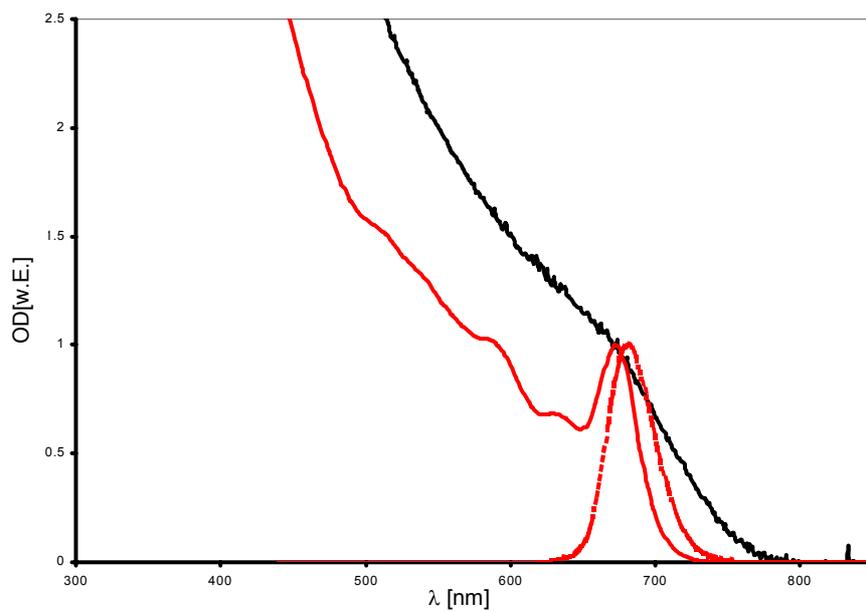


Abbildung 4-5: Absorptions- und Emissionsspektren von CdTe Nanokristallen, die identisch hergestellt wurden. Es wurden lediglich zwei unterschiedliche Chargen TOPO verwendet.

Ein großes Problem bei der Synthese mit TOPO als Lösungsmittel ist jedoch die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Synthesen. Abbildung 4-5 zeigt deutlich, dass die Qualität der hergestellten Nanokristalle bei Verwendung unterschiedlicher TOPO Chargen stark variieren kann. Während eine Synthese mit einer TOPO Charge (Aldrich 99%) lumineszierende Nanokristalle mit einer engen Größenverteilung liefert (die ersten 5 elektronischen Übergänge sind im Absorptionsspektrum zu erkennen), liefert eine Synthese mit einer anderen TOPO Charge (ebenfalls Aldrich 99%) Nanokristalle mit einer sehr breiten Größenverteilung, die zudem keinerlei Lumineszenz zeigen. Mittels analytischer Gaschromatographie konnte in der TOPO Charge, die die Nanokristalle mit breiter Größenverteilung ergibt, tatsächlich eine Verunreinigung nachgewiesen werden, welche jedoch nicht identifiziert werden konnte. Da sich auch die Beschichtung der in TOP/TOPO synthetisierten Nanokristalle als problematisch erweist (vgl. 4.4.), ist sie zur Synthese der angestrebten Kern-Schale-Schale Strukturen ungeeignet.

Synthese in ODE entsprechend 3.1.2.:

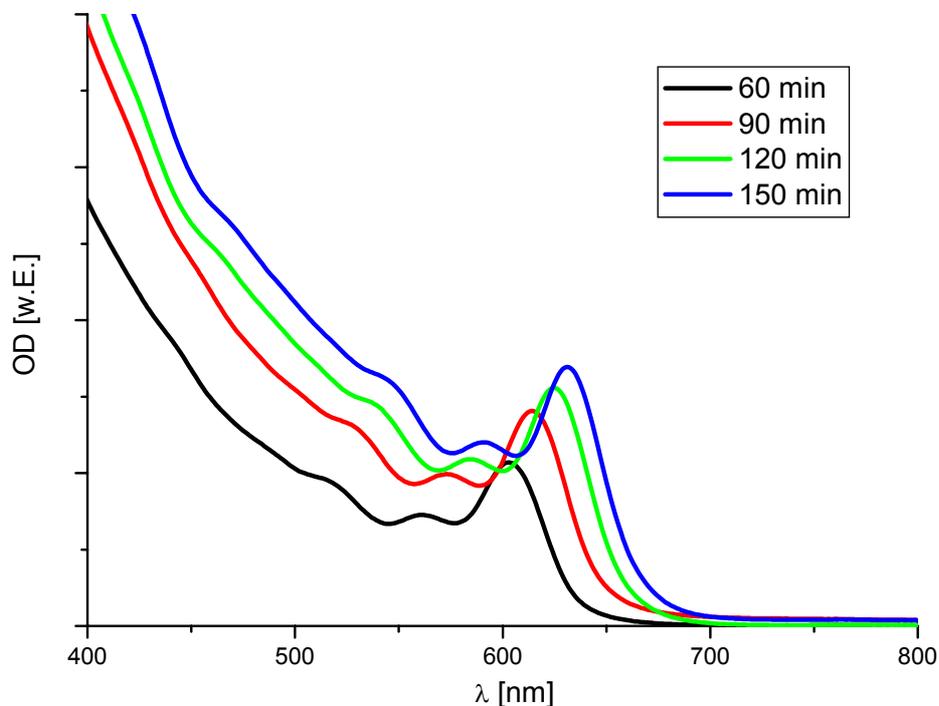


Abbildung 4-6: Absorptionsspektren verschieden großer CdTe Nanokristalle, synthetisiert in ODE, HDA, TDPA (konzentrationsnormiert).

Abbildung 4-6 demonstriert das Wachstum von in ODE synthetisierten Nanokristallen. Die Absorptionsspektren sind Beleg für die enge Größenverteilung der Nanokristalle. Das erste Absorptionsmaximum ist in allen vier Spektren sehr schmal. Weiterhin sind jeweils mindestens drei elektronische Übergänge gut zu erkennen. Der erste elektronische Übergang liegt nach 60 Minuten Wachstum bei 602 nm (2,1 eV) und verschiebt sich im Verlauf der anschließenden 90 Minuten auf 638 nm (1,9 eV). Es ist leicht ersichtlich, dass die Teilchen in diesem Größenbereich einem starken Größenquantisierungseffekt unterliegen, da die Festkörperbandlücke (1,5 eV) von Cadmiumtellurid deutlich kleiner ist als die gemessenen Übergangsenergien.

Da die Absorptionsspektren in Abbildung 4-6 konzentrationsnormiert sind, kann ebenfalls festgehalten werden, dass der molare Extinktionskoeffizient (Extinktion pro Mol Nanoteilchen) am Absorptionsmaximum mit steigendem Teilchendurchmesser größer wird.

Bezüglich der Wachstumsgeschwindigkeit wird beobachtet, dass diese in ODE mit HDA und TDPA als Stabilisatoren deutlich niedriger ist als in TOPO als Lösungsmittel. Tatsächlich liegt der erste elektronische Übergang nach einer Wachstumszeit von 150 min bei verschiedenen nach 3.1.2. durchgeführten Synthesen im Bereich 625 nm – 630 nm, in TOPO hingegen ist dieser Teilchengrößenbereich bereits nach ca. 5 min erreicht. Dies ermöglicht eine sehr gut reproduzierbare Synthese von gleich großen Teilchen für die weitere Beschichtung. Zusätzlich liegt der Reaktionsumsatz bezüglich des im Unterschuss eingesetzten Tellurs nach 90 min Reaktionsdauer reproduzierbar über 70 %. Dadurch wird eine Beschichtung ohne vorherige Aufarbeitung möglich, da nur wenig Tellur vorhanden ist, das zu einer Mischkristallbildung innerhalb der Schichten führen könnte.

Die Emissionsspektren von zwei dieser Proben sind in Abbildung 4-7 abgebildet. Die Halbwertsbreite der Emissionsbanden liegt konstant bei ca. 34 nm. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Halbwertsbreiten, die bei der bereits sehr gut optimierten Synthese von CdSe Nanokristallen erzielt werden und somit ein Zeichen für eine sehr schmale Größenverteilung der Probe. Die Emissionsquantenausbeuten liegen in dem hier gezeigten Fall in einem Bereich zwischen 34 % (nach 60 min Wachstum) und 18 % (nach 150 min Wachstum),

wie durch Vergleich mit Rhodamin 6G als Fluoreszenzstandard (Quantenausbeute in Ethanol: 96 %) gemessen wurde.

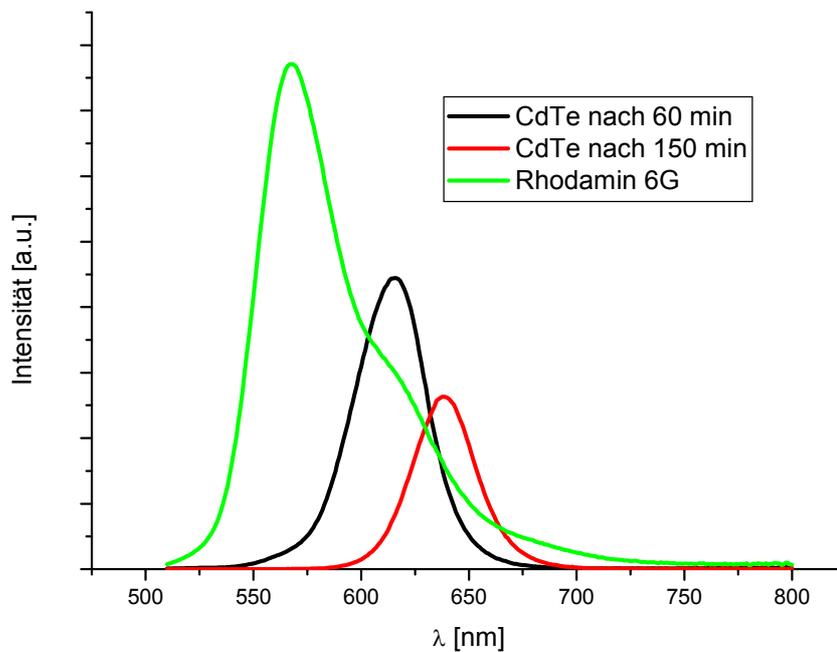


Abbildung 4-7: Emissionsspektren von CdTe Nanokristallen.

Synthese in ODE entsprechend 3.1.2 ohne HDA:

Die analoge Synthese von CdTe Nanokristallen in ODE ohne HDA als zusätzlichem Stabilisator liefert Nanokristalle, deren Absorptionsspektrum in Abbildung 4-8 dargestellt ist. Besonders auffällig ist hier, dass das in anderen Absorptionsspektren deutlich erkennbare zweite lokale Maximum weniger stark ausgeprägt ist. Dies kann nicht auf eine breitere Größenverteilung zurückzuführen sein, da das zugehörige Emissionsspektrum (Abbildung 4-9) nur ein symmetrisches Signal mit einer sehr schmalen Halbwertsbreite zeigt. Tatsächlich ist die unterschiedliche Form des Absorptionsspektrums auf eine unterschiedliche Morphologie der Nanokristalle dieser Probe zurückzuführen. Die TEM-Aufnahmen

bestätigen, dass die Nanokristalle dieser Probe eine elongierte bzw. tri-/tetrapodartige Morphologie aufweisen (vgl. 4.3.2.).

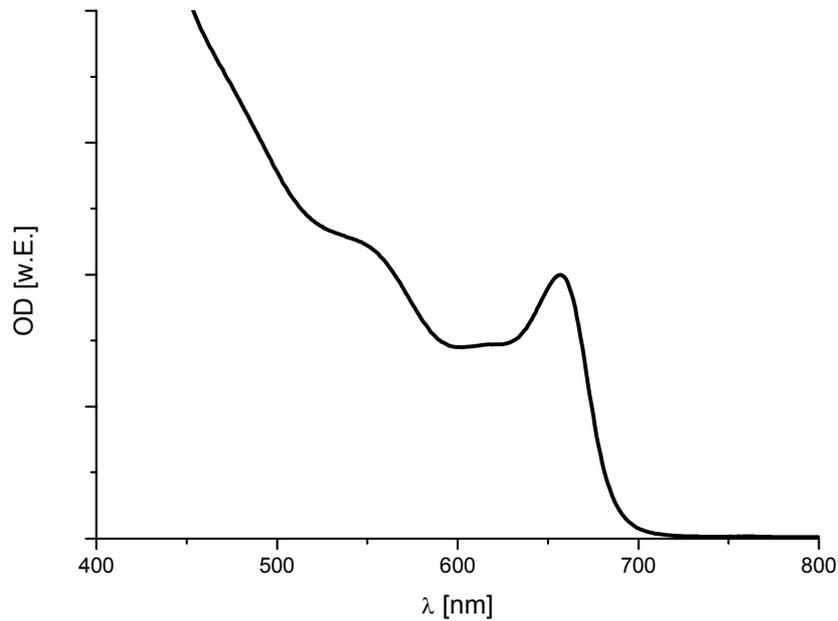


Abbildung 4-8: Absorptionsspektrum von tetrapodförmigen CdTe Nanokristallen.

Eine interessante Eigenschaft dieser Nanokristalle ist, dass die Position des ersten elektronischen Übergangs praktisch nur von der Dicke der elongierten Partikel abhängt, nicht jedoch von ihrer Länge^[37].

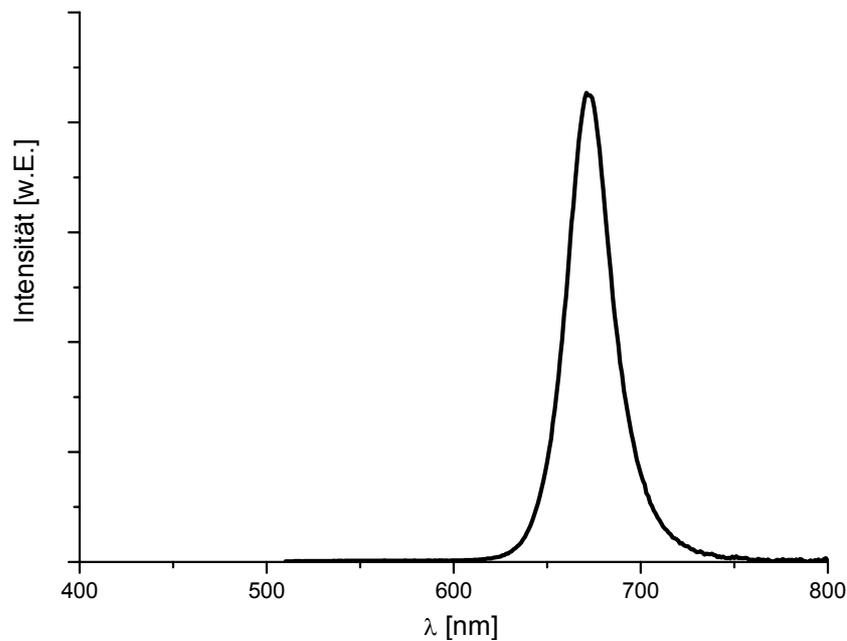


Abbildung 4-9: Emissionsspektrum von tetrapodförmigen CdTe Nanokristallen

4.3.2. TEM Messungen

Synthese in TOP/TOPO entsprechend 3.1.1.:

Abbildung 4-10 zeigt eine TEM-Übersichtsaufnahme von in TOPO synthetisierten CdTe Nanokristallen. Die Aufnahme zeigt deutlich, dass die Teilchen näherungsweise sphärische Geometrie besitzen und eine geringe Polydispersität aufweisen. Erneut sollte jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Reproduzierbarkeit der Synthese in TOPO sehr schlecht ist, so dass es schwierig ist, gezielt eine bestimmte Teilchengröße herzustellen.

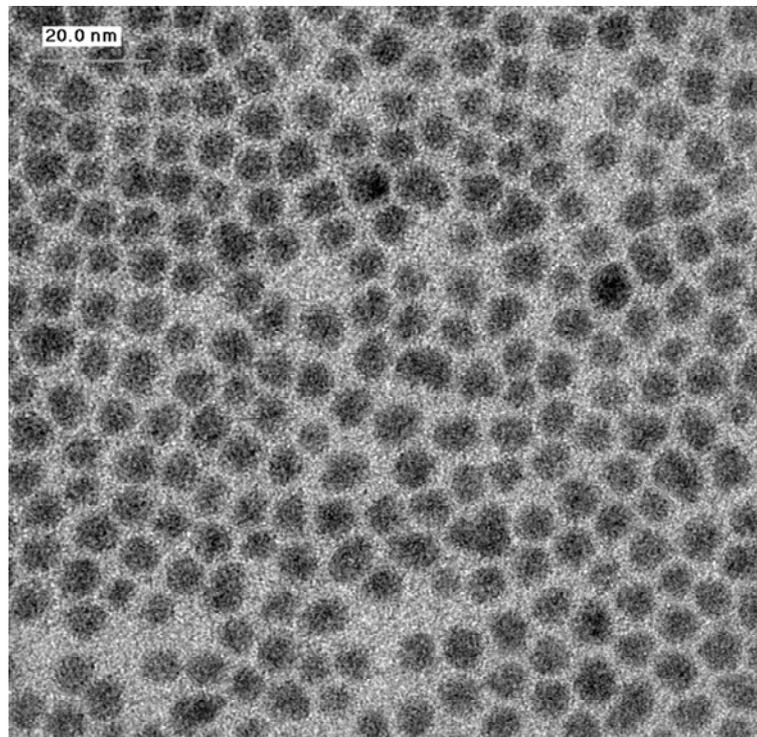


Abbildung 4-10: CdTe Nanokristalle synthetisiert in TOP/TOPO

Synthese in ODE entsprechend 3.1.2 ohne HDA.:

Abbildung 4-11 zeigt eine hochaufgelöste (HR- von „high resolution“) TEM-Aufnahme von CdTe Nanokristallen, die in ODE nur mit TDPA als Stabilisator synthetisiert wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Nanokristalle keine sphärische Geometrie aufweisen. Es handelt sich vielmehr um tri- bzw.

tetrapodförmige Nanokristalle. Diese Art Nanokristalle ist aus der Literatur bereits bekannt. *Alivisatos et al.* haben gezeigt, dass die Tetrapods aus Kernen mit kubischer Kristallstruktur bestehen^[37], auf deren (111)-Facetten die Arme in der hexagonalen Modifikation aufwachsen (senkrecht zur (001)-Netzebene des hexagonalen CdTe).

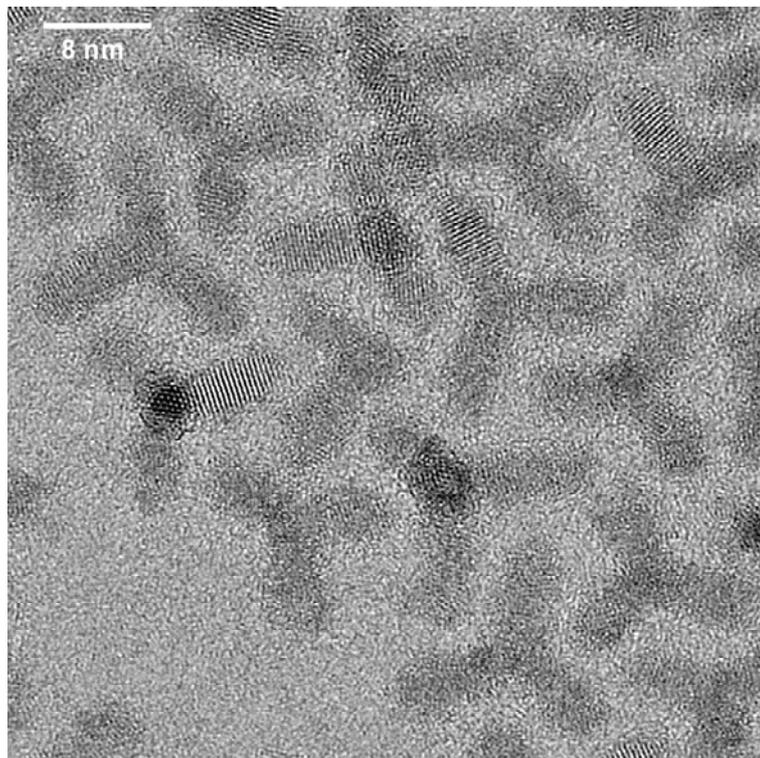


Abbildung 4-11: HR-TEM Aufnahme von in ODE synthetisierten tetrapodförmigen CdTe Nanokristallen

Synthese in ODE entsprechend 3.1.2.:

Unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen, jedoch mit HDA als zusätzlichem Stabilisator, erhält man sphärische Nanokristalle (Abbildung 4-12). Diese Beobachtung legt nahe, dass das HDA insbesondere die 111-Facetten der CdTe Nanokristalle besser stabilisieren kann als TDPA alleine. Wie die optischen Eigenschaften der Nanokristalle bereits vermuten ließen, weisen sie eine sehr geringe Polydispersität auf. Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme zeigt deutlich, dass die Teilchen kristallin sind und keine definierte Vorzugsgeometrie besitzen (Abbildung 4-13).

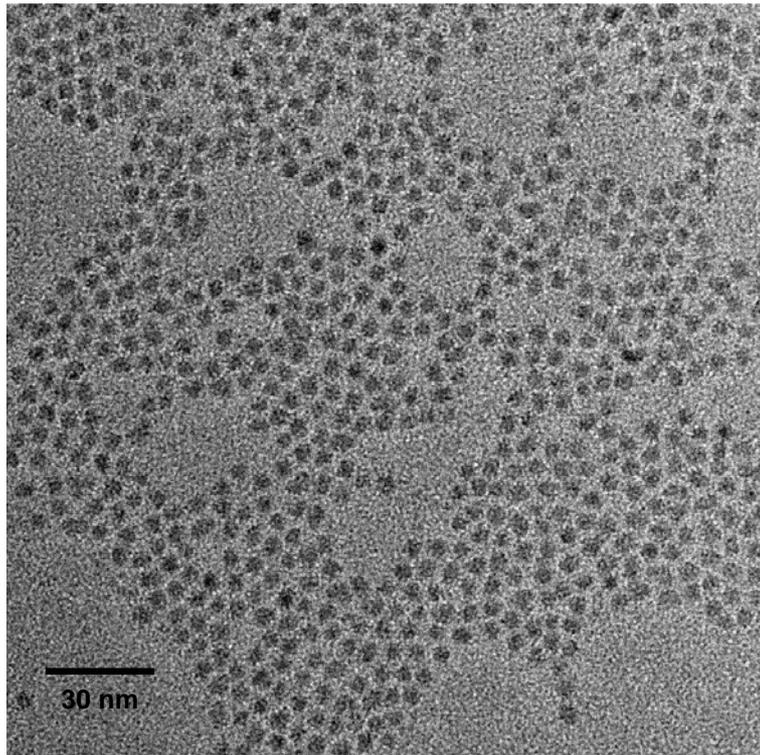


Abbildung 4-12: TEM-Aufnahme von in ODE synthetisierten sphärischen CdTe Nanokristallen

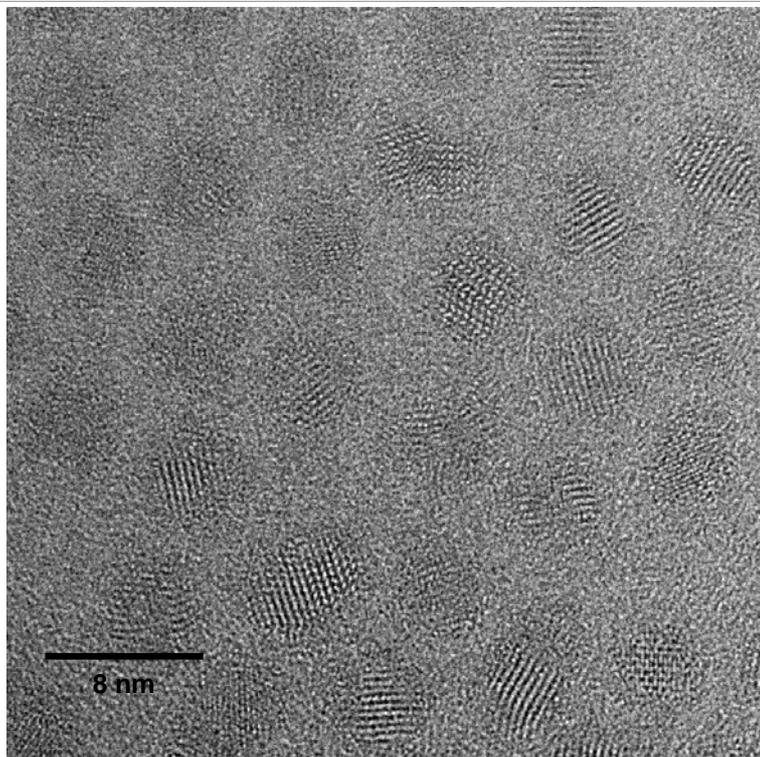


Abbildung 4-13: HR-TEM-Aufnahme von in ODE synthetisierten sphärischen CdTe Nanokristallen

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die von *Peng et al.* vorgestellte Synthese von CdTe Nanokristallen im hochsiedenden aber schwach koordinierenden Lösungsmittel ODE^[38] der Synthese in TOPO in punkto Reproduzierbarkeit und Kontrollierbarkeit überlegen ist. Ebenfalls muss jedoch festgehalten werden, dass eine Modifikation der Synthese nach Peng nötig ist, um sphärische Nanokristalle zu erhalten. Die genaue Wiederholung der Synthese nach Peng liefert im Gegensatz zum Literaturergebnis deutlich elongierte, teilweise tetrapodförmige Nanokristalle und erst durch die Zugabe von HDA als weiteren Stabilisator entstehen sphärische Nanokristalle.

4.4. CdTe/CdS Nanokristalle

Beschichtung in TOPO entsprechend 3.2.1.1.:

4.4.1. Optische Spektroskopie

Abbildung 4-14 zeigt Absorptionsspektren von CdTe Nanokristallen, die mittels H_2S als Schwefelprecursor mit CdS beschichtet wurden. Mit fortschreitender Zugabe von H_2S zeigt sich eine Verschiebung des 1. Absorptionsmaximums hin zu größeren Wellenlängen, die entsprechend der stärkeren Delokalisierung insbesondere des Elektrons auch erwartet wird.

Problematisch bei der Beschichtung von TOP/TOPO stabilisierten Teilchen mittels H_2S ist jedoch die Tatsache, dass eine ausreichend dicke Beschichtung nicht gelingt.

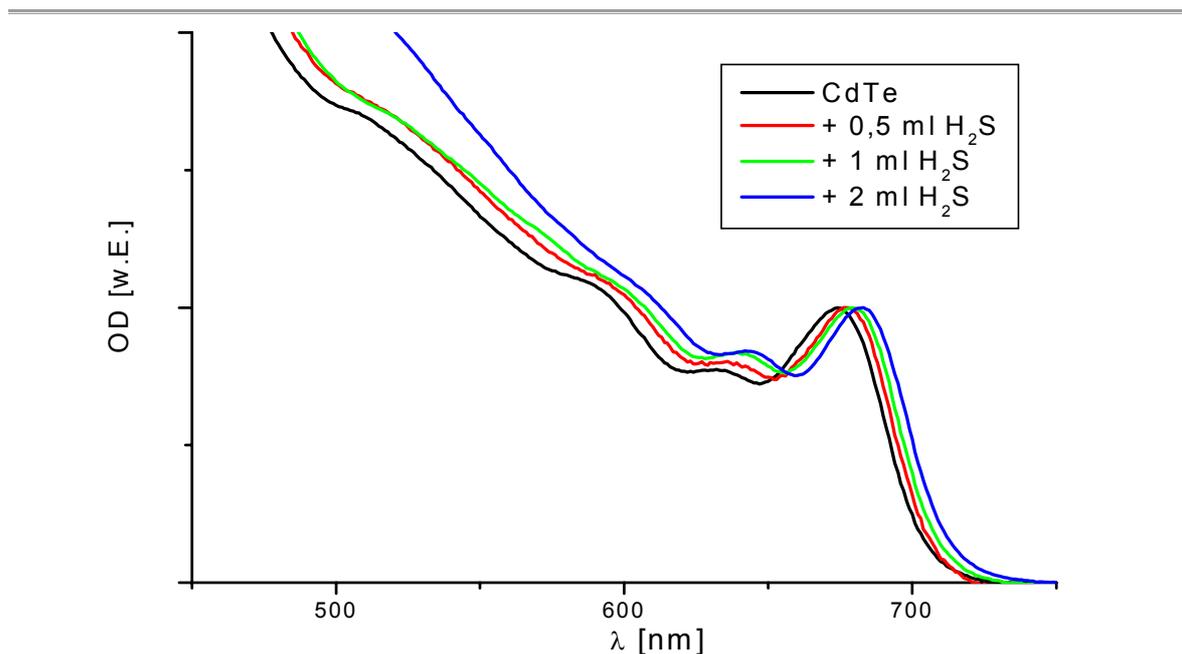


Abbildung 4-14: Absorptionsspektren von mittels Zugabe von H_2S synthetisierten CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen

Die in Abbildung 4-14 auftretende Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs ist deutlich geringer als aufgrund der in Kapitel 2. durchgeführten theoretischen Berechnungen für eine Monolage CdS erwartet. Da sich bei weiterer Zugabe von H_2S separates CdS bildet, ist dieses Verfahren nur unzureichend zur

Beschichtung von CdTe Nanokristallen mit CdS geeignet. Ein mögliches Problem dieses Syntheseverfahrens ist die niedrige Reaktionstemperatur von 120°C [28]. Diese könnte zur Folge haben, dass sich einmal gebildet habende CdS Nukleationskeime nicht wieder auflösen, und somit weitere H₂S Zugabe nur noch zu einem Wachstum von separatem CdS, nicht jedoch zu einem Aufwachsen von CdS auf die CdTe Nanokristalle führt.

Beschichtung in TOPO entsprechend 3.2.1.2.:

Die Absorptions- bzw. Emissionsspektren von CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen, die in TOPO mit (TMS)₂S als S Precursor synthetisiert wurden, sind in Abbildung 4-15 bzw. Abbildung 4-16 dargestellt. Wiederum zeigen die Absorptionsspektren mit fortschreitender Beschichtung eine stärkere Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs hin zu kleineren Energien, was aufgrund der stärker ausgeprägten Delokalisierung der Ladungsträger im Kern-Schale Teilchen zu erwarten ist.

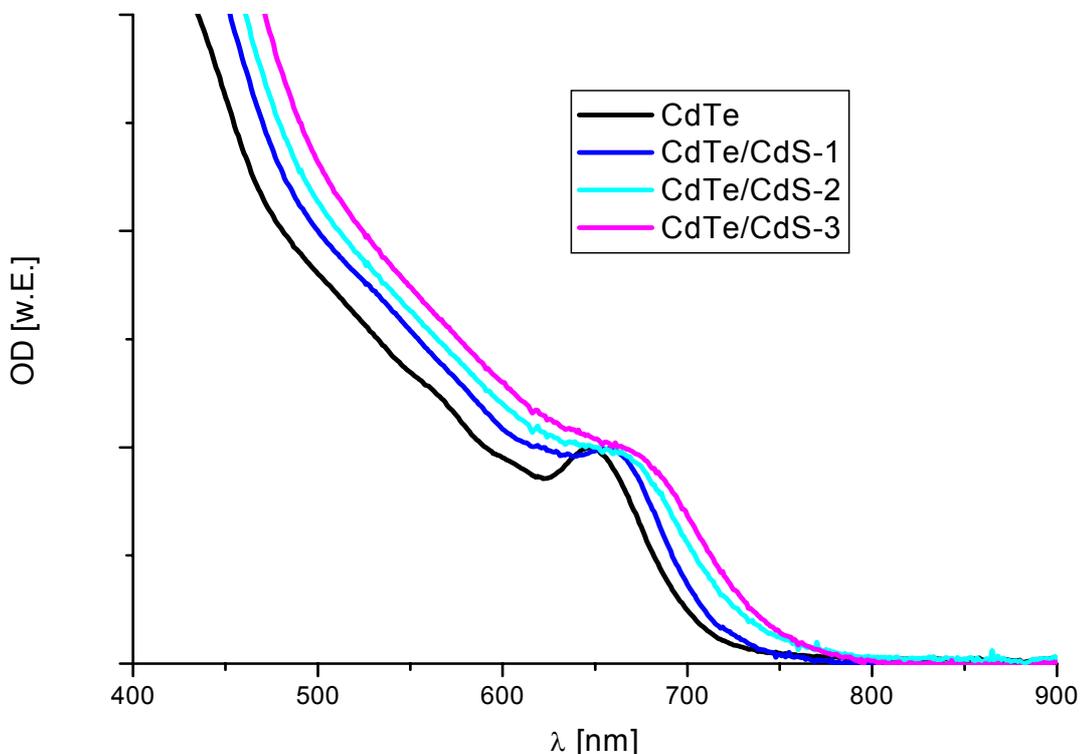


Abbildung 4-15: Absorptionsspektren von CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen, die entsprechend 3.2.1.2. hergestellt wurden.

Zusätzlich tritt eine Verbreiterung des ersten Absorptionsmaximums auf, die auf eine Verbreiterung der Größenverteilung der Probe zurückzuführen ist.

Die Emissionsspektren dieser Proben zeigen für die reinen CdTe Nanokristalle lediglich eine bandkantennahe Emission.

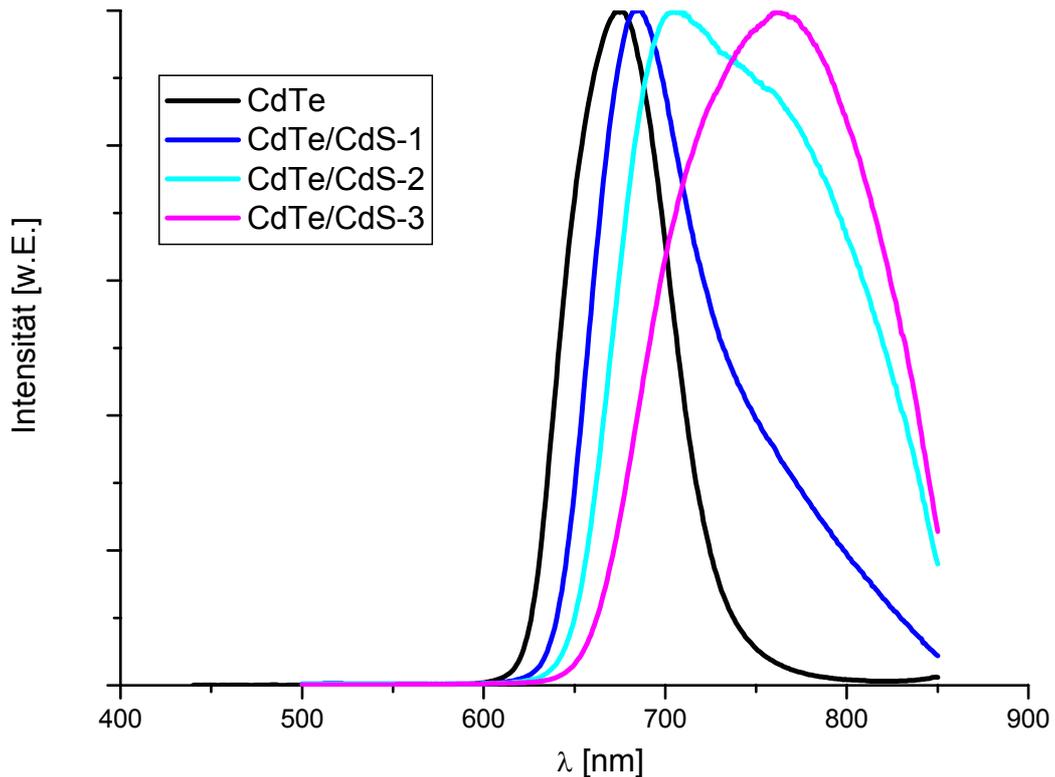


Abbildung 4-16: Emissionsspektren der Proben aus Abbildung 4-15

Die CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen mit einer bzw. zwei Monolagen CdS weisen ebenfalls eine bandkantennahe Emission auf, deren Maximum sich etwa um den gleichen Betrag zu niedrigeren Energien verschiebt wie das Absorptionsmaximum. Zusätzlich tritt bei diesen Proben jedoch ein weiteres Emissionssignal auf, das sich mit der bandkantennahen Emission überlagert. Dieses Signal ist bei Beschichtung mit einer Monolage CdS zunächst nur als leichte Schulter im Emissionsspektrum erkennbar, die bei der Beschichtung mit einer zweiten Monolage CdS an Intensität im Vergleich zur bandkantennahen Emission zunimmt. Bei der Probe mit drei Monolagen CdS überlagern sich die beiden Signale schließlich so stark, dass die bandkantennahe Emission nicht mehr als Maximum zu erkennen ist. Dabei wird vermutlich im Wellenlängenbereich über

800 nm das Emissionssignal durch die hier sehr geringe Detektorempfindlichkeit verfälscht. Das zweite Emissionssignal ist vermutlich auf lokalisierte Ladungsträgerhaftstellen (so genannte „traps“) zurückzuführen, welche bei der Beschichtung entstehen. Diese können auf der Oberfläche des Nanokristalls z.B. in Form von ungesättigten Valenzen auftreten oder aber auch im Übergangsbereich zwischen CdTe Kern und CdS Schale in Form von kristallographischen Fehlstellen oder Versetzungen.

Möglicherweise tritt jedoch während der Beschichtung der CdTe Nanokristalle mit CdS auch eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Mischkristallbildung auf.

Beschichtung von in ODE synthetisierten tetrapodförmigen Nanokristallen entsprechend 3.2.2.1.:

Abbildung 4-17 zeigt das Absorptionsspektrum von mit CdS beschichteten CdTe Tetrapods. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass die Menge an zur Beschichtung eingesetztem Cd bzw. S Precursor unter der fälschlichen Annahme des Vorliegens sphärischer Teilchen berechnet wurde. Somit ist eine Aussage über die zu erwartende Dicke der CdS Schicht nicht möglich. Tatsächlich wäre eine korrekte Berechnung der für eine bestimmte Schichtdicke nötigen Precursormenge mittels des hier vorgestellten Verfahrens via optischer Spektroskopie auch gar nicht möglich, da für Teilchen mit Tetrapodgeometrie die molaren Extinktionskoeffizienten bisher nicht bekannt sind.

Trotzdem gibt das Absorptionsspektrum deutliche Hinweise auf eine Beschichtung der Tetrapods mit CdS in Form einer deutlichen Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs hin zu kleineren Energien.

Alivisatos konnte in seiner Arbeit über CdTe Tetrapods zeigen, dass die Lage des ersten elektronischen Übergangs bei diesen lediglich von der Dicke der Arme abhängt, nicht jedoch von ihrer Länge. Dies sollte im Prinzip analog für beschichtete CdTe Tetrapods gelten, was bedeuten würde, dass die Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs durch eine Ummantelung der Arme mit CdS verursacht wird.

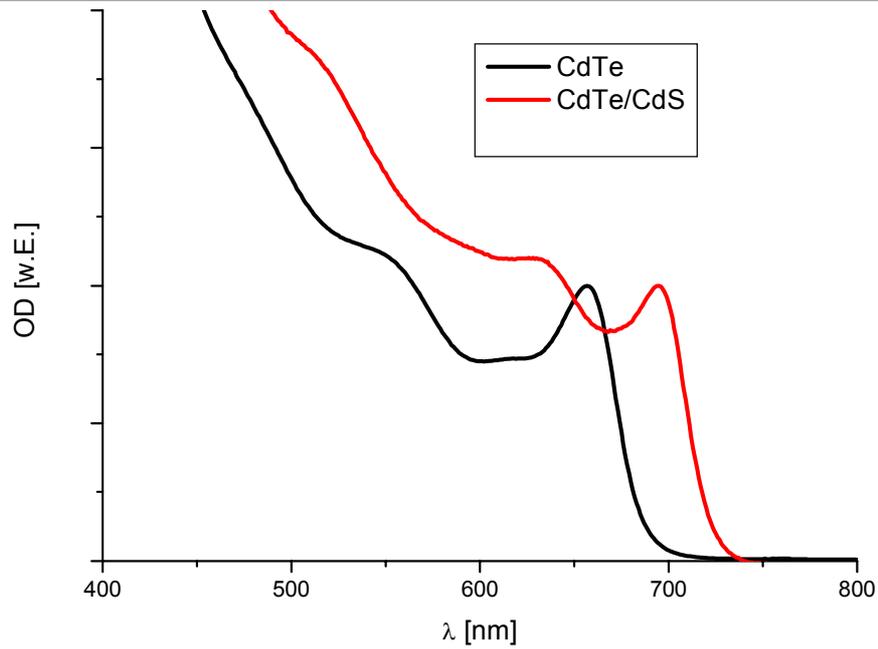


Abbildung 4-17: Absorptionsspektren von mit CdS beschichteten tetrapodförmigen CdTe Nanokristallen

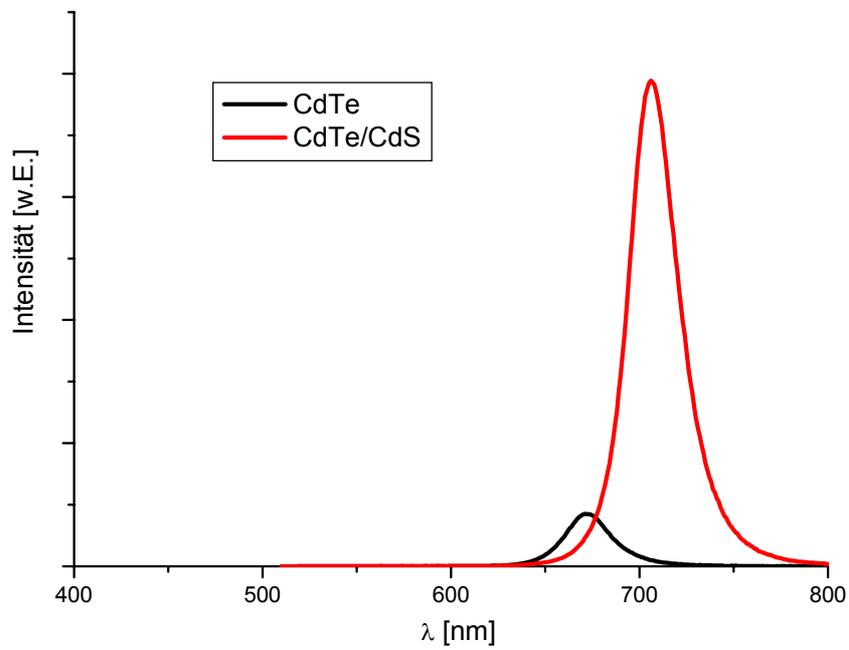


Abbildung 4-18: Emissionsspektren von mit CdS beschichteten tetrapodförmigen CdTe Nanokristallen

Betrachtet man die zugehörigen Emissionsspektren der mit CdS beschichteten tetrapodförmigen CdTe Nanokristalle (Abbildung 4-18), so zeigt sich zum einen eine Verschiebung des Emissionsmaximums hin zu niedrigeren Energien, die von ihrem Betrag her ziemlich genau der Verschiebung des Absorptionsmaximums entspricht. Zum anderen zeigt sich eine deutliche Erhöhung der Quantenausbeute. Diese Erhöhung der Quantenausbeute deutet darauf hin, dass hier die Kristallfacetten der Tetrapods beschichtet werden, die eine große Anzahl von Fehlstellen bzw. freien Valenzen besitzen, welche dann durch die CdS Schicht abgesättigt werden.

*Beschichtung von in ODE synthetisierten sphärischen Nanokristallen
entsprechend 3.2.2.1.:*

Die Absorptionsspektren von mit CdS beschichteten sphärischen CdTe Nanokristallen sind in Abbildung 4-19 dargestellt. Durch die Beschichtung mit CdS verschiebt sich die Lage des ersten elektronischen Übergangs zu niedrigeren Energien. Mit der ersten CdS Schicht verschiebt sich die Lage des ersten Absorptionsmaximums von 631 nm auf 651 nm, mit der zweiten Monolage CdS auf 660 nm und schließlich auf 668 nm mit der dritten Monolage CdS. Dabei ist zu bedenken, dass CdS mit einer Festkörperbandlücke von 2,5 eV in diesem Spektralbereich nicht absorbiert und somit kein separat geformtes CdS für diese Verschiebung verantwortlich sein kann. Die Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs hin zu niedrigeren Energien kann durch eine bessere Relaxation der Ladungsträgerwellenfunktionen in die Schale erklärt werden. Dass die Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen mit der zweiten und dritten Schicht geringer ausfällt als bei der ersten CdS Schicht, wird ebenfalls erwartet, da die Elektronenwellenfunktion in der ersten Schicht bereits einen Großteil ihrer Amplitude verliert. Betrachtet man die Potentiallagen von Leitungs- und Valenzband der beiden Materialien (vgl. Abbildung 4-2), so zeigt sich, dass insbesondere das Elektron sehr gut in die CdS Schicht relaxieren kann, da die Leitungsbandkanten von CdTe und CdS isoelektrisch sind.

Ebenfalls fällt auf, dass der molare Extinktionskoeffizient am ersten Absorptionsmaximum mit zunehmender CdS Beschichtung nicht etwa größer wird wie beim Vergleich verschieden großer CdTe Nanokristalle, sondern zunächst konstant bleibt und später sogar abnimmt. Möglicherweise liegt dies an einem „indirekteren“ Charakter dieses Übergangs, bedingt durch den geringeren Überlapp von Elektron- und Lochwellenfunktion. Die Pfeile in Abbildung 4-19 repräsentieren die entsprechend Kapitel 2. berechneten ersten elektronischen Übergänge für CdTe/CdS Kern-Schale Partikel mit 0 bis 3 Monolagen CdS (Annahme: 0.3 nm Dicke pro Monolage) und einem CdTe Kerndurchmesser von 3,5 nm. Ein Vergleich mit den gemessenen Absorptionsspektren zeigt, dass zwar der prinzipielle Trend, nämlich eine Verschiebung des ersten Überganges hin zu kleineren Energien, die mit weiterer Beschichtung immer weniger stark ausgeprägt ist, tatsächlich vorliegt. Theoretisch sollte diese Verschiebung jedoch viel stärker ausgeprägt sein, als dies in den Absorptionsspektren beobachtet wird. Tatsächlich liegt der gemessene 1. elektronische Übergang des CdTe/CdS Systems mit 3 Monolagen CdS gerade bei dem berechneten Wert für das System mit einer Monolage CdS. Hier liegt die Vermutung nahe, dass tatsächlich nicht das gesamte CdS auf die Nanoteilchen aufgewachsen ist.

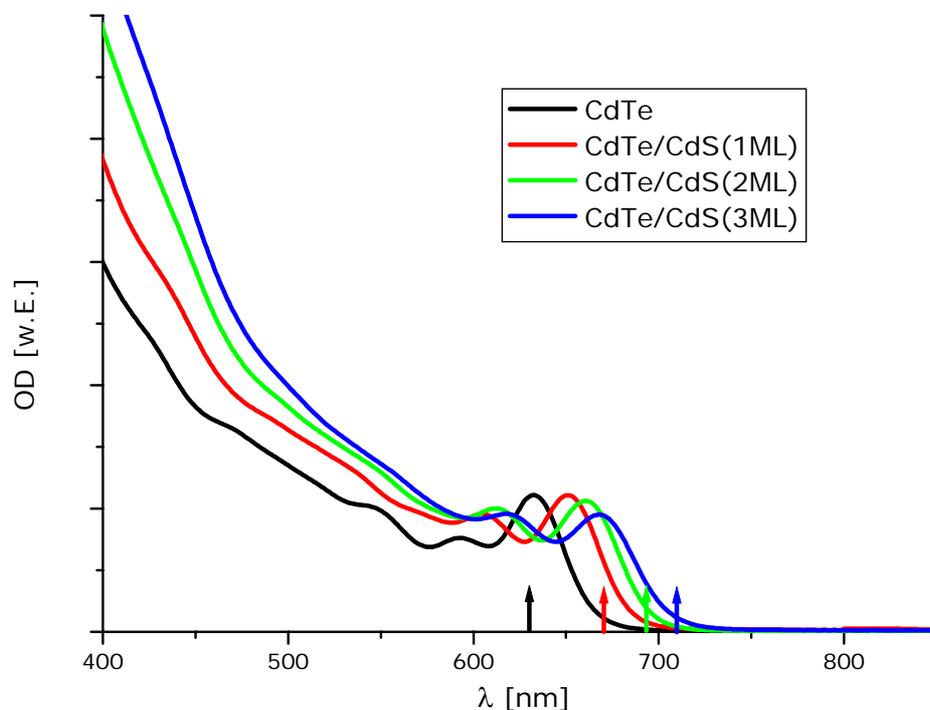


Abbildung 4-19: Absorptionsspektren von in ODE synthetisierten CdTe Nanokristallen und CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristallen mit einer, zwei bzw. drei Monolagen CdS.

Das Aufwachsen des CdS geschieht ohne vorherige Aufreinigung der CdTe Nanokristalle. Somit ist noch überschüssiger Cd Precursor wie auch Te Precursor während des CdS Aufwachsens vorhanden, und es muss überprüft werden, inwiefern weiteres Wachstum der CdTe Nanokristalle unter den Reaktionsbedingungen der CdS Aufwachsprozedur stattfindet. Abbildung 4-20 zeigt das Verhalten der reinen CdTe Nanokristalle unter den CdS Wachstumsbedingungen ohne weitere Precursorzugabe. Die Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs beträgt hier lediglich 2 nm innerhalb von 90 min. D.h., dass innerhalb der Zeitspanne der CdS Aufwachsprozedur kein signifikantes Wachstum der CdTe Teilchen auftritt.

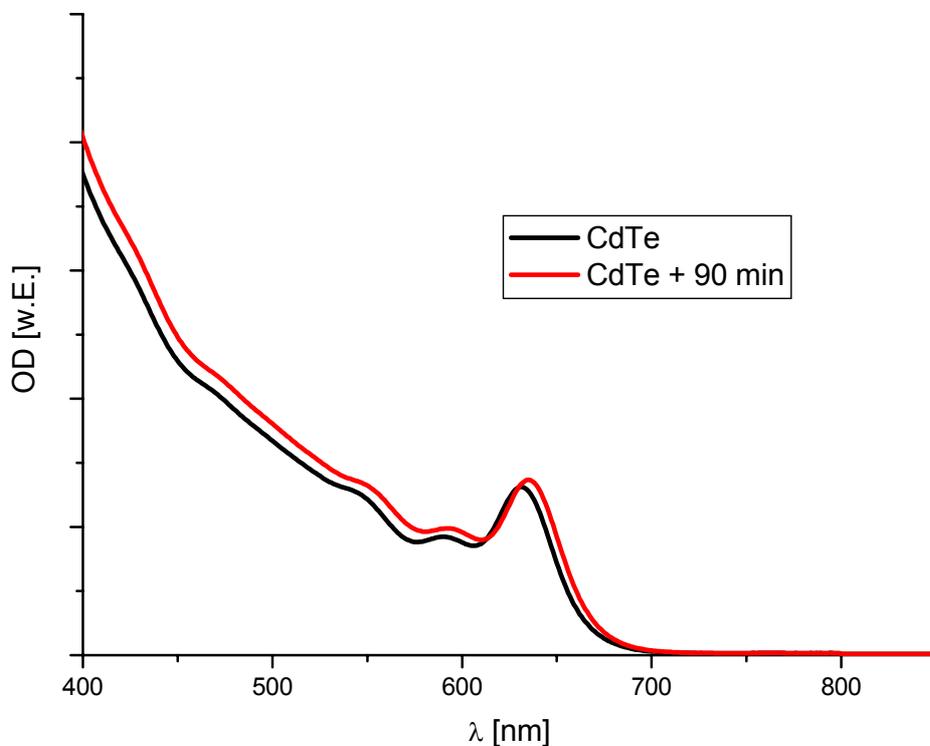


Abbildung 4-20: Absorptionsspektren von CdTe Nanokristallen und CdTe Nanokristallen nach 90 min unter CdS Aufwachsbedingungen ohne Precursorzugabe.

Die Emissionsspektren der CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen zeigen jeweils eine bandkantennahe Emission, die sich mit zunehmender Beschichtung analog zum Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen verschiebt (CdTe: 640 nm, CdTe/CdS-1: 661 nm, CdTe/CdS-2: 671 nm, CdTe/CdS-3: 678 nm). Auch die Halbwertsbreite des Emissionssignals nimmt im Verlauf der Beschichtung nur leicht zu (von 34 nm für die CdTe Kerne auf 40 nm für die CdTe/CdS-3 Kern-

Schale Teilchen). Dies ist ein Hinweis auf eine Beschichtung unter Beibehaltung einer engen Größenverteilung.

Die Emissionsquantenausbeuten wurden relativ zu Rhodamin 6G bestimmt (QA = 96 %). Die Quantenausbeute beträgt für die CdTe Kerne 29 %, steigt dann zunächst an (CdTe/CdS-1, QA = 45 %) und fällt für weitere Beschichtungen mit CdS zunächst leicht (CdTe/CdS-2, QA = 37 %) und dann stark (CdTe/CdS-3, QA = 10 %) ab. Ein ähnlicher Verlauf der Emissionsquantenausbeuten für die Beschichtung eines Materials mit einem Material größerer Bandlücke und einem vergleichsweise großen Unterschied in den Gitterkonstanten wird in der Literatur für CdSe/ZnS Kern-Schale Teilchen beschrieben^[9]. Demnach liegt die Zunahme der Quantenausbeute zu Beginn der Beschichtung an der elektronischen Passivierung der Teilchenoberfläche, d.h. die Ladungsträgeraufenthaltswahrscheinlichkeiten werden an der Teilchenoberfläche aufgrund der größeren Bandlücke des umhüllenden Materials kleiner, „trapping“ von Ladungsträgern wird somit reduziert. Die Abnahme der Quantenausbeute im weiteren Verlauf der Beschichtung liegt vermutlich an stärker werdender kristallographischer Spannung, bedingt durch die Unterschiede in den Gitterkonstanten der beiden Materialien. Hierdurch kommt es vermutlich vermehrt zu Versetzungen und Fehlstellen in den Nanokristallen. Diese können dann neue strahlungslose Rekombinationskanäle öffnen. Da, wie bereits oben erwähnt, im hier vorliegenden Fall im Verlauf der Beschichtung vermutlich keine vollständigen drei Monolagen CdS gebildet werden, ist diese Erklärung nicht direkt übertragbar. Die TEM Aufnahmen zeigen jedoch eine Veränderung der Morphologie im Verlauf der Beschichtung der Nanokristalle, so dass die Möglichkeit von kristallographischen Fehlstellen auch bei unvollständiger Beschichtung gegeben sein kann.

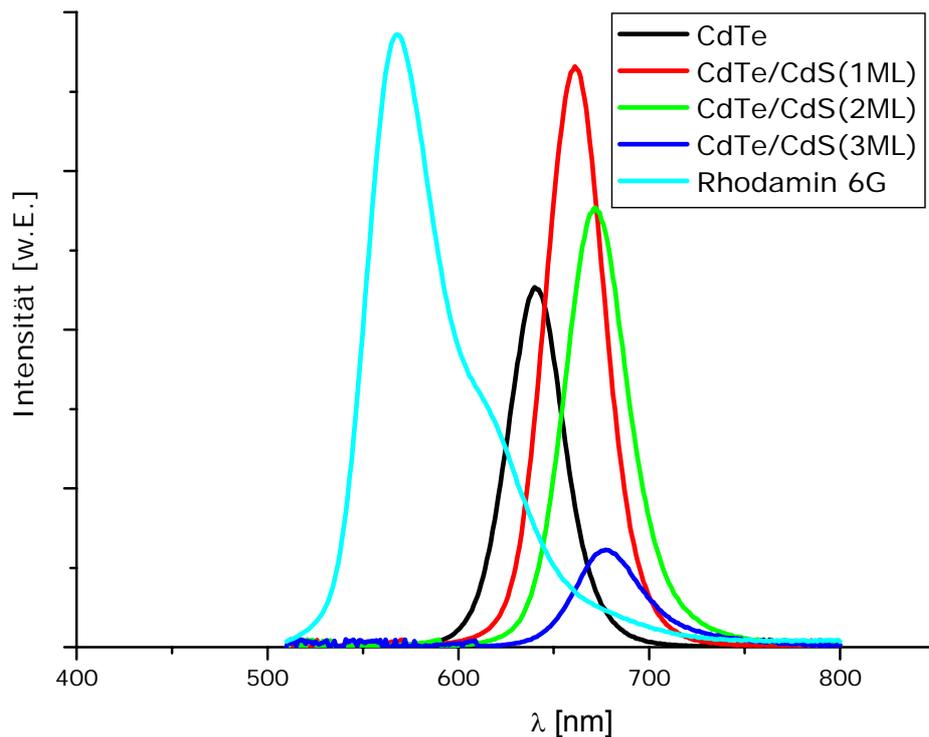


Abbildung 4-21: Emissionsspektren der Proben aus Abbildung 4-19 (Anregungswellenlänge 500 nm, OD(500 nm) = 0,09 für alle Proben

Der prinzipielle Verlauf der Emissionsanregungsspektren ist mit dem der Absorptionsspektren identisch. Insbesondere ergibt sich auch hier bei höheren Anregungsenergien (kürzeren Wellenlängen) eine höhere Emissionsintensität. Dies ist ein guter Hinweis darauf, dass die Zunahme der Absorption in diesem Bereich nicht oder zumindest nicht nur durch separat geformte CdS Teilchen bedingt ist, da diese nicht zum Emissionsanregungsspektrum beitragen sollten.

Trotzdem fällt auf, dass die Emissionsintensität bei allen Proben bei kurzweiliger Anregung niedriger ist, als dies Anhand des Verlaufs der Absorptionsspektren zu erwarten wäre. Dieses Verhalten wurde jedoch z.B. auch für reine CdSe Nanokristalle beobachtet. Eine mögliche Erklärung geht von einer Vielzahl von quasikontinuierlichen Zuständen ca. 300 meV oberhalb des ersten angeregten Zustandes aus (für CdSe Nanokristalle), für die andere nichtstrahlende Relaxationskanäle als für niedrigere angeregte Zustände existieren^[39].

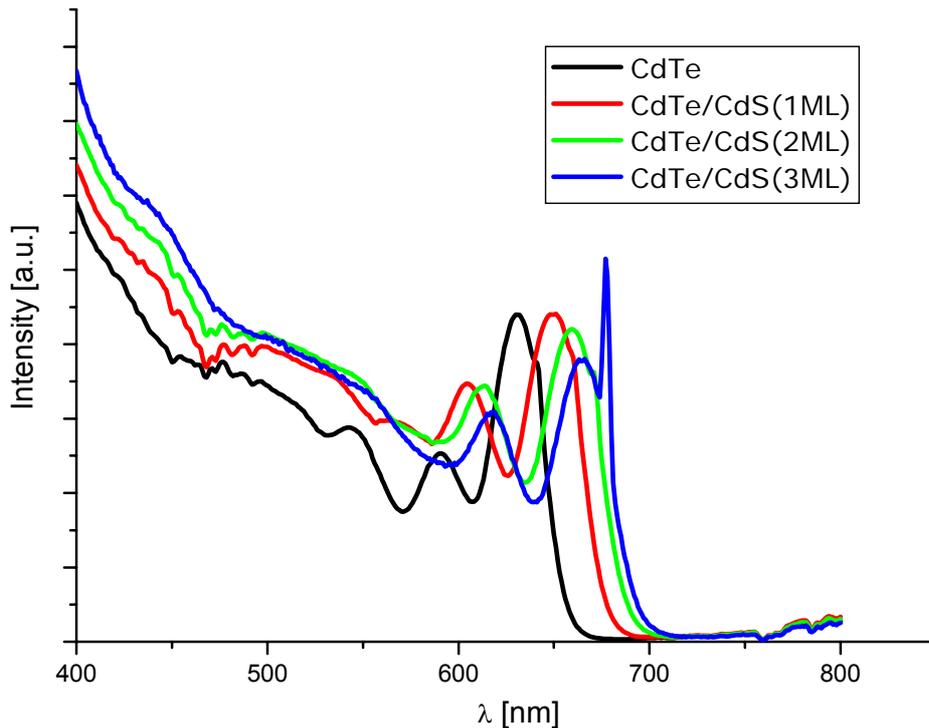


Abbildung 4-22: Emissionsanregungsspektren der Proben aus Abbildung 4-21, die Detektionswellenlänge entspricht dabei dem jeweiligen Emissionsmaximum aus Abbildung 4-21

4.4.2. TEM-Messungen

Beschichtung von in ODE synthetisierten sphärischen Nanokristallen entsprechend 3.2.2.1.:

Abbildung 4-23 zeigt ein TEM-Bild von CdTe/CdS (CdTe/CdS-2) Kern-Schale Teilchen, die entsprechend 3.2.2.1. synthetisiert wurden. Die Polydispersität der Probe ist durch die Beschichtung kaum größer geworden, wie bereits die optische Spektroskopie vermuten lies.

Die Nanokristalle zeigen im Vergleich zu den reinen CdTe Nanokristallen eine leicht veränderte Morphologie. So scheint es, als wären die CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristalle weniger sphärisch in ihrer Morphologie als die CdTe Nanokristalle. Die hochauflösende TEM-Aufnahme gibt einen Hinweis darauf, dass die aufgewachsenen Stellen ebenfalls kristallin sind. Abbildung 4-24 zeigt teilweise einkristalline Nanoteilchen, aber auch einige Teilchen mit kristallographischen Versetzungen.

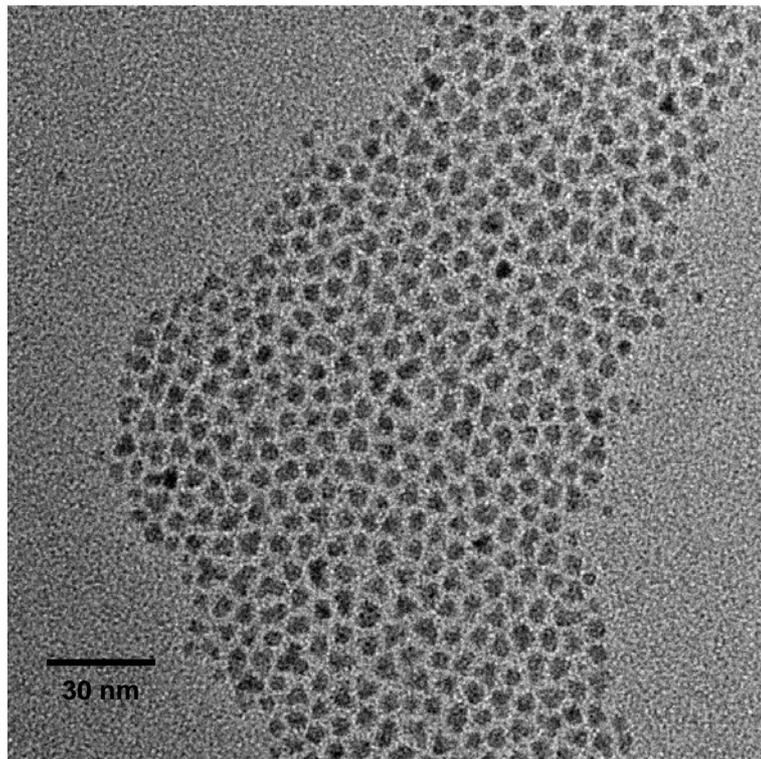


Abbildung 4-23: TEM-Aufnahme von in ODE synthetisierten CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristallen

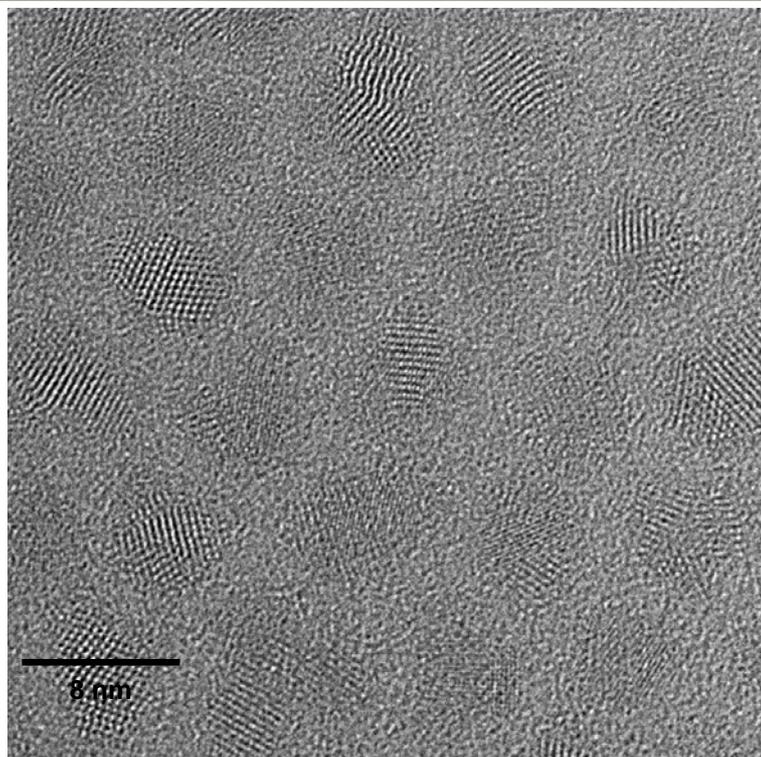


Abbildung 4-24: HR-TEM-Aufnahme von in ODE synthetisierten CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristallen

Zusammenfassend kann für die CdS Beschichtung von CdTe Nanokristallen festgehalten werden, dass das Syntheseverfahren nach 3.2.2.1., also die Beschichtung in ODE ohne vorheriges Ausfällen, das am besten geeignete Verfahren ist. Es liefert Nanokristalle mit geringer Polydispersität, die zudem eine schmale, bandkantennahe Emission zeigen.

4.5. CdTe/CdSe Nanokristalle

4.5.1. Optische Spektroskopie

Beschichtung von in ODE synthetisierten sphärischen Nanokristallen entsprechend 3.2.2.3.:

Abbildung 4-25 zeigt Absorptionsspektren von CdTe Nanokristallen, sowie von CdTe/CdSe Kern-Schale Nanokristallen mit einer, zwei bzw. drei Monolagen CdSe. Der erste elektronische Übergang verschiebt sich mit zunehmender CdSe Beschichtung deutlich zu niedrigeren Energien.

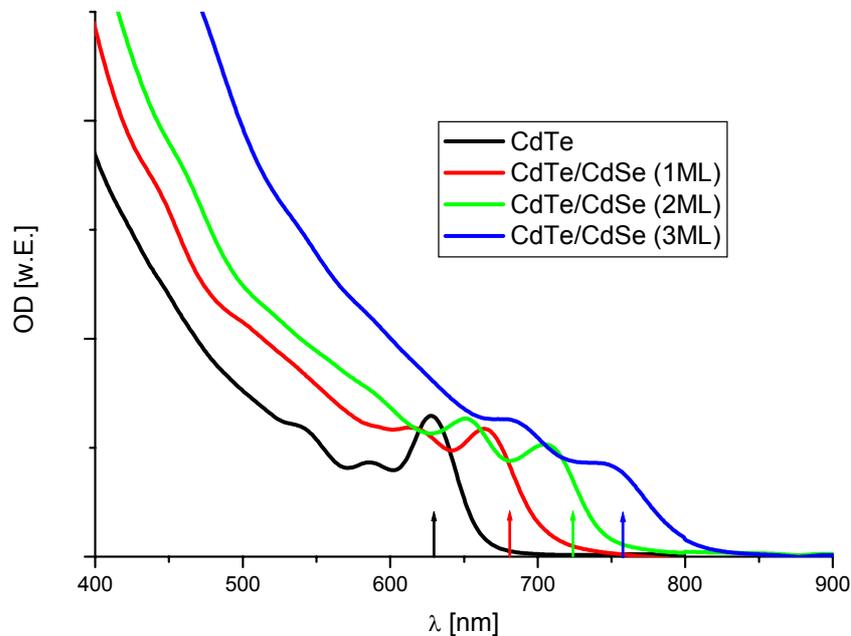


Abbildung 4-25: Absorptionsspektren von CdTe und CdTe/CdSe Kern-Schale (1-3 Monolagen CdSe) Nanokristallen. Die Pfeile gleicher Farbe repräsentieren die Position des berechneten ersten elektronischen Übergangs für die jeweilige Probe.

Ein Vergleich mit den theoretisch berechneten ersten elektronischen Übergängen zeigt gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren.

Weiterhin fällt auf, dass die Oszillatorstärke des zweiten elektronischen Übergangs mit steigender CdSe Beschichtung immer weiter zunimmt und die Oszillatorstärke des ersten elektronischen Übergangs gleichzeitig abnimmt (die Spektren in Abbildung 4-25 sind konzentrationsnormiert). Dies liegt vermutlich

wiederum an einem „indirekteren“ Charakter des ersten elektronischen Übergangs mit zunehmender CdSe Beschichtung, wobei diese Beobachtung im Abschnitt über CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristalle ausführlicher erklärt wird. Die Emissionsspektren der CdTe/CdSe Kern-Schale Nanokristalle mit 2 und 3 Monolagen CdSe sind in Abbildung 4-26 gezeigt. Wiederum zeigen beide Proben ein bandkantennahes Emissionssignal. Ferner nimmt die Stokesverschiebung (die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum) im Vergleich zu reinen CdTe Nanokristallen (Stokesverschiebung ca. 30 meV) deutlich zu auf 49 meV für die CdTe-02 Nanokristalle und auf 64 meV für die CdTe-03 Nanokristalle. Diese größere Stokesverschiebung ist vermutlich ebenfalls auf den „indirekteren“ Charakter des Übergangs in Typ-II Strukturen zurückzuführen, wobei dies für die CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Teilchen ausführlich erläutert werden wird.

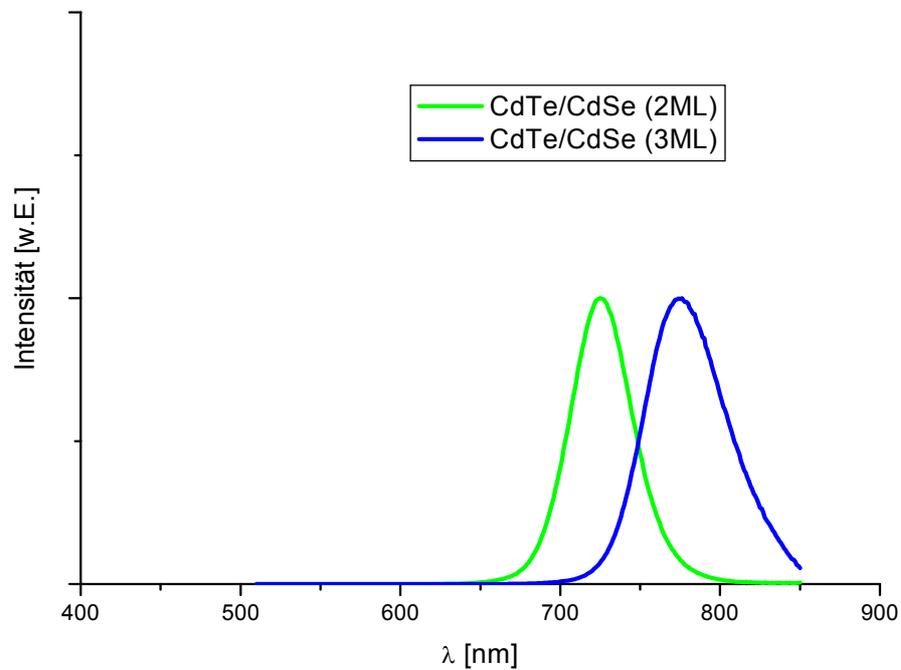


Abbildung 4-26: Emissionsspektren von CdTe/CdSe Kern-Schale Nanokristallen.

4.5.2. TEM-Messungen

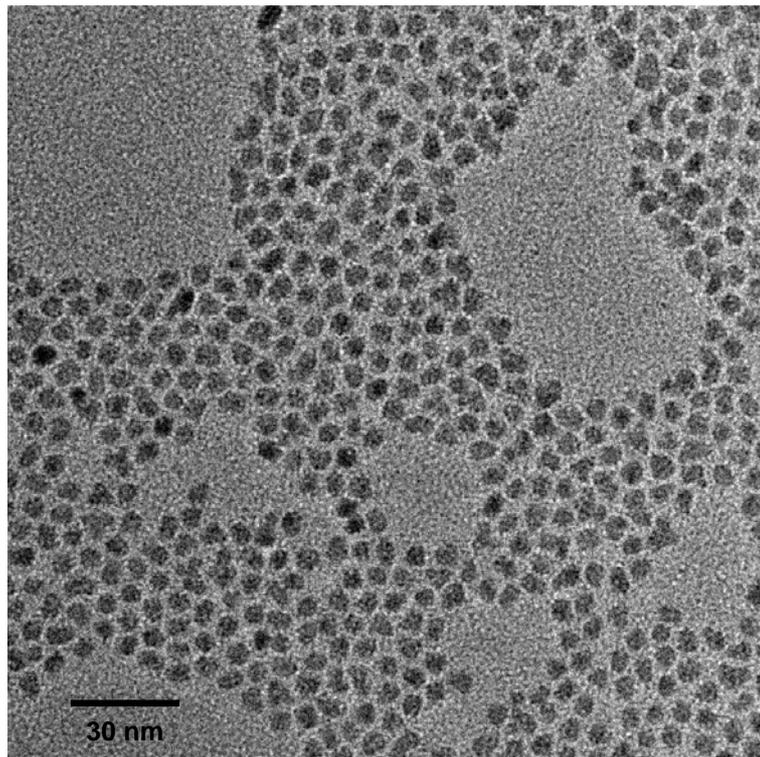


Abbildung 4-27: TEM-Bilder von CdTe/CdSe Kern-Schale Teilchen

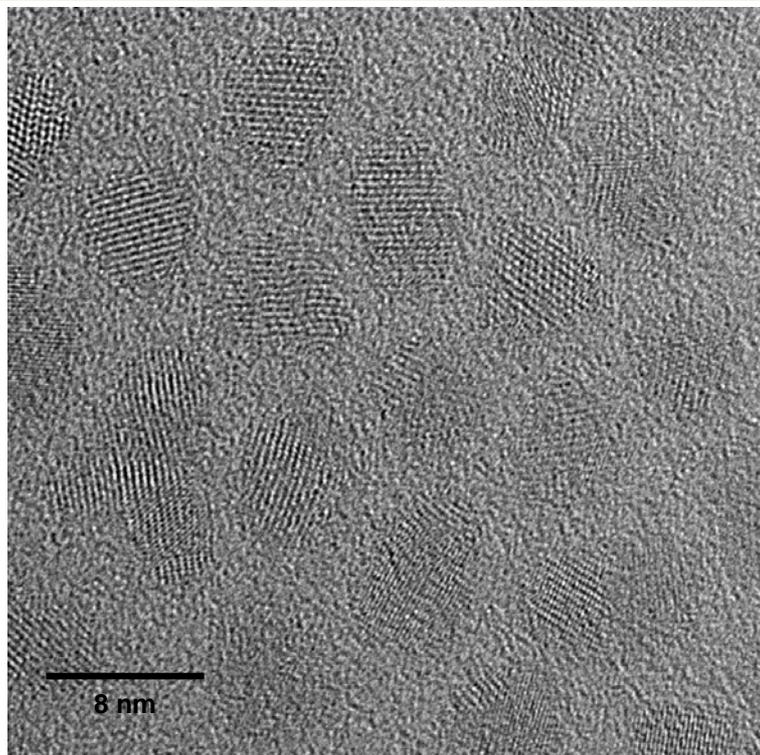


Abbildung 4-28: HR-TEM-Bilder von CdTe/CdSe Kern-Schale Teilchen

Abbildung 4-27 zeigt eine TEM Übersichtsaufnahme der CdTe/CdSe Kern-Schale Teilchen. In diesem Fall scheint die Tendenz zu einem inselartigen Aufwachsen der Hülle weniger stark ausgeprägt zu sein als für die CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristalle. Auch das hochaufgelöste TEM-Bild (Abbildung 4-28) zeigt weniger Versetzungen in den Nanokristallen, in denen Netzebenen zu erkennen sind, als im Falle der CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristalle. Eine mögliche Erklärung besteht in dem weniger großen Gitterkonstantenunterschied zwischen CdTe und CdSe im Vergleich zu dem zwischen CdTe und CdS.

4.6. CdTe/CdS/CdSe Nanokristalle

4.6.1. Optische Spektroskopie

Beschichtung von in ODE synthetisierten CdTe/CdS/CdSe Nanokristallen entsprechend 3.2.2.2.:

Abbildung 4-29 und Abbildung 4-30 zeigen Absorptions- und Emissionsspektren von Proben, die nach der Beschichtung von CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen (2 Monolagen CdS) mit CdSe bei der Verwendung von $(\text{TMS})_2\text{Se}$ als Se Precursor erhalten wurden. Wiederum ist mit fortschreitender Beschichtung in den Absorptionsspektren eine zunehmende Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs hin zu höheren Energien zu erkennen, was auf eine Beschichtung der Nanokristalle hindeutet. Allerdings ist ebenfalls eine starke Verbreiterung des ersten Absorptionsmaximums zu beobachten.

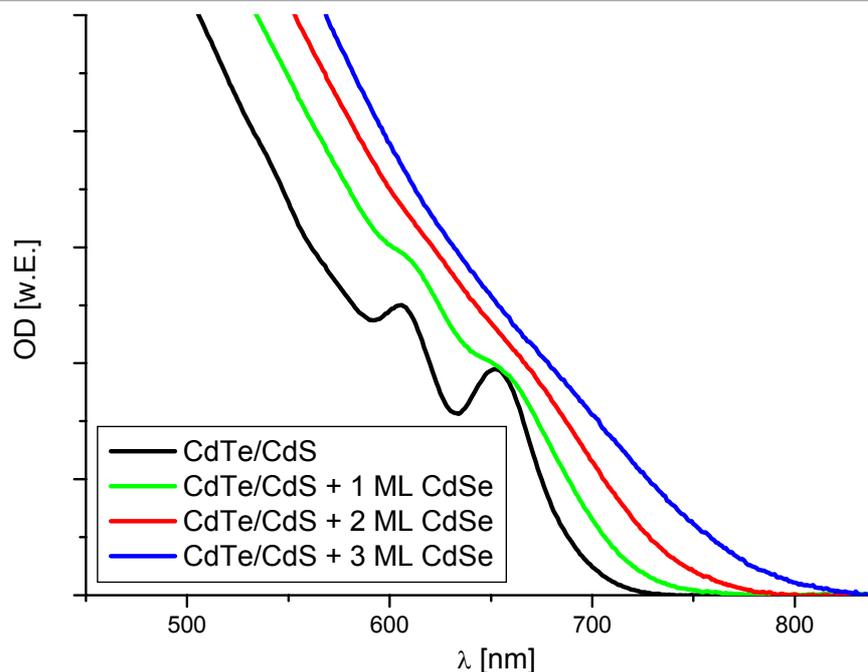


Abbildung 4-29: Absorptionsspektren von CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen (2 Monolagen CdS), die mittels $(\text{TMS})_2\text{Se}$ mit CdSe beschichtet wurden.

Da die Verbreiterung des ersten Absorptionsmaximums bereits bei recht geringen Verschiebungen des ersten Absorptionsmaximums auftritt, ist es als unwahrscheinlich anzusehen, dass ein indirekterer Charakter des Übergangs für

die Verbreiterung verantwortlich ist. Somit ist diese Verbreiterung ein Hinweis auf eine starke Verbreiterung in der Größenverteilung der Probe.

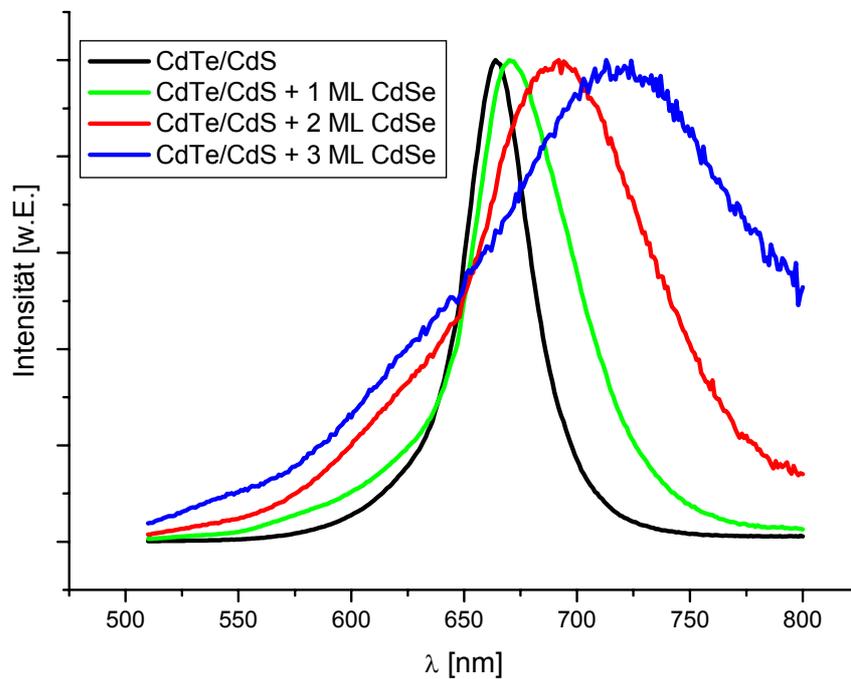


Abbildung 4-30: Emissionsspektren zu den Nanokristallen aus Abbildung 4-29

Betrachtet man die zugehörigen Emissionsspektren, so zeigt sich ebenfalls eine Verschiebung des Emissionssignals hin zu niedrigeren Energien. Auch hier zeigt sich jedoch eine starke Verbreiterung des Emissionssignals. Zusätzlich nimmt die Emissionsquantenausbeute um mehrere Größenordnungen ab. Die CdSe Beschichtung mittels $(\text{TMS})_2\text{Se}$ ist also weniger für die Synthese von Nanopartikeln geringer Polydispersität und hoher Quantenausbeuten geeignet.

Beschichtung von in ODE synthetisierten CdTe/CdS Nanokristallen entsprechend 3.2.2.3.:

Abbildung 4-31 zeigt die Absorptionsspektren von CdTe Kernen (Synthese entsprechend 3.1.1.) sowie von CdTe/CdS Kern-Schale und CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen (Beschichtung mit CdS entsprechend 3.2.2.1., Beschichtung mit CdSe entsprechend 3.2.2.3. mit Aufreinigung entsprechend 3.2.2.4.). Die Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs hin zu niedrigeren Energien wurde bereits unter 4.4.1 beschrieben und erklärt. Dieser

Effekt setzt sich auch mit der CdSe Beschichtung fort. Der erste elektronische Übergang verschiebt sich weiter zu niedrigeren Energien. Dabei ist auffällig, dass die Verschiebung für die erste CdSe Schicht deutlich stärker ausfällt als für die vorhergehende CdS Schicht. Dies liegt daran, dass die untere Leitungsbandkante von CdSe tiefer liegt als im CdTe bzw. CdS. Dies bedeutet, dass das Elektron nicht nur stärker im Kristall delokalisiert wird, wie im Falle der CdS Beschichtung. Vielmehr stellt die CdSe Schicht einen Potentialtopf für das Elektron dar. Ein weiterer zu beobachtender Effekt ist die Zunahme der Oszillatorstärke des zweiten elektronischen Übergangs relativ zum ersten. Dieser beginnt bereits mit der CdS Beschichtung, setzt sich jedoch verstärkt mit der CdSe Beschichtung fort.

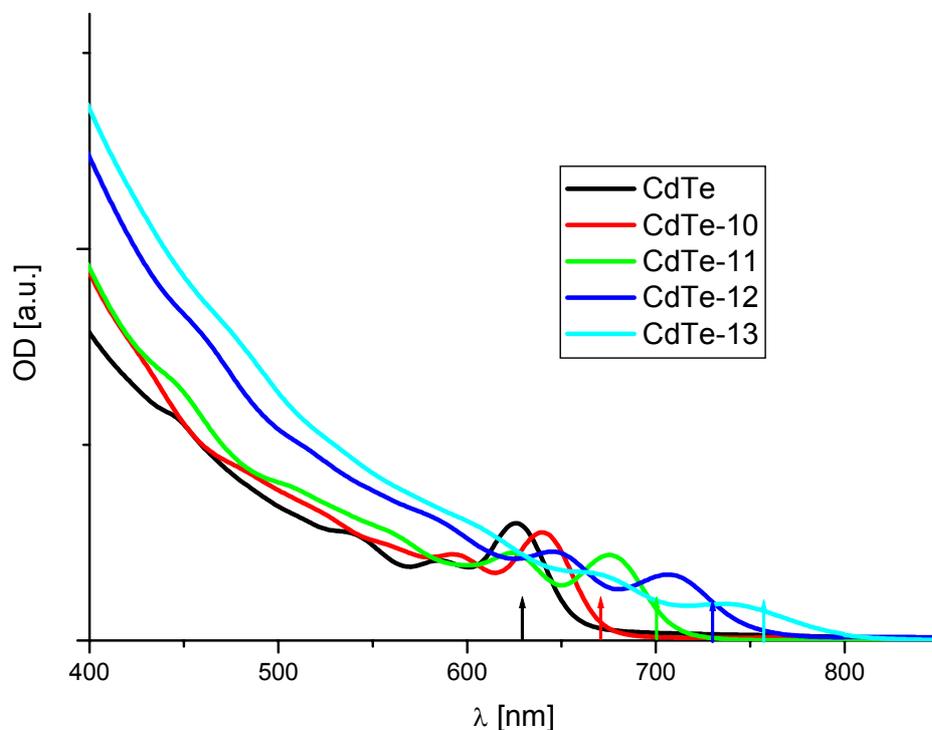


Abbildung 4-31: Absorptionsspektren von CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen mit einer eingebetteten CdS Schicht von einer Monolage Dicke

Dieser Unterschied in den relativen Oszillatorstärken kann durch den unterschiedlich starken Überlapp der zu dem jeweiligen Übergang gehörigen Elektron- und Lochwellenfunktionen erklärt werden. Grundsätzlich sollte ein höherer angeregter Zustand in einem Nanokristall stärker delokalisierte Ladungsträger aufweisen als ein niedrigerer. Im Falle von Elektron- und Lochwellenfunktionen, die schon im ersten angeregten Zustand stark überlappen,

wie dies bei reinen CdTe Nanokristallen der Fall ist, wird keine wesentliche Veränderung des Überlapps im zweiten angeregten Zustand erwartet. Im Falle von Systemen mit einer stärkeren Ladungsträgertrennung im ersten angeregten Zustand sollte jedoch die stärkere Delokalisierung der Ladungsträger im zweiten angeregten Zustand mit einem größeren Überlapp einhergehen. Da die Spektren konzentrationsnormiert sind, wird deutlich, dass der erste elektronische Übergang absolut gesehen im Verlauf der Beschichtung an Oszillatorstärke verliert während der zweite elektronische Übergang von der Oszillatorstärke her praktisch konstant bleibt und erst mit der 3. CdSe Schicht auch leicht an Oszillatorstärke verliert.

In Abbildung 4-32 sind die zu den Proben aus Abbildung 4-31 zugehörigen Emissionsspektren dargestellt. Alle Proben zeigen eine bandkannennahe Emission. Die Halbwertsbreiten der Emissionssignale nehmen mit zunehmender CdSe Beschichtung stetig zu. (Halbwertsbreite CdTe -10 = 100 meV, CdTe-11 = 116 meV, CdTe-12 = 134 meV, CdTe-13 = 149 nm). Dieser Effekt beruht vermutlich im Wesentlichen auf einer sich im Laufe der Beschichtung verbreiternden Größenverteilung der Nanokristalle, wobei diese Verbreiterung in der Größenverteilung sich durch eine Varianz in allen Segmenten der Nanoheterostruktur ergibt.

Die Lagen der ersten Absorptions- sowie der Emissionsmaxima der Proben sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst, zusätzlich sind die entsprechend Kapitel 2. berechneten Übergangsenergien für die jeweiligen Systeme angegeben. Diese stimmen recht gut mit den gemessenen Werten überein, wobei die Differenz wie bereits erwähnt für das CdTe/CdS System am größten ist und die gemessenen Übergänge stets bei etwas höherer Energie liegen, was wiederum für ein teilweise unvollständige Beschichtung spricht.

	CdTe	CdTe-10	CdTe-11	CdTe-12	CdTe-13
Erstes Absorptionsmax. [nm]	625	641	675	706	737
Emissionsmax. [nm]		652	693	730	772
Stokesverschiebung [meV]		33	48	58	76
Berechneter 1. Übergang [nm]	629	671	702	731	758

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Resultate aus der optischen Spektroskopie

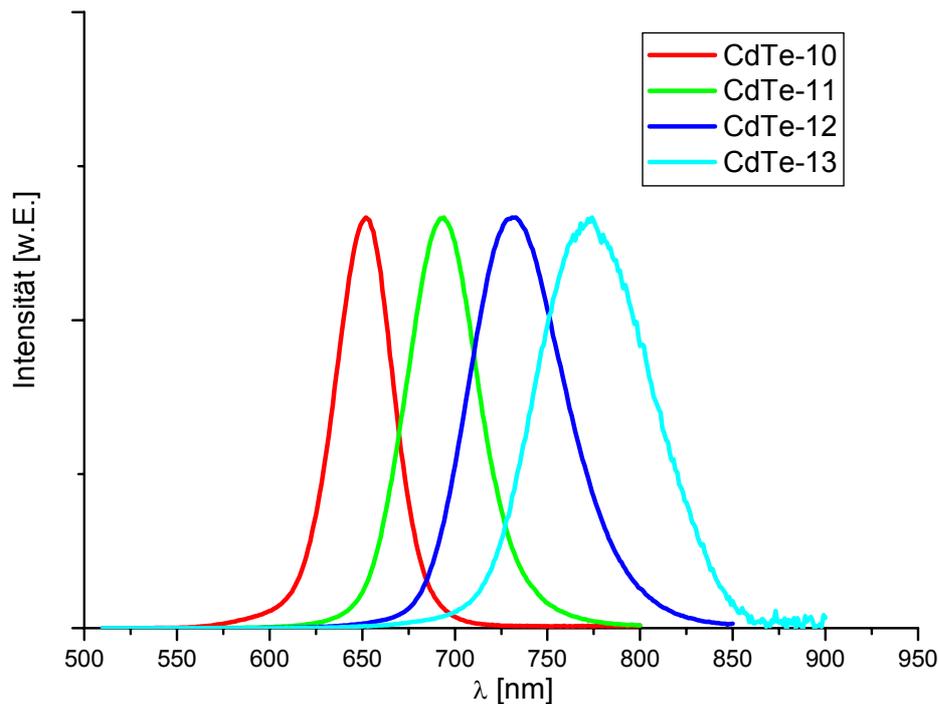


Abbildung 4-32: Emissionsspektren der Proben aus Abbildung 4-31

Weiterhin wird ersichtlich, dass die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum, die so genannte Stokesverschiebung, mit zunehmender CdSe Beschichtung der Nanokristalle immer weiter zunimmt. Auch dieser Effekt kann über die immer stärker ausgeprägte Ladungsträgertrennung in den Systemen mit dickeren Beschichtungen erklärt werden. Die größeren Teilchen in einem Ensemble von Kern-Schale-Schale Teilchen haben vermutlich die größte Varianz in der Dicke der äußeren CdSe Schicht. Somit werden die größten Teilchen in einer solchen Probe eine besonders dicke CdSe Schicht und somit eine besonders starke Ladungsträgertrennung aufweisen, welche nach dem bereits Gesagten mit einer geringeren Oszillatorstärke des ersten elektronischen Übergangs einhergeht. Für das Ensemble der Nanokristalle bedeutet dies, dass sich das erste Absorptionsmaximum, welches eine Überlagerung der Absorption aller in der Probe enthaltenen Teilchen darstellt, zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Setzt man eine von der Größe unabhängige Quantenausbeute voraus, so ergibt sich eine größere Stokesverschiebung.

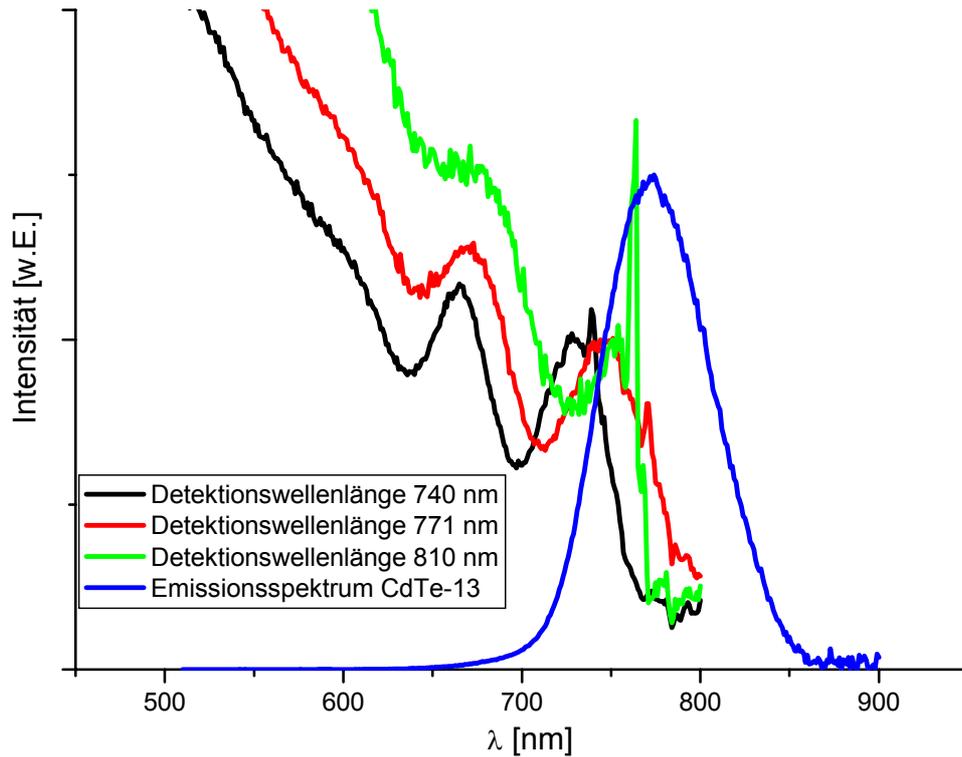


Abbildung 4-33: Emissionsanregungsspektren eines Kern-Schale-Schale Systems gemessen bei verschiedenen Emissionswellenlängen.

Die in Abbildung 4-33 gezeigten Emissionsanregungsspektren bestätigen, dass die bei höheren Wellenlängen emittierenden Teilchen eine deutlich größere Stokesverschiebung aufweisen. Das jeweils bei einer bestimmten Wellenlänge detektierte Emissionsanregungsspektrum einer Probe entspricht dem Absorptionsspektrum der bei dieser Wellenlänge emittierenden Spezies. Somit beträgt die Stokesverschiebung für die bei 740 nm emittierenden Nanokristalle dieser Probe 71 meV (Maximum im Anregungsspektrum bei 710 nm), die Stokesverschiebung der Teilchen die bei 810 nm emittieren beträgt hingegen 118 meV (Maximum im Anregungsspektrum bei 752 nm).

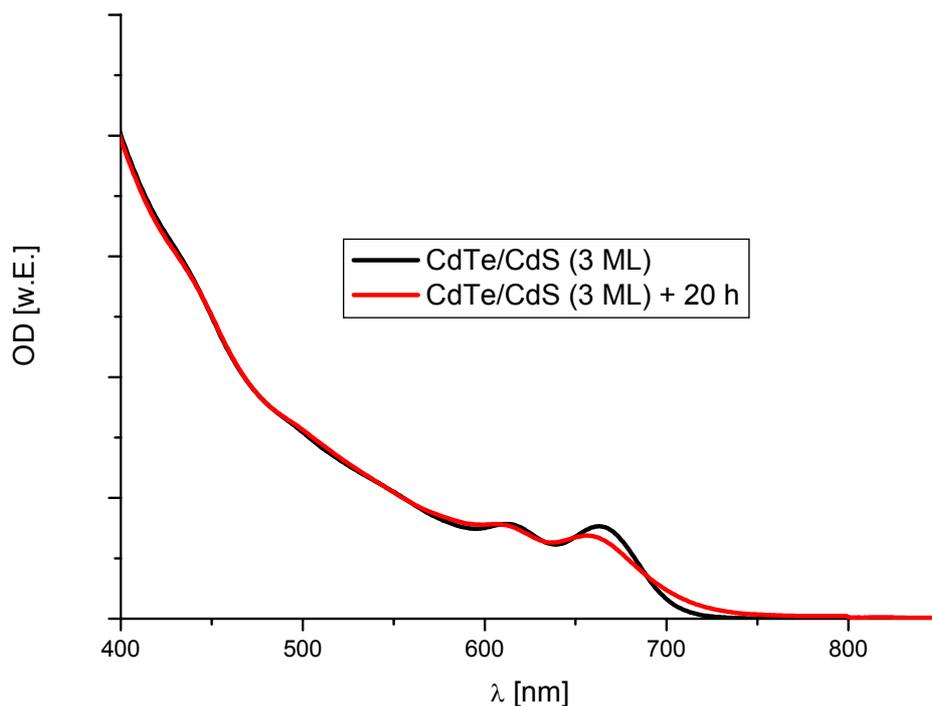


Abbildung 4-34: Absorptionsspektren von CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristallen vor und nach 20 h unter den CdSe Beschichtungsbedingungen

Um die Frage zu klären, ob die CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen unter den CdSe Aufwuchsbedingungen stabil sind oder bereits ohne Precursorzugabe wachsen oder sich anderweitig verändern, wurden CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen für 20 h bei 230°C in ODE erhitzt.

Abbildung 4-34 zeigt die Absorptionsspektren von den CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen und denselben Teilchen nach 20 h unter den Bedingungen der CdSe Beschichtung (230 °C). Da sich das Absorptionsmaximum nicht signifikant verschiebt, scheint kein Wachstum (z.B. durch Ostwaldreifung) stattzufinden. Es tritt jedoch eine leichte Verbreiterung des ersten Absorptionsmaximums auf. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Entweder wird die Größenverteilung der Nanokristalle breiter oder aber es findet eine Änderung ihrer internen Struktur (z.B. eine einsetzende Mischkristallbildung) statt. In jedem Fall ist jedoch die Veränderung im Absorptionsspektrum gering verglichen mit der Änderung durch das Aufwachsen einer Monolage CdSe.

Abbildung 4-35 bis Abbildung 4-38 zeigen Absorptions- und Emissionsspektren von CdTe/CdS Kern-Schale und CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nano-

kristallen mit einer eingebetteten CdS Schicht von zwei bzw. drei Monolagen Dicke.

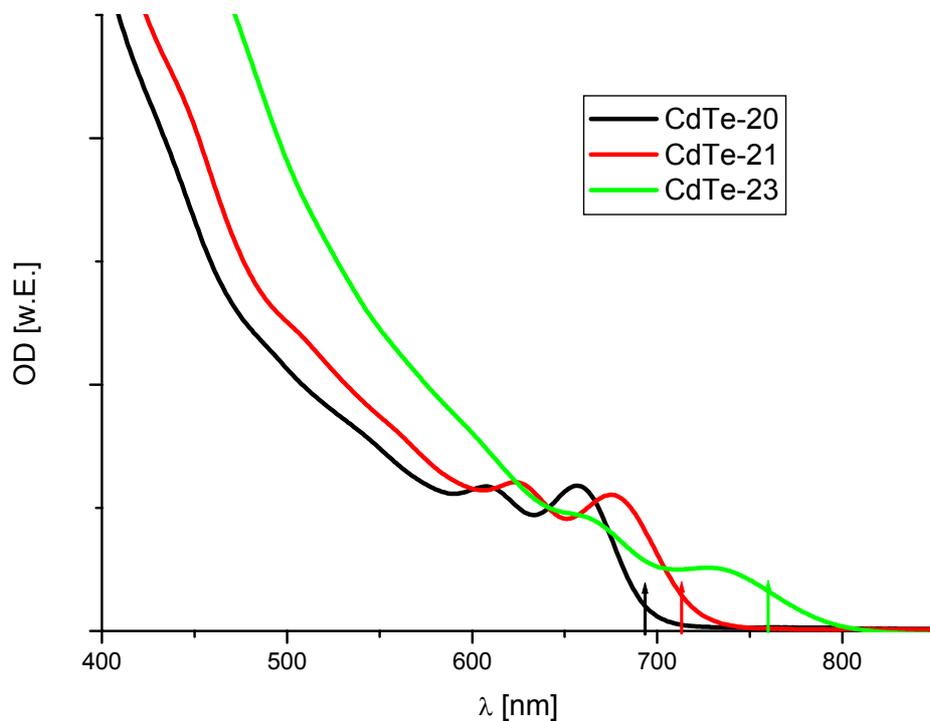


Abbildung 4-35: Absorptionsspektren von CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen mit einer CdS Schichtdicke von 2 Monolagen.

Die Lage des jeweils berechneten ersten elektronischen Übergangs ist wiederum in den Absorptionsspektren mittels gleichfarbiger Pfeile gekennzeichnet. Erneut fällt auf, dass die Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Übergang für die CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristalle am größten ist und mit zunehmender CdSe Beschichtung kleiner wird. Dies liegt vermutlich daran, dass der elektronische Einfluss der CdS Schicht mit zunehmender CdSe Beschichtung immer schwächer wird, da die CdSe Schicht ein Potentialminimum für das Elektron darstellt und somit einen deutlich stärkeren Einfluss auf die energetische Lage des ersten elektronischen Übergangs besitzt als die CdS Schicht.

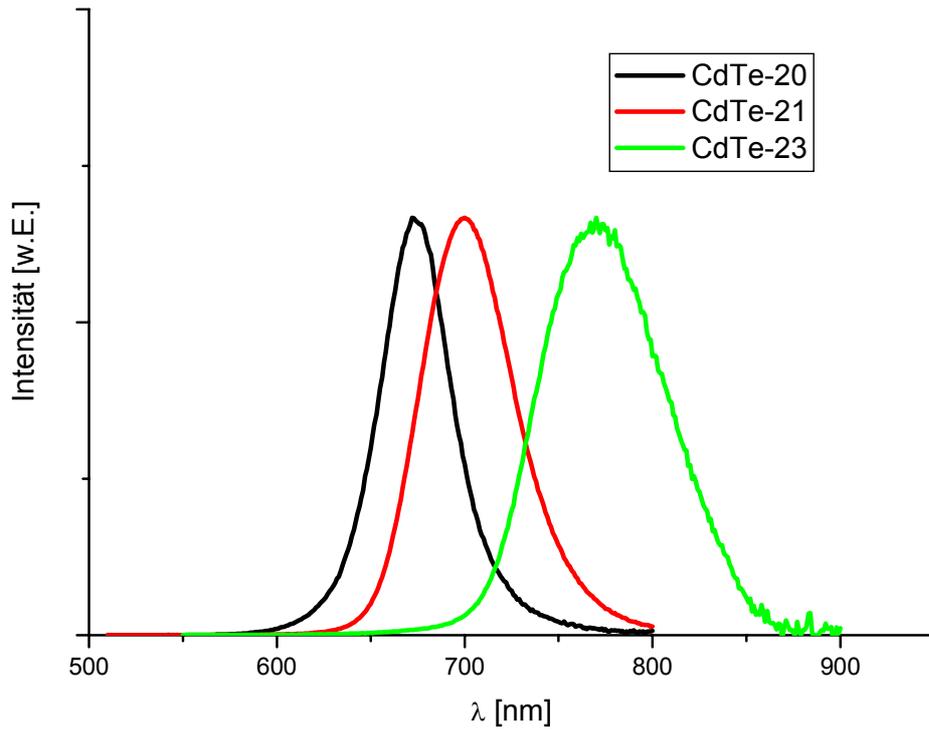


Abbildung 4-36: Emissionsspektren von CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen mit einer CdS Schichtdicke von 2 Monolagen

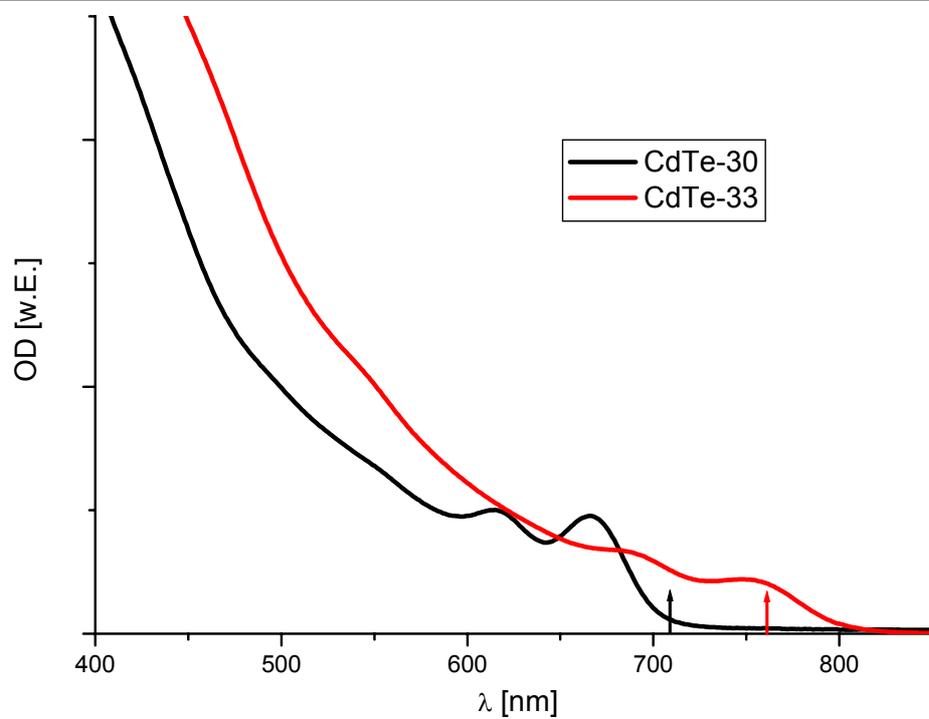


Abbildung 4-37: Absorptionsspektren von CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen mit einer CdS Schichtdicke von 3 Monolagen

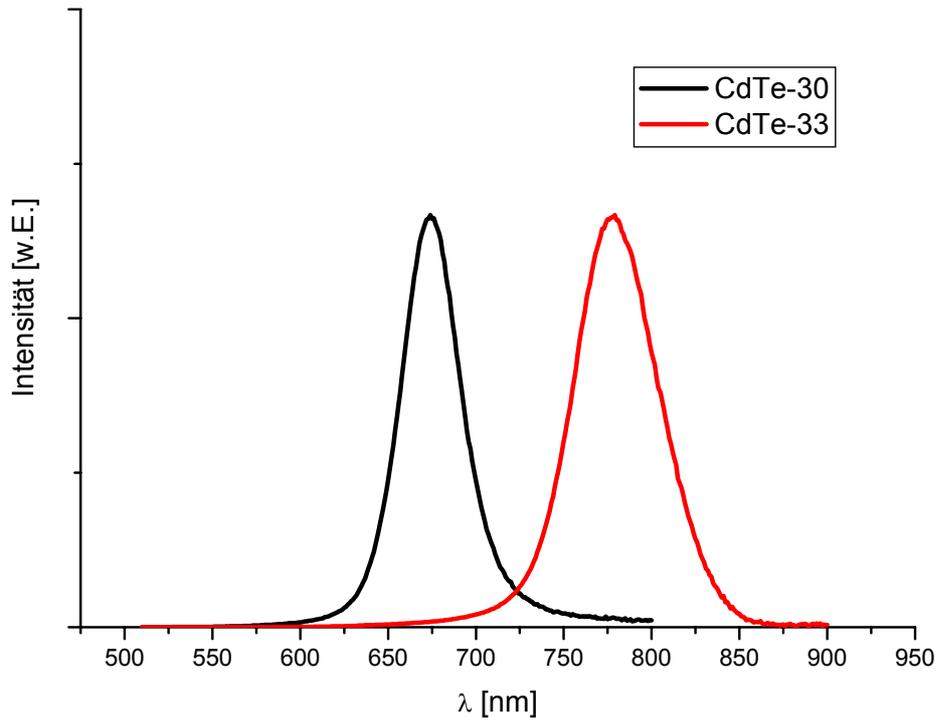


Abbildung 4-38: Emissionsspektren von CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen mit einer CdS Schichtdicke von 3 Monolagen.

Die Absorptions- und Emissionsspektren der jeweiligen Endprodukte der verschiedenen Synthesen (d.h. mit jeweils drei Monolagen in der äußeren Schicht) sind in Abbildung 4-39 und Abbildung 4-40 dargestellt.

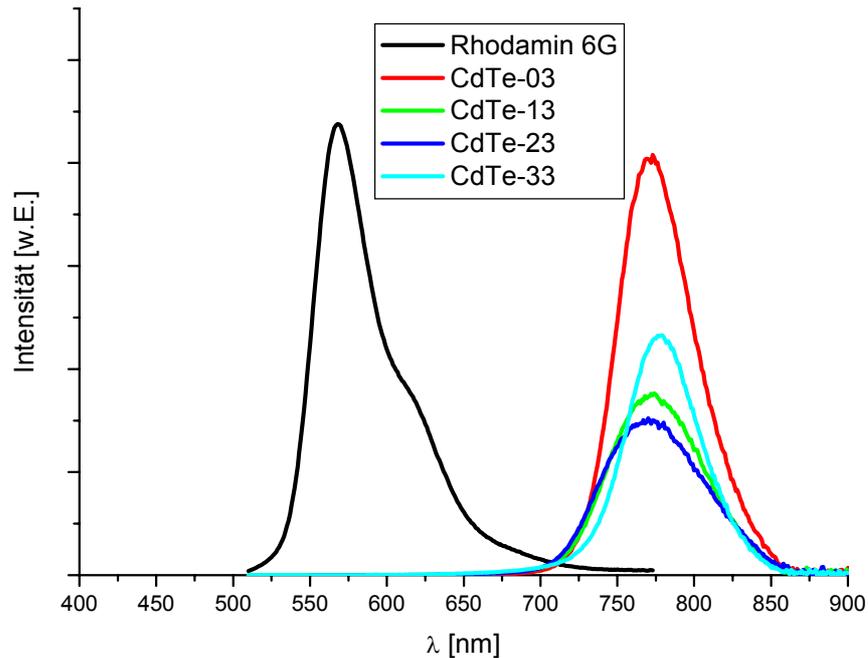


Abbildung 4-39: Emissionsspektren von CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen mit unterschiedlich dicker CdS Schicht.

Die Emissionsspektren in Abbildung 4-39 zeigen für alle 4 Strukturen eine sehr ähnliche Emissionsbande. Auch die theoretischen Berechnungen für diese vier Systeme lassen erwarten, dass die Energie des ersten elektronischen Übergangs für alle 4 Systeme sehr ähnlich ist. In Abbildung 4-40 sind die Übergangsenergien des CdTe-03 und des CdTe-33 Systems in Form von senkrechten Pfeilen dargestellt, die Übergangsenergien der anderen beiden Systeme liegen zwischen diesen beiden Werten. Weiterhin ist aus Abbildung 4-39 ersichtlich, dass die Quantenausbeuten aller Systeme hoch bleiben (CdTe-03: QA = 50 %, CdTe-13: QA = 27 %, CdTe-23: QA = 24 %, CdTe-33: QA = 29 %).

Die konzentrationsnormierten Absorptionsspektren sind am Absorptionsansatz ebenfalls sehr ähnlich, bei höheren Energien besitzen jedoch die Systeme mit einer dickeren CdS Schicht auch eine deutlich stärkere Absorption. Wichtig ist hier wiederum festzuhalten, dass diese höhere Absorption bereits oberhalb von 500 nm (entspricht der Festkörperbandlücke von CdS) einsetzt und somit nicht auf separat gebildete CdS Teilchen zurückzuführen ist.

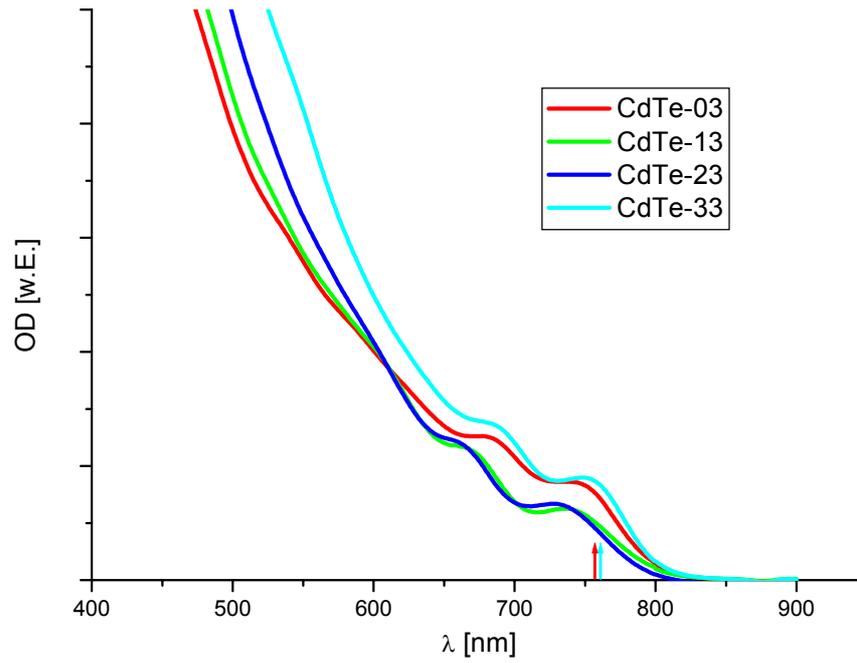


Abbildung 4-40: Konzentrationsnormierte Absorptionsspektren von CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen mit unterschiedlich dicker CdS Schicht.

4.6.2. TEM-Messungen

*Beschichtung von in ODE synthetisierten CdTe/CdS Nanokristallen
entsprechend 3.2.2.3.:*

Abbildung 4-41 zeigt TEM Übersichtsaufnahmen von reinen CdTe Kernen, CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen, CdTe/CdSe Kern-Schale Teilchen und verschiedener CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Teilchen.

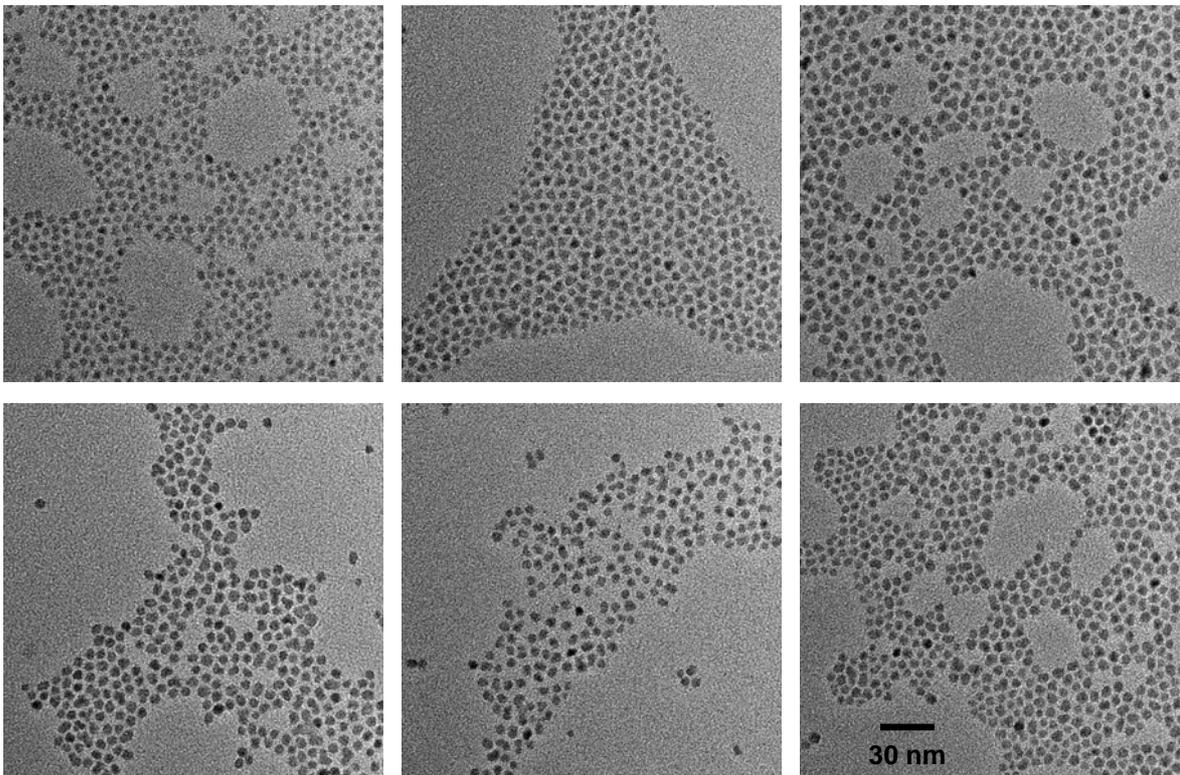


Abbildung 4-41: TEM-Übersichtsaufnahmen von CdTe Teilchen (oben links), CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen (oben Mitte, CdTe-30) und CdTe/CdSe Kern-Schale Teilchen (oben rechts, CdTe-03) sowie verschiedenen CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Teilchen (unten, von links nach rechts 1 bis 3 Monolagen CdS, CdTe-13, CdTe-23 und CdTe-33).

Die Übersichtsaufnahmen zeigen, dass alle Proben nur eine geringe Polydispersität aufweisen und die Nanokristalle jeder Probe einheitliche Morphologien besitzen.

Weiterhin zeigt sich jedoch, dass keine der Synthesen sphärische Nanokristalle liefert. Besonders die CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristalle besitzen sehr häufig inselartige Aufwüchse. Die Größenhistogramme zu den TEM-Aufnahmen sind in

Abbildung 4-42 und Abbildung 4-43 dargestellt. Für die reinen CdTe Teilchen ergibt sich ein mittlerer Durchmesser von 4,9 nm ($\pm 1,1$ nm). Es fällt auf, dass dieser Wert recht weit von dem Teilchendurchmesser entfernt ist, der sich aus der Lage des ersten Absorptionsmaximums aus der optischen Spektroskopie errechnet wurde (ca. 3,5 nm). Hierfür können mehrere Gründe angeführt werden. Zunächst ist das Modell zur Berechnung der Übergangsenergien eine von ideal sphärischen Teilchen ausgehende Näherung. Weiterhin ist bei der Absorptionsspektroskopie immer nur die „elektronische“ Größe der Nanokristalle von Bedeutung, so können z.B. amorphe Randbereiche keinen Beitrag zum Absorptionsspektrum haben, wohl aber zum mittels TEM bestimmten Durchmesser.

Schließlich unterliegt die Teilchengrößenbestimmung aus den TEM-Bildern einem subjektiv systematischen Fehler, da der „Rand“ eines Teilchens aufgrund des dort verminderten Elektronenwegs und des daraus resultierenden verminderten Kontrasts extrem schwer festzulegen ist.

Für die CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen und die CdTe/CdSe Kern-Schale Teilchen ergeben sich mittlere Teilchendurchmesser von 5,7 nm ($\pm 1,2$ nm) (CdTe-30) bzw. 6,1 nm ($\pm 1,1$ nm) (CdTe-03). Bereits hier bleiben die mittels TEM gemessenen Teilchendurchmesser deutlich hinter denen zurück, die für die Idealstrukturen anhand der zugegebenen Precursormenge erwartet werden würden.

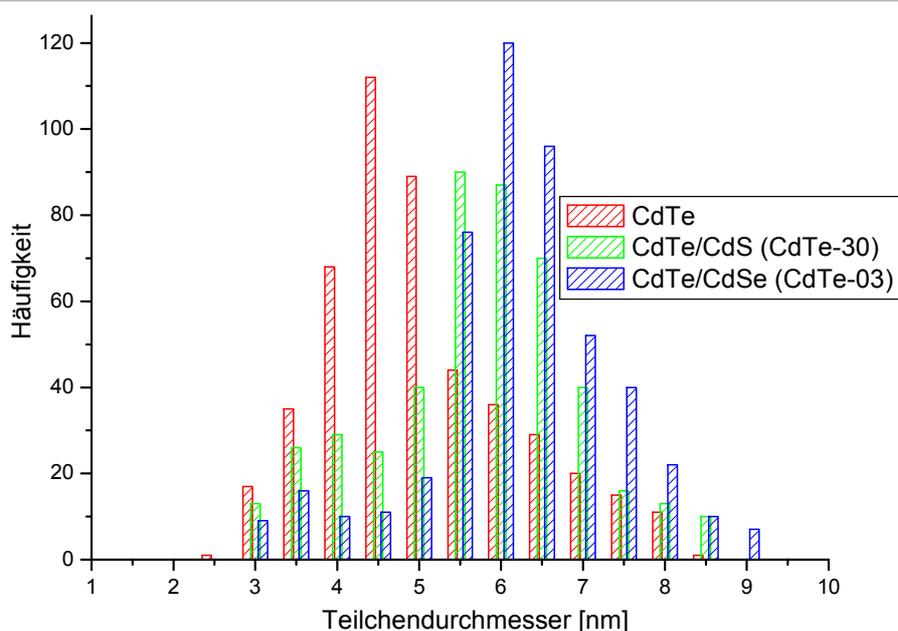


Abbildung 4-42: Größenhistogramme von CdTe, CdTe/CdS und CdTe/CdSe Nanokristallen.

Ausgehend von einem Kerndurchmesser von 4,9 nm sollte der Durchmesser sowohl der CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen als auch der CdTe/CdSe Kern-Schale Teilchen mit einer Hülle von je ca. 3 Ionenmonolagen ca. 6,7 nm betragen. Diese Abweichung zu den tatsächlich bestimmten Durchmessern deutet stark darauf hin, dass der Aufwuchsprozess nicht quantitativ abgelaufen ist. Insbesondere das Aufwachsen der CdS Schicht scheint sowohl entsprechend den TEM Daten als auch entsprechend den optischen Daten nicht vollständig zu verlaufen. Vielmehr sprechen beide Analysemethoden hier für eine Beschichtung mit nur etwas mehr als einer Monolage CdS. Die Ergebnisse der CdSe Beschichtung scheinen in beiden Fällen im deutlich besseren Einklang mit den Erwartungen zu sein.

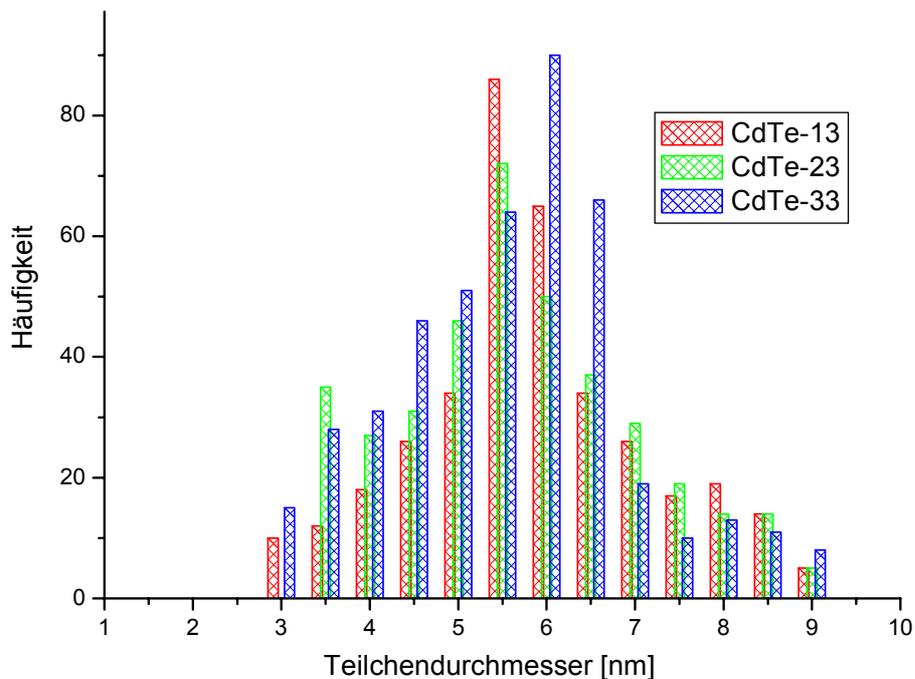


Abbildung 4-43: Größenhistogramme von CdTe/CdS/CdSe Nanokristallen.

Für die CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Strukturen zeigen sich ebenfalls ausgeprägte Abweichungen zwischen den erwarteten und gemessenen Teilchendurchmessern. So ergeben sich anhand der TEM-Aufnahmen für die drei gemessenen Strukturen mit hypothetischen CdS Schichtdicken von ein, zwei bzw. drei Monolagen und je drei Monolagen CdSe mittlere Teilchendurchmesser von 5,9 nm ($\pm 1,3$ nm) 5,8 nm ($\pm 1,4$ nm) und 6,0 nm ($\pm 1,3$ nm). Somit sind diese Werte sogar etwas kleiner als für die CdTe/CdSe Kern-Schale Teilchen. Da

sowohl das Aufwachsen des CdS (wenn auch nicht quantitativ) als auch das Aufwachsen des CdSe alleine zu funktionieren scheinen, ist dieses Faktum schwierig zu erklären. Eine Möglichkeit bestünde darin, dass die Nanokristalle ab einer bestimmten Größe deutlich langsamer weiter wachsen, sodass die Beschichtung von CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen mit CdSe zu CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Teilchen mit einer deutlich dünneren CdSe Schicht führt als die analoge Beschichtung von reinen CdTe Nanokristallen.

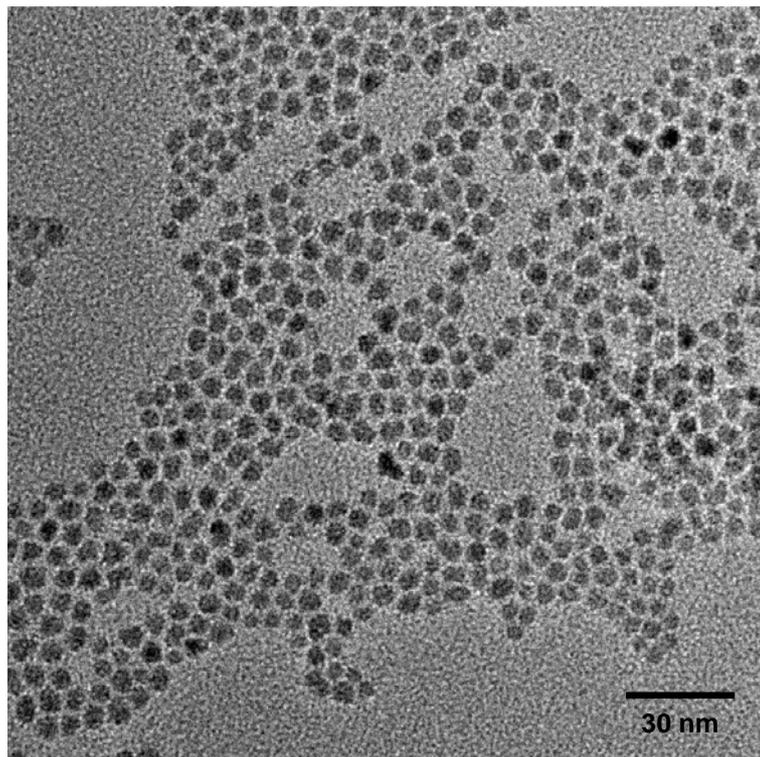


Abbildung 4-44: TEM-Aufnahmen von in ODE synthetisierten CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen (CdTe-33).

Sowohl die Übersichtsaufnahme (Abbildung 4-44) als auch die hochauflösende TEM-Aufnahme der Kern-Schale-Schale Teilchen (Abbildung 4-45) geben Hinweise darauf, dass bei einigen der Nanokristalle die CdSe Schicht auch in Form von Inseln auf der Teilchenoberfläche aufwächst. Die Netzebenen der Nanokristalle sind in der HR-TEM Aufnahme gut zu erkennen, d.h. die Kern-Schale-Schale Teilchen sind kristallin.

Die zusätzlich gemessenen Elektronenbeugungsbilder (siehe Anhang) zeigen, dass die Kern-Schale-Schale Teilchen genau wie die CdTe Kerne und CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen eine kubische Kristallstruktur besitzen, wobei eine leichte

Verkleinerung der Netzebenenabstände mit fortschreitender Beschichtung auftritt. Vermutlich findet eine Adaptation des CdTe Kristallgitters an das kubische CdS bzw. CdSe Kristallgitter statt. *Rockenberger et al.* haben mittels EXAFS („extended X-ray absorption fine structure“) Messungen an im wässrigen synthetisierten CdTe Nanokristallen, die von einer Thiolhülle umgeben sind, gezeigt, dass in diesem System eine Dehnung der Cd-S Bindungen an der Oberfläche der Nanokristalle, sowie eine Stauchung der Cd-Te Bindungen im Innern der Nanokristalle, jeweils im Vergleich zum makroskopischen CdS bzw. CdTe, vorliegt^[40]. Kern-Schale Nanokristalle können also in beiden Kompartementen Abweichungen von der Kristallstruktur des jeweiligen Festkörpers zeigen.

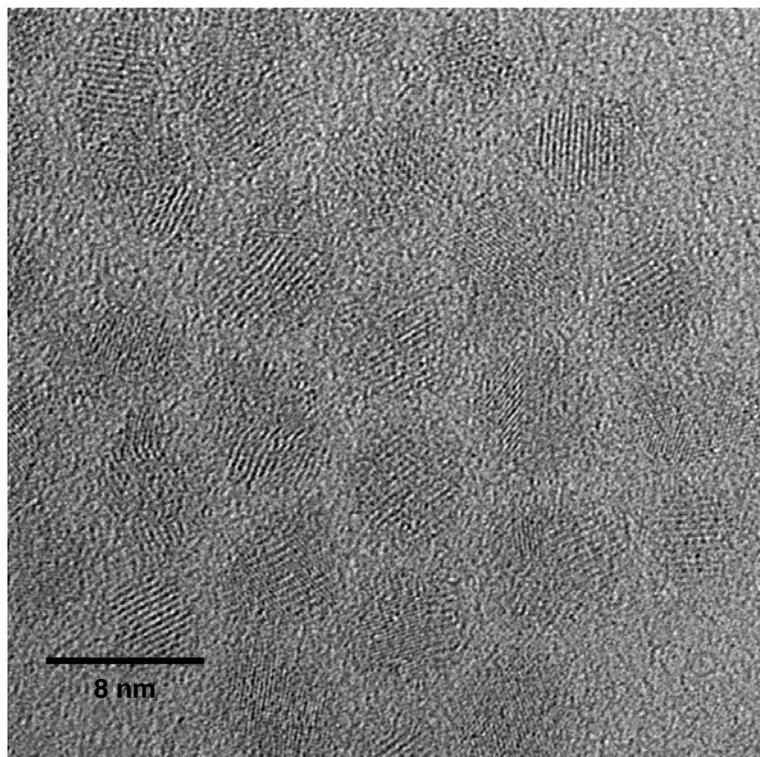


Abbildung 4-45: HR-TEM-Aufnahmen von in ODE synthetisierten CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen (CdTe-33).

4.7. Emissionslebensdauermessungen

Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer:

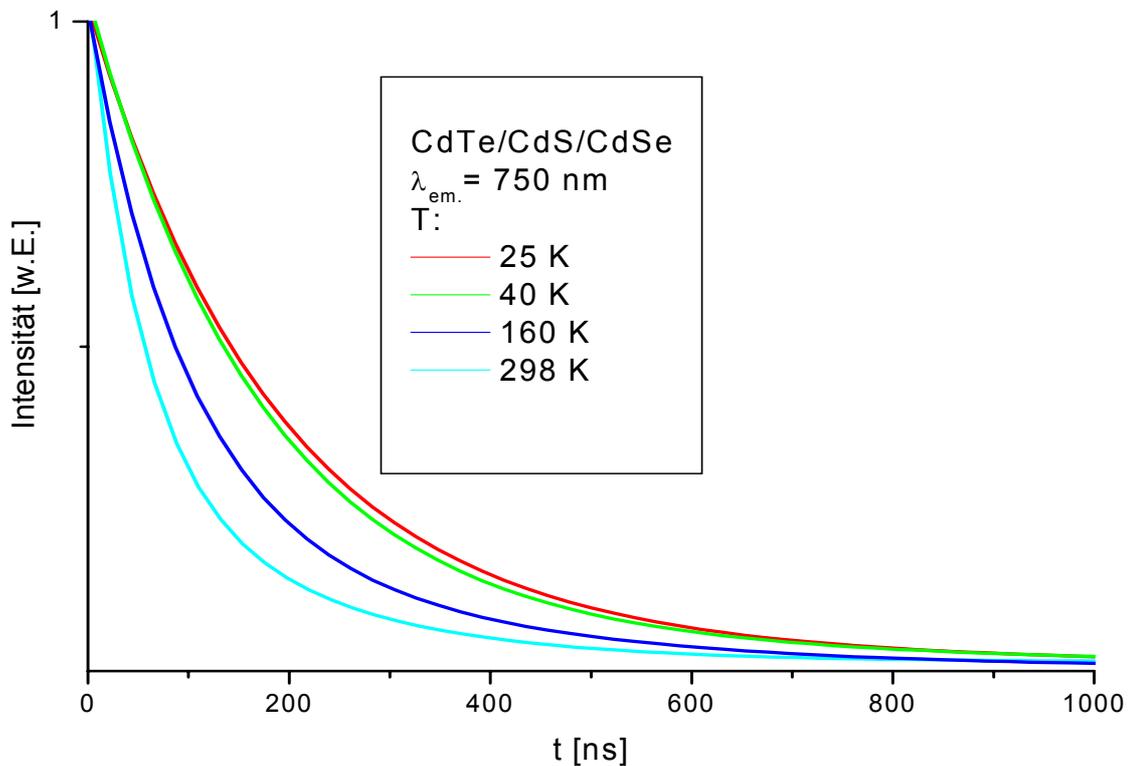


Abbildung 4-46: Abklingkurven der Emission von CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristallen (CdTe-23) detektiert bei einer Emissionswellenlänge von 750 nm bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer eines CdTe/CdS/CdSe Systems ist in Abbildung 4-46 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemessene Emissionslebensdauer mit sinkender Temperatur zunimmt. Sie steigt kontinuierlich von 85 ns ($T = 298$ K) bis auf 205 ns ($T = 25$ K) an ($I(t)=I_0/e$). Da die Temperaturabhängigkeit für diese und alle anderen gemessenen Proben grundsätzlich einen kontinuierlichen Verlauf zeigt, ist anzunehmen, dass bei allen Temperaturen derselbe strahlende Prozess gemessen wird. Da die strahlende Lebensdauer temperaturunabhängig ist, sollte die Zunahme der gemessenen Emissionslebensdauer also auf eine Abnahme der Geschwindigkeit der strahlungslosen Konkurrenzprozesse zurückzuführen sein.

Strukturabhängigkeit der Emissionslebensdauer:

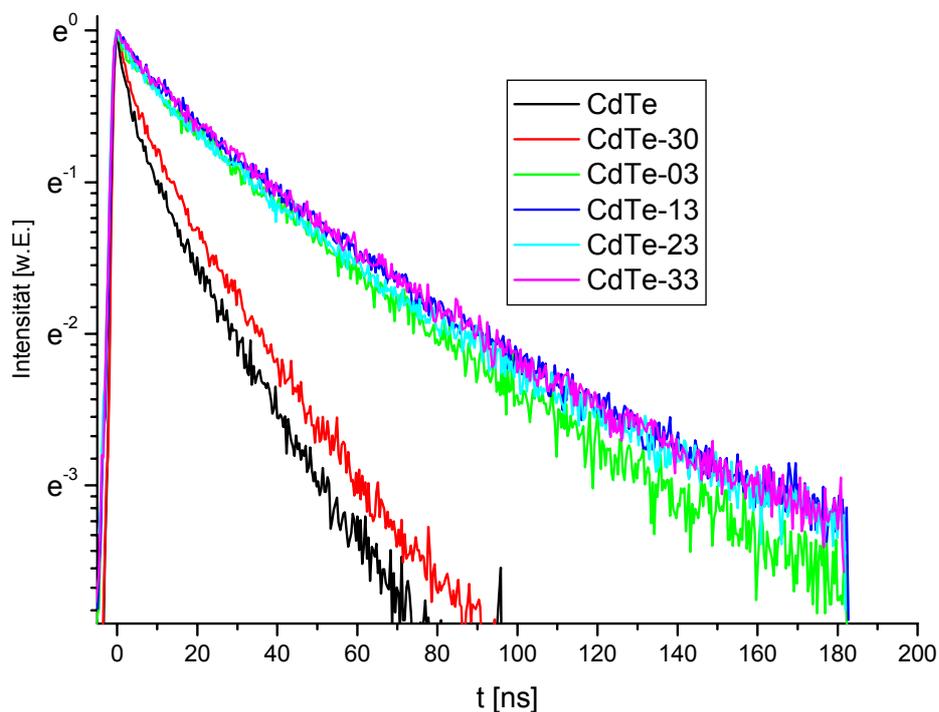


Abbildung 4-47: Emissionsabklingkurven verschiedener Nanoheterostrukturen

Abbildung 4-47 zeigt die Emissionsabklingkurven verschiedener Nanoheterostrukturen bei Raumtemperatur, wobei hier jeweils über den gesamten Wellenlängenbereich des Emissionssignals integriert wurde. Für die reinen CdTe Nanokristalle ergibt sich die kürzeste Lebensdauer ($I(\tau)=I(0)/e$) von 9,6 ns, für die CdTe/CdS Kern-Schale Teilchen eine Lebensdauer von 13,5 ns. Die Emissionslebensdauern der Typ-II Systeme sind deutlich länger und betragen 31 ns (CdTe-03), 36 ns (CdTe-13), 34 ns (CdTe-23) bzw. 37 ns (CdTe-33).

Zum Vergleich der Lebensdauern der unterschiedlichen Proben müssen jedoch auch immer die jeweiligen Quantenausbeuten der Proben berücksichtigt werden (vgl. 3.3.4.). Da die Quantenausbeuten wie bereits erwähnt teilweise auch für eine Probe zeitlich recht stark schwanken können, werden zur Berechnung der im folgenden angegebenen strahlenden Lebensdauern die relativen Quantenausbeuten direkt während der Lebensdauermessungen bestimmt. Da die optischen Dichten bei der Anregungswellenlänge und die Integrationszeiten bei allen Proben gleich sind, ist die Fläche unter der Abklingkurve direkt proportional zur Quantenausbeute. Durch dieses Verfahren wird in jedem Fall die Vergleichbarkeit der strahlenden Lebensdauern der Proben untereinander sichergestellt. Die

Absolutwerte hingegen basieren auf der Annahme, dass die Quantenausbeute des CdTe-13 Systems bei ihrer Messung gleich seiner Quantenausbeute bei der Lebensdauerermessung ist (QA = 27 %).

Da die Zerfälle aller Proben einen recht monoexponentiellen Charakter haben, ist die Annahme von nur einer strahlenden Spezies mit einem strahlenden und einem nicht strahlenden Relaxationskanal gerechtfertigt. Dies unterscheidet die hier gemessene Zerfallskurve für die CdTe/CdS Kern-Schale Struktur auch von Messungen von *Schöps et al.* ^[41], die deutlich nicht monoexponentielles Zerfallsverhalten (Emissionswellenlänge 750 nm) und zudem deutlich kürzere Lumineszenzlebensdauern für CdTe/CdS Kern-Schale Nanokristalle zeigen, wobei in dieser Untersuchung keine Quantenausbeuten für die vermessenen Systeme angegeben werden. *Gaponik et al.* hingegen berichten ebenfalls über monoexponentielle Lumineszenzabklingkurven für im Wässrigen synthetisierte CdTe Nanokristalle mit Emissionswellenlängen um 800 nm^[42].

Es ergeben sich die in Tabelle 4-2 angegebenen Werte für die strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallskonstanten und Lebensdauern.

Probe	τ_{gemessen} [ns]	$\tau_{\text{strahlend}}$ [ns]	$k_{\text{strahlend}}$ [s ⁻¹]	$k_{\text{nicht strahlend}}$ [s ⁻¹]	QA
CdTe	9,5	50,7	1,97E+07	8,56E+07	18,7 %
CdTe-30	13,4	50,7	1,97E+07	5,49E+07	26,4 %
CdTe-03	31,1	116,7	8,57E+06	2,36E+07	26,6 %
CdTe-13	35,6	131,9	7,58E+06	2,05E+07	27,0 %
CdTe-23	33,9	137,0	7,30E+06	2,22E+07	24,7 %
CdTe-33	37,2	169,3	5,91E+06	2,10E+07	22,0 %

Tabelle 4-2: strahlende und nichtstrahlende Lebensdauern und Zerfallskonstanten für verschiedene Nanoheterostrukturen.

Vergleicht man die strahlenden Emissionslebensdauern, so zeigt sich wiederum eine deutlich höhere Lebensdauer für die Typ-II Systeme im Vergleich zu den CdTe bzw. CdTe/CdS Nanokristallen.

Innerhalb der Typ-II Systeme zeigt sich nun jedoch auch ein Trend hin zu längeren strahlenden Lebensdauern mit zunehmender Schichtdicke der CdS Schicht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der erwarteten stärkeren Ladungsträgertrennung. Der Effekt wird hier vermutlich deutlich schwächer gemessen als er in den zugrunde liegenden Idealstrukturen auftreten würde, da wie bereits erwähnt

vermutlich beide Beschichtungsverfahren (CdS und CdSe Beschichtung) nicht quantitativ verlaufen und wahrscheinlich insbesondere die eingebettete CdS Schicht deutlich dünner als angenommen ist.

Abschließender Vergleich der verschiedenen Systeme:

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Beschichtung der CdTe Nanokristalle mit CdS bzw. CdSe entsprechend 3.2.2.1. bzw. 3.2.2.3. reproduzierbar gelingt. Die aus den TEM-Aufnahmen bestimmten Zunahmen der Teilchendurchmesser sprechen jedoch in beiden Fällen dafür, dass die Beschichtung nicht quantitativ verläuft. Insbesondere für die CdS Beschichtung wird diese Vermutung auch durch die optische Spektroskopie bestätigt, da die gemessene Verschiebung des ersten elektronischen Übergangs deutlich geringer ausfällt als aufgrund der theoretischen Berechnungen erwartet.

Weiterhin zeigt sich, dass sich die Kern-Schale-Schale Systeme mit CdTe Kern, einer ersten Schale unterschiedlicher Dicke aus CdS und einer äußeren Schale aus CdSe untereinander und im Vergleich mit den CdTe/CdSe Kern-Schale Teilchen nur geringfügig unterscheiden: so ergeben sich für die verschiedenen Kern-Schale-Schale Systeme aus den TEM-Aufnahmen praktisch gleiche Teilchendurchmesser und auch die Absorptionsspektren unterscheiden sich im Wesentlichen nur bei höheren Photonenenergien, wobei hier auch die theoretischen Berechnungen keinen signifikanten Unterschied für den ersten elektronischen Übergang erwarten lassen.

Nicht vollständig beantwortet bleiben also die Fragen, warum das CdS Aufwachsen nicht vollständig gelingt und warum die Synthese der Kern-Schale-Schale Teilchen Nanokristalle mit beinahe identischem Durchmesser liefert, obwohl jeder der Teilschritte alleine, wenn auch nicht vollständig, funktioniert.

Auffällig ist bei den TEM-Aufnahmen, dass keine der Synthesen Teilchen mit einem Durchmesser deutlich größer als 6 nm liefert. Möglicherweise ist die Wachstumskinetik für Teilchen dieser Größe derartig langsam, dass kein weiteres signifikantes Wachstum mehr auftritt. Um dies zu überprüfen wären Beschichtungsversuche mit deutlich kleineren CdTe Nanokristallen nötig, wobei sich hier direkt ein anderes Problem anschließt: die möglicherweise auch während der Beschichtung einsetzende Mischkristallbildung sollte sich umso stärker auf die

elektronische Struktur der Nanokristalle auswirken, je kleiner die zugrunde liegenden CdTe Kerne sind. Somit wären von diesem Gesichtspunkt her größere CdTe Kerne zu verwenden.

Die Emissionslebensdauermessungen zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen den CdTe/CdS Typ-I Kern-Schale Strukturen und den CdTe/CdSe Typ-II Kern-Schale Strukturen. Bei den Kern-Schale-Schale Strukturen aus CdTe/CdS/CdSe wurde zwar auch ein kontinuierlicher aber schwacher Anstieg der strahlenden Emissionslebensdauer mit zunehmender Dicke der CdS Schicht gemessen. Die Erklärung ist hier jedoch wiederum schwierig aufgrund der Tatsache, dass die TEM Aufnahmen keinen signifikanten Unterschied im Teilchendurchmesser zeigen. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die CdS Schicht auf einigen der Kristallfacetten dicker aufwächst als auf anderen. *Alf Mews* konnte z.B. für CdS/HgS quantum dot quantum well Systeme zeigen, das bereits ein Nanokristall mit einer einzigen vollständig mit HgS belegten Facette bereits ähnliche optische Eigenschaften aufweist wie ein Kristall mit einer kompletten Monolage HgS^[13].

5. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von mehrschichtigen Typ-II Nanoheterostrukturen detailliert beschrieben. Die erwartete und auch tatsächlich gemessene Einstellbarkeit der Emissionslebensdauer erschließt zahlreiche neue Anwendungsgebiete.

So werden Nanokristalle heute schon zur Fluoreszenzmarkierung in lebenden Zellen eingesetzt ^[43]. Aufgrund der Breite des Emissionssignals ist jedoch nur eine begrenzte Anzahl von unterschiedlichen Markierungen möglich. Mit der einstellbaren Lebensdauer des hier vorgestellten Systems kann durch zeitaufgelöste Detektion der Emission die Anzahl von gleichzeitigen Markierungen stark erhöht werden. Für eine derartige „zweidimensionale“ Markierung bräuchte man z.B. sechs verschiedene Proben von Nanokristallen, die bei drei unterschiedlichen Wellenlängen emittieren, wobei zu jeder der drei Wellenlängen zwei Sorten Nanoteilchen mit möglichst großem Unterschied in der Emissionslebensdauer gehören müssten. Werden nun die Emissionsintensitäten bei diesen drei Wellenlängen in unterschiedlichen (an die Lebensdauern angepassten) Zeitfenstern detektiert („gated Emission“), sollten sich anhand der relativen Emissionsintensitäten alle sechs Markierungen nebeneinander nachweisen lassen.

Bezüglich der Nanokristalle selbst wäre eine weitere interessante Option die Synthese von Typ-II Strukturen nicht sphärischer Geometrie. Diese sollten dann im angeregten Zustand über ein permanentes elektrisches Dipolmoment verfügen und zusätzlich dazu in der Lage sein, polarisiertes Licht zu emittieren.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden schalenartig aufgebaute Nanoheterostrukturen aus CdTe, CdS und CdSe hergestellt und insbesondere im Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften untersucht.

Eine neue Variante der CdTe Nanokristallsynthese in ODE als hochsiedendem, nicht koordinierendem Lösungsmittel wurde entwickelt. Diese weist deutliche Vorteile im Bezug auf Reproduzierbarkeit und Wachstumskinetik gegenüber der älteren Synthese in TOP/TOPO auf, da durch ein deutlich verlangsamtes Wachstum die gezielte Synthese von Nanokristallen definierter Größe deutlich erleichtert wird.

Diese CdTe Nanokristalle wurden sowohl mit CdS als auch mit CdSe beschichtet. Dabei wurden für beide Arten der Beschichtung verschiedene Methoden getestet und es konnte jeweils eine Synthesemethode gefunden werden, welche Kern-Schale Nanokristalle mit geringer Polydispersität und guten optischen Eigenschaften (schmale Emissionssignale und hohe Quantenausbeuten) liefert.

Weiterhin wurden Kern-Schale-Schale Nanokristalle aus CdTe/CdS/CdSe synthetisiert. Dieses System besitzt besonders interessante Eigenschaften, die sich vor allem in Form einer über die eingebettete CdS Schicht einstellbare Ladungsträgertrennung im angeregten Zustand der Nanokristalle und der damit einhergehenden verlängerten Emissionslebensdauer zeigen.

Die optischen Eigenschaften (erster elektronischer Übergang) der hergestellten Kern-Schale und Kern-Schale-Schale Teilchen wurden mit theoretischen Berechnungen im Rahmen der „Effektive-Masse-Näherung“ verglichen. Dieser Vergleich ergab für die mit CdSe beschichteten Teilchen eine gute, für die mit CdS beschichteten Teilchen allerdings nur eine mäßige Übereinstimmung. Auch die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen legen nahe, dass insbesondere die Beschichtung mit CdS nicht quantitativ im Bezug auf die eingesetzte Precursormenge abläuft.

Die Emissionslebensdauern der verschiedenen Systeme zeigen nichts desto trotz, dass die theoretisch zu erwartende Ladungsträgertrennung im angeregten Zustand der CdTe/CdS/CdSe Kern-Schale-Schale Nanokristalle tatsächlich eintritt. Durch Einführen der CdS Schicht konnte eine Verlängerung der Emissionslebensdauer der Nanokristalle erreicht werden. Insbesondere wurde

gezeigt, dass es möglich ist, verschiedene Nanoheterostrukturen herzustellen, deren Emissionslebensdauern unterschiedlich sind, obwohl sie bei derselben Wellenlänge Licht emittieren. Diese Eigenschaft kann mit Nanokristallen aus nur einem Material nicht erreicht werden. Durch die richtige Kombination von Halbleitermaterialien ist es also möglich, neben der bereits lange bekannten Möglichkeit der Einstellbarkeit der Emissionswellenlänge von Nanokristallen nun auch die Emissionslebensdauer der Nanokristalle zu beeinflussen.

7. Literatur

- [1] M. Kohl, D. Heitmann, K. Grambow, K. Ploog, *Physical Review Letters* 1979, 14, 61.
- [2] A. Henglein, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft* 1982, 86, 301.
- [3] A. Eychmüller, *Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104, 6514.
- [4] H. Weller, *Angewandte Chemie* 1993, 105, 43.
- [5] P. E. Lippens, M. Lannoo, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 1989, 39, 10935.
- [6] L. E. Brus, *Journal of Chemical Physics* 1983, 79, 5566.
- [7] X. G. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* 1997, 119, 7019.
- [8] M. A. Hines, P. Gyot-Sionnest, *Journal of Physical Chemistry* 1996, 100, 468.
- [9] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Journal of Physical Chemistry B* 1997, 101, 9463.
- [10] A. Eychmüller, A. Mews, H. Weller, *Chemical Physics Letters* 1993, 208, 59.
- [11] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmüller, H. Weller, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 1994, 49, 17072.
- [12] A. Mews, A. V. Kadavanich, U. Banin, A. P. Alivisatos, *Physical Review B: Condensed Matter* 1996, 53, R13242.
- [13] A. Mews, A. Eychmüller, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 1998, 102, 1343.
- [14] E. Lifshitz, H. Porteanu, A. Glozman, H. Weller, M. Pflughoefft, A. Eychmüller, *Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 6870.
- [15] H. Borchert, D. Dorfs, C. McGinley, S. Adam, T. Möller, H. Weller, A. Eychmüller, *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, 7486.
- [16] D. Dorfs, A. Eychmüller, *Nano Letters* 2001, 1, 663.
- [17] D. Dorfs, H. Henschel, J. Kolny, A. Eychmüller, *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 1578.
- [18] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Goetzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 18826.

- [19] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basche, A. Mews, *Journal of the American Chemical Society* 2005, **127**, 7480.
- [20] A. Aharoni, M. T., I. Popov, U. Banin, *Journal of the American Chemical Society* 2006, **128**, 257.
- [21] D. Battaglia, B. Blackman, X. G. Peng, *Journal of the American Chemical Society* 2005, **127**, 10889.
- [22] D. Dorfs, A. Eychmüller, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 2006, **220**, 1539.
- [23] K. Akiyama, A. Suzuki, H. Morikuni, S. Tero-Kubota, *Journal of Physical Chemistry A* 2003, **107**, 1447.
- [24] J. Aldana, N. Lavelle, Y. Wang, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* 2005, **127**, 2496.
- [25] L. P. Balet, S. A. Ivanov, A. Piryatinski, M. Achermann, V. I. Klimov, *Nano Letters* 2004, **4**, 1485.
- [26] S. A. Ivanov, J. Nanda, A. Piryatinski, M. Achermann, L. P. Balet, I. V. Bezel, P. O. Anikeeva, S. Tretiak, V. I. Klimov, *Journal of Physical Chemistry B* 2004, **108**, 10625.
- [27] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* 2003, **125**, 12567.
- [28] I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Journal of Physical Chemistry B* 2003, **107**, 7454.
- [29] S. Kim, B. Fisher, H.-J. Eisler, M. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* 2003, **125**, 11466.
- [30] A. Eychmüller, A. L. Rogach, *Pure and Applied Chemistry* 2000, **72**, 179.
- [31] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *Journal of Physical Chemistry B* 2002, **106**, 7177.
- [32] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* 1993, **115**, 8706.
- [33] W. W. Yu, X. Peng, *Angewandte Chemie, International Edition* 2002, **41**, 2368.
- [34] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chemistry of Materials* 2003, **15**, 2854.

- [35] B. R. Fisher, H.-J. Eisler, N. E. Stott, M. G. Bawendi, *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 143.
- [36] A. Eychmüller, A. Hässelbarth, L. Katsikas, H. Weller, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 1991, 95, 79.
- [37] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Nature Materials* 2003, 2, 382.
- [38] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chemistry of Materials* 2004, 16, 560.
- [39] W. Hoheisel, V. L. Colvin, C. S. Johnson, A. P. Alivisatos, *Journal of Chemical Physics* 1994, 101, 8455.
- [40] J. Rockenberger, L. Troger, A. L. Rogach, M. Tischer, M. Grundmann, A. Eychmüller, H. Weller, *Journal of Chemical Physics* 1998, 108, 7807.
- [41] O. Schops, N. Le Thomas, U. Woggon, M. V. Artemyev, *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 2074.
- [42] N. Gaponik, *persönliche Mitteilung* 2007.
- [43] S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltesz, A. M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J. A. Parker, T. Mihaljevic, R. G. Laurence, D. M. Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nature Biotechnology* 2004, 22, 93.
- [44] A. Hässelbarth, A. Eychmüller, H. Weller, *Chemical Physics Letters* 1993, 203, 271.
- [45] A. H. Nethercot, Jr., *Physical Review Letters* 1974, 33, 1088.

8. Anhang

Materialkonstanten:

Für die theoretischen Berechnungen wurden folgende Stoffkonstanten verwendet:

Stoff	OberkanteValenzband	Bandlücke	$m_{\text{eff}}(e^-)$	$m_{\text{eff}}(h^+)$	ϵ
CdS	-6,3 eV	2,5 eV	0,2	0,7	5,5
CdSe	-5,8 eV	1,7 eV	0,11	0,44	5,8
CdTe	-5,3 eV	1,5 eV	0,11	0,41	7,2
β -HgS	-5,5 eV	0,5 eV	0,036	0,044	11,36

Tabelle 8-1: Materialkonstanten verschiedener II-VI Halbleitermaterialien

Dabei ist ϵ die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante. Als Quelle für die absolute Bandlage von CdS wurde ^[44] verwendet, die relativen Bandlagen der anderen Stoffe im Vergleich zu CdS wurden ^[45] entnommen. Die effektiven Massen sowie die Hochfrequenzdielektrizitätskonstanten wurden über Angaben aus unterschiedlichen Quellen gemittelt.

Elektronenbeugungsbilder:

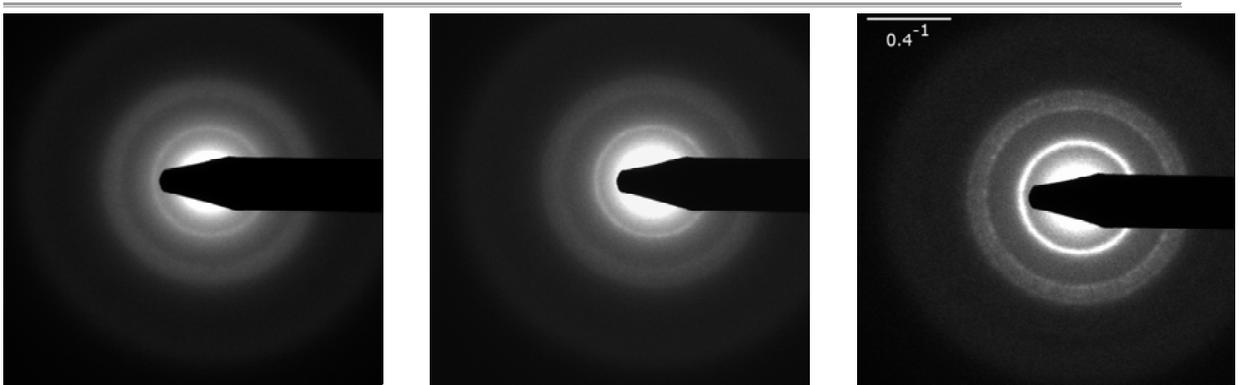


Abbildung 8-1: Elektronenbeugungsbilder von CdTe, CdTe/CdS und CdTe/CdS/CdSe

Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit (Dissertation) ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von April 2003 bis April 2006 an der Universität Hamburg, sowie von Mai 2006 bis Januar 2007 an der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Eychmüller angefertigt.

Dresden, 12. Februar 2007

Dirk Dorfs

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Alexander Eychmüller danke ich für die Überlassung des Themas und für die fordernde, aufmunternde und vor allem immer verständnisvolle (im wissenschaftlichen wie auch im nicht wissenschaftlichen Sinn) Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Gotthard Seifert und Herrn Prof. Dr. Alf Mews danke ich für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Dissertation.

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die zur Verfügung gestellten apparativen Möglichkeiten in seiner Arbeitsgruppe in Hamburg.

Für die Hilfe bei der Anfertigung der TEM Aufnahmen danke ich Herrn Andreas Kornowski, Frau Sylvia Bartholdi-Nawrath und Herrn Dr. Petr Formanek.

Für die Hilfe bei den zeitaufgelösten Emissionsmessungen danke ich Herrn Thomas Franzl, Herrn Dr. Thomas Klar, Frau Ruth Osowski, Frau Maya Brumer und Frau Prof. Dr. Efrat Lifshitz.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Weller und Eychmüller, die hier anderweitig nicht erwähnt werden, danke ich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre, die zahlreichen Gespräche und Anregungen fachlicher und nicht fachlicher Art.

Herrn Dr. Stephen Hickey danke ich für ausführliche und sehr fruchtbare fachliche Gespräche, für die deutliche Verbesserung meines Englischs und für die weit darüber hinausgehenden privaten Gespräche.

Frau Dr. Kathrin Hoppe, danke ich ebenfalls für sehr fruchtbare fachliche Gespräche, für die deutliche Verbesserung meines Deutschs und für die noch viel weiter darüber hinausgehenden privaten Gespräche, die mir auch in schweren Zeiten eine feste Stütze boten.

Herrn Richard Capek danke ich für die meist extrem kontroversen fachlichen Gespräche, für das stete Bemühen, mein Tschechisch zu verbessern und für ebenfalls meist kontroverse aber sehr interessante private Gespräche.

Den drei letztgenannten danke ich außerdem besonders herzlich für jeden „Grand mit vier“ den sie mir gegeben haben.

Meiner Freundin Nadja Bigall danke ich für die geduldige und kompetente Korrektur des Manuskripts und die zahlreichen diesbezüglichen Ratschläge. Außerdem für vermutlich mehr Verständnis und Unterstützung als ich verdient habe insbesondere während der „finalen Phase“ dieser Doktorarbeit und für so vieles mehr, dass es den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Trotz Verbesserung reicht mein Deutsch nicht aus um den Dank an meine Eltern Dieter Dorfs und Sigrid Dorfs in angemessene Worte zu fassen. Ohne ihre dauerhafte und aufopferungsvolle Unterstützung wäre diese Arbeit sicherlich nie zustande gekommen. Ich hoffe sehr, dass mein Vater, auch wenn er die Fertigstellung dieser Arbeit nicht mehr miterleben durfte, stolz auf das Ergebnis wäre.