

Photolumineszenz-Spektroskopie an einzelnen Nanopartikeln

Diplomarbeit
zur Erlangung des Grades eines Diplomphysikers
vorgelegt von

Daniel Braam
aus
Oberhausen

durchgeführt an der
Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen
am Lehrstuhl von
Prof. Dr. A. Lorke

Duisburg, Mai 2011

*Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,
wieder wegzuwerfen.*

(ALBERT EINSTEIN)

Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit wird die exzitonische Struktur von einzelnen CdSe/ZnS Kern/Hülle Nanopartikeln mit Hilfe der Mikro-Photolumineszenz untersucht. Um Einzelpartikel-Spektroskopie zu gewährleisten, wurden die Nanopartikel in mit 1% PMMA versetztem Toluol gelöst, verdünnt und auf verschiedene Substrate (Si, Al, Ag, Pt) aufgeschleudert.

Auf Silizium wird Blinken einzelner Nanopartikel gefunden, bei dem die Photolumineszenz spontane Unterbrechungen trotz gleichmäßiger optischer Anregung zeigt. Dies kann auf ein geladenes Nanopartikel oder einen äußeren geladenen Fallenzustand zurückgeführt werden [Efros08]. Werden die Partikel auf eine raue Aluminiumoberfläche aufgeschleudert, tritt an die Stelle des Blinkens ein Sprung von 25 meV in der Emissionsenergie zur energetisch niedrigeren Seite. Durch Vergleich mit theoretischen Rechnungen [Califano07] kann dieser Übergang einem negativen Trion X^- zugeordnet werden, welcher aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Trion und Oberflächenplasmonen des Aluminiums strahlend stattfindet. Auf Silber zeigt sich eine unterbrechungsfreie PL, aber kein Springen, während auf Platin Blinken wie auf Silizium auftritt.

Zudem wurden substratunabhängig kleinere (< 10 meV) energetische Verschiebungen gefunden, die durch zufällige Fluktuationen von Ladungen in der Umgebung des Partikels entstehen, sowie Phonon-Replikas mit 26 meV Abstand zu den Hauptemissionslinien. Die kleinen Verschiebungen sind lokal auf jeweils ein Partikel begrenzt. Sie gehen einher mit einer Änderung der Halbwertsbreite der Emissionslinie. Diese sind antikorreliert mit der Energieverschiebung, d.h. bei einer Rotverschiebung vergrößert sich die Halbwertsbreite, während sich diese verkleinert, wenn die Emissionslinie ins Blaue schiebt.

Des weiteren ist im Rahmen dieser Arbeit ein Programm entwickelt worden, welches durch gegenseitiges Ausrichten von zeitlich aufeinanderfolgenden Spektren die spektrale Diffusion kompensiert. Dadurch verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis, sodass schwache Emissionslinien wie das 2. Phonon-Replika gefunden werden können, die sonst im Rauschen verschwunden wären.

Abstract

The excitonic structure of single CdSe/ZnS core/shell nanoparticles was investigated using micro-photoluminescence (μ -PL). To ensure single particle PL, the nanoparticles were dispersed in toluene with 1% PMMA and these dilute solutions were deposited by spin-coating onto different substrates (Si, Al, Ag, Pt).

On silicon, random emission intermittency of single nanoparticles was observed, even though the optical excitation remained constant. This *blinking* can be attributed to a charged nanoparticle or an outer charged trap state [Efros08]. By adding a rough aluminium layer between substrate and particles, the blinking changes to discrete jumps of 25 meV in the spectral emission to the lower energetic side. Comparing this with theoretical calculation [Califano07], we assign this transition to a negatively charged excitation, the trion X^- , which recombines radiatively due to an interaction with the surface plasmons of the aluminium layer. On silver we observed blinking free PL, but no discrete jumps, while spectra on platinum show similar blinking behaviour as seen on silicon.

In addition to phonon replicas, separated by 26 meV from the main emission peaks, smaller (< 10 meV) energetic shifts of the emission lines were observed, which are likely due to random charge variations surrounding the nanoparticle. These small energy shifts are accompanied by changes in the halfwidth of the emission peaks, so that the halfwidth is broadened during a red-shift and reduced during a blue-shift.

Furthermore, a computer program was created, which aligns consecutive spectra to each other, according to their emission peaks, to compensate spectral diffusion. This improves the signal-to-noise ratio, so that weak emission lines - like the 2. phonon replica - can be found, which otherwise would have been lost in the noise.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Halbleiter und Bandstrukturen	3
2.2	Photolumineszenz	7
2.3	Exzitonen	8
2.4	Quantum Confinement	12
2.5	Quantum Confined Stark Effect (QCSE)	15
2.6	Blinking	17
3	μ-Photolumineszenz-Aufbau	21
4	Vorbereitung und Durchführung der Experimente	27
4.1	Herstellung von CdSe-Nanopartikeln	27
4.2	Probenprozessierung	28
4.3	Methoden zum Auffinden einzelner Nanopartikel	31
5	Ergebnisse und Diskussion	37
5.1	Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln auf Silizium-Substraten	37
5.1.1	Ensemble-Spektroskopie	37
5.1.2	Einzel-Partikel-Spektroskopie	40
5.2	Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln auf metallisierten Substraten	51
5.2.1	Aluminium-Schicht	51
5.2.2	Silber- und Platin-Schicht	63
5.3	Computergestütztes Auffinden schwacher Emissionslinien	71
6	Zusammenfassung und Ausblick	79
7	Anhang	83
7.1	Tabellen und weiterführende Rechnungen	83
7.2	Quellcode der C-Programme	84
7.2.1	Ausrichte-Programm	84
7.2.2	Trenn-Programm	101

Literatur	113
Danksagung	121
Erklärung	123

1 Einleitung

Die Nanotechnologie hat in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung gewonnen. Seit der Erfindung des Transistors und der damit verbundenen Entwicklung in der Halbleitertechnologie wird versucht, immer leistungsstärkere und schnellere Computer zu bauen. Dies geht einher mit der Miniaturisierung von Prozessoren und Speicherchips, welche heutzutage bis in den Nanometer-Bereich vorgedrungen sind. Auf einer so kleinen Skala stimmen die Eigenschaften kleiner Partikel nicht mehr mit den Eigenschaften der aus dem Alltag bekannten Volumenmaterialien überein, da quantenmechanische Effekte an Bedeutung gewinnen. Diese Veränderungen müssen nicht nur bei der Prozessierung beachtet werden, sie bieten auch die Gelegenheit, völlig neue Produkte zu entwickeln. So lässt sich z.B. die Emissionswellenlänge von optisch aktiven Nanopartikeln über einen großen Bereich allein über ihren Durchmesser einstellen. Die Anwendung solcher Nanomaterialien ist vielschichtig und besitzt enorme Bedeutung für moderne optoelektronische Technologien. Als Beispiele lassen sich LEDs¹ [Colvin94], Laser [Klimov00] oder Displays [Kim11] aufführen, deren Farbgebung präzise eingestellt werden kann. Solarzellen [Colvin94] erhalten einen erhöhten Wirkungsgrad, indem Absorptionsbanden der Partikel passend zur Solarstrahlung eingestellt oder Resonanz-Phänomene ausgenutzt werden. Auch biologische Marker [Dahan03] profitieren von Nanopartikeln, indem die biologische Hülle beispielsweise an Krebszellen andockt, während die Nanopartikel diese durch ihre fluoreszierenden Eigenschaften sichtbar machen.

Bei der Anwendung taucht allerdings das interessante Phänomen auf, dass die Photolumineszenz dieser Partikel starken Intensitätsschwankungen, sogenanntem *Blinken*, unterliegt. Um diesen Sachverhalt verstehen zu können, ist die Einzelpartikelspektroskopie eine gute Wahl. Durch sie kann nicht nur das grundlegende physikalische Prinzip, sondern auch der Einfluss von einer umgebenden Matrix oder benachbarten Nanostrukturen untersucht werden. Gerade diese Wechselwirkung durch Nahfeldeffekte spielen in der Halbleiterindustrie aufgrund der weiter fortschreitende Miniaturisierung eine große Rolle.

In dieser Arbeit steht die Untersuchung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln und ihre Wechselwirkung mit nahen Metallschichten mit Hilfe von Photolumineszenz-

¹*Light Emitting Diode*

Spektroskopie im Vordergrund. Ein Verständnis dieser Wechselwirkungen ist nicht nur von grundphysikalischem Interesse, es könnte auch die Lösung zum Unterdrücken des Blinkens aufzeigen oder weitere bisher unbekannte Verbesserungen mit sich bringen.

In einem weiteren Teil der Arbeit wird ein selbstentwickeltes Computerprogramm benutzt, um das Signal-Rausch-Verhältnis der Messdaten so zu verbessern, dass sonst im Rauschen untergehende schwache Emissionslinien detektiert werden können.

Die vorliegende Diplomarbeit ist dabei folgendermaßen gegliedert:

- **Kapitel 2** beschreibt die theoretischen Grundlagen, welche für das Verständnis der Arbeit wichtig sind. Darunter fallen z.B. der quantenmechanische Einschluss der Wellenfunktionen, welcher für die Größenabhängigkeit der Partikelemissionswellenlänge verantwortlich ist, und das Blinkverhalten der Nanopartikel.
- In **Kapitel 3** und **4** werden Versuchsaufbau und Probenpräparation beschrieben, welche in der Diplomarbeit Verwendung finden.
- **Kapitel 5** beinhaltet die Präsentation und Diskussion der Messergebnisse. Darin werden sowohl Ensemble- als auch Einzelpartikel-Messungen dargestellt. Im letzten Unterkapitel wird das selbstgeschriebene Programm erläutert und die gewonnenen Ergebnisse werden diskutiert.
- **Kapitel 6** fasst die Ergebnisse schließlich zusammen und gibt einen Ausblick auf mögliche nachfolgende Versuchsreihen.

2 Grundlagen

2.1 Halbleiter und Bandstrukturen

Bei der Annäherung von Atomen zur Bildung eines Festkörpers überlappen sich deren Atomorbitale immer weiter. Nach der Methode der starken Kopplung (tight binding approximation), oft auch als LCAO-Kopplung² bezeichnet, entstehen die Wellenfunktions-Kombinationen $\psi_A \pm \psi_B$ aus jeweils zwei vorher getrennten Atomen A und B [Kittel06]. Die verschiedenen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zwischen den Atomen sorgen für eine Aufspaltung der einzelnen Niveaus in jeweils zwei Niveaus. So ergeben sich bei N Atomen N Orbitale pro Niveau. Jeder Zustand mit bestimmter Quantenzahl-Kombination fächert so in ein eigenes Band auf, wobei die einzelnen Bänder untereinander auch überlappen können.

Elektronen, die sich durch den Festkörper bewegen, sehen nun die Atomrümpfe als periodisches Potential, werden davon aber nicht gestört. Bloch bewies, dass die Form

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.1)$$

eine Lösung der entsprechenden Schrödingergleichung darstellt [Kittel06]. Der Vorfaktor $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ hat dabei die gleiche Periodizität wie das Kristallgitter. Der Vektor \vec{k} steht hier für den Wellenvektor im reziproken Raum. Durch Bragg-Reflexion von Elektronenwellen an den Brillouin-Zonengrenzen werden stehende Wellen erzeugt, sodass dort keine propagierenden Lösungen der Schrödingergleichung existieren. Dadurch entsteht eine Bandlücke, welche einen verbotenen Energiebereich darstellt.

Die Energiebänder werden nun von unten mit den zur Verfügung stehenden Elektronen aufgefüllt. Liegt das oberste Energieniveau innerhalb eines Bandes, ist der Festkörper ein Metall. Trennt gerade die Bandlücke ein vollbesetztes von einem leeren Band, wird von einem Halbleiter oder einem Isolator gesprochen, wobei das letzte vollbesetzte Band *Valenzband* und das erste unbesetzte *Leitungsband* heißt. In vielen Lehrbüchern werden Halbleiter und Isolatoren über die Größe der Bandlücke unterschieden, aber der Übergang ist fließend und eine Definition daher schwierig. Besser ist die Unterscheidung durch die Leitfähigkeit. Diese kann

²linear combination of atomic orbitals

bei Halbleitern im Gegensatz zu Isolatoren durch Dotierung über viele Größenordnungen eingestellt werden.

Der Verlauf der Bänder - die Dispersion $E(\vec{k})$ - ist beispielhaft für CdSe in Abb. 2.2 dargestellt. Um das Minimum der Bandkanten, welches häufig am Ursprung ($k = 0$) liegt, lässt sich dieser Verlauf parabolisch approximieren [Czychołł08]:

$$E_V(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad \text{und} \quad E_L(\vec{k}) = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad . \quad (2.2)$$

$m^*(\vec{k})$ ist die effektive Masse und wird dabei so definiert, dass sie der Krümmung der Bänder entspricht. Das bedeutet, dass ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld die Ladungsträger so beschleunigt, als hätten sie die effektive Masse m^* . In der obigen Gleichung ist Δ die direkte Bandlücke, m_e^* die effektive Masse der Leitungselektronen und $-m_h^*$ die effektive Masse der Valenzelektronen, welche durch die entgegengesetzte Krümmung im Valenzband negativ ist. Da das Anheben eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband in diesem mathematischen Konstrukt ein Elektron mit negativer effektiver Masse zurücklässt, wird dieses Quasiteilchen im sogenannten *Lochbild* als Loch mit positiver Ladung und Masse interpretiert. Dort sind E- und \vec{k} -Skala intervertiert dargestellt.

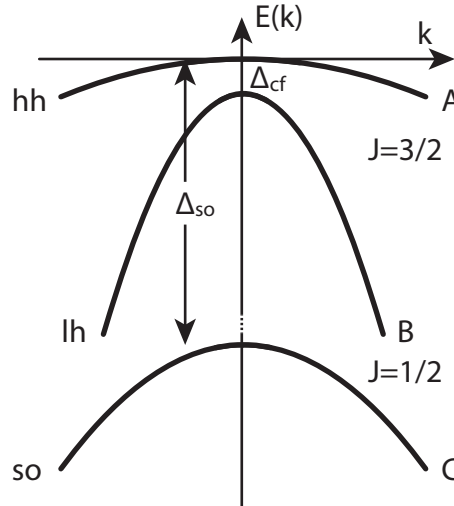


Abbildung 2.1: Valenzbandstruktur von CdSe im Elektronenbild. Bei $k = 0$ gibt es eine Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung ($\Delta_{so} = 420 \text{ meV}$) und durch das Kristallfeld ($\Delta_{cf} = 25 \text{ meV}$) [Norris95].

Typische Halbleitermaterialien sind Silizium oder Germanium, welche auch als Elementhalbleiter bezeichnet werden, da sie nur aus einer Atomsorte bestehen. Halbleiter müssen diese Voraussetzung aber nicht zwingend erfüllen. Es gibt eine Vielzahl von Verbindungshalbleitern wie Gallium-Arsenid (GaAs, III-V-Halbleiter) oder Cadmium-Selenid (CdSe, II-VI-Halbleiter), welche auf der Verbindung verschiedener Elemente beruhen. Das *band-gap-engineering* fußt z.B. auf der Tatsache, dass sich die Bandlücke je nach Zusammensetzung der Elemente nahezu beliebig einstellen lässt.

In dieser Diplomarbeit werden Nanopartikel aus CdSe untersucht, weshalb im folgenden auf dieses Material näher eingegangen wird.

CdSe kristallisiert in einer hexagonalen Wurtzitstruktur [Norris95]. Leitungs- und Valenzband entstehen bei den meisten Verbindungshalbleitern jeweils aus Niveaus eines einzelnen Elementes. So bildet sich das Leitungsband aus den 5s-Zuständen des Cadmiums und hat die Quantenzahl $J_z = 1/2$ [Autorenc]. Das Valenzband entsteht aus den 4p-Zuständen des Selen mit dem Maximum am Γ -Punkt, wo auch das Minimum des Leitungsbandes liegt, sodass CdSe ein direkter Halbleiter ist. Bei idealer Symmetrie und abgeschalteter Wechselwirkung wäre das Valenzband 6-fach entartet [Norris95]. Wird die Entartung aufgehoben, spalten die Bänder auf. Starke Spin-Bahn-Kopplung³ spaltet das oberste Valenzband um $\Delta_{so} = 0,42\text{eV}$ im CdSe in die Subbänder $p_{3/2}$ und $p_{1/2}$ auf. Die Indizes stehen dabei für die Quantenzahl $J = l + s$. Außerhalb des Γ -Punktes spaltet das $p_{3/2}$ -Subband in schwere (hh) und leichte Löcher (lh) auf. Insgesamt werden die aufgespalteten Bänder auch als die Subbänder A,B und C bezeichnet.

Durch die Anwesenheit zweier verschiedener Atomsorten wird beim CdSe die Inversionssymmetrie gebrochen. In Verbindung mit der Kristallisation in einem Wurtzit-Gitter entsteht ein Kristallfeld⁴, was für eine weitere Aufspaltung der entarteten Bänder A und B um $\Delta_{cf} = 25\text{meV}$ (s. Abb. 2.1) sorgt. Wird die komplette Bandstruktur mittels Pseudopotentialmethoden oder der Methode der starken Kopplung (tight-binding) berechnet, wird Abbildung 2.2 erhalten [Kobayashi83].

³so für *spin-orbit-coupling*

⁴cf für *cristal-field*

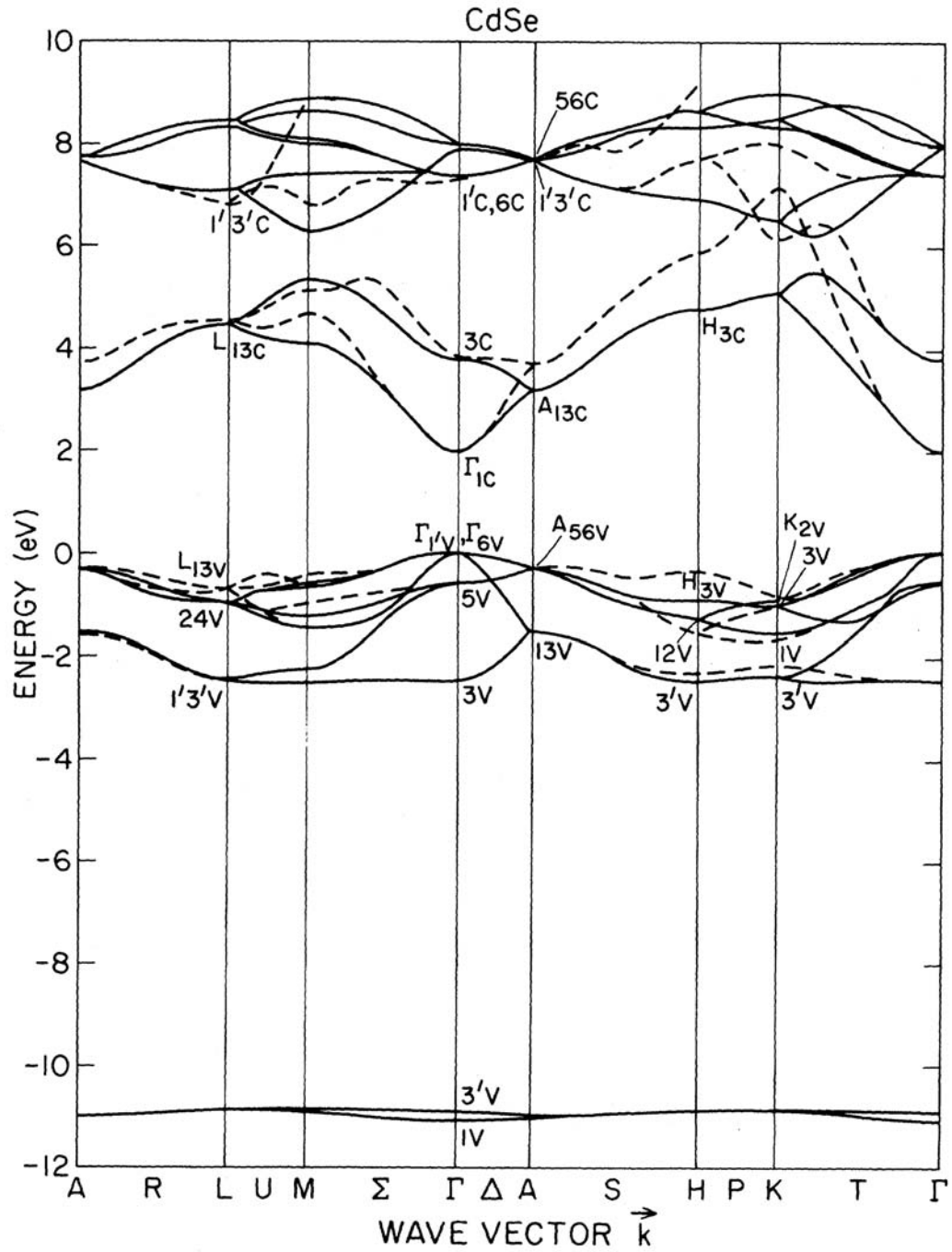


Abbildung 2.2: Bandstruktur des Cadmium-Selenids, berechnet durch das Modell der starken Kopplung (durchgezogene Linien) im Vergleich zur Berechnung mit der Pseudopotentialmethode (gestrichelte Linien) [Kobayashi83].

2.2 Photolumineszenz

Intrinsische Halbleiter haben die Eigenschaft, dass sie am absoluten Nullpunkt nichtleitend sind und sich die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur erhöht. Nach Kapitel 2.1 liegt das an der Bandlücke Δ , welche das vollbesetzte Valenzband vom leeren Leitungsband trennt. Steigt die Temperatur, werden Elektronen thermisch in das Leitungsband gehoben und die Leitfähigkeit nimmt zu. Dieser Prozess muss allerdings nicht thermisch geschehen. Eine Anregung kann ebenfalls durch Licht stattfinden, vorzugsweise durch einen Laser mit einer Energie, die größer ist als die der Bandlücke (oder wenigstens gleich groß). Abbildung 2.3 zeigt diesen Prozess schematisch.

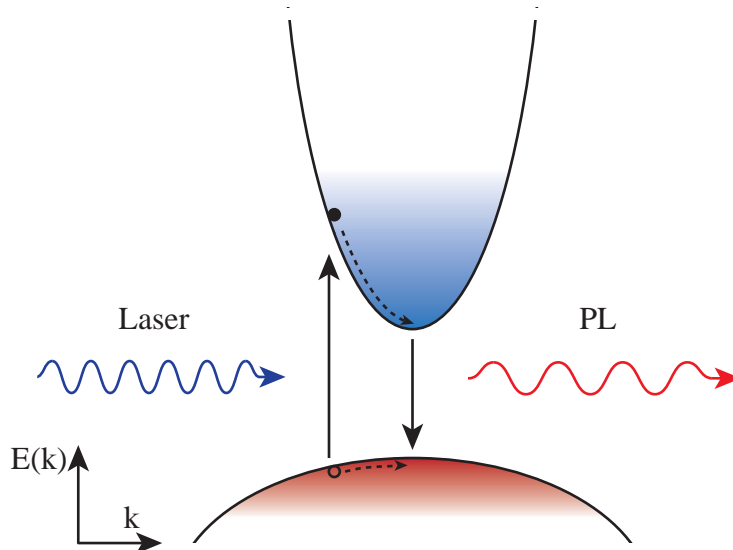


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von laserinduzierter Photolumineszenz. Nach Laseranregung relaxieren (gestrichelte Linien) Elektron (ausgefüllter Kreis) und Loch (leerer Kreis) und rekombinieren zur Photolumineszenz (PL).

Mittels Laserstrahlung wird ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband gehoben, sodass ein Loch zurückbleibt. Nach Relaxation innerhalb des Bandes (gestrichelte Linien) rekombinieren Elektron und Loch und setzen die verbleibende Energiedifferenz frei, die der Bandlücke Δ entspricht. Hier gibt es zwei Möglichkeiten, die Energie abzugeben, eine nichtstrahlende, welche über Stöße und daraus folgende Gitterschwingungen abgegeben wird, und eine strahlende.

Das bei der zweiten Möglichkeit entstehende Licht wird *Photolumineszenz* genannt. Bei Raumtemperatur gibt es wegen der Fermi-Verteilung besetzte Niveaus auch oberhalb des Grundzustandes, wodurch nicht nur die Energie der Bandlücke gemessen wird, sondern eine Verbreiterung der Emissionslinie stattfindet. Um scharfe Linien messen zu können und andere störende Effekte zu vermeiden, wird - wenn möglich - bei tiefen Temperaturen gemessen. Die Elektronen werden weiterhin in das Band angeregt, aber durch die niedrigen Temperaturen ist das Leitungsband so schwach besetzt, dass diese innerhalb von $2 - 200$ ps zum untersten Leitungsbandzustand E_L relaxieren. Dies geschieht wesentlich schneller als Elektron und Loch miteinander rekombinieren (ca. 10 ns) [Burda01], sodass hauptsächlich der energetisch niedrigste Übergang beobachtet wird.

2.3 Exzitonen

Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie von Festkörpern finden sich oft Emissionslinien, welche im eigentlich verbotenen Bereich der Bandlücke liegen. Diese zunächst widersprüchliche Beobachtung lässt sich mit der Coulombanziehung zwischen Elektronen im Leitungsband und Löchern im Valenzband erklären, deren Bindungsenergie es ermöglicht, effektiv ein Niveau innerhalb der Bandlücke zu besetzen. Dieser gebundene Zustand zwischen Elektron und Loch nennt sich *Exziton*. Im folgenden wird ein vereinfachtes Modell zum Verständnis dieses Zustands dargestellt.

Zur Vereinfachung werden einige Annahmen getroffen, welche das qualitative Ergebnis nicht beeinflussen. So wird z.B. nur die Wechselwirkung zwischen Elektronen im Leitungsband und Löchern im Valenzband betrachtet, die Wechselwirkung untereinander bzw. mit der Umgebung wird durch eine statische Dielektrizitätszahl ϵ angenähert. Zudem wird jeweils nur ein Leitungs- und Valenzband betrachtet.

Aus Kapitel 2.1 ist bekannt, dass die Bandkrümmung durch Einführung effektiver Massen beschrieben wird. Daraus folgten für die Kanten der Bandstruktur am Γ -Punkt die Energien [Czycholl08]

$$E_V(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \quad \text{und} \quad E_L(\vec{k}) = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad .$$

Ohne Coulomb-Wechselwirkung ergibt sich somit die Übergangsenergie

$$\Delta E = E - E_0 = E_L(\vec{k}) - E_V(\vec{k}') = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_h} \quad (2.3)$$

Elektron und Loch verhalten sich wie zwei freie Teilchen mit entgegengesetzter Ladung und den Massen m_e und m_h , ähnlich dem Wasserstoffmodell. Zur Berücksichtigung der Wechselwirkung muss nun die Zweiteilchen-Schrödinger-Gleichung gelöst werden (Herleitung nach [Czycholl08]).

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \tilde{E} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.4)$$

Durch die vergleichbar großen Massen kann eines der beiden Teilchen nicht mehr als ruhend angesehen werden und es werden Schwerpunkt- und Relativkoordinaten benötigt. Mit

$$\vec{X} = \frac{m_e \vec{r}_1 + m_h \vec{r}_2}{m_e + m_h}, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (2.5)$$

und der reduzierten Masse $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ lautet die Schrödinger-Gleichung 2.4

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2(m_h + m_e)} \nabla_{\vec{X}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \right) \psi = \tilde{E} \psi \quad (2.6)$$

Durch Separation kann diese Gleichung gelöst werden und führt mit der Schwerpunktkoordinate zum Verhalten eines freien Teilchens und mit der Relativkoordinate zum Verhalten eines wasserstoffähnlichen Zustands. Somit ergeben sich Eigenfunktionen und Eigenwerte zu

$$\psi_{\vec{\kappa},n}(\vec{X}, \vec{r}) = e^{i\vec{\kappa}\vec{X}} F_n(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \tilde{E}_{\vec{\kappa},n} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2(m_e + m_h)} - \frac{E_B}{n^2} \quad (2.7)$$

mit den Wasserstoff-Eigenfunktionen $F_n(\vec{r})$ und der Bindungsenergie

$$E_B = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_r \hbar)^2} \quad (2.8)$$

Anschaulich lässt sich dies so deuten, dass sich ein durch Coulombanziehung gebundenes Elektron-Loch-Paar - das Exziton - bildet und einen wasserstoffähnlichen Zustand einnimmt, dessen Bindungsenergie sich nur durch die reduzierte

Masse μ und der Dielektrizitätszahl ε unterscheidet. Als ganzes kann es sich als Quasiteilchen mit dem Impuls $\hbar\vec{k}$ frei durch den Kristall bewegen. Somit sind die ersten Anregungszustände des Exzitons nicht zwingend innerhalb des Valenzbandes zu suchen, sondern können, so wie der Grundzustand, innerhalb der eigentlich verbotenen Bandlücke liegen. Daher verändert sich Gleichung 2.3 durch die hinzukommende Wechselwirkung zu

$$\Delta E = \Delta + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2(m_e + m_h)} - \frac{E_B}{n^2} \quad (2.9)$$

und beschreibt die Energiedifferenz zwischen den (Exzitonen-)Zuständen und dem Halbleiter-Grundzustand [Czychoł08]. Das ist die Energie, die bei einer strahlenden Rekombination als Photon emittiert wird.

Der niedrigste exzitonische Zustand ist folglich

$$\Delta E_1 = \Delta - E_B = \Delta - \frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\hbar)^2} \quad (2.10)$$

und der nächste angeregte Zustand liegt dementsprechend $0,75 E_B$ darüber.

Mit den Werten aus Tabelle 7.1 (in Anhang) ergibt sich eine Bindungsenergie von 14,75 meV (experimentell 15 meV [Yu01]). Selbst drei Viertel dieser Energie ist viel größer als die thermische Energie bei tiefen Temperaturen (ca. 0,83 meV bei 10 K), sodass nur das niedrigste Niveau besetzt ist. Selbst bei Anregung in höhere Niveaus durch den Laser ist die Relaxation in den Grundzustand mit 2-200 ps bei CdSe-Nanopartikeln wesentlich schneller als die Rekombination mit 10 ns [Burda01, Franceschetti08]. Erst bei höheren Laserleistungen sind diese Übergänge zu sehen, wenn dadurch schneller angeregt wird als relaxiert. Diese Leistungen werden im Rahmen dieser Diplomarbeit aber nicht erreicht, sodass ausschließlich der Übergang des niedrigsten exzitonischen Zustands zu beobachten ist.

Den gewonnenen Ergebnissen liegt zugrunde, dass sowohl das Elektron als auch das Loch als quasifreie Teilchen beschrieben werden können. Das entstehende Exziton ist räumlich delokalisiert, das heißt der Elektron-Loch-Abstand ist im Verhältnis zum Bohrschen Radius a_0 groß. Diese Art von Exzitonen werden auch als *Mott-Wannier-Exzitonen* bezeichnet.

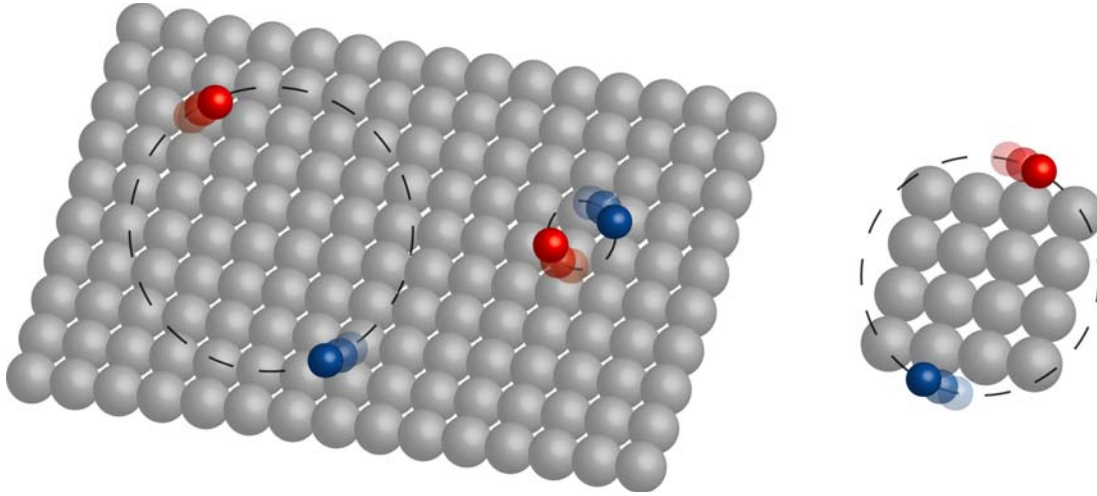


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von Exzitonen. Von links nach rechts dargestellt sind ein Mott-Wannier-Exziton (großer Radius), ein Frenkel-Exziton (kleiner Radius) und ein weiteres Mott-Wannier-Exziton, wenn die Größe des Nanopartikels die Ausdehnung des Exzitons erreicht (beginnender quantenmechanischer Einschluss, s. Quantum Confinement).

Räumlich stärker lokalisierte Exzitonen werden *Frenkel-Exzitonen* genannt und finden sich insbesondere in Ionenkristallen. Der Elektron-Loch-Radius weicht nur um einen Faktor $\epsilon \frac{\mu}{m_e}$ vom Bohrschen Radius ab, d.h. es gilt

$$r_{e-h} = \epsilon \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.11)$$

und beträgt mit den Werten aus Tabelle 7.1 (im Anhang) für die vorliegenden CdSe-Nanopartikel $r_{e-h} \approx 96,6 a_0 \approx 5,1 \text{ nm}$, sodass die Elektron-Loch-Paare bei CdSe Mott-Wannier-Exzitonen sind. Besteht ein Nanopartikel aus so wenigen Atomen, dass dessen Durchmesser an den des Exzitons herankommt, wird die Wellenfunktion stärker eingeschlossen als es beim Volumen-Material der Fall ist und es kommt zum *Quantum Confinement*⁵.

⁵Quantum Confinement = Quantenmechanischer Einschluss

2.4 Quantum Confinement

Beim *Quantum Confinement* kommt es zum stärkeren Einschluss der Wellenfunktion, wenn das Nanopartikel so klein ist, dass dessen Durchmesser in die Größenordnung des Exzitonenradius kommt oder diesen unterschreitet.

Zur theoretischen Herleitung wird das Nanopartikel als dreidimensionaler Quantentopf mit dem Radius a dargestellt. In diesem wird die Wellenfunktion durch die geringe Ausdehnung so in alle Raumrichtungen eingeschlossen, dass diskrete Energieniveaus entstehen. Dazu geht man vom sphärisch symmetrischen Potentialtopf aus mit

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{für } r \leq a, \\ 0 & \text{für } r > a, \end{cases} \quad (2.12)$$

welcher mathematisch durch die allgemeine Radialgleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) + V(r) - E \right\} R(r) = 0 \quad \text{mit} \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) \quad (2.13)$$

dargestellt wird [Nolting06]. Die physikalisch sinnvollen Lösungen dieser Gleichung mit dem gegebenen Potential sind die Nullstellen der sphärischen Besselfunktion

$$j_\ell(z) = (-z)^\ell \left(\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\ell \frac{\sin z}{z} \quad . \quad (2.14)$$

Die Lösung der Radialgleichung für Zentralpotentiale entspricht der einer eindimensionalen Schrödingergleichung, wenn das Potential $V(r)$ durch

$$\tilde{V}(r) = \begin{cases} V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} & \text{für } r > 0 \\ \infty & \text{für } r \leq 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

ersetzt wird. Damit folgt für die Wellenfunktionen

$$\varphi(r, \theta, \phi) = C \frac{j_\ell(k_{n,\ell}) Y_\ell^m(\theta, \phi)}{r} \quad (2.16)$$

mit einer Normierungskonstante C und der Kugelflächenfunktion $Y_\ell^m(\theta, \phi)$. $j_\ell(k_{n,\ell})$ ist die Besselfunktion in ℓ -ter Ordnung und

$$k_{n,\ell} = \frac{\alpha_{n,\ell}}{a} \quad (2.17)$$

mit $\alpha_{n,\ell}$ als n -te Nullstelle von j_ℓ [Norris95].

Für die Energien der Teilchen folgt

$$E_{n,\ell} = \frac{\hbar^2 k_{n,\ell}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \alpha_{n,\ell}^2}{2m^* a^2} \quad , \quad (2.18)$$

wie es aus der Quantenmechanik bekannt ist. Die Energien sind somit identisch zu denen eines freien Teilchens mit der einzigen Einschränkung, dass der Wellenvektor $k_{n,\ell}$ quantisiert ist. Die Indizes n und ℓ sind die bekannten Quantenzahlen und legen zusammen mit m und s die Orbitale fest.

Da das Exziton aus einem durch Coulombanziehung gebundenen Elektron-Loch-Paar besteht, gibt es jeweils einen Term für die Energie, welche sich nur durch die effektiven Massen unterscheiden (E_B), und zusätzlich einen für die Coulombwechselwirkung (E_{Coulomb}), der durch Variationsrechnung bestimmt wird [Schmidt86, Kayanuma86]. Es ergibt sich für die Gesamtenergie, welche bei der Rekombination emittiert wird:

$$E_{n,\ell} = \Delta + \frac{\hbar^2 \alpha_{n,\ell}^2}{a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \underbrace{1,786 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a}}_{E_{\text{Coulomb}}} - \underbrace{\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0 \hbar)^2}}_{E_B} \quad . \quad (2.19)$$

Da die Energie $E_{n,\ell}$ proportional zu $1/a^2$ und $1/a$ ist, erklärt sich die starke Abhängigkeit der emittierten Wellenlänge von der Größe des Nanopartikels, wie sie in vielen Experimenten beobachtet wird. Mit den Werten aus Tabelle 7.1 (im Anhang) ergibt sich für CdSe der Verlauf im Bild 2.5, welches die Emissionswellenlänge bzw. -energie der Nanopartikel über deren Größe zeigt. Mit Abnahme des Durchmessers nimmt auch das Maximum der abgestrahlten Wellenlänge ab, bzw. die Energie steigt. Ein 4 nm großes CdSe-Partikel emittiert folglich bei etwa 600 nm bzw. 2,07 eV. Steigt die Ausdehnung, nähert sich die Emissionsenergie der des ausgedehnten Festkörpers, der durch eine gestrichelte Linie dargestellt wird. Dadurch wird die minimale Energie durch die 3D-Bandstruktur von CdSe

begrenzt, während die Energie bei kleinen CdSe-Partikeln bis in den ultravioletten Spektralbereich hineinreicht. Dieser Effekt wird dazu ausgenutzt, um nahezu beliebige Emissionswellenlängen nur durch Variation der Partikelgröße einstellen zu können. Da die Nanopartikel aus nur wenigen tausend Atomen bestehen, verbreitert eine kleine Abweichung der Atomanzahl direkt das Emissionsspektrum, sodass bei der Herstellung darauf geachtet werden muss, ein möglichst monodisperses Ergebnis zu erzielen.

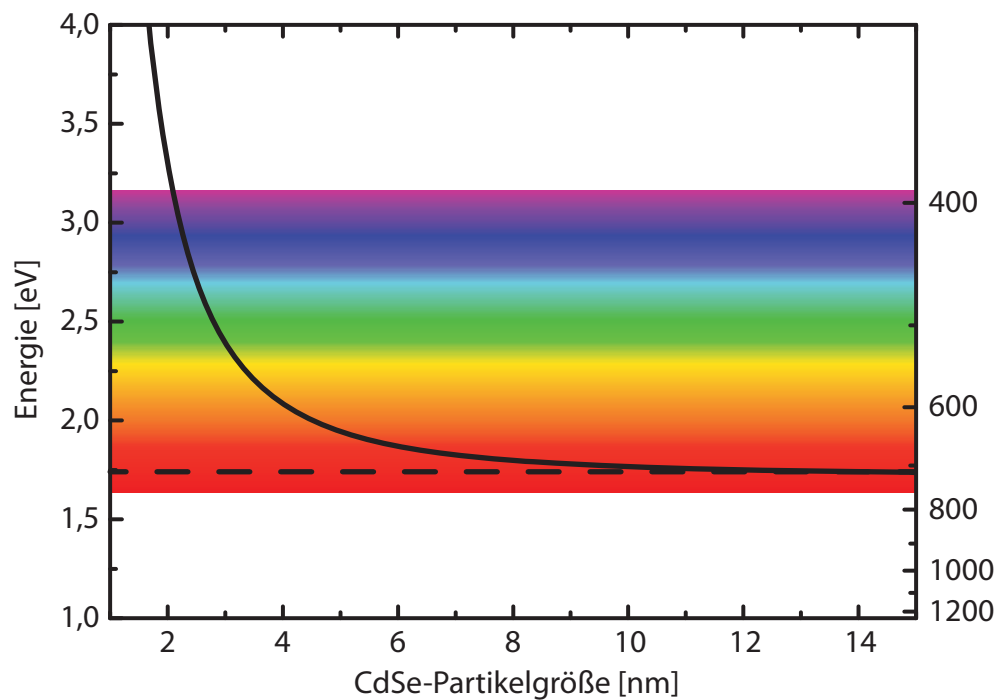


Abbildung 2.5: Berechnete Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Nanopartikelgröße (durchgezogene Linie). Bei größerem Durchmesser nähert sich die Emissionsenergie der des Volumen-Materials an (gestrichelte Linie).

Es ist dabei zu beachten, dass die Gleichung 2.19 und dadurch der Verlauf des Graphen nur eine Näherung darstellt. Je nach Herangehensweise und Approximation entstehen weitere Terme oder andere Vorfaktoren. Zudem sind zur Berechnung der Größenabhängigkeit mit obiger Gleichung die Werte des ausgedehnten Festkörpers benutzt worden, die sich gerade im Fall der effektiven Massen unterscheiden können und den Verlauf beeinflussen. Da diese zusätzlich über die Kristallrichtungen gemittelt werden (s. Gleichung 7.1 im Anhang), ist die recht

gute Übereinstimmung mit dem Experiment bemerkenswert.

Die Emission wird aber nicht ausschließlich durch die Größe der Partikel bestimmt, sondern auch durch weitere Faktoren, wie z.B. der Anwesenheit elektrischer Felder. Sind diese lokal in der Nähe der Partikel vorhanden, wird vom *Quantum Confined Stark Effect* gesprochen.

2.5 Quantum Confined Stark Effect (QCSE)

Der Stark-Effekt beschreibt die Verschiebung und Aufspaltung von Emissionslinien im elektrischen Feld [Haken04]. Es gibt zwei Arten des Effekts, den linearen und den quadratischen. Der lineare Stark-Effekt sorgt für die Aufspaltung bei entarteten Energieniveaus. Dabei koppelt das elektrische Feld an das permanente Dipolmoment des Partikels, welches die Energie

$$E_{\text{lin}} = -\vec{p}\vec{\mathcal{E}} \propto \mathcal{E} \quad (2.20)$$

besitzt.

Der quadratische Stark-Effekt führt zu einer Verschiebung der Emissionslinien in Abhängigkeit der quadratischen Feldstärke. Dort induziert das elektrische Feld ein elektrisches Dipolmoment $\vec{p}(\vec{\mathcal{E}}) = \alpha\vec{\mathcal{E}}$ mit der Polarisierbarkeit α . Für die Wechselwirkungsenergie mit diesem Dipol gilt

$$E_{\text{quad}} = \frac{1}{2}\vec{p}(\vec{\mathcal{E}})\vec{\mathcal{E}} = \frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2 \propto \mathcal{E}^2 \quad (2.21)$$

Wird ein Material in Halbleiter-Heterostrukturen oder im Nanopartikel so eingeschlossen, dass die Bandlücke wie ein Potentialtopf erscheint, wird vom *Quantum Confined Stark Effect (QCSE)* gesprochen [Empedocles97].

Bei diesem werden das im Exziton gebundene Elektron und das Loch durch das lokale Feld in unterschiedliche Richtungen gezogen, aber das Exziton bleibt durch den Einschluss weiter intakt. Da der Überlapp von zueinander gehörenden Valenz- und Leitungsbändern dadurch geringer wird, reduziert dies den Absorptionskoeffizienten, da nach Fermis Goldener Regel Überlapp und Übergangswahrscheinlichkeit proportional zueinander sind. Dies wird oft als Verringerung der Oszillatorstärke des Exzitons bezeichnet [Bartel04] und verringert die strahlende

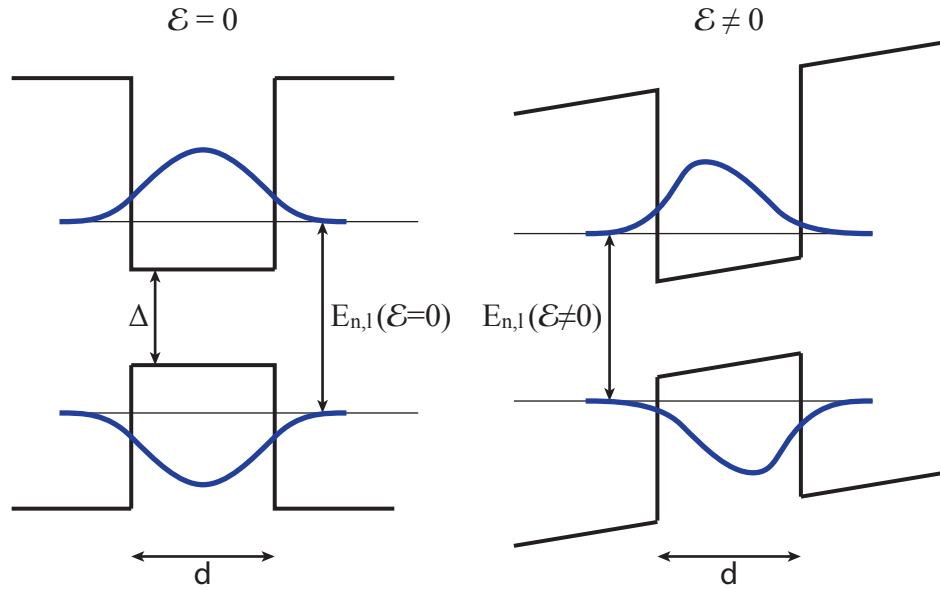


Abbildung 2.6: Quantum Confined Stark Effekt für $\mathcal{E} = 0$ (a) und $\mathcal{E} \neq 0$ (b).

Rekombination, was in einer Abnahme der Gesamtintensität resultiert.

Die Emissionswellenlänge wird von zwei Effekten beeinflusst. Zum einen wird die Energie der Ladungsträgerzustände durch die Bandverbiegung abgesenkt, was in einer Rotverschiebung resultiert. Zum anderen senkt sich die Exzitonbindungsenergie ab, da Elektron und Loch räumlich getrennt werden. Dies führt zu einer Blauverschiebung, auch *blue-shift* genannt. Folglich ergibt sich, je nach Zusammensetzung des Materials, eine Verschiebung der Emissionswellenlänge.

Da eine ständige Reorganisation von Ladungsträgern in unmittelbarer Umgebung der Nanopartikel stattfindet, ändern sich auch lokale elektrische Felder. Dies resultiert in einer zeitlich auf der Energieachse schwankenden Emissionslinie, auch *Jitter* genannt. Bei zu langer Integrationszeit I kann es so passieren, dass die Emissionslinie verbreitert erscheint. Fernée et. al. haben passend dazu 2010 bei CdSe-Nanopartikeln eine Halbwertsbreite von $295 \mu\text{eV}$ gemessen, welche sich bei längerer Integrationszeit auf mehrere meV aufweiten kann [Empedocles99, Frantsuzov05, Fernée10]. Noch kleinere Halbwertsbreiten von ca. $6.5 \mu\text{eV}$ wurden von Coolen et al. mit *Photon-Korrelierter Fourier-Spektroskopie* gemessen [Coolen08].

2.6 Blinking

Wie bereits aus Kapitel 2.3 bekannt ist, sind Exzitonen Elektron-Loch-Paare, welche nach Laseranregung durch Relaxation in einen kurzzeitig gebundenen Zustand übergehen (s. Abb. 2.7e oder Abb. 2.3). Rekombinieren Elektron und Loch nach einer Lebensdauer τ_{PL} strahlend, so entsteht Photolumineszenz (PL).

Abbildung 2.7 zeigt schematisch einen typischen zeitlichen Verlauf der PL eines Nanopartikels, gemessen mit einer Avalanche-Photodiode (APD). Es zeigen sich einige Stellen, an denen das Messsignal auf ein Minimum abfällt, auch wenn die Anregungsleistung des Lasers konstant bleibt. Das stochastische An- und Ausgehen der Photolumineszenz nennt sich *blinken*.

In der Literatur werden hauptsächlich drei Prozesse genannt, die zu einem Ausbleiben der Photolumineszenz führen. Diese sind in Abbildung 2.7b zusammengefasst und bestehen aus *Auger Autoionisation*, *Thermischer Ionisierung*⁶ und *Direktem Tunneln*. Bei der Auger Autoionisation wird die Existenz eines Biexzitons vorausgesetzt, was zwei Exzitonen in einem Nanopartikel entspricht. Durch diese Voraussetzung gilt der Prozess als relativ unwahrscheinlich. Rekombiniert nun eines dieser Exzitonen, kann es passieren, dass die freigesetzte Energie dazu genutzt wird, einen Ladungsträger aus dem Nanopartikel zu entfernen. Die beiden weiteren in Abbildung 2.7b zusammengefassten Prozesse sind zum einen die *Thermische Ionisierung*, bei dem ein Ladungsträger durch thermische Energie aus dem Nanopartikel gehoben wird, und zum anderen *Direktes Tunneln* zu einem äußeren Energieniveau. Alle drei Prozesse hinterlassen einen Ladungsträger im Nanopartikel.

Der nachfolgende Auger-Prozess ist in Abb. 2.7c dargestellt. Die durch den Exzitonenzerfall (1) freigesetzte Energie fließt in das Loch (2), welches durch nichtstrahlende Prozesse relaxiert (3). Bei der nichtstrahlenden Auger-Rekombination wird dieser Prozess einem strahlenden Zerfall um einen Faktor 100-1000 bevorzugt, da die Lebensdauer dort nur etwa $\tau \approx 100$ ps beträgt gegenüber den $\tau \approx 10$ ns des strahlenden Zerfalls [Franceschetti08]. So wird die Energie in Wärme umgewandelt und kann nicht mehr zur Photolumineszenz beitragen: Die PL wird unterdrückt⁷.

⁶engl. *Thermoejection*

⁷Selbst in deutschsprachiger Fachliteratur wird oft von *quenchen* gesprochen, nach dem englischen Begriff für das (Aus)löschen oder Ersticken.

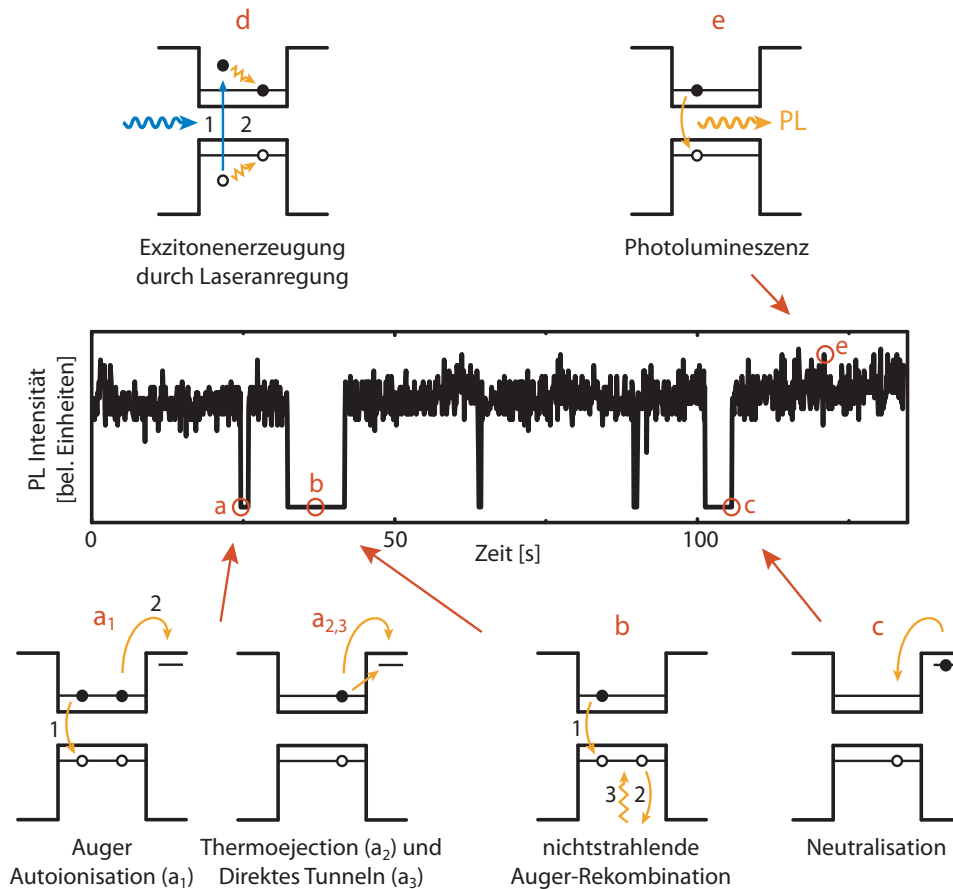


Abbildung 2.7: Zentral ist schematisch ein typischer zeitlicher Verlauf der Photolumineszenz eines Nanopartikels dargestellt, welches Blinken zeigt (frei nach [Efros08]). Die drei Fälle in (a) sind für den Übergang in einen nichtstrahlenden Zustand (b) verantwortlich, indem ein Ladungsträger in ein äußeres Energieniveau geführt und gefangen wird. Dort wird die Energie des Exzitons nichtstrahlend an die Umgebung abgegeben. In (c) wird der Ausgangszustand durch Neutralisation wieder hergestellt. (d) zeigt die Erzeugung eines Exzitons durch Laseranregung, welches wie in (e) strahlend rekombiniert und Photolumineszenz erzeugt.

Nach der Lebensdauer des äußeren Zustands, welche zwischen μs und Minuten liegen kann, kehrt der Ladungsträger in das Partikel zurück und neutralisiert es (s. Abb 2.7d), sodass die strahlende Rekombination wieder der führende Prozess wird.

Es gibt mehrere Faktoren, welche die Lebensdauer dieser äußeren Zustände beeinflussen. Beispiele für solche Einflüsse sind zusätzliche Hüllen um die CdSe-

Nanopartikel (*core-shell*-NP, s. Kapitel 4.1), die Dicke und Beschaffenheit dieser Hüllen [Mahler08, Chen08], eine umgebende Matrix wie z.B. PMMA [Shen07, Fomenko08] oder eine nahe metallische Oberfläche [Shimizu02, Ito07]. Gerade der letzte Punkt ist von großem Interesse und wird innerhalb dieser Arbeit genauer untersucht.

3 μ -Photolumineszenz-Aufbau

Zur Untersuchung von einzelnen CdSe/ZnS-Nanopartikeln wird ein μ -Photolumineszenz-Aufbau verwendet, der im Rahmen einer Dissertation von M. Offer [Offer11] entworfen und aufgebaut und im Rahmen dieser Diplomarbeit weiterentwickelt wurde. Abb. 3.1 zeigt ein Foto und Abb. 3.2 eine schematische Darstellung des Messaufbaus. Zum besseren Verständnis wird der Aufbau anhand des Strahlengangs beschrieben, d.h. angefangen vom Laser bis hin zur abschließenden Detektion des Messsignals.

Es stehen zwei Laser für die Photolumineszenz-Anregung zur Verfügung. Der erste ist ein Halbleiter-Laser der Serie *Linos Nano250-405*, der im Dauerstrich-Modus⁸ betrieben wird und im blauen Spektralbereich bei $\lambda = 405 \pm 5$ nm emittiert. Die maximale Leistung liegt bei 80 mW. Dieser Laser wird hauptsächlich für die Anregung einzelner Nanopartikel benutzt. Die zweite monochromatische Lichtquelle ist ein frequenzverdoppelter Neodym-Vanadat-Laser (Nd:YVO₄) der Serie *Coherent Verdi V6*. Die Leistung lässt sich zwischen 10 mW und 6 W variieren, sodass die erzeugte Leistungsdichte selbst für eine Flächenanregung von Proben ausreicht und deshalb vor allem für 2D-PL-Bilder benutzt wird, welche eine Fläche von bis zu 4500 μm^2 besitzen. Bei beiden Lasern werden Single-Mode-Fasern zur Lichtführung genutzt, bei der nur die niedrigste Mode, die TEM₀₀-Mode⁹, geführt wird. Dadurch vermindert sich zwar die maximal mögliche übertragbare Leistung, aber die Strahlqualität wird wesentlich verbessert. So verbessert sich z.B. die Beugungsmaßzahl¹⁰ M^2 des blauen Lasers von über 20 auf ca. 1,2, was die Fokussierung des Laserspots auf der Probe um mehr als den Faktor 15 optimiert [Offer11].

Am anderen Ende der Lichtwellenleiter ist eine Kollimator-Optik eingebaut (s. Punkt 5 der Abb. 3.1). Diese besteht aus einem Mikroskop-Objektiv im Abstand der Brennweite zur Faser mit der gleichen numerischen Apertur, sodass der Strahl parallelisiert und auf etwa 8 mm Durchmesser aufgeweitet wird. Ein dahinter geschalteter logarithmischer Graukeil schwächt die Leistung je nach Einstellwinkel um bis zu vier Zehnerpotenzen ab. Nach der Kollimator-Optik trifft der Strahl auf einen dichroitischen Strahlteiler, welcher die Laserlinie zu 99,8% reflektiert,

⁸Auch *CW* für *continuous wave* genannt.

⁹Auch als *Gaußmode* bekannt.

¹⁰Die Beugungsmaßzahl beschreibt die Divergenz des idealen Gaußstrahls.

während das zurücklaufende Messlicht zu etwa 85% durchgelassen wird. Dadurch wird ein gutes Verhältnis aus Lasereinstrahlung und Messlichtauskopplung erreicht. Aufgrund dieser Wellenlängenabhängigkeit des dichroitischen Strahlteilers muss dieser beim Wechsel der Laser ausgetauscht werden.

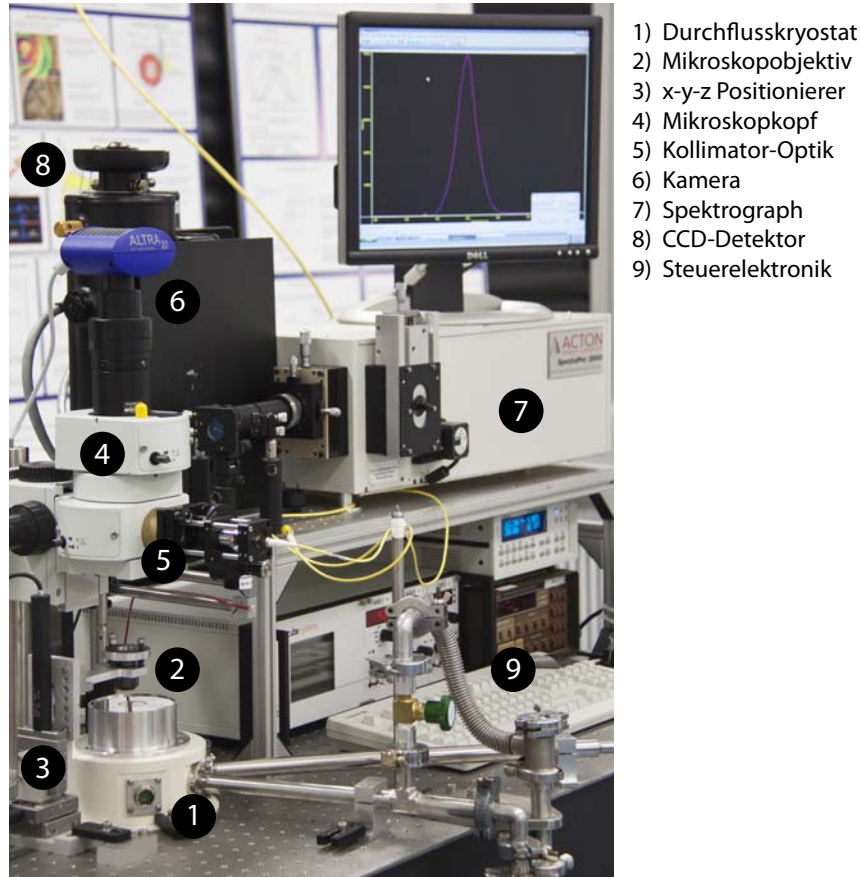


Abbildung 3.1: Foto des Messaufbaus [Offer11].

Im Punkt (2) der Abb. 3.1 befindet sich ein Mikroskopobjektiv, der das Licht Farbfehler-korrigiert auf die Probe fokussiert und das Messlicht mit einer numerischen Apertur von 0,5 in einem Winkel von $2\alpha = 60^\circ$ wieder einsammelt. Der Durchmesser des Fokuspunktes ($2w'_0$) wird dabei mit

$$2w'_0 = \frac{4f\lambda}{\pi D} \quad (3.1)$$

berechnet [Eichler06] und gilt für einen idealen gaußförmigen Strahl. Für den realen Strahl muss dieser Wert mit der Beugungsmaßzahl M^2 multipliziert werden

und beläuft sich so auf $d_{\text{blau}} = 278 \text{ nm}$, während der Durchmesser beim grünen Laser (532 nm Wellenlänge) mit $d_{\text{grün}} = 365 \text{ nm}$ etwas größer ist¹¹. Dies sind theoretische Werte und werden in der Praxis nicht erreicht. Den größten Einfluss hat das Quarzglas des Mikroskop-Kryostaten, in dem sich die Probe befindet. Da diese eine gewisse Dicke besitzt, wird der durch sphärische Aberration verursachte Schärfefehler verstärkt. Zudem laufen im Glas die Wellenlängen aufgrund der Dispersion auseinander, d.h. bei fokussiertem Laser ist das Messsignal unscharf, weil es bei ca. 600 nm liegt. In der Praxis liegt der Durchmesser dadurch bei etwa einem Mikrometer.

Das Mikroskopobjektiv sammelt schließlich Mess- und Laserlicht wieder ein und parallelisiert es in Richtung des Detektors. Auf dem Weg wird das Laserlicht durch den dichroitischen Strahlteiler herausgefiltert, während das Messlicht durchgelassen wird. Ein Umlenkspiegel (Punkt 4 in Abb. 3.1) lässt dieses wahlweise auf eine Kamera (6) fallen, mit der die Oberfläche der Probe betrachtet werden kann, oder der Spiegel lenkt das Licht zum Spektrometer hin. Ein Fernrohr kurz vor dem Spalt schränkt dessen Sichtfeld ein, sodass weniger Streulicht eingefangen wird. Ein eingebauter Filter blockt das sich noch im Strahl befindliche Laserlicht, welches durch den dichroitischen Strahlteiler gelangt ist, sodass fast nur noch das PL-Licht der Probe durchgelassen wird. Ein dahinter liegender Achromat fokussiert das Messlicht auf den Eintrittsspalt des Spektrometers.

Das Spektrometer vom Typ *Acton Research SpectraPro 2500i* (7) ist ein abbildender Czerny-Turner-Gitterspektrograph mit der Brennweite $f = 500 \text{ mm}$, welcher den Eintrittsspalt auf den Ausgangsspalt abbildet [Czerny30]. Das bedeutet, dass das spektrale Auflösungsvermögen von der Spaltbreite b_{Spalt} und der Gitterbreite b_{Gitter} abhängt und durch

$$\Delta\lambda = \frac{1}{mG} \left(\frac{\lambda}{b_{\text{Gitter}}} + \frac{b_{\text{Spalt}}}{f} \right) \quad (3.2)$$

berechnet wird. G ist die Gitterkonstante und m die Beugungsordnung. Da der Eingangs- auf den Ausgangsspalt abgebildet wird, sollten diese gleich groß gewählt werden. Die Öffnung des Ausgangsspalts wird daher auf die Pixelgröße des Detektors angepasst. Diese liegt bei der flüssig-Stickstoff gekühlten CCD-Kamera¹² (8)

¹¹Beugungsmaßzahl $M^2 = 1,2$, Brennweite $f = 3,6 \text{ mm}$, Strahldurchmesser $D = 8 \text{ mm}$

¹²CCD für *Charged Coupled Device*, bei dem der Detektor aus einem Array von Fotodioden besteht.

vom Typ *Princeton Instruments Spec-10* bei minimal $20\text{ }\mu\text{m}$, bedingt durch die 1340×400 Pixel. Eine Verkleinerung der Eingangsspaltbreite brächte nur minimal bessere Auflösung, wodurch allerdings die Intensität stark zurückgehen würde. Eine Vergrößerung der Spaltbreite bis zu einer Verdopplung bringt hingegen eine fast doppelt so hohe Intensität, während das Auflösungsvermögen nahezu gleich bleibt [Skoog96]. So wird die Eingangsspaltbreite in der vorliegenden Diplomarbeit auf $40\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt. Wird eine weitere Erhöhung der Intensität benötigt, wird ein zweifaches *hardware-binning* durchgeführt, was die Intensität zweier benachbarter Pixel bereits auf der Hardware-Seite addiert. Die Auflösung halbiert sich zwar, aber durch die höhere Intensität kann auch die Integrationszeit halbiert werden. Durch das binning verdoppelt sich effektiv die Breite des Ausgangsspalt, wodurch auch die Eingangsspaltbreite auf $80\text{ }\mu\text{m}$ verdoppelt werden kann.

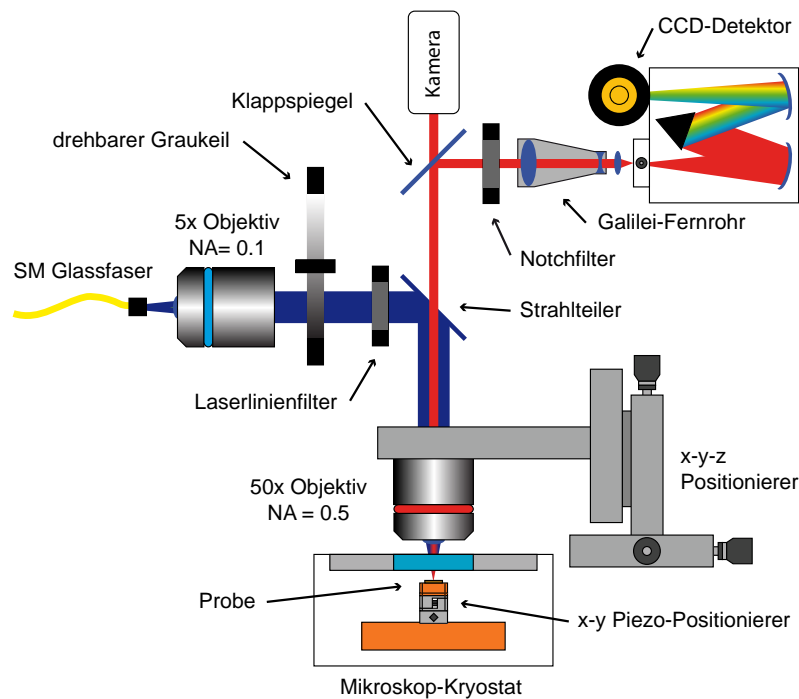


Abbildung 3.2: schematischer Messaufbau [Offer11].

Für die Photolumineszenz-Spektroskopie ist der Spektrograph mit einem Spiegel und zwei Gittern ausgestattet, eines mit einer Gitterkonstanten G von 150 Strichen/mm und eines mit 1200 Strichen/mm. Mit dem Spiegel kann bei einer großflächigen Anregung die PL-Intensität der Probe auf einer Fläche von

$4500\,\mu\text{m}^2$ orts aufgelöst betrachtet werden (s. Abb 4.6), während die beiden Gitter für spektral aufgelöste Untersuchung genutzt werden. Mit Gleichung 3.2 ergibt sich in erster Ordnung ($m = 1$) für eine Nanopartikel-Emissionswellenlänge von $\lambda = 600\,\text{nm}$ für das 500 mm-Spektrometer ein Auflösungsvermögen von $\Delta\lambda = 0,59\,\text{nm}$ ($\Delta E = 2,04\,\text{meV}$) für das 150er Gitter und $\Delta\lambda = 0,074\,\text{nm}$ ($\Delta E = 0,25\,\text{meV}$) für das 1200er Gitter¹³. Damit lässt sich auf einmal ein Bereich von $350\,\text{nm}$ ($1,27\,\text{eV}$) bzw. $44\,\text{nm}$ ($152\,\text{meV}$) betrachten.

Mit dem bisher beschriebenen Versuchsaufbau lässt sich ein Punkt oder ein Partikel auf der Probe spektroskopieren. Der Aufbau verfügt nun zusätzlich über zwei Möglichkeiten, diesen Punkt zu verschieben, welche in der schematischen Zeichnung der Abb. 3.2 ebenfalls dargestellt sind. Die erste Option besteht aus drei Stellmotoren, welche das Objektiv in den drei Raumrichtungen verfahren können. Die maximale Weglänge beträgt $\pm 8\,\text{mm}$ mit einer Genauigkeit von $200\,\text{nm}$ und wird hauptsächlich für die Fokussierung in z-Richtung benutzt. Die große laterale Auslenkung kann zum großflächigen Abrastern der Probe benutzt werden, um z.B. einzelne Nanopartikel zu suchen (s. Kapitel 4.3). Durch die Bewegung des Objektivs wird allerdings auch der Strahlengang verändert, was sich negativ auf die Qualität des Strahls und damit die Abbildung auswirkt. Somit sollte diese Variante nur für kleine Auslenkungen oder zweidimensionale PL-Bilder verwendet werden. Für Nanometer-genaue laterale Bewegungen bis zu wenigen Mikrometern kann ein Piezo-Steller benutzt werden, welcher unter dem Probenhalter eingebaut ist und somit den Strahlengang unbeeinflusst lässt. Diese Piezo-Steller befinden sich zusammen mit der Probe in einem flüssig-Helium-gekühlten Durchfluss-Mikroskopkrystaten des Typs *Janis Research ST-500*, welcher mit einer Turbomolekularpumpe auf ca. $10^{-6}\,\text{mbar}$ abgepumpt wird. Damit lassen sich mit der eingebauten Heizung Temperaturen von 8 bis $350\,\text{K}$ erreichen.

Zur Vermeidung von unnötigen Schwingungen ist der gesamte Aufbau auf einem Druckluft-gefederten optischen Tisch gelagert. Dadurch lassen sich Einzelpartikel über mehrere Stunden betrachten, wie es in den folgenden Kapiteln beschrieben wird.

¹³ $b_{\text{Gitter}} = 68\,\text{mm}$, $b_{\text{Spalt}} = 80\,\mu\text{m}$, 2-faches binning.

4 Vorbereitung und Durchführung der Experimente

4.1 Herstellung von CdSe-Nanopartikeln

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten CdSe/ZnS-Nanopartikel¹⁴ des Typs *evidot*[®] 600 werden kommerziell von der Firma *Evident Technologies* naschemisch hergestellt. Nach Murray et al. geschieht dies in einem zwei-Phasen-Prozess [Murray93]. Zunächst werden Cadmium- und Selen-enthaltende chemische Ausgangsstoffe¹⁵ (Me_2Cd , Se) mit TOP¹⁶ verdünnt und in einem Lösungsmittel (TOPO)¹⁷ bei hohen Temperaturen bis zur Sättigung gebracht. Durch Abkühlen und die damit einhergehende Übersättigung entstehen CdSe-Keime in Wurtzit-Struktur. Eine langsame Erhöhung der Temperatur lässt diese nach der *Ostwald-Reifung* stetig wachsen [Murray93]. Bei dieser richtet sich das Wachstum nach der freien Oberflächenenergie, welche bei kleinen Kristalliten höher ist und diese gegenüber den größeren Partikeln instabiler macht. Dadurch findet ein effektiver Teilchenstrom von kleinen zu großen Partikeln statt, welcher für eine sehr schmale gaußförmige - nahezu monodisperse - Größenverteilung sorgt. Über die Zeit kann so die Größe der Nanopartikel eingestellt werden.

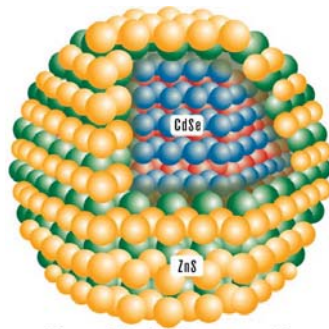


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten CdSe/ZnS-Nanopartikel. Das Bild stammt aus dem Datenblatt der kommerziell erworbenen Partikel.

¹⁴CdSe/ZnS bedeutet, dass ein CdSe-Nanopartikel mit einer ZnS-Hülle vorliegt.

¹⁵engl. *Precursor*

¹⁶*Tri-n-octylphosphan*

¹⁷*Tri-n-octylphosphanoxid*

In einem zusätzlichen Schritt werden die Partikel mit einer ZnS-Schicht umhüllt, welche die Quanteneffizienz bei Raumtemperatur auf 50% steigert [Hines96]. Dazu wird eine Zn/S/TOP-Lösung dem Gemisch hinzugefügt, welche die Partikel umhüllt und ein weiteres CdSe-Wachstum verhindert.

Die hier untersuchten CdSe/ZnS-Nanopartikel besitzen einen mittleren Kern-Durchmesser von 4 nm und haben ihr Emissionsmaximum bei Raumtemperatur bei etwa 2,013 eV (s. Kapitel 5.1.1). Abb. 4.1 zeigt den schematischen Aufbau der Kern/Hülle-Struktur¹⁸.

4.2 Probenprozessierung

Zur Untersuchung einzelner Nanopartikel ist es aufgrund deren geringen Intensität bei der Photolumineszenz wichtig, ein nichtstrahlendes Substrat zu verwenden. Würde dieses selbst Photolumineszenz zeigen, könnte die PL der Nanopartikel im Untergrund des Substrats untergehen.

Silizium-Substrate bieten sich an, da sie zusätzlich hochrein, zugeschnitten und verhältnismäßig preiswert sind. Gegenüber häufig in der Literatur verwendeten Glas-Trägern haben Silizium-Substrate den weiteren Vorteil, im sichtbaren Wellenlängenbereich nicht transparent zu sein, sodass sich Laser besser fokussieren lassen. Sie werden für jeweils 3 Minuten im Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol gereinigt, um sie von Verschmutzungen zu befreien.

Für Ensemble-Messungen wird ein Tropfen der Stammlösung der CdSe/ZnS-Nanopartikel auf der Silizium-Oberfläche getrocknet. Dabei entsteht eine geschätzte Dichte von etwa einer Million Partikel pro Quadrat-Mikrometer. Für Untersuchungen einzelner Partikel wird die Lösung um das 1.000-100.000-fache mit Toluol verdünnt, das mit 1% PMMA¹⁹ versetzt ist. Diese Verdünnung entsteht aus zunächst pulverförmigem PMMA, welches im richtigen Verhältnis mit Toluol gemischt und bei $T = 50^{\circ}\text{C}$ über Nacht unter ständigem Rühren gelöst wird [Offer11]. Durch anschließendes Aufschleudern²⁰ der verdünnten Lösung bei 10.000 Umdrehungen pro Minute für 30 Sekunden bildet sich eine 20 nm dicke Schicht, in der die Partikel eingeschlossen sind. Eine Heizplatte verdampft bei

¹⁸Auch *core-shell*-Struktur genannt.

¹⁹*Polymethylmethacrylat*, auch Acrylglas oder Plexiglas genannt.

²⁰engl. *spin-coating*

160°C über 9 Minuten das restliche Toluol und härtet das PMMA, sodass die Partikel bei der späteren Laser-Anregung fest eingeschlossen sind und nicht wandern.

Abb. 4.2 zeigt eine REM-Aufnahme zweier Oberflächen mit verschiedenen starken Verdünnungen.

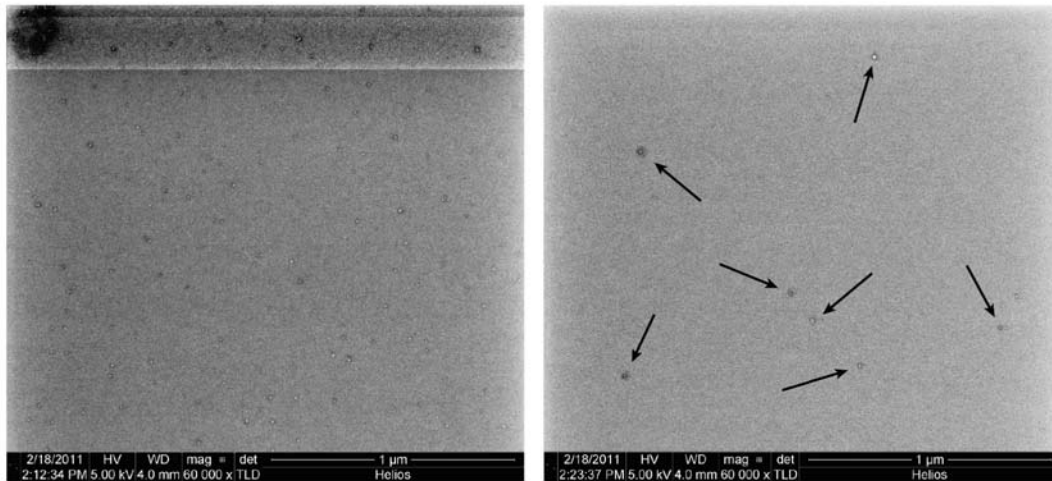


Abbildung 4.2: REM-Bilder zweier verschiedener Partikeldichten von CdSe/ZnS-Nanopartikeln auf Silizium: Links $\sim 50/\mu\text{m}^2$, rechts $\sim 1/\mu\text{m}^2$ (mit Pfeilen verdeutlicht). Die rechts benutzte Verdünnung ist für Einzelpartikel-Untersuchungen auf Silizium optimiert, die linke ist etwas zu stark und wird bei Oberflächen benötigt, welche die Photolumineszenz einiger Partikel unterdrücken.

Links liegt die Dichte bei ca. 50 Partikeln/ μm^2 , rechts bei ca. einem Partikel/ μm^2 , welche zur besseren Anschauung mit Pfeilen markiert sind. Letztere Dichte ist aufgrund des Durchmessers des fokussierten Laserstrahls ideal für Einzelpartikel-Spektroskopie, da verhindert werden sollte, mehrere gleichzeitig anzuregen. Folglich ist diese Verdünnung für Silizium ideal, während die links benutzte Verdünnung verwendet werden kann, wenn die Photolumineszenz einiger Partikel unterdrückt wird (s. Kapitel 5.2).

Im zweiten Teil der Diplomarbeit soll der Einfluss von Metallen auf die Emission der Nanopartikel untersucht werden. Dazu wird das Silizium-Substrat direkt nach den Reinigungsschritten mit einer 100 nm dicken Metall-Schicht bedampft. Durch Elektronenstrahlverdampfung mit hohen Spannungen gelingt es, größere

Metall-Agglomerate aufzudampfen, um so die Oberfläche möglichst rau zu gestalten. Abb. 4.3 zeigt eine AFM-Messung einer Aluminium-Oberfläche, bei der eine Rauheit bzw. Rauhigkeit von ca. 5 nm mit Höhenunterschieden von bis zu 30 nm erreicht wurde. Links ist das 3D-Höhenprofil der Messung rechts dargestellt.

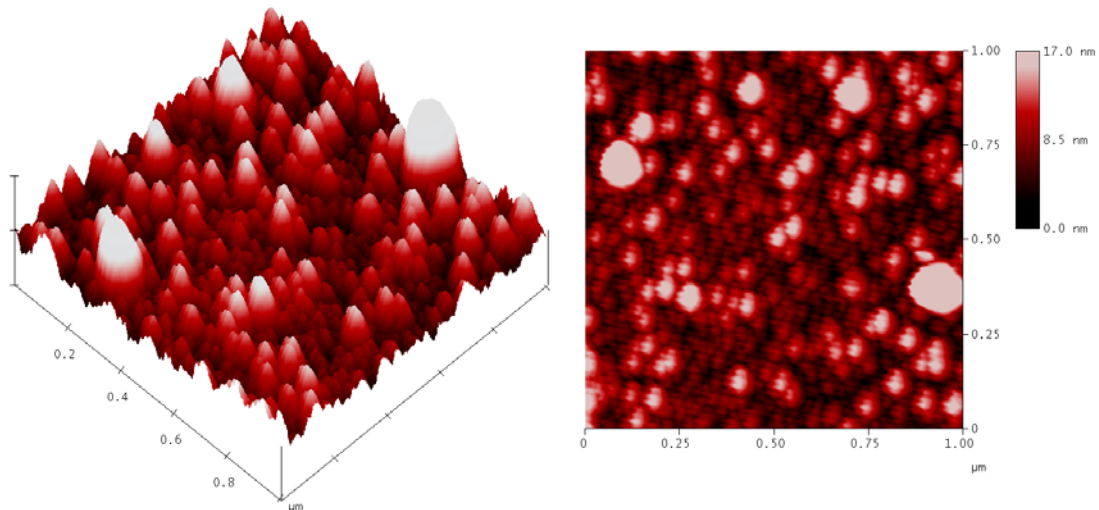


Abbildung 4.3: 3D- und 2D-Höhenprofil einer Probe mit rauer Aluminium-Oberfläche. Die mittlere Rauheit liegt bei etwa 5 nm, während manche Spitzen 25 nm überschreiten können. Der Ausschnitt ist $1\,\mu\text{m} \times 1\,\mu\text{m}$ groß und umfasst 256×256 Pixel, was einer Auflösung von knapp 4 nm entspricht. Die Farbskala repräsentiert den Höhenunterschied von schwarz über rot nach weiß.

Als Metalle kommen im Rahmen der Diplomarbeit Aluminium, Silber und Platin zum Einsatz. Nach dem Aufdampfen einer dieser Schichten wird wie zuvor beim reinen Silizium die Partikellösung aufgeschleudert, sodass die Partikel innerhalb des PMMA-Films gleichmäßig verteilt sind. Dadurch besitzen sie einen zufälligen Abstand zur rauen Oberfläche. Dies ist von besonderer Bedeutung bei der Diskussion der Messergebnisse und wird in Kapitel 5.2 behandelt.

Das Probendesign ist schematisch in Abb. 4.4 dargestellt.

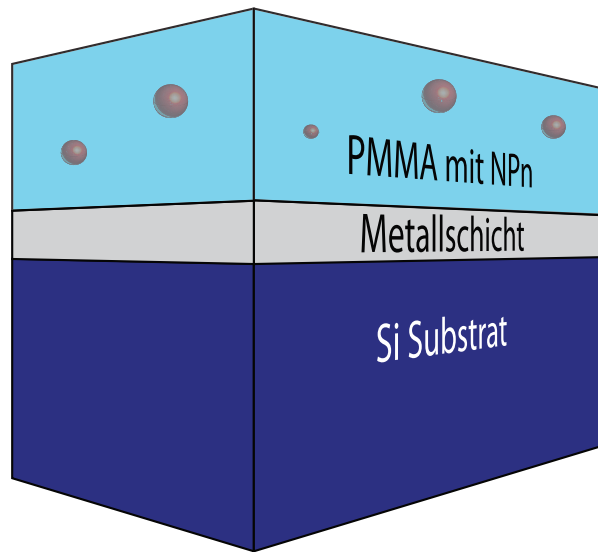


Abbildung 4.4: Schematischer Probenaufbau einer Metallschicht-Probe (nicht maßstabsgetreu). Die CdSe/ZnS-Nanopartikel befinden sich innerhalb der PMMA-Schicht in zufälliger Höhe über der rauen Metallschicht, welche aus Aluminium, Silber oder Platin besteht. Das Silizium-Substrat dient nur als nichtstrahlende Halterung.

4.3 Methoden zum Auffinden einzelner Nanopartikel

Wenn Photolumineszenz-Untersuchungen einzelner Partikel durchgeführt werden sollen, taucht immer die Schwierigkeit auf, genau *ein* Partikel zu spektroskopieren. Im nachfolgenden werden drei Methoden besprochen, dies zu bewerkstelligen.

Methode 1 ist das reine „Suchen“ der Partikel auf der Oberfläche. Dazu werden einzelne Punkte der Oberfläche betrachtet und es wird anhand deren Emissionsspektren entschieden, ob es sich um ein Einzelpartikel handeln kann. Mit Hilfe der Piezo-Stellern bzw. der Schrittmotoren werden dann verschiedene Stellen der Proben untersucht. Liegt die effektive Belegungsdichte²¹ bei etwa $1/\mu\text{m}^2$, dann kann relativ schnell ein einzelnes gefunden werden. Es zeigt sich durch eine lorentzverbreiterte Emissionslinie, welche mit der Zeit blinkt (s. Theorie und Auswertung). Treten mehrere intensive Linien gleichzeitig auf oder ist eine Emissionslinie verbreitert und ähnelt eher einem Gaußprofil, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit

²¹Effektive Belegungsdichte bedeutet, dass sich in einem μm^2 zwar mehrere Partikel befinden können, aber nur eines davon PL zeigt.

gesagt werden, dass mehrere Partikel emittieren.

Diese Methode ist sehr zeitaufwändig, wenn die Belegungsdichte von der optimalen abweicht, da immer nur ein Punkt der Probe untersucht wird. Vor allem wegen des Blinkens muss eine Position mehrfach hintereinander betrachtet werden, da bei Ausbleiben der PL sich entweder kein Partikel innerhalb des Anregungsbereiches befindet oder dieses nur im Aus-Zustand ist, sodass gerade im Moment der Betrachtung keine strahlende Rekombination stattfindet. Ist die Belegungsdichte sehr niedrig, kann das Auffinden so sehr lange dauern. Ist diese sehr hoch, sucht man lange vergeblich nach einer Stelle mit nur einem Partikel.

Methode 2 ist ein automatisierter 2D-Scan. Bei diesem werden mit Hilfe eines LabView-Programmes Schrittmotoren angesteuert, welche das Objektiv verfahren und so die Probe systematisch abrastern. An jedem Punkt wird ein PL-Spektrum aufgenommen und über den Haupt-Emissionsbereich von CdSe/ZnS-Nanopartikeln (539-680 nm) integriert. Es ergibt sich ein 2D-PL-Bild, das beispielhaft für Nanopartikel auf einem Silizium-Substrat bei 10 K und 10 μ W Laserleistung in Abb. 4.5 dargestellt ist.

Der Scan umfasst 100×100 Messungen mit einer Schrittweite von einem Mikrometer und einer jeweiligen Integrationszeit von 6 Sekunden. Vor- und Nachteile sind damit gleichermaßen präsent. Der Vorteil ist, dass sich Stellen mit wenigen oder sogar einzelnen Partikeln gut erkennen lassen (z.B. im Bereich von Pos. 0/0 bis 20/30), während die Suche bei nahezu partikelfreien Stellen (z.B. Pos. 20/0 bis 60/20) gar nicht erst versucht werden muss. Der Nachteil ist, dass die Messung fast 17 Stunden dauert, bei der auch viel Helium zum Kühlen benötigt wird. Zudem gibt es pro Messpunkt nur ein Spektrum, d.h. es ist wegen des Blinkverhaltens der Partikel nicht einmal sicher, dass jede PL-freie Stelle auch partikelfrei ist. Somit sollte diese Methode nur für kleine Ausschnitte verwendet werden. Zudem ist eine hohe Intensität bei gleichzeitiger kleiner lateraler Ausdehnung keine Garantie für ein Einzelpartikel, da im 2D-Bild auch kosmische Emissionslinien zu finden sind, wie z.B: bei Pos. 46/83 (s. Pfeil in Abb. 4.5).

Methode 3 greift den Vorteil der Raster-Methode auf, ein 2D-Bild der Probe aufzunehmen, ohne lange Messzeiten zu benötigen. Sie beruht auf einer großflächigen Anregung mit dem grünen leistungsstarken Neodym-Vanadat-Laser, welcher schräg von der Seite auf die Probe fokussiert wird, damit das Laserlicht nicht das

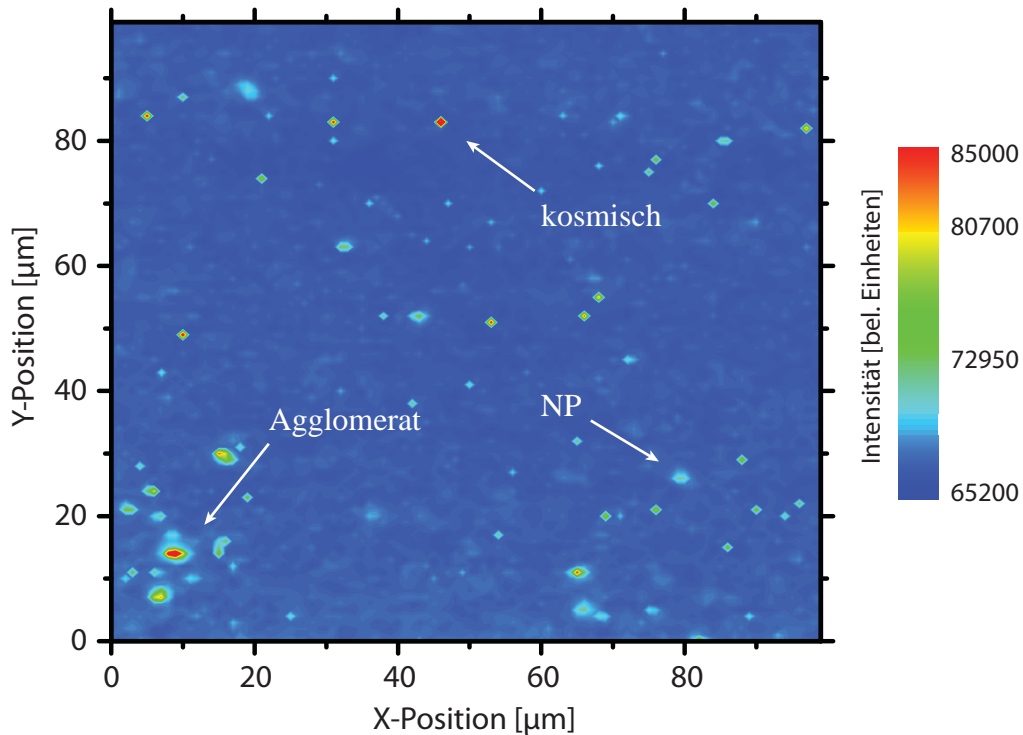


Abbildung 4.5: 2D-Intensitätsverteilung einer mit CdSe/ZnS-Nanopartikeln belegte Silizium-Probe. Die 100×100 Messpunkte mit 6 sekundiger Integrationszeit repräsentieren jeweils das von 539-680 nm integrierte PL-Spektrum eines Probenortes. Die Farbskala deutet so von blau nach rot steigende Intensität an, welche je nach Ausdehnung auf ein Einzelpartikel oder Agglomerate hindeuten. So sind im linken unteren Bildrand mehrere Partikel zu finden, aber die einzelnen Spektren müssen weiter auf die Anzahl der Emittor oder kosmische Emissionslinien (z.B. Pos. 46/83) untersucht werden.

Messsignal überstrahlt. Im Spektrometer wird anstelle des Gitters ein Spiegel benutzt, um eine Ortsauflösung anstelle einer spektralen Auflösung zu erreichen. Dadurch funktioniert der Detektor wie eine hochauflösende Kamera und bildet den beleuchteten Teil der Probe auf dem CCD-Chip ab.

Abb. 4.6 zeigt ein Beispiel einer solchen Anregung mit 2 W. Die Leistung muss im Vergleich zur sonstigen Anregung wesentlich erhöht werden, damit die Leistungsdichte vergleichbar bleibt. Auf dem CCD-Chip wird, bedingt durch die Linsen im Strahlengang, einen Kreis mit $75 \mu\text{m}$ Durchmesser abgebildet. Dies ergibt fast $4500 \mu\text{m}^2$ gleichzeitig sichtbarer Fläche, sodass auch die Geschwindigkeit der Mes-

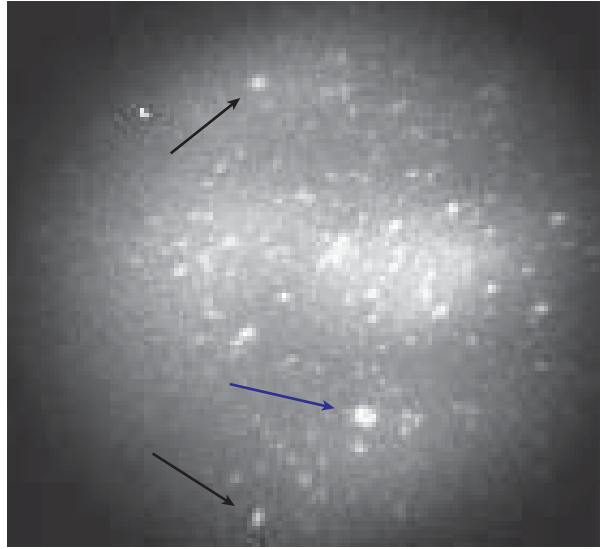


Abbildung 4.6: 2D-Bild einer Probe mit Aluminium-Oberfläche. Die bei Raumtemperatur durchgeführte Messung zeigt mehrere Partikel auf einer Fläche von knapp $4500\,\mu\text{m}^2$ bei einer Integrationszeit von 10 Minuten und 2 W Leistung des Neodym-Vanadat-Lasers. Die schwarzen Pfeile zeigen mögliche Einzelpartikel an, während der blaue Pfeil auf ein Agglomerat deutet.

sung durch das Wegfallen des Rasterns nahezu um den Faktor 4500 beschleunigt wird. In der Abbildung zeigen zwei schwarze Pfeile potentielle Kandidaten für Einzelpartikel-Untersuchungen, während der blaue Pfeil aufgrund der lateralen Ausdehnung mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein Agglomerat zeigt. So lassen sich durch eine Messung viele Partikel gleichzeitig betrachten. Der Nachteil ist, dass die Messpunkte wegen der Ersetzung des Gitters durch den Spiegel nicht spektral aufgelöst sind. Dazu muss zunächst auf die zu untersuchende Stelle (mit einem potentiellen Nanopartikel) gefahren und auf das Gitter gewechselt werden, sodass diese Stelle mit dem blauen Laser untersucht werden kann. Diese Methode zum effizienten Auffinden von Nanopartikeln befindet sich momentan noch im Entwicklungsstadium, zeigt aber bereits vielversprechende Ergebnisse.

Somit stehen drei verschiedene Methoden zur Verfügung, die zum Auffinden einzelner Partikel genutzt werden können. Je nach Zusammensetzung und Belagungsdichte der Proben kann so die entsprechend sinnvollste Methode ausgewählt werden. In der Praxis bedeutet das, zunächst ein 2D-Bild nach Methode 2 oder

3 anzufertigen und anschließend auf eine potentielle Einzelpartikelstelle zu fahren. Diese kann dann spektral nach Methode 1 untersucht werden. So lassen sich Geschwindigkeit und Präzision kombinieren.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln auf Silizium-Substraten

5.1.1 Ensemble-Spektroskopie

Bei der Ensemble-Spektroskopie werden viele Partikel gleichzeitig betrachtet, sodass die Eigenschaften einzelner Partikel, wie z.B. das Blinken oder schwache Nebenlinien, nicht mehr auflösen sind. Wie in Abb. 5.2 zu sehen ist, werden gaußförmige Ensembles gemessen. Die Emissionslinie eines einzelnen Partikel ist lorentzförmig, sodass eine Überlagerung exakt gleich großer Partikel immer noch eine Lorentz-Form hätte. Da durch die Ostwald-Reifung beim Herstellungsprozess (s. Kapitel 4.1) die Partikel eine gaußartige Größenverteilung besitzen, ist ein Ensemble-Spektrum folglich die Summe lorentzförmiger Einzelpunkt-Spektren, welche mit einer Gauß-Verteilung gewichtet sind. Abb. 5.1 zeigt dies schematisch.

Je nach Herstellungsart unterscheiden sich so Größe, Form und Breite des Ensembles. Doch nicht nur die Größenverteilung ist wichtig. Bei Delta-förmigen Einzelspektren würde die Größenverteilung direkt in das Ensemble-Spektrum abgebildet werden, aber da die Breite der Emissionslinien von Einzelpartikeln temperaturabhängig ist, spiegelt sich dies auch im Ensemble wider. Abbildung 5.2 zeigt diese Abhängigkeit. Von rot nach violett sind die Ensemble-Spektren für niedriger werdende Temperaturen über die Emissionsenergie aufgetragen. Dabei verschiebt sich das Maximum von 2,013 eV bei 296 K nach 2,056 eV bei 11 K, während die Halbwertsbreite von 128 meV auf 101 meV abnimmt. Die Intensität steigt währenddessen auf mehr als das dreifache an.

Valerini et al. maßen bei sinkender Temperatur eine Änderung der Emissionsenergie von 2,073 auf 2,127 eV, während die Halbwertsbreite von 116 auf 87 meV fiel [Valerini05]. Die Differenzenergie der im Rahmen dieser Diplomarbeit gemessenen Halbwertsbreite ist etwa gleich groß und bestätigen den Trend der Abnahme mit fallender Temperatur.

Valerinis gemessene Differenz der Emissionsenergie beträgt 54 meV und ist damit etwas größer als die selbst gemessenen 43 meV. Da Valerinis Partikel etwas kleiner

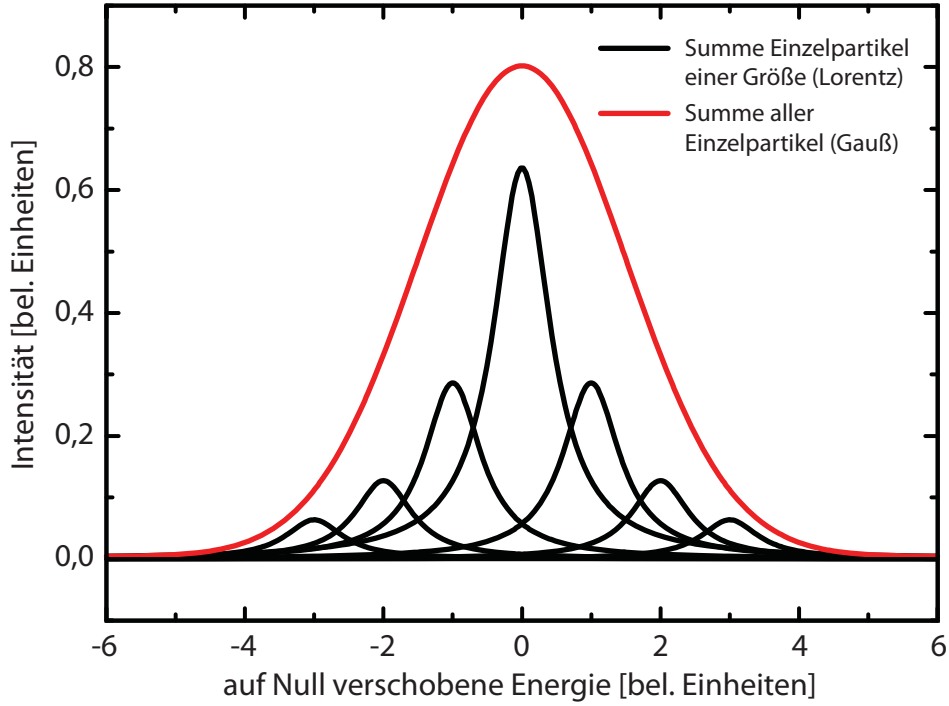


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Entstehung eines gaußförmigen Ensembles aus lorentzförmigen Einzelspektren. Die Einzelspektren sind jeweils anhand ihrer Größenverteilung bei der Intensität gewichtet, in diesem Fall anhand einer Gaußverteilung. Beim realen Ensemble gibt es zwischen den dargestellten Einzelspektren noch beliebig viele der Zwischengrößen. Je nach Größenverteilung und Temperatur ergibt sich so die Form und Breite der Einhüllenden.

sind und auch deren Aufbau nicht explizit angegeben ist, stimmen die gemessenen Ergebnisse trotz einer kleinen Abweichung im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

Die Verschiebung des Intensitätsmaximums liegt hauptsächlich an der Änderung der Bandlücke mit der Temperatur. Varshni stellte als erster den Zusammenhang zwischen steigender Temperatur und Verringerung der Bandlücke E_g über die Formel

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5.1)$$

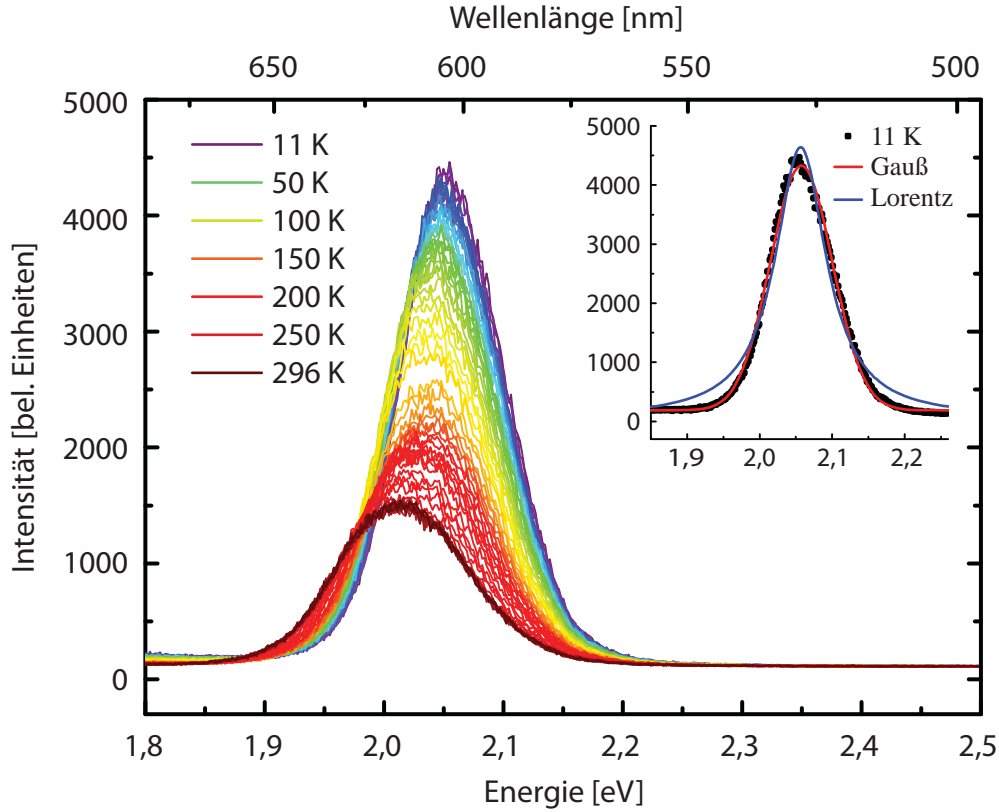


Abbildung 5.2: Photolumineszenz eines CdSe/ZnS-Nanopartikel-Ensembles (ca. 1 Million Partikel/ μm^2) auf einem Silizium-Substrat in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit fallender Temperatur (von rot nach violett) sinkt die Halbwertsbreite, während die Intensität und die Emissionsenergie steigen. Der Einschub verdeutlicht das gaußförmige Emissionsspektrum.

her [Varshni67]. Die Variablen α und β haben allerdings keine physikalische Bedeutung, weshalb sie höchstens als Vergleichswerte zwischen verschiedenen Materialien dienen können.

Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite eines Ensembles (oder auch eines einzelnen Nanopartikels) lässt sich aufgrund von Exziton-Phonon-Wechselwirkung durch die Gleichung

$$\text{FWHM}(T) = \Gamma_{\text{inh}} + \sigma T + \frac{\gamma}{\exp(E_{\text{LO}}/k_{\text{B}}T) - 1} \quad (5.2)$$

beschreiben [Gaponenko10]. Der inhomogene Anteil Γ_{inh} ist temperaturunabhängig und gibt somit die theoretische Halbwertsbreite am absoluten Nullpunkt an. Wird die Gleichung für ein Ensemble angewandt, steht dieser Anteil für die Verteilung der Nanopartikel im Ensemble und beträgt somit für den vorliegenden Fall $\Gamma_{\text{inh}} \approx 101 \text{ meV}$. σ ist der Kopplungskoeffizient zwischen Exzitonen und akustischen Phononen, während γ die Wechselwirkungsstärke zwischen Exzitonen und optischen Phononen repräsentiert. E_{LO} ist die Energiedifferenz zwischen dem Exzitonen-Emissionsmaximum und dem ersten LO-Phonon-Replika, welcher für unsere Partikel etwa 26 meV beträgt (s. Kapitel 5.2.1). Ursprünglich wurde diese Gleichung für ausgedehnte Halbleiter hergeleitet [Gaponenko10], aber nach aktuellem Forschungsstand gilt sie auch für Nanopartikel und Quantenpunkte im allgemeinen [Lee86].

Für Einzelpartikel ist es schwierig, Γ_{inh} verlässlich zu bestimmen, da lokale zeitlich wechselnde elektrische Felder die Emissionswellenlänge verschieben (s. Kapitel 2.5). Durch zu lange Integrationszeit erscheinen Emissionslinien folglich verbreitert. Zudem ist der inhomogene Anteil für jedes Partikel leicht verschieden, da er von der Größe und Form sowie der Umgebung abhängig ist. Gerade bei der Einzelpunktspektroskopie spielt der Stark-Shift eine große Rolle, aber bei der hier vorliegenden Ensemble-Messung fällt die dadurch verursachte Verbreiterung kaum ins Gewicht, da die Halbwertsbreite selbst bei tiefen Temperaturen über 100 meV liegt.

Nach Donegá et al. liegt die Änderung der Intensität an thermisch aktivierten Prozessen, welche die strahlende Rekombination unterdrücken, sogenanntes *thermally activated quenching* [Donega06]. Dabei werden Ladungsträger thermisch in Fallen-Zustände angeregt, bei denen die Rekombination zum Großteil nur noch nichtstrahlend geschieht. Somit sinkt mit steigender Temperatur die Intensität.

5.1.2 Einzel-Partikel-Spektroskopie

Wie bereits in Abb. 5.1 schematisch dargestellt wurde, ergibt sich das Spektrum eines Partikelensembles aus der Überlagerung von Einzelpartikelspektren. Wird die Belegungsichte auf den Proben immer weiter gesenkt, setzt sich die Photolumineszenz aus immer weniger Einzel-Spektren zusammen und die Eigenschaften der einzelnen Partikel treten stärker in der Vordergrund. Befinden sich nur einige

zehn oder weniger Nanopartikel im Anregungsbereich des Lasers, bleibt das Spektrum durch die Größenverteilung zwar noch stark verbreitert, aber die Intensität beginnt deutlich zu schwanken. Da sich die Gesamtintensität aus der Summe der Einzelintensitäten jedes Partikels zusammensetzt und nicht mehr über so viele Teilchen gemittelt wird, wirkt sich ein plötzliches Ausbleiben der Photolumineszenz eines einzelnen Partikels (Blinken, s. Kapitel 2.6) bereits sichtbar auf die Gesamtintensität aus. Abb. 5.3 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

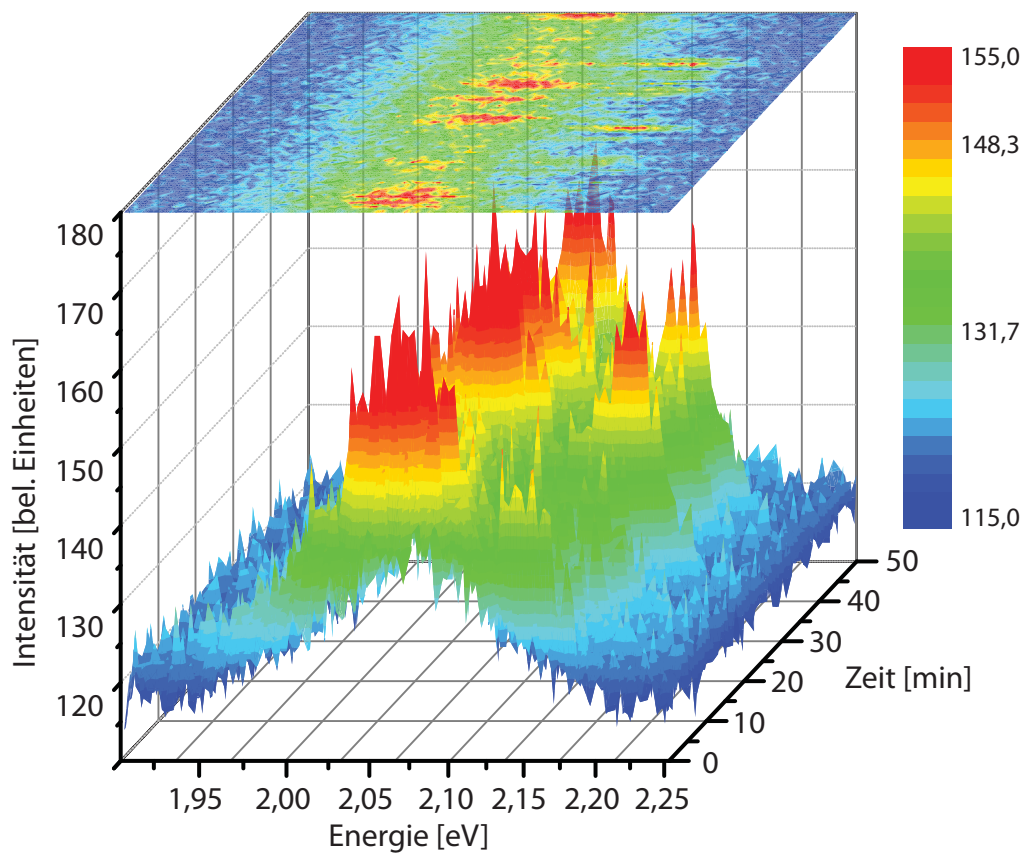


Abbildung 5.3: 3D- und 2D-Darstellung der Photolumineszenz eines CdSe/ZnS-Agglomerats bei Raumtemperatur auf einem Silizium-Substrat. Das Blinken einzelner Partikel im Agglomerat hat bereits einen großen Einfluss auf die Gesamtintensität. Damit befinden sich nur wenige NP im untersuchten Bereich. Wird die gaußartige Größenverteilung zugrunde gelegt, existieren grundsätzlich nur wenige Partikel mit stark abweichenden Emissionsmaxima in einem Ensemble. Folglich kann bei einer so kleinen Ansammlung davon ausgegangen werden, dass der 'Ausreißer' bei 2.16 eV ein Einzelpartikel ist.

Idealerweise wird die Probenbelegung zur Einzelpunkt-Spektroskopie noch weiter gesenkt, bis sie nur noch bei einem Partikel pro Fläche A ist, die der fokussierte Laserstrahl ausleuchtet. Die Belegungsichte so exakt einzustellen ist aber sehr schwierig, da sich diese selbst lokal auf einer Probe unterscheidet. Zum Teil agglomerieren einzelne Partikel zu einem kleinen Verbund, während sie an anderen Stellen komplett fehlen. Hinzu kommt die Eigenschaft des Blinkens, d.h. selbst wenn genau ein Partikel beleuchtet wird, kann es passieren, dass es während der Betrachtungszeit im Aus-Zustand verbleibt. So erscheint die betrachtete Fläche fälschlicherweise leer. Eine Möglichkeit, leere Stellen zu vermeiden, ist die Erhöhung der Belegungsichte auf leicht über $1/A$. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Agglomeraten, aber auch diese können auf Einzelpunkte untersucht werden. Dazu wird die Größenverteilung der Partikel ausgenutzt. In Abb. 5.2 ist zu erkennen, dass die Halbwertsbreite der Verteilung sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen mehr als 100 meV beträgt. Somit gibt es einzelne Partikel, deren Größe so stark vom Mittelwert abweicht, dass sie 50 meV und auch mehr von der Position des Maximums der Intensitätsverteilung des Agglomerats entfernt strahlen. Diese sind entsprechend selten und treten demnach nur vereinzelt auf. Werden nun einige wenige Teilchen gleichzeitig angeregt und findet sich einer dieser 'Ausreißer' unter ihnen, hat dies drei Vorteile. Zum einen strahlt er energetisch gesehen weit weg vom Agglomerat, zum anderen kann aufgrund der Seltenheit des Auftretens einer solchen Größe davon ausgegangen werden, dass er der einzige dieser Größe in der betrachteten Umgebung ist. Als drittes ist durch die geringe Anzahl der betrachteten Partikel die Intensität des nahen Agglomerats klein genug, um den 'Ausreißer' separat betrachten zu können, ohne dass er durch die Ausläufer der Photolumineszenz des Ensembles überstrahlt wird. Abb. 5.3 zeigt einen solchen Fall. Dort ist die zeitliche Entwicklung der spektral aufgelösten Photolumineszenz eines CdSe/ZnS-Nanopartikels auf einem Silizium-Substrat bei Raumtemperatur aufgetragen. Von blau nach rot steigt die Zählrate an. Bei ca. 2,05 eV befindet sich das Emissionsmaximum des Agglomerats, dessen Intensität stark schwankt. Rechts daneben emittiert bei ca. 2,16 eV ein einzelnes Partikel, das die oben genannten Voraussetzungen erfüllt. Durch dessen außergewöhnlich geringen Durchmesser ist dessen ZPL²² weit genug vom Ensemble entfernt, um sie getrennt betrachten zu können. Abb. 5.4 zeigt

²² ZPL steht für *Zero-Phonon-Line* und ist die niedrigste (meist exzitonische) Emissionslinie ohne Phonon-Wechselwirkung.

einen Ausschnitt der 2D-Auftragung aus Abb. 5.3, der die PL des Einzelpartikels darstellt.

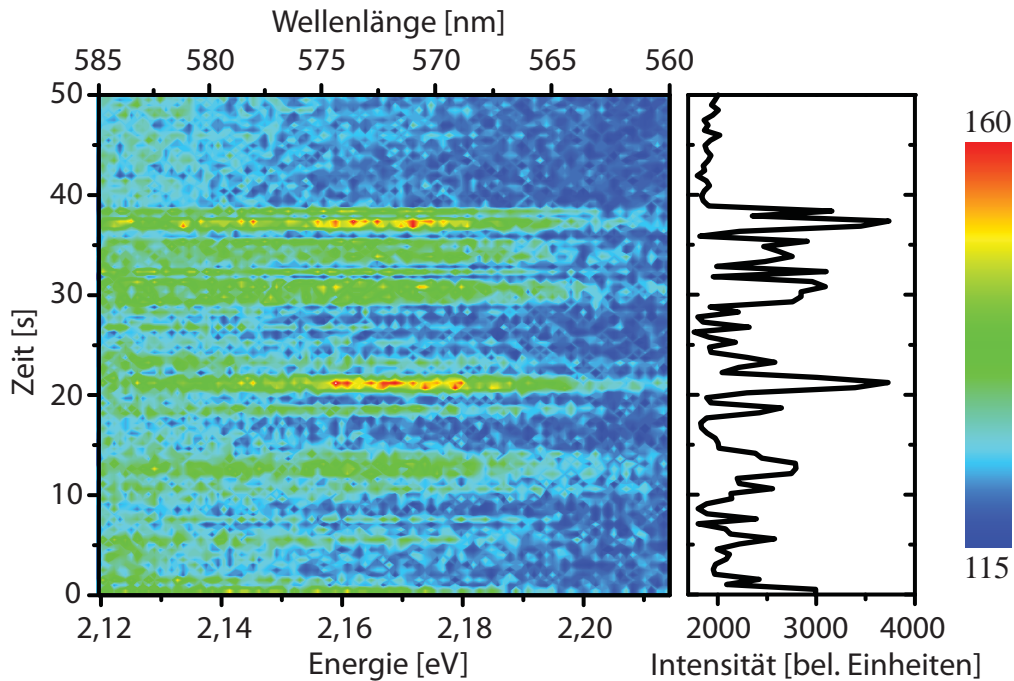


Abbildung 5.4: Zeitliche Entwicklung der Photolumineszenz eines *einzelnen* CdSe/ZnS-Nanopartikels bei Raumtemperatur, einer 0,5-sekündigen Integrationszeit und einer Leistungsdichte von 7500 W/cm^2 auf einem Silizium-Substrat (links). Die Farbskala verdeutlicht die Intensität, steigend von blau nach rot. Dies ist ein Ausschnitt der Abb. 5.3. Es zeigt sich das typische Blinken, bei dem trotz gleichbleibender Laserleistung das Partikel zwischen strahlender und nichtstrahlender Rekombination zufällig hin und her wechselt. Eine über den ausgewählten Bereich integrierte Intensität (rechts im Bild) verdeutlicht die starken Schwankungen.

Das Emissionsmaximum des Agglomerats ist dort nicht mehr dargestellt. Es befindet sich (außerhalb des dargestellten Intervalls) bei Energien $< 2,12 \text{ eV}$, was die steigende Intensität am linken Bildrand erklärt. Es werden zwar weiterhin viele Partikel durch den Laser beleuchtet, aber durch die Einschränkung des Spektrums auf einen kleinen Bereich von etwa $2,12 \text{ eV}$ bis $2,25 \text{ eV}$, der etwa der doppelten Halbwertsbreite des Einzelpunktes entspricht, zeigt Abb. 5.4 folglich die stark gestreckte Zeitabhängigkeit der Emissions eines *einzelnen* Nanopartikels. Dies wird noch durch die (hier nicht gezeigte) lorentzartige Linienform mit ei-

ner Halbwertsbreite von ca. 60 meV untermauert. Eine über das Energieintervall integrierte Intensität (im rechten Teil der Abbildung) verdeutlicht das Blinkverhalten. Wie in Kapitel 2.6 beschrieben wurde, begründet sich der Aus-Zustand in einer Ionisation des Partikels, bei dem der nichtstrahlende Rekombinationsprozess durch die wesentlich kürzere Lebensdauer von 100 ps gegenüber den 10 ns der Photolumineszenz dominiert. Erst eine Neutralisation des Partikels führt zu erneuten strahlenden Übergängen.

Der Prozess des Ionisierens ist zufällig. Hier sei die Aufmerksamkeit auf die Statistik der Unterbrechungen der Photolumineszenz zu legen, wobei die Länge der Aus-Zeit auch Lebensdauer oder Lebenszeit des Aus-Zustandes genannt wird. Bei einer rein zufälligen Ionisierung wäre eine exponentielle Verteilung der An- und Aus-Zeiten zu erwarten, d.h. eine exponentiell erhöhte Wahrscheinlichkeit kurze Zeitintervalle zu messen [Frantsuzov08]. Es ergibt sich aber anstattdessen ein Potenzgesetz $P(t_{\text{an/aus}}) = t^{-m_{\text{an/aus}}}$ mit einem Exponenten $m \approx 1,5$, je nach Literatur zwischen 1,2 und 2,0 [Gomez06a]. Abb. 5.5 zeigt einen beispielhaften Verlauf nach Frantsuzov et al. für den Aus-Zustand [Frantsuzov08]. Die An-Statistik läuft analog, abgesehen von einem kontrovers diskutierten Abknicken zu größeren Steigungen bei längeren Zeitintervallen [Shimizu01].

Um solch eine Statistik aufzustellen, wird der zeitliche Verlauf der PL-Intensität in Abschnitte der Integrationszeit aufgeteilt und für jeden Abschnitt ermittelt, ob der Quantenpunkt im An- oder Aus-Zustand ist. Ein Nanopartikel ist in der Aus-Phase, wenn die gemessene Intensität unter $\langle C \rangle + 4\sigma$ fällt, wobei $\langle C \rangle$ die gemittelte Intensität an einer quantenpunktfreien Stelle ist, also dem Untergrund entspricht, und σ die Standardabweichung ist [Mahler08]. Meistens liegt die Grenze bei etwa 10% der Intensität nach Abzug des Untergrunds. Das heißt unterhalb dieser Grenze befindet sich der Aus-, oberhalb der Grenze der An-Zustand. Direkt aufeinander folgende Intervalle, in denen sich der Zustand des Nanopartikels nicht geändert hat, werden zusammengezählt und in die Statistik entsprechend aufgenommen. So wird z.B. eine drei-sekündige PL verzeichnet, wenn das Partikel bei einer Integrationszeit von einer Sekunde exakt dreimal nacheinander oberhalb der Intensitäts-Grenze liegt, sich also dreimal im An-Zustand befindet.

Untersuchungen mehrerer Gruppen haben gezeigt, dass die Anregungsleistung des Lasers bzw. die Leistungsdichte auf der Probe nur die Statistik der An-Zeiten beeinflusst und die der Aus-Zeiten unbeeinträchtigt lässt [Nirmal96, Shimizu01,

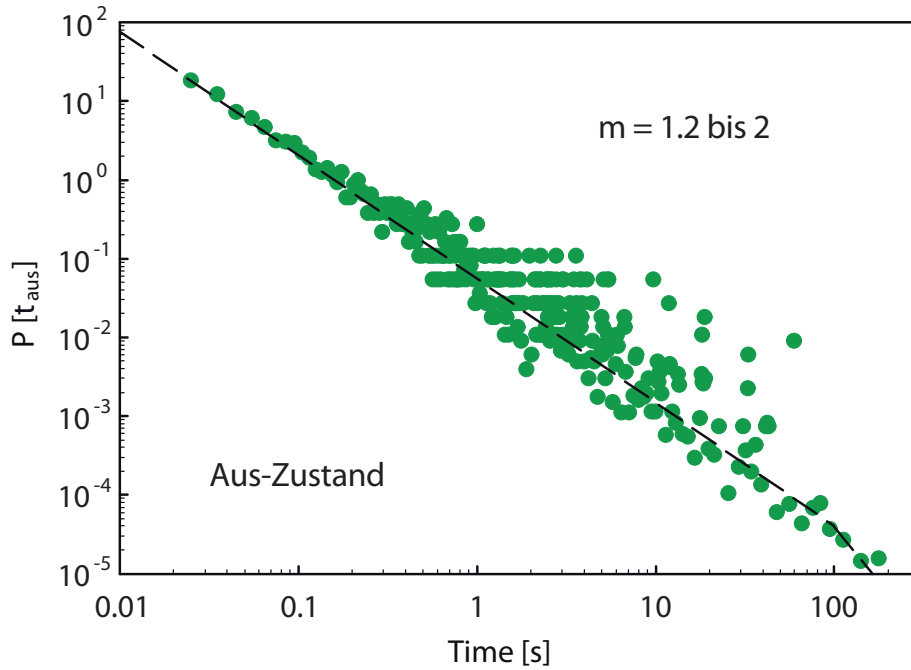


Abbildung 5.5: Die Blinkstatistik des nichtstrahlenden Zustands nach [Frantsuzov08]. Aufgetragen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte P in Abhängigkeit von der Lebensdauer des Aus-Zustands. Es ergibt sich ein Potenzgesetz mit $P(t_{\text{an/aus}}) = t^{-m_{\text{an/aus}}}$ und $m \approx 1,5$, nach dem kurze Aus-Zeit-Intervalle wesentlich häufiger auftreten als lange.

Banin99, Gomez06a]. Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass bei doppelter Leistung doppelt so viele Exzitonen erzeugt werden, sodass sich auch die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung nahezu verdoppelt. Bei Erhöhung der Intensität sinkt somit die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Partikel im An-Zustand befindet, linear, während die Statistik der Aus-Zeiten zwischen 100 W/cm^2 und 100 kW/cm^2 keine signifikante Änderung zeigt [Kuno01].

Dieses Ergebnis spielt eine wichtige Rolle bei der Untersuchung von einzelnen Nanopartikeln. Es bedeutet, dass diese bei hohen Leistungen weniger lang strahlen, sodass die Leistung für eine längere Untersuchung des An-Zustands vermindert werden muss. Abb. 5.4 zeigt eine Messreihe mit einer Leistungsdichte von 7500 W/cm^2 , bei der der optisch aktive Zustand für maximal drei Sekunden zu sehen ist, während der Aus-Zustand allein gegen Ende der Messung über 10 Sekunden beträgt. Dies bestätigt in Verbindung mit weiteren ähnlichen im

Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Messungen den Trend an, dass die Aus-Zeit unbeeinflusst bleibt. Um nun aber den optisch *aktiven* Zustand untersuchen zu können, muss die Laserleistung gesenkt werden. Damit muss gleichzeitig die Integrationszeit erhöht werden, um vergleichbare Zählraten zu erhalten. Ein Beispiel ist in Abb. 5.6 dargestellt. Es zeigt als Wasserfalldiagramm die zeitliche Entwicklung der spektral aufgelösten Emission eines einzelnen Nanopartikels mit einer Leistungsdichte von 500 W/cm^2 und einer 10-sekündigen Integrationszeit. Hier wurde die Leistung um den Faktor 15 gesenkt, während die Integrationszeit um das 20-fache erhöht wurde.

Wenn sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Partikel im An-Zustand befindet, proportional mit der eingestrahlichten Laserleistung verringert, würde eine maximale Dauer einer ununterbrochenen PL von etwa 45 Sekunden zu erwarten sein²³. Die Dauer beträgt hier etwa 60 Sekunden, was relativ gut zur Abschätzung passt. Die geringe Abweichung von 25% lässt sich problemlos durch die Statistik erklären. Da diese mehrere Größenordnungen umfasst, existieren auch An-Zeiten über einige Sekunden oder gar Minuten, umso wahrscheinlicher je niedriger die Anregungsleistung ist.

Die ersten drei Spektren der Abb. 5.6 (violett bis blau) zeigen den reinen Untergrund, der durch das PMMA hervorgerufen wird. Es scheint, als wäre kein Nanopartikel vorhanden. In Wirklichkeit rekombinieren die erzeugten Exzitonen aber nur nichtstrahlend, da das Partikel geladen ist (s. Kapitel 2.6 und Bild 2.7). Im vierten Spektrum ist ein Ladungsträger in das Partikel zurückgekehrt und hat es neutralisiert. Dadurch ist die strahlende Rekombination nun der dominierende Rekombinationsprozess und die Photolumineszenz des Partikels kann gemessen werden. Nach ca. einer Minute (6 Spektren mit jeweils 10 s Integrationszeit) ist erneut die Emission des Partikels verschwunden und es ist nur noch der reine Untergrund zu sehen. Würde nach einer kurzen Aus-Zeit wieder PL zu sehen sein, wäre dies ein Zeichen für eine erneute Neutralisation. Dies war aber eine volle Stunde nicht zu beobachten, sodass die Wahrscheinlichkeit relativ hoch ist, dass ein anderer bei Nanopartikeln oftmals auftretender Effekt eingetreten ist, das sogenannte *Photobleaching*. Damit wird die stetige Abnahme der PL-Intensität von Nanopartikeln bezeichnet, wenn diese über längere Zeit betrachtet werden, bis

²³15-fache Senkung der Leistungsdichte mal drei Sekunden der vorherigen An-Zeit ergibt 45 Sekunden.

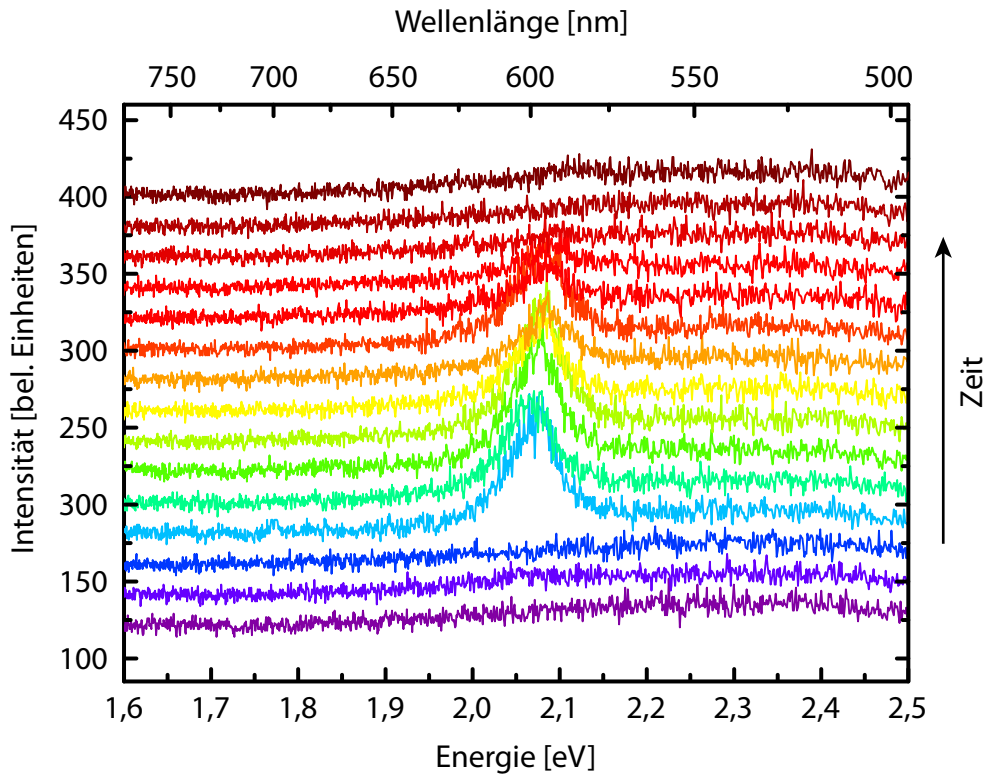


Abbildung 5.6: Zeitliche Entwicklung der Photolumineszenz (von violett nach rot) von einem einzelnen CdSe/ZnS-Nanopartikel auf einem Silizium-Substrat bei Raumtemperatur ($T \approx 300$ K), einer 10-sekündigen Integrationszeit und einer Leistungsdichte von 500 W/cm^2 . Die PL ist sechs Spektren lang stabil, danach finden nur noch nichtstrahlende Rekombinationsprozesse statt.

hin zur möglichen Zerstörung.

Die vor der Zerstörung entstehenden Messdaten des einzelnen Partikels lassen sich aber noch auf Form der Emissionslinie und deren Halbwertsbreite untersuchen. Das Blinkverhalten des Nanopartikels hilft dabei sogar, diese besser bestimmen zu können. Strahlt das Partikel, wird sowohl dessen PL als auch die des Untergrunds gemessen. Ist der nichtstrahlende Rekombinationsprozess der führende, wird nur der Untergrund detektiert. Die Differenz zeigt die reine (also untergrundfreie) PL des Quantenpunktes, wie z.B. in Abb. 5.7a dargestellt. So muss keine Messung des Untergrunds an einer anderen Stelle gemacht werden, dessen PL womöglich einen anderen Verlauf hat und das Messergebnis verfälscht.

Der Fit bestätigt die Lorentzform der Emissionslinie mit einer Halbwertsbreite

von ca. 57 meV, die aufgrund der thermischen Verbreiterung entsteht (s. Gleichung 5.2).

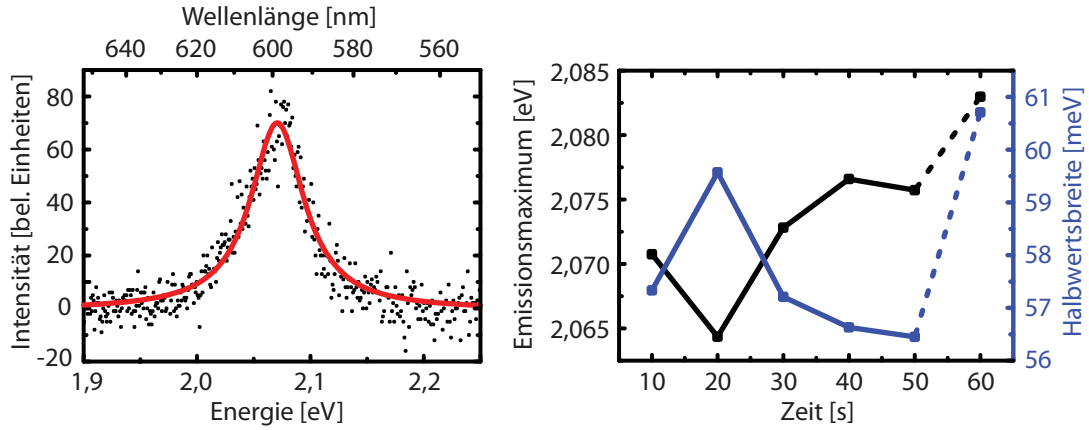


Abbildung 5.7: Einzelpunktspektrum ohne Untergrund mit Lorentzfit der ersten Messung aus Abb. 5.6 (links) und zeitliche Entwicklung des Emissionsmaximums und der Halbwertsbreite (rechts). Letztere beträgt etwa 57 meV und vergrößert sich, wenn das Emissionsmaximum ins Rote schiebt.

Eine interessante Korrelation deutet sich an, wenn die Halbwertsbreite mit der spektralen Position des Emissionsmaximums verglichen wird. Die Halbwertsbreite vergrößert sich, wenn sich das Spektrum ins Rote verschiebt. Diese Verknüpfung wurde auch von Müller et al. beobachtet [Muller04, Muller05]. Die Ursache sind fluktuierende Ladungen in der Nähe oder an der Oberfläche des Nanopartikels, die einen Quantum Confined Stark Effect (QCSE, s. Kapitel 2.5) verursachen. Je näher sich die Ladung (meist ein Elektron) am Partikel befindet, desto größer ist der Einfluss des elektrischen Feldes. Das Elektron und Loch des Exzitons werden durch das Feld auseinander gezogen, was sowohl den Überlapp der Wellenfunktionen vermindert als auch die Bandlücke reduziert [Wang01, Miller84]. Dies resultiert in einer Rotverschiebung mit leicht verminderter Intensität. Ein größeres Feld verursacht zusätzlich eine höhere Fluktuation der Peakposition, wodurch die Emissionslinie bei gleichbleibender Integrationszeit verbreitert erscheint [Muller04, Muller05]. So wird durch die gleiche Ursache - die fluktuierenden Ladungen - sowohl das Maximum rotverschoben als auch die beobachtete Halbwertsbreite vergrößert. Die Verschiebung liegt meist im Bereich von ca. 10 meV, fluktuiert mit der Zeit und ist damit reversibel. Folglich lassen sich irreversible

Prozesse wie photoinduzierte chemische Veränderungen oder permanente Reorganisation die meiste Zeit ausschließen [Neuhauser00].

Der Betrag der spektralen Verschiebung - des *Stark Shifts* - wird verursacht durch die Anzahl und Verteilung externer Ladungen. Würde die Beeinflussung von der umgebenden Matrix²⁴ stammen, wie es von Empedocles et al. postuliert wurde [Empedocles99], müsste die Verschiebung von der Dielektrizität der Matrix abhängen. Dies hat sich in Experimenten verschiedener Gruppen aber nicht bestätigt [Gomez06b, Blanton96], sodass sich daraus schließen lässt, dass sich Ladungen nur an der Oberfläche, an der Grenzfläche zwischen Kern und Hülle oder an ungesättigten Bindungen, den sogenannten *dangling bonds*, aufhalten können [Gomez06a, Krauss99, Shim99, Krishnan04]. Die Bewegung dieser Ladungen, welche die Stärke der Verschiebung bestimmt, ist photoinduziert und wird durch die Energie noch weiter gefördert, welche bei der Relaxation des Exzitons zu seinem Grundzustand frei wird [Gomez06a, Empedocles99].

Der letzte Messpunkt in Abb. 5.7b ist verschoben, da das Teilchen bereits während der Integrationszeit ionisiert oder zerstört wird.

In dieser Arbeit wurden bisher CdSe-Nanopartikel, welche eine ZnS-Hülle besitzen, auf Silizium-Substraten untersucht. Diese zeigen ein mit der Literatur übereinstimmendes spektrales Verschieben und Blinken. Wird die Beschaffenheit des Partikels geändert, so verändert sich auch dessen Verhalten. So wurde z.B. gezeigt, dass sich das Blinken nahezu komplett reduzieren lässt, wenn anstelle eines abrupten ein stetiger Übergang zwischen Hülle und Kern stattfindet [Wang09]. Dadurch gibt es eine stetige Änderung des Potentials, sodass sich Ladungen nicht mehr an einer Grenze bzw. am Übergang festsetzen können, sondern müssen direkt aus dem Kern bzw. zurück tunneln, was die Wahrscheinlichkeit für diese Prozesse und damit das Blinken erheblich reduziert. Ähnliches gilt auch für Partikel mit dicker Hülle, welche die Tunnellänge vergrößert [Efros08].

Doch das Blinkverhalten wird nicht nur vom Partikel selbst bestimmt, auch eine nahe gelegene Metallschicht kann einen großen Einfluss haben. Der äußere Einfluss ist von besonderer Bedeutung bei der Untersuchung einer einzelnen Partikelsorte und wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

²⁴Die Matrix ist das Material, in welches die Nanopartikel eingebettet sind, wie z.B. PMMA.

5.2 Photolumineszenz von CdSe-Nanopartikeln auf metallisierten Substraten

5.2.1 Aluminium-Schicht

Aus der Einzelmolekül-Spektroskopie ist bekannt, dass die Photolumineszenz eines Moleküls um mehrere Größenordnungen verstärkt oder komplett unterdrückt werden kann, wenn sich in dessen Nähe ein Metall-Nanopartikel oder eine raue Metall-Oberfläche befindet [Blackie09]. In dieser Diplomarbeit wird die Nähe des Metalls durch eine raue Aluminium-Oberfläche von etwa 100 nm Dicke mit ca. 5 nm Oberflächenrauheit (mit bis zu 30 nm großen Höhenunterschieden) dargestellt. Wie in Kapitel 4.3 erläutert befinden sich die CdSe/ZnS Nanopartikel - eingeschlossen in einem 20 nm dicken PMMA-Film - auf dieser Oberfläche. Wie zuvor bei der reinen Silizium-Oberfläche haben die Nanopartikel durch die zufällige Verteilung beim Aufschleudern unterschiedliche Abstände zum Substrat, welche nur durch die Dicke der PMMA-Schicht nach oben begrenzt ist.

Wird nun die Photolumineszenz einzelner Partikel einer solche Probe über einen längeren Zeitraum beobachtet, zeigen manche dieser Partikel ein unerwartetes Verhalten, wie in Abbildung 5.8a beispielhaft dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung ist die spektral aufgelöste Emission eines Einzelpartikels über der Zeit aufgetragen. Gemessen wurde bei ca. 9 K mit einer Integrationszeit von 20 s und einer Leistungsdichte von 40 W/cm^2 , was bei einer Fokussierung des Strahls auf ca. $1 \mu\text{m}^2$ einer Leistungsdichte von etwa 40 W/cm^2 entspricht. In der Abbildung ist die Farbskala so gewählt, dass von blau nach rot die Intensität steigt. In den ersten 14 Minuten der Messung ist hauptsächlich nur die Exzitonen-Linie (ZPL) X bei 2,065 eV zu sehen, welche zur besseren Sichtbarkeit von durchgezogenen Linien geführt wird. Die Halbwertsbreite hat sich durch die geringe Temperatur von 9 K auf ca. 8 meV verkleinert. Durch die geringere Halbwertsbreite zeichnet sich vom Untergrund ein weiterer Peak ab, der bei höherer Temperatur von den Ausläufern der Exzitonen-Linie überstrahlt wird. Dieser schwache Begleiter befindet sich in einem Abstand von ca. 26 meV zur Exziton-Linie auf der energetisch niedrigeren Seite bei 2,039 eV. Dieser Übergang ist zur Abgrenzung und Unterscheidung der weiteren Linien mit gestrichelten Linien umrandet. Die Energiedifferenz von 26 meV stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit dem

Literaturwert von 26,4 meV für LO-Phononen überein [Trallero-Giner98], sodass diese schwache Linie in der Abbildung und im weiteren Verlauf der Arbeit als $X + LO$ -Phonon bezeichnet wird. Phononen sind Quasiteilchen und beschreiben Gitterschwingungen in einem Festkörper. In diesem Fall entsteht die schwache Seitenlinie durch Wechselwirkung des Exzitons mit den Gitterschwingungen - den Phononen - des Nanopartikels. Durch diese Wechselwirkung wird ein bestimmter Energiebetrag an das Gitter abgegeben, sodass anschließend nur noch die verbleibende Energie abgestrahlt werden kann. LO steht für *longitudinal optisch* und beschreibt die Richtung und Art der Gitter-Schwingung. Da der Differenzbetrag immer gleich ist, verschiebt sich diese Linie gleichzeitig mit der des Exzitons, weshalb sie bei zeitabhängigen Messungen als solche gut zu erkennen ist. Ein Beispiel einer solchen gleichzeitigen Verschiebung der beiden Emissionslinien ist in Abb. 5.8a um $t = 15$ min zu beobachten.

Innerhalb der ersten 14 Minuten der Messung zeigt die Emissionslinie des Exzitons kein Blinken. Die Dauer einer solchen An-Zeit lässt sich dadurch erklären, dass diese von der Laserleistung abhängt. In Abb. 5.4 in Kapitel 5.1.2 lag die maximale An-Zeit bei drei Sekunden, wenn die Leistungsdichte auf 7500 W/cm^2 eingestellt war. Eine Senkung der Leistungsdichte auf 500 W/cm^2 in Abb. 5.6 vergrößerte die An-Zeit auf eine Minute. Eine weitere Senkung auf 40 W/cm^2 in der vorliegenden Abbildung erklärt die sehr lange Zeit von 14 Minuten, die das Partikel im optisch aktiven Zustand verbringt.

Nach den vorhergehenden Messungen wäre nun zu erwarten, dass das Partikel in einen optisch inaktiven Zustand wechselt, den Aus-Zustand. Wird ausschließlich die Exziton-Emissionslinie bei 2,065 eV betrachtet, ist dies auch der Fall und es ist ein An- und Ausgehen der Photolumineszenz zu erkennen. Wird allerdings das gesamte Spektrum betrachtet, fällt auf, dass im Gegensatz zu den Messungen ohne Metallschicht über eine ganze Stunde kein Blinken mehr auftritt. An dessen Stelle tritt ein Sprung des Emissionsmaximums um etwa 25 meV auf 2,04 eV (X^*). Das Phonon-Replika $X^* + LO$ springt dabei mit auf 2,014 eV. Der Sprung tritt zufällig auf und ist im Gegensatz zum Stark Shift diskret und auch größer als dessen übliche ≤ 10 meV maximale Verschiebung.

Zur Verdeutlichung des Sprungs wird die Korrelation der beiden Linien untersucht. Sind sie unabhängig voneinander, sind es zwei verschiedene Partikel. Zur besseren Veranschaulichung der Korrelation zeigt Abb. 5.8b die normierte Inten-

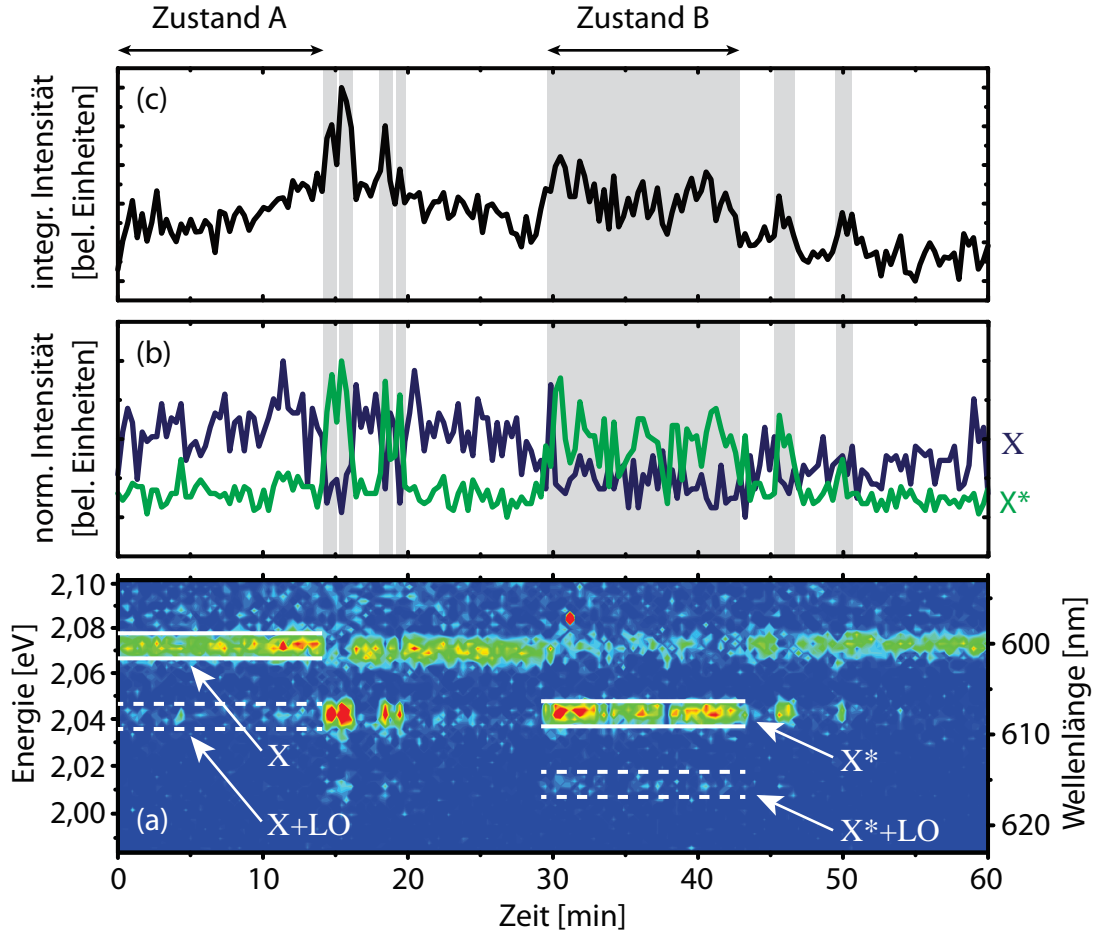


Abbildung 5.8: (a) Spektral aufgelöste Emission eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanopartikels über der Zeit. Die 180 Einzelspektren entstanden bei 9 K mit einer Integrationszeit von 20 Sekunden und einer Leistungsdichte von 40 W/cm^2 . Exzitonen-Linien und entsprechende Phonon-Replikas sind durch umrandende Linien hervorgehoben. (b) Normierte Intensität der beiden Hauptlinien bei 2,04 eV und 2,065 eV verdeutlichen die Antikorrelation. (c) Integrierte Intensität über den Ausschnitt in (a) zeigt die erhöhte PL des gesprungenen Zustands X^* , welcher zusätzlich grau hervorgehoben ist.

sität der zwei Exziton-Linien. Dazu ist in blau die Intensität der Emissionslinie X bei 2,04 eV und in grün die der Emissionsline X^* bei 2,065 eV über der Zeit dargestellt. Der gesprungenen Zustand (X^*) ist grau hervorgehoben. Es zeigt sich eine klare Antikorrelation zwischen der Emission beider Zustände: Schwindet die Intensität der blauen Linie, steigt die der grünen und umgekehrt. Dies

deutet darauf hin, dass beide Zustände einem *einzelnen* Nanopartikel zugeordnet werden können, da eine zufällig auftretende Antikorrelation der Emission zweier unabhängiger Nanopartikel viel zu unwahrscheinlich wäre.

In Abb. 5.8c ist die zeitliche Entwicklung der Gesamtintensität der Spektren dargestellt, was der Integration über den in Abb. 5.8a gezeigten Energiebereich entspricht. Die grau markierten Bereiche verdeutlichen wie zuvor den gesprungenen Zustand. Es ist deutlich zu erkennen, dass in diesen eine erhöhte Intensität zu finden ist. Nach Abzug des Untergrunds ist die Amplitude etwa doppelt so hoch. Dies ist ein weiteres Argument *gegen* eine Erklärung durch einen Stark-Shift als Ursache für das Auftreten der zweiten Emissionslinie X^* , da durch ein so hohes lokales Feld, welches eine Verschiebung von 25 meV hervorruft, der Überlapp von Elektron- und Lochwellenfunktionen deutlich geringer wird (s. Kapitel 2.5). Dies reduziert nach Fermis Goldener Regel die Übergangswahrscheinlichkeit und senkt damit die absolute Intensität. Dies wird im vorliegenden Fall nicht beobachtet. Die diskreten Sprünge und die gleichzeitige Erhöhung der Intensität schließen somit einen Stark-Shift als Ursache aus, sodass der Effekt nicht durch die erzeugten Felder von Elektronen an der Partikelhülle stammt. Ein Phonon-Replika ist es auch nicht, da als erstes die Intensität zu hoch ist und als zweites bereits ein Phonon-Replika zur gesprungenen Linie existiert. Ein angeregter Exzitonen-Zustand läge in einem geringeren energetischen Abstand, sodass auch dies nicht vorliegt [Califano07]. Wäre die gesprungene Linie ein Biexziton, müsste sie gleichzeitig mit der Emissionslinie des Exzitons auftauchen, da das Exziton direkt nach dem Biexziton rekombiniert (d.h. innerhalb der Lebenszeit $\tau_{PL} \approx 20$ ns) und die Rekombinationszeiten beider Zustände wesentlich kürzer sind als die Integrationszeit der CCD-Kamera. Die Umgebung - das PMMA - konnte bereits in Kapitel 5.1.2 ausgeschlossen werden. Folglich muss der Effekt durch die nahe raue Aluminium-Oberfläche verursacht werden. Um dies näher zu untersuchen, wird dasselbe Partikel bei veränderter Laserleistung betrachtet.

Wird die Leistungsdichte von 40 auf 70 W/cm² erhöht, zeigt sich ein ähnliches Verhalten, welches in Abb. 5.9 dargestellt ist.

Erneut ist die spektrale Emission des selben Partikel über der Zeit aufgetragen (5.9a), sowie die normierte (5.9b) und integrale Intensität (5.9c). Beide Leistungen sind Ausschnitte einer großen Leistungsserie über neun Stunden, bei der iterativ die Laserleistung erhöht wurde. Diese ist auf Seite 57 abgebildet.

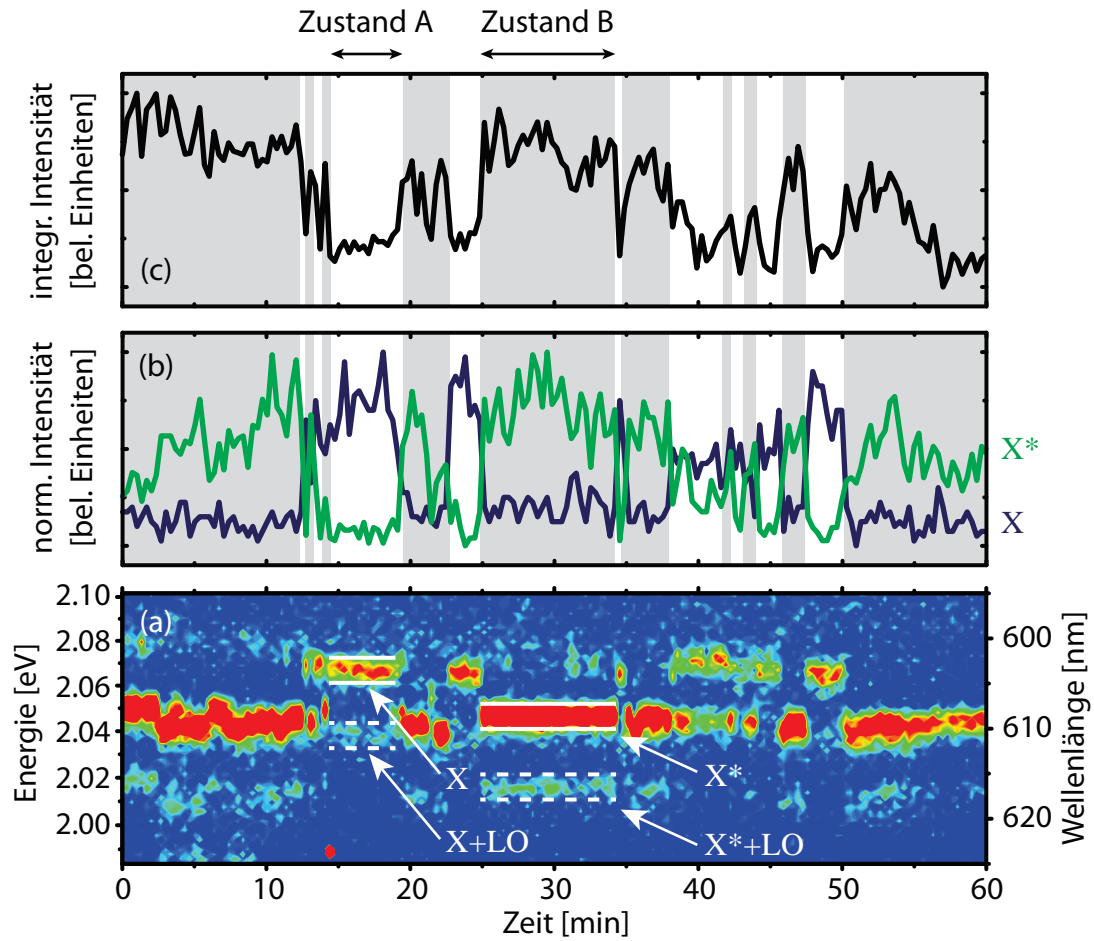


Abbildung 5.9: Analoge Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Photolumineszenz (a) sowie normierten (b) und integrierten (c) Intensität des Einzelpartikels aus Abb. 5.8 für eine von 40 auf 70 W/cm² erhöhte Leistungsdichte. Wie zuvor sind in (a) die Exzitonen-Emissionslinien und deren Phonon-Replikas durch weiße Linien angedeutet, während der gesprungene Zustand bei den Teilen (b) und (c) grau hervorgehoben ist.

Durch die höhere Leistung ergeben sich aber einige signifikante Änderungen. So driftet die energetische Position der Emissionslinien deutlich stärker, da der Quantum-Confined-Stark-Shift - wie bereits oben erwähnt - photoinduziert ist. Eine höhere Photonendichte sorgt für die Erzeugung von mehr Exzitonen, deren Energie bei Relaxation in ihren Grundzustand die spektrale Verschiebung begünstigen [Gomez06a, Empedocles99]. Hier bestätigt sich noch einmal, dass ein *einzelnes* Nanopartikel untersucht wird, da sich das Phononen-Replika in

gleichem Maße mit der Hauptlinie verschiebt und den Abstand von ca. 26 meV konstant hält. Weiterhin findet das Springen zwischen den zwei Zuständen statt, deren Antikorrelation vom Verlauf der normierten Intensität verdeutlicht wird. Auch in diesem Fall ist der gesprungene Zustand X^* heller als der exzitonische X .

Es gibt allerdings noch einen weiteren wichtigen Unterschied zwischen den beiden Leistungsserien. Im Vergleich fällt auf, dass der gesprungene Zustand bei höherer Leistung wesentlich öfter in Erscheinung tritt bzw. sich die maximale Dauer des exzitonischen Zustands verkürzt. Folglich muss das Springen zwischen den beiden Zuständen durch die Photonendichte beeinflusst werden, welche durch die eingestrahlte Laserleistung gegeben ist. Es stellt sich nun die Frage, welcher Übergang dem gesprungenen Zustand entspricht. Um dies zu beantworten, muss dessen Eigenschaften und das Auftreten genauer untersucht werden. Dazu wird ein einzelnes Nanopartikel über 9 Stunden bei stündlich steigender Laserleistung betrachtet.

In Abb. 5.10 ist dazu die zeitliche Entwicklung der spektral aufgelösten Emission dargestellt. Zu beachten ist dabei, dass das Bild in 9 Abschnitte unterteilt ist, die jeweils für eine bestimmte Leistungsdichte p stehen. Diese wurde von 35 W/cm^2 bis 75 W/cm^2 in 5 W/cm^2 -Schritten durchgefahen und ist rechts im Bild vermerkt. Die Intensität ist wie zuvor über die Farbskalierung von blau nach rot dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung ist diesmal die Zeit als y-Achse aufgetragen, damit die einzelnen Spektren nicht zu stark gestaucht werden.

Es zeigt sich, dass der genaue Zeitpunkt des Sprungs zur energetisch niedrigeren Linie zufällig ist, wie auch der beim Blinken zwischen An- und Aus-Zustand. Der zuvor erkannte Trend setzt sich fort: Die Häufigkeit des Springens nimmt mit zunehmender Laserleistung, was einer höheren Exzitonen-Erzeugungsrate entspricht, zu. Das bedeutet, dass die mittlere Emissionsdauer der ursprünglichen Emissionslinie abnimmt, da die Unterbrechungen häufiger auftreten. In Anbetracht der Antikorrelation der beiden Zustände X und X^* (s. Abb. 5.8 oder auch Abb. 5.9) liegt die Vermutung nahe, dass der gesprungene Zustand auf rauem Aluminium dem Aus-Zustand der CdSe-Nanopartikel auf Silizium (oder Glas-Substraten) entspricht. Wenn durch das Aluminium der zuvor nichtstrahlende Rekombinationsprozess nun einem strahlenden Übergang gewichen ist, muss dessen An-Statistik der Blink-Statistik des vormaligen Aus-Zustandes entsprechen.

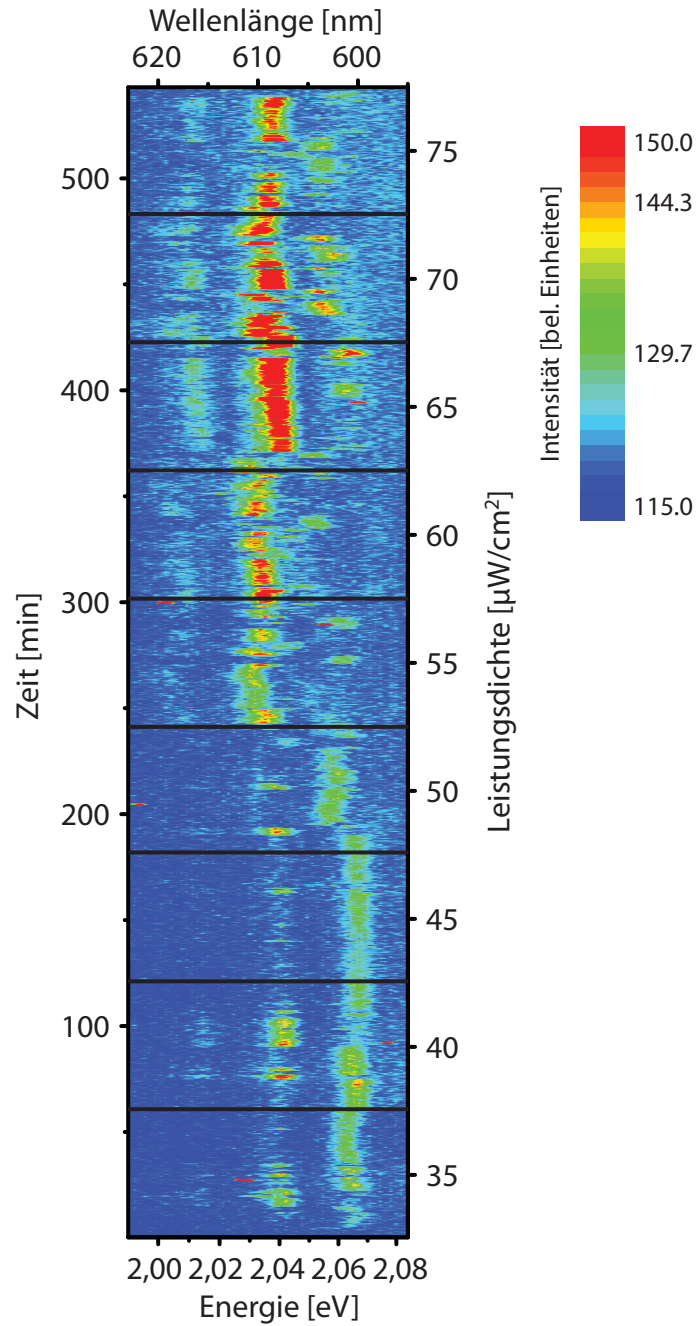


Abbildung 5.10: Photolumineszenz eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanopartikels, gemessen über 9 Stunden bei 9 K. Die Leistungsdichte erhöht sich zwischen den Abschnitten um $5 \text{ W}/\text{cm}^2$. Jeder Abschnitt der Messung ist durch horizontale schwarze Striche von den jeweils anderen abgegrenzt und besteht aus 180 Einzelspektren, in denen die Leistungsdichte konstant ist. Bei einer Integrationszeit von 20 s entspricht jeder Abschnitt einer Stunde Messzeit. Die Farbskalierung repräsentiert von blau nach rot steigende Intensität.

Der Übergang ist jetzt zwar sichtbar, aber dies ändert nichts an der Wahrscheinlichkeit der Ionisation des Nanopartikels an sich.

In Kapitel 5.1.2 wurde bereits erwähnt, dass die Wahrscheinlichkeit für die Dauer eines Aus-Zustandes einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von ca. 1,5 entspricht. Um nun eine Statistik des gesprungenen Zustands zu erhalten, wird ein Histogramm erstellt. Dazu wird gezählt, wie oft die Dauer eines gesprungenen Zustands vorkommt. Dies wird für jede Zeitspanne vollzogen, sodass nachher die Anzahl des Vorkommens über die jeweilige Dauer aufgetragen werden kann. Bei logarithmischer Auftragung entspricht die Steigung der Regressionsgeraden dem Exponenten des Potenzgesetzes.

Es ergibt sich für den gesprungenen Zustand ein Histogramm, welches inklusive einer Regressionsgeraden in Abb. 5.11 dargestellt ist. Aus dieser Anpassung folgt ein Exponent $m \approx 1,4 \pm 0,2$. Dieser liegt sehr gut in dem in der Literatur zu findenden Bereich von 1,2 bis 2,0 des sonst optisch inaktiven Zustands [Gomez06a]. Die Statistik umfasst aufgrund der langen Integrationszeit, welche notwendig war, um eine verwertbare Messung zu machen, leider nur wenige Datenpunkte. Aus diesem Grund ist der berechnete Exponent fehlerbehaftet und kann ohne weitere Verifizierung nur als Hinweis für die Richtigkeit der Vermutung dienen. Er deutet aber bereits darauf hin, dass es sich wirklich um den ehemals dunklen ionisierten Zustand des Nanopartikels handelt, bei dem jetzt ein strahlender trionischer Übergang zu beobachten ist.

Bisher ist immer davon ausgegangen worden, dass die energetisch niedrigere Linie der gesprungene Zustand sei. Es ist aber auch denkbar, dass es genau umgekehrt ist und die Zuordnung vertauscht wurde. Dies lässt sich durch eine Statistik über beide Emissionslinien überprüfen. Da eine Änderung der Laserleistung nur die Dauer der An -Zustände beeinflusst, bleibt die Statistik über den ursprünglichen Aus-Zustand unbeeinflusst und der erhaltene Exponent müsste dem Literaturwert entsprechen. Bei einer Statistik über den An -Zustand gehen hingegen mehrere verschiedene Laserleistungen ein, welche die Statistik verfälschen und einen vom Literaturwert abweichenden Exponenten erzeugen müssten. So können die Emissionslinien über den Exponent zugeordnet werden.

Es entstehen zwei Statistiken, die eine mit einem Exponenten von $1,4 \pm 0,2$ und die andere mit einem Exponenten von $0,7 \pm 0,2$. Somit war die zunächst angenommene Zuordnung richtig, dass die energetisch niedrigere Linie der gesprungene

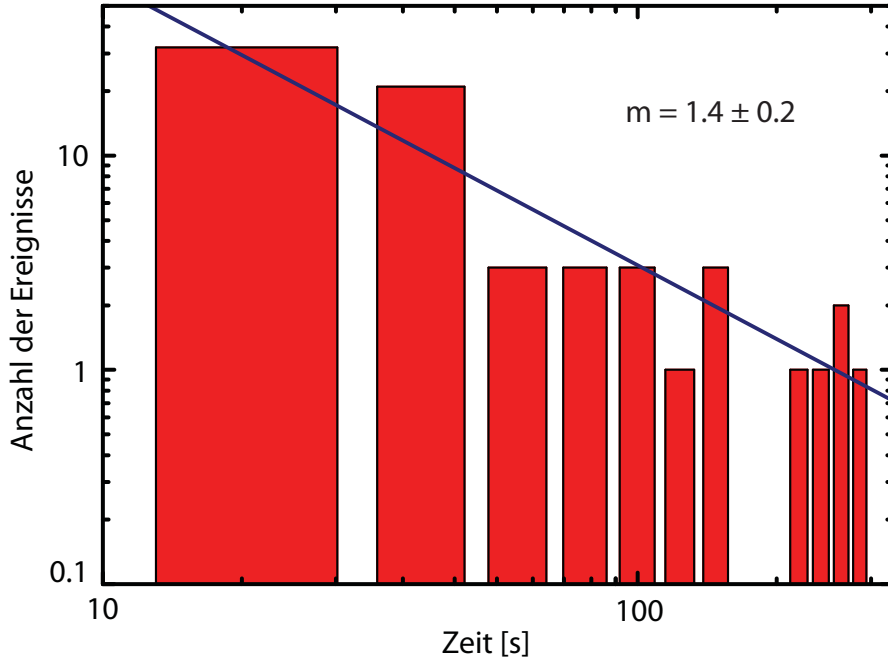


Abbildung 5.11: Histogramm der An-Zeiten des gesprungenen Zustands. Die Anzahl der Ereignisse entspricht bei ausreichend vielen Datenpunkten der Wahrscheinlichkeitsdichte P , entsprechend Abb. 5.5. Als Fit wird ein Potenzgesetz mit $P(t_{\text{an/aus}}) = t^{-m_{\text{an/aus}}}$ angenommen. Als Exponent wird $m \approx 1,4 \pm 0,2$ erhalten (Bild erstellt in Zusammenarbeit mit [Offer11]).

Zustand ist. Folglich funktioniert die Zuordnung von Exzitonen- und gesprungener Emissionslinie durch die Statistik sehr gut. Natürlich ist diese Aussage mit Vorsicht zu genießen, da selbst eine 9-Stunden Messung durch die relativ lange Integrationszeit von 20 Sekunden für eine Statistik nur mäßig viele Messpunkte liefert. So müssen weitere Messreihen diese Hypothese untermauern.

Unterstützung erhält die These durch theoretische Rechnungen von Califano et al.. Sie haben mittels Pseudopotentialmethoden die Übergangsenergien der Trio-
nen X^- und X^+ sowie des Biexzitons in Abhängigkeit der Partikelgröße berechnet [Califano07]. Dabei wurden Partikeldurchmesser von 1-3,8 nm betrachtet, sodass recht gut auf die in der vorliegenden Diplomarbeit verwendeten 4 nm-Partikel extrapoliert werden kann. Für X^- -Trionen folgt eine Energieverschiebung zum Exzitonenübergang von 25-30 meV zu kleineren Energien, was einer Rotverschiebung entspricht. Dies stimmt gut mit den hier gefundenen Messergebnissen von

25 meV überein. X^- -Trionen bestehen aus zwei Elektronen und einem Loch, im Gegensatz zu X^+ -Trionen, welche aus zwei Löchern und einem Elektron bestehen. Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit auch von negativ geladenen Exzitonen, den X^- -Trionen, gesprochen, womit die gesprungene Linie X^* gemeint sein wird.

Bei den Berechnungen von Califano et al. wurde keine raue Metallschicht vorausgesetzt, sodass die Ergebnisse auch für metallfreie Substrate gelten. Die Theorie sagt nur die Verschiebung der Trionen-Linie zur ZPL voraus, aber nicht dessen Lebensdauer, d.h. es wird keine Aussage darüber getroffen, ob der Übergang strahlend oder nichtstrahlend stattfindet. Für CdSe/ZnS-Nanopartikel auf Silizium- oder Quarz-Substraten ist der trionische Zustand bei PL-Messungen nicht sichtbar, da die nichtstrahlende Rekombinationszeit wesentlich kleiner ist als die der strahlenden ($\tau_{nr} \ll \tau_r$)²⁵ [Franceschetti08]. Selbstorganisierte Quantendots, welche mittels MBE²⁶ gewachsen wurden, zeigen hingegen kein Blinken, selbst wenn sie sich schnell laden und entladen, da bei ihnen die Lebensdauer der nichtstrahlenden Auger-Rekombination höher ist als die strahlende Rekombination [Efros08]. Folglich legen die Messergebnisse die Vermutung nahe, dass durch die raue Metalloberfläche die Lebensdauer des vormaligen Aus-Zustands, welcher einem ionisierten Nanopartikel entspricht, stark beeinflusst wird. Eine mögliche Erklärung liefert das *elektromagnetische Modell* von Moskovits et al., nach dem die Exzitonen mit den Oberflächen-Plasmonen des Metalls koppeln [Moskovits85]. Durch diese Kopplung wird die strahlende Rekombinationszeit so stark reduziert, dass sie in die Größenordnung der nichtstrahlenden Rekombination oder selbst darunter kommt. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für diesen Rekombinationszweig enorm, sodass auch der trionische Übergang sichtbar wird.

Interessanterweise findet diese Verstärkung nur auf rauen Oberflächen statt, während eine glatte Oberfläche die Photolumineszenz nahezu komplett unterdrückt [Shimizu02]. Der Ursprung dieser Diskrepanz zwischen rauen und glatten Oberflächen liegt in zwei konkurrierenden Effekten: Zum einen erfolgt eine Verstärkung durch die plasmonische Kopplung, zum anderen unterdrückt ein nichtstrahlender Energietransfer die Photolumineszenz. Beide Effekte sind stark abstandsabhängig und sollten zum besseren Verständnis separat betrachtet werden.

²⁵*nr* steht für *non-radiative* = nichtstrahlend, *r* für *radiative* = strahlend.

²⁶*molecular beam epitaxy* = Molekularstrahlepitaxie.

Nach dem *elektromagnetischen Modell* [Moskovits85] wird die Rauheit der Oberfläche durch Ellipsen angenähert, an denen das einfallende elektromagnetische Feld - das Laserlicht - gestreut wird, sodass lokalisierte Oberflächenplasmonen²⁷ erzeugt werden. Diese sind kollektive Schwingungen freier Elektronen und verstärken (im Nahfeld) sowohl das einfallende als auch das emittierte Feld, wobei letzteres auch aus der Photolumineszenz eines nahen Partikels bestehen kann. Geschieht dies in der Nähe der Plasmonenresonanzfrequenz ω_p , kann die Verstärkung mehrere Größenordnungen betragen. Aus diesem Grund wird häufig eine raue Goldoberfläche als nahe Metallschicht gewählt, da dessen Resonanzfrequenz nah der Emissionswellenlänge von CdSe-Nanopartikeln liegt. Dieser Effekt wird vor allem bei der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS)²⁸ ausgenutzt. Dabei werden einige Voraussetzungen an die Oberfläche gestellt. Es muss eine Plasmonen-Oszillation senkrecht zur Oberfläche stattfinden, um eine Streuung zu ermöglichen [Smith05]. Dafür werden oft raue Schichten verwendet, da in deren Wölbungen genug Platz ist, um diese Schwingungen auszuführen. Dabei ist auch die Größe und Form dieser Wölbungen von entscheidender Bedeutung, da zu große Erhebungen Anregungen höherer Ordnungen (Multipole) erlauben, welche nichtstrahlend sind [Moskovits06]. Somit gibt es eine ideale Größe, bei der die Dipolanregung und damit die Verstärkung maximal ist. Durch passende Einstellungen können so Verstärkungsfaktoren von 10^9 bis zu 10^{11} erreicht werden [Blackie09].

Allerdings gibt es zeitgleich einen oben angesprochenen zweiten Effekt, der die Photolumineszenz vermindert. Dieser wird *Förster Resonant Energy Transfer* (FRET)²⁹ genannt und bezeichnet einen nichtstrahlenden Energietransfer vom CdSe-Nanopartikel (oder jedes anderen Fluorophores) zur Metallschicht, welcher - wie der erste Effekt - kurzreichweitig mit einer Größenordnung von ca. 10 nm ist. Bei dieser Dipol-Dipol-Wechselwirkung findet der Austausch über virtuelle Photonen statt, sodass der Übergang nichtstrahlend ist. Damit zeigt sich auch die Kurzreichweitigkeit, da nach der Heisenbergschen Unschärferelation virtuelle Teilchen umso kürzer existieren dürfen, je größer deren 'geliehene' Energie ist. Durch die kurze Lebenszeit ist auch der Wechselwirkungsradius stark ein-

²⁷Auch *localized surface plasmons* (LSP) oder *(localized) surface plasmon polaritons* ((L)SPP) genannt.

²⁸*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*

²⁹In der Literatur auch als *Fluorescence Resonant Energy Transfer* (FRET) oder einfach *Resonant Energy Transfer* (RET) zu finden.

geschränkt, sodass die Transferrate mit steigendem Abstand r mit r^6 abnimmt [Chan09].

Durch die Begrenzung des Plasmonen-Einflusses auf das Nahfeld nimmt die Verstärkung mit sinkendem Abstand des Partikels zur Oberfläche drastisch zu, während der nichtstrahlende Energietransfer immer weiter an Einfluss gewinnt. Damit sind beide Effekte abhängig vom Abstand des Nanopartikels zur Oberfläche und wirken einander entgegen. Somit muss es einen idealen Abstand geben, bei dem eine maximale Verstärkung zu erkennen ist. Kulakovich et al. haben diesen als erste für CdSe/ZnS-Nanopartikel auf ca. 11 nm mit einem Verstärkungsfaktor von 5 bestimmt, wenn die Oberfläche aus Gold-Kolloiden besteht [Kulakovich02]. Chan et al. bestätigten 2009 die 11 nm und ermittelten einen Abstand von 8 nm für eine Silber-Nanopartikel-Oberfläche, wenn diese gegen die Goldoberfläche ausgetauscht wird [Chan09]. Die Möglichkeiten verschiedener Metallkombinationen und Formen ist sehr weitreichend. Sie hängen stark von geometrischen Parametern sowie den Eigenschaften verschiedener Metalle ab [Govorov06]. So können nach Pompa et al. triangulare Prismen und Zylinder-Strukturen aus Gold mit einer Kantenlänge von 100 nm und einer Höhe von 35 nm eine 33- bzw. 26-fache Verstärkung hervorrufen [Pompa06].

Diese Ergebnisse passen sehr gut zu den aus dieser Arbeit, da die CdSe/ZnS-Nanopartikel in einer 20 nm dicken PMMA-Schicht gleichmäßig über einer rauen Aluminium-Schicht verteilt sind. Befinden sich diese nun beim Betrachten auf der Oberfläche des PMMAs, d.h. im Abstand von mindestens 20 nm zum Aluminium, sind diese bereits so weit entfernt, dass der Einfluss vom Metall nahezu vernachlässigt werden kann. Liegen diese direkt auf dem Metall, wird die Photolumineszenz unterdrückt: Der resonante Förster-Energietransfer ist die treibende Kraft. Sind die Nanopartikel aber etwa in der Mitte zu finden, verstärkt das Metall die Photolumineszenz gerade so, dass der nichtstrahlende Übergang strahlend wird. Der ideale Abstand ist für Aluminium-Schichten zwar nicht durch die hier durchgeführten Messungen exakt bestimmbar, er lässt sich aber auf unter 20 nm einschränken und deckt sich daher mit den ca. 10 nm für Silber und Gold.

Insgesamt bewirkt der ideale Abstand, dass zwar durch den FRET ein Teil der angeregten Energie abgegeben wird, dies aber durch die Feldverstärkung um ein Vielfaches kompensiert wird: Das Blinken verschwindet und die Photolumineszenz bleibt über Stunden erhalten.

5.2.2 Silber- und Platin-Schicht

Wie in Kapitel 5.2.1 erwähnt wurde, muss eine Verstärkung der Photolumineszenz nicht zwingend von einem Goldpartikel oder einer rauen Goldoberfläche kommen. Das Gold wird aufgrund der speziellen Plasmonenresonanzfrequenz gewählt, die in der Nähe der Emissionswellenlänge von CdSe-Nanopartikeln liegt. So kann auch eine raue Aluminium-Schicht im richtigen Abstand die strahlende Rekombination so verstärken, dass sie sogar bei ionisierten Nanopartikeln zu sehen ist. Wenn selbst die Ausläufer der Plasmafrequenz ausreichen, um eine messbare Verstärkung zu erreichen, dann sollte der Effekt auch bei anderen Metallen auftreten. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Diplomarbeit auch Silber- und Platinschichten auf ihr Blinkverhalten und ihre Eignung für die Verstärkung der Photolumineszenz untersucht und die Ergebnisse detailliert dargestellt. Zunächst werden Messungen mit einer etwa 100 nm dicken Silberschicht betrachtet.

In Abb. 5.12 ist die spektral aufgelöste zeitliche Entwicklung der Photolumineszenz von einem einzelnen CdSe/ZnS-Nanopartikel auf Silber aufgetragen, welches in einer 20 nm dicken PMMA-Schicht eingebettet ist. Waagerechte Linien separieren verschiedene Leistungsdichten, die von 10 W/cm^2 (unten) bis 150 W/cm^2 (oben) reichen. Die Farbskala repräsentiert dabei die gemessene PL-Intensität. Die Stärke der Intensität ist hier zu beachten, vor allem im Vergleich mit der Messreihe auf der rauen Aluminium-Oberfläche in Abb. 5.10 aus Kapitel 5.2.1. Bei der Silber-Schicht-Probe beträgt die effektive Zählrate³⁰ der Hauptemissionslinie mehr als 20 Ereignisse/20s für 10 W/cm^2 und über 150/20s für die höchste Leistungsdichte, während die effektive Zählrate bei der Aluminium-Schicht 50 Ereignisse/20s kaum überschreitet. Nimmt man die verwendeten Leistungsdichten mit in Betracht, ist die effektive Intensität bei der Silber-Schicht etwa doppelt so hoch. Abbildung 5.13 zeigt die spektral aufgelöste PL-Intensität der Nanopartikel auf der Silber-Schicht für ein Spektrum bei 10 W/cm^2 Leistungsdichte (schwarz) und ein weiteres bei 130 W/cm^2 (rot). Mit Hilfe beider Darstellungen lassen sich weitere Schlüsse ziehen. So gibt es bei allen Graphen eine Hauptlinie bei ca. 2,12 eV mit einer Halbwertsbreite von ca. 8 meV und einen Begleiter in einem Abstand von 26 meV zur kleineren Emissionsenergie, welcher als Phonon-Replika identifiziert werden kann. Wie im vorhergehenden Kapitel werden Exzitonlinie

³⁰Die effektive Zählrate ist die Zählrate nach Abzug des Untergrunds.

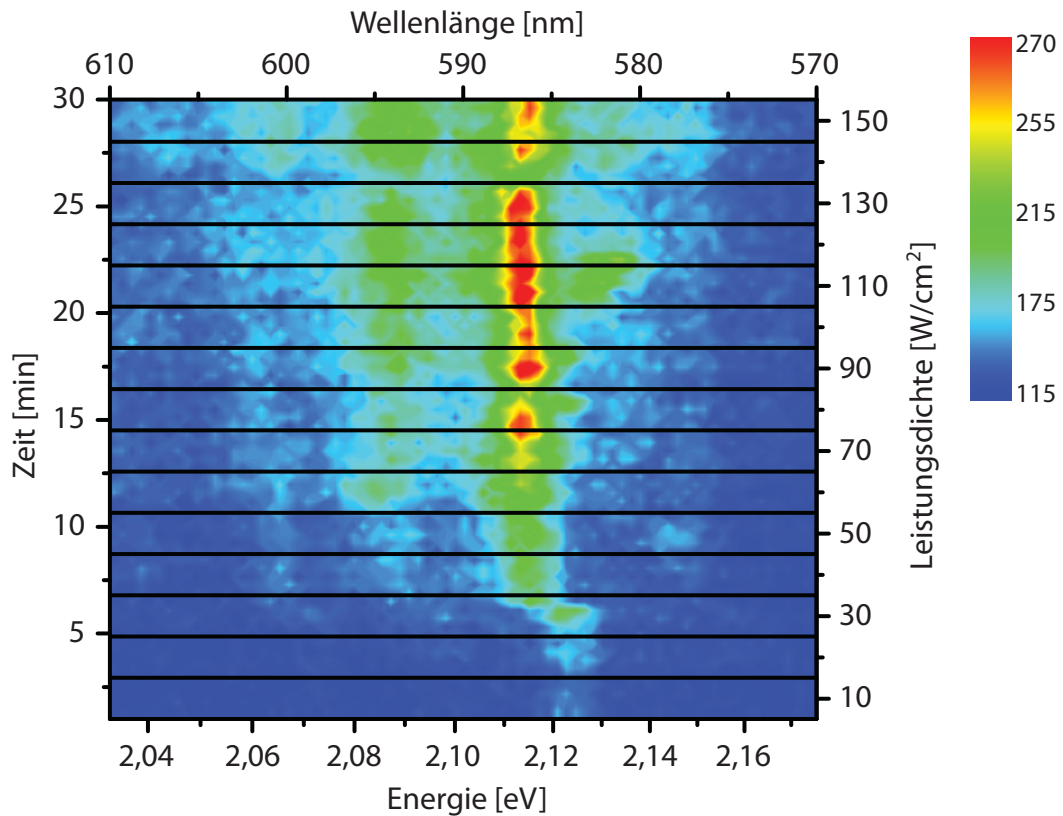


Abbildung 5.12: PL eines einzelnen CdSe/ZnS-Nanopartikels - eingeschlossen in einer PMMA-Schicht - auf einer rauen Silberoberfläche bei 10 K und einer 20-sekündigen Integrationszeit. Wie zuvor trennen schwarze Striche verschiedene Leistungsdichten zwischen 10 und 150 W/cm². Zu sehen ist die (nahezu) blinkfreie ZPL mit ihrem Phonon-Replika auf der energetisch tiefer liegenden Seite, deren PL-Intensität durch die Silber-Schicht wesentlich verstärkt wird.

und Phonon-Replika gleichzeitig durch lokale elektrische Felder verschoben, wie es in Abb. 5.12 im Übergang von 30 zu 40 W/cm² zu sehen ist. Mit steigender Leistung steigt auch die emittierte Photolumineszenz beider Linien, allerdings nicht proportional. Ein Blinken bleibt bis auf zwei Ausnahmen bei 16 und 27 Minuten aus. Da dort kein Springen stattfindet, ist es entweder möglich, dass das Silber in diesem Fall nicht denselben Einfluss hat wie das Aluminium, oder dass durch thermischen Drift der Laserstrahl das Partikel kurzzeitig nicht mehr trifft. Im ersten Fall, wenn Blinken vorläge, müssten die Aus-Phasen vergleichbar mit den des reinen Silizium-Substrates sein, welche zum Teil im Sekundentakt oder

schneller auftreten. Durch die geringe Dauer dieser zwei Phasen ist dies unwahrscheinlich, lässt sich aber aufgrund der geringen Datenlage nicht ausschließen. Da aber bei genauer Betrachtung der Daten die Intensität stetig über mehrere Messungen zu den Minimas hin abfällt und nachher wieder zunimmt, deutet dies eher auf einen Drift hin, bei dem der Laserstrahl das Partikel stetig weniger trifft. Weitere Messungen sollten durchgeführt werden, um diese Vermutung zu überprüfen.

Unter der Voraussetzung, dass kein Blinken vorliegt, scheint der Abstand der CdSe/ZnS-Nanopartikel zur Silber-Oberfläche gerade richtig für eine Verstärkung zu sein. Nach Chan et al. wäre dies ein Abstand von etwa 8 nm [Chan09], was bei einer zufälligen Verteilung innerhalb der 20 nm-PMMA-Schicht gut sein kann. Im folgenden soll nun die Verstärkung verdeutlicht werden.

Abbildung 5.13 zeigt zusätzlich zu einem Spektrum bei 10 W/cm^2 die Photolumineszenz bei 130 W/cm^2 . Deutlich zu erkennen ist die Hauptemissionslinie - die ZPL - und deren Phonon-Replika. Beim Spektrum der hohen Leistungsdichte haben sich aber nicht nur diese beiden Linien, sondern auch der Untergrund zwischen 2 und 2,17 eV wesentlich erhöht. Der Untergrund ist gaußförmig und repräsentiert damit möglicherweise ein Ensemble in der Umgebung. Da bei tiefen Temperaturen die Halbwertsbreite der vorliegenden CdSe-Partikel etwa 8 meV beträgt, werden viele Partikel benötigt, um ein gaußförmiges Spektrum zu erzeugen. Bei einer zu geringen Anzahl wäre nicht jede Partikelgröße in genügender Menge vorhanden, sodass Lücken in der sonst gaußförmigen Ensemble-Emission erscheinen. Bei einer solchen Anzahl von Partikeln, welche für ein gaußförmiges Spektrum benötigt wird, müsste aber die dadurch entstehende PL-Intensität im Verhältnis zur Emission des beobachteten Einzelpartikels wesentlich größer sein. Die beobachtete Intensität deutet also bereits auf eine Verstärkung der PL dieses einzelnen Partikels hin.

Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass der schwache Untergrund von weit entfernten Partikeln stammt, die durch Ausläufer des fokussierten Laserstrahls angeregt werden. Um dies zu überprüfen, müssen weitere Experimente mit schwächer belegten Proben gemacht werden. Zudem bleibt natürlich die Möglichkeit, dass nicht *ein* Partikel, sondern mehrere der gleichen Größe untersucht wurden, die zusammen eine solche Intensität verursachen. Dafür müssten alle Partikel die selbe Größe besitzen. In Kapitel 2.4 wurde gezeigt, dass bereits eine kleine Varia-

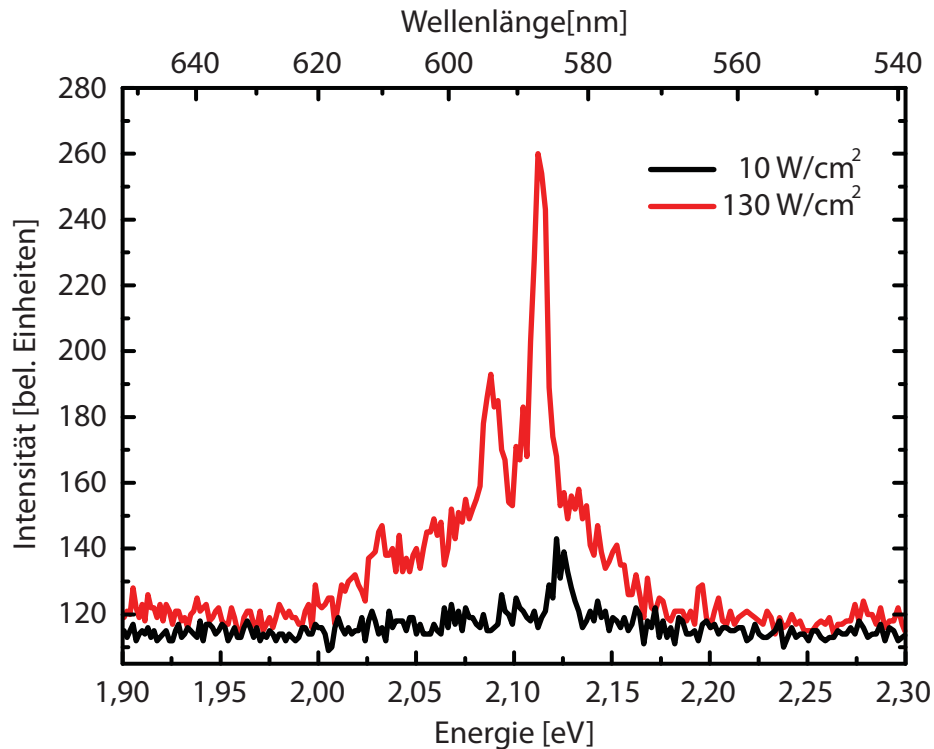


Abbildung 5.13: Dargestellt sind zwei Spektren mit verschiedenen Leistungsdichten, gemessen an demselben CdSe/ZnS-Nanopartikel auf einer Silberschicht. Beide stammen aus der Messreihe der Abb. 5.12. Trotz Untergrund sticht die PL des Einzelpartikels beim roten Spektrum deutlich hervor, was auf einen verstärkenden Effekt hindeutet.

tion der Größe, die durch wenige Atome hervorgerufen wird, eine verhältnismäßig große Verschiebung der Emissionslinie verursacht. Strahlen so zwei leicht verschiedene Partikel, vergrößert sich die gemessene Halbwertsbreite. Da diese aber nur bei etwa 8 nm liegt und sich damit im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von der Halbwertsbreite eines Einzelpartikels unterscheidet, kann die Emission von so vielen nahezu identischen Partikeln mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Folglich scheint es einen Effekt geben, der die Emission stark erhöht. Dies ist, analog zur Aluminium-Oberfläche des vorhergehenden Kapitels, die Feldverstärkung durch die nahe gelegene raue Silber-Oberfläche. Durch die Nähe der Partikel zur Metallschicht wird sowohl das einfallende als auch das emittierte Feld durch

Oberflächenplasmonen verstärkt, was eine Erhöhung der Emission nach sich zieht. Weiterhin scheint das Partikel weit genug von der Oberfläche entfernt zu sein, dass der resonante Försterenergietransfer (FRET) kaum eine Rolle spielt.

Etwas rätselhaft bleibt das Ausbleiben des Springens trotz fehlendem Blinken. Bei ca. 22 Minuten erscheint kurzzeitig eine zusätzliche Emissionslinie, doch diese ist nur 19 meV zur energetisch niedrigeren Seite verschoben, während die Sprünge auf der Aluminium-Oberfläche etwa 25 meV betragen. Zudem nimmt die Intensität der Hauptlinie zu der Zeit nicht ab, was eher auf ein weiteres in der Nähe liegendes Nanopartikel schließen lässt. Im Vergleich mit den Messergebnissen der Partikel auf einer Aluminium-Schicht (s. Kapitel 5.2.1) sollte die eingestrahlte Leistung hoch genug sein, um das Partikel zu ionisieren. Denkbar wäre, dass die Integrationszeit bereits so groß ist, dass über alle Aus-Zustände gemittelt wird. Da die Aus-Statistik aber bis in den Minutenbereich reicht, müsste die Intensität öfter und stärker einbrechen. Damit deutet dies an, dass eine Verstärkung der PL auftritt, welche für diese Messung etwa doppelt so groß ist wie die beim Aluminium. Anstelle des Blinkens scheint permanente Emission aufzutreten, verursacht durch die raue Silberoberfläche. Die Untersuchungen an der Silberoberfläche deuten somit auf eine ähnliche Wechselwirkung wie bei der Aluminiumoberfläche hin. Da dies die ersten Untersuchungen an anderen Oberflächen sind, besteht allerdings noch viel Spielraum für abweichende Theorien. Diese können nur durch weitere Messungen überprüft werden, vor allem um die Statistik zu verbessern.

Wird die Silber-Oberfläche durch eine Platin-Schicht ersetzt, werden Spektren wie in Abb. 5.14 gezeigt beobachtet. Hier ist über 73 Minuten die spektral aufgelöste Photolumineszenz von wenigen CdSe/ZnS-Nanopartikeln zu sehen. Die Laserleistung erhöht sich zwischen den durch schwarze horizontale Striche abgetrennten Abschnitten in 20 W/cm^2 -Schritten von 50 W/cm^2 auf 470 W/cm^2 . Es sind hauptsächlich drei bis vier Partikel zu sehen, die zum Teil nur schwach vom Laser getroffen werden und kaum Intensität zeigen. So heben sich diese bis zu den Spektren bei einer Leistungsdichte von 190 W/cm^2 kaum vom Untergrund ab. Zunächst zeigen sich nur zwei Partikel bei ca. 2,02 und 2,18 eV mit ihren jeweiligen Phonon-Replikas. Ab 190 W/cm^2 ist die Emission zweier Partikel bei 2,10 und 2,14 eV zu erkennen (deutlich durch die rote Einfärbung dargestellt), welche unterschiedlich stark blinken. Die Zählrate steigt dabei während der 20 Sekunden Integrationszeit selbst bei einer Emissionsphase (An-Phase) nicht deutlich über 160

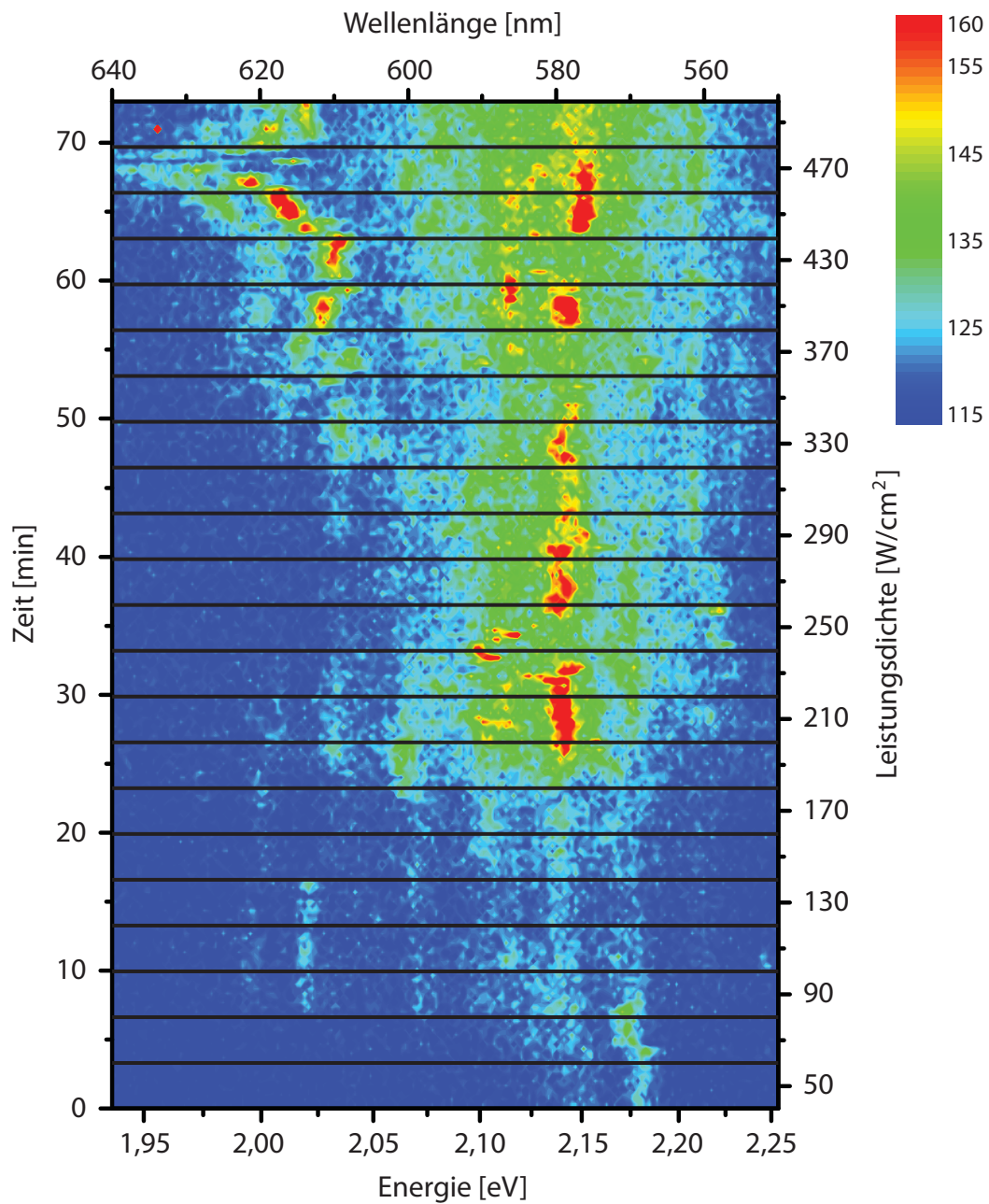


Abbildung 5.14: Wenige CdSe/ZnS-Nanopartikel eingeschlossen in einem 20 nm-PMMA-Film auf einer 50 nm dicken Platin-Schicht. Deren PL ist bei einer Integrationszeit von 20 Sekunden, 9 K und verschiedenen Leistungen spektral aufgelöst über 73 Minuten dargestellt. Im Gegensatz zur Aluminium- und Silber-Schicht ist keine deutliche Verstärkung zu erkennen. Zudem tritt weiterhin Blinken auf. Dafür zeigt eine spektrale Verschiebung der Emissionslinie zwischen 56 und 73 Minuten, welche nur *ein* Partikel betrifft, die Lokalität des Stark-Shifts.

an, was einer effektiven Zählrate von etwa 45 entspricht, obwohl die Anregungs-Leistungen die aller vorhergehenden Messungen um das drei- bis fünf-fache übersteigt. Dies deutet in Verbindung mit dem Auftreten des Blinkens darauf hin, dass die hier spektroskopierten Partikel entweder nicht im idealen Abstand zum Platin liegen, sodass die ionisierten Partikel wie auf Silizium-Oberflächen nicht-strahlend rekombinieren, oder dass die Oberfläche des Platins nicht die Voraussetzung der passenden Rauheit erfüllt (s. Abb. 4.3). Allerdings zeigten sich trotz vieler verschiedener im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Messungen auf Platin-Schichten keine Ergebnisse, welche ein ähnliches Verhalten wie auf Aluminium oder Silber aufweisen. Möglicherweise wechselwirken die Partikel nicht mit der Platin-Schicht, da die Plasmonenfrequenz von Platin und die Emissionsenergie der CdSe/ZnS-Nanopartikel zu weit entfernt voneinander liegen. Dies kann nur in weiteren Messreihen genauer untersucht werden.

Es lässt sich aber noch ein weiterer Effekt besonders gut beobachten. Bei 56 Minuten, wenn die Leistungsdichte von 370 auf 390 W/cm² steigt, zeigt sich die Photolumineszenz eines weiteren Nanopartikels. Im Laufe der folgenden 12 Minuten verschiebt sich die exzitonische Linie und deren Phonon-Replika zunächst von 2,025 auf 2,035 eV und von dort recht zügig auf 1,995 eV, was einer Gesamtverschiebung von 40 meV entspricht. Für eine solche Verschiebung werden verhältnismäßig starke elektrische Felder benötigt. Da die beiden anderen bei 2,10 und 2,15 eV emittierenden Partikel davon völlig unbeeinflusst bleiben, muss die effektive Reichweite des Feldes sehr gering sein und nur lokal an einem Partikel wirken. Da der Laserspot einen Durchmesser von etwa 1 μ m hat und sich beide Partikel aufgrund der ähnlichen Intensität innerhalb dieser angeregten Fläche befinden müssen, ist auch das Feld auf weit unter 1 μ m beschränkt. Dies verdeutlicht die Lokalität des Quantum-Confined-Stark-Effekts, welcher durch Elektronen an der Hülle von Nanopartikeln hervorgerufen wird [Krauss99]. Eine Ladung innerhalb der umgebenden Matrix, z.B. zwischen zwei Partikeln, hätte diese in gleichem Maße beeinflusst.

Im Vergleich zwischen Silizium-, Aluminium-, Silber- und Platin-Oberflächen zeigen sich grundlegende Unterschiede. Auf Silizium zeigen die Nanopartikel das typische Blinken, während dieses bei Silber-Schichten bei manchen Proben komplett zu entfallen scheint. Auf Aluminium-Oberflächen kommt zu der unterbrechungsfreien Photolumineszenz ein Springen hinzu, welches eine mit dem Blinken

vergleichbare Zeitabhängigkeit besitzt. Auf Platin wird weder Blinken noch Springen gemessen, sodass die Ergebnisse ähnlich zu denen der Silizium-Oberflächen sind.

Die Messdaten deuten darauf hin, dass es grundlegende Unterschiede zwischen der Kopplung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln mit den obigen Oberflächen gibt. Um zu klären, ob diese Unterschiede echt sind oder nur Ausschnitte einer allgemein gültigen Wechselwirkung, sind weitere Untersuchungen notwendig.

5.3 Computergestütztes Auffinden schwacher Emissionslinien

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden zwei C-Programme entwickelt, welche es ermöglichen, die vorhandenen Daten detaillierter auszuwerten. Die beiden werden im folgenden als *Ausrichte*-Programm und *Trenn*-Programm bezeichnet. Ziel dieser Programme ist es, das Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren so zu verbessern, dass schwache Emissionslinien detektiert werden können, welche ohne Rechenschritte im Rauschen untergegangen wären.

Das erste Programm ist in der Lage, mehrere hintereinander aufgenommene Spektren anhand eines repräsentativen Spektrums aneinander auszurichten. Die Idee dahinter besteht darin, die bei der Messung auftretende spektrale Diffusion der Haupt-Emissionsenergie (ZPL) einzelner Nanopartikel rechnerisch auszugleichen. Wie in Kapitel 2.5 und 5.1.2 dargelegt wurde, sorgt der QCSE durch sich zeitlich ändernde lokale elektrische Felder für eine fluktuierende Verschiebung und dadurch für eine Verbreiterung der Emissionslinie, deren Betrag abhängig ist von der Integrationszeit. Damit die Halbwertsbreite der Emissionslinien nicht zu groß wird und sich energetisch nahe gelegene Peaks nicht überlagern, sollte die Integrationszeit kurz gewählt werden. Dies verschlechtert aber gleichzeitig das Signal-Rausch-Verhältnis. Einen Ausweg bietet die Möglichkeit, bei relativ kurzen Integrationszeiten viele Spektren aufzunehmen, diese aber erst nach einem Ausgleich der spektralen Diffusion untereinander zu addieren.

Die Ausrichtung der Spektren untereinander benötigt ein repräsentatives Spektrum, an dem ausgerichtet wird. Dazu vergleicht das Programm zunächst alle Spektren miteinander und bestimmt jeweils die ideale Verschiebung um einen gewissen Wellenlängenbetrag $\Delta\lambda$, um die ein Spektrum gegen das jeweils andere verschoben werden muss, damit sie gut übereinander passen. Die Übereinstimmung ist gut, wenn die Abweichung A besonders klein ist. Diese berechnet sich mit

$$A(x, y, \Delta\lambda) = \sum_{\lambda} (I_x(\lambda) - I_y(\lambda + \Delta\lambda))^2 \quad . \quad (5.3)$$

$A(x, y, \Delta\lambda)$ steht für die Summe der quadratischen Abweichung jedes Messpunktes zweier Spektren x und y in Abhängigkeit der Verschiebung $\Delta\lambda$. Die Verschiebung wird auf einen vorher definierten Bereich von meist 15-20 meV festgesetzt (bzw. 6-8 nm für den Spektralbereich der in dieser Diplomarbeit untersuchten CdSe-Nanopartikel), da dies auch dem Bereich des QCSE entspricht, welcher für

die fluktuierenden Verschiebungen verantwortlich ist [Shimizu02]. Dies schließt aus, dass die Verschiebung in den Bereich der charakteristischen Abstände, z.B. von Haupt-Emissionslinie und Phonon-Replika kommt, was zu Artefakten führen könnte.

Innerhalb dieses Bereichs werden die Spektren in Schrittweiten $\Delta\lambda$, die dem Auflösungsvermögen des Spektrometers entsprechen, gegeneinander verschoben und die jeweilige Abweichung bestimmt. Die ideale Verschiebung $\Delta\lambda_{x,y}$ wird dann erreicht, wenn A minimal wird. Da jedes Spektrum mit jedem verglichen wird, entstehen zwei Matrizen, eine der minimalen Abweichung $A_{x,y}$ und eine der idealen Verschiebung $\Delta\lambda_{x,y}$. Die Achsen entsprechen der Nummer des Spektrums.

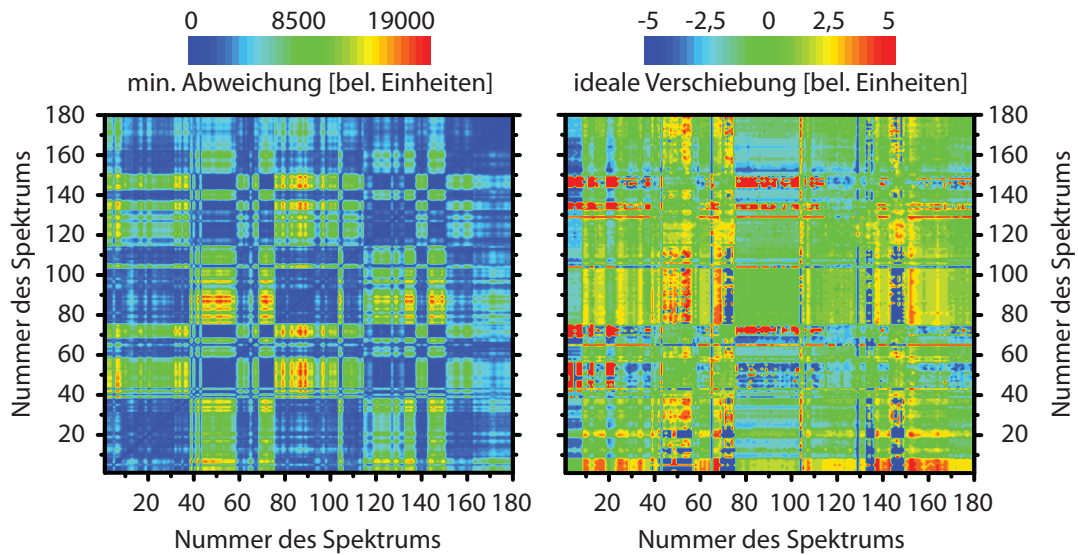


Abbildung 5.15: Abweichungs-Matrix $A_{x,y}$ (links) und Matrix der idealen Verschiebung $\Delta\lambda_{x,y}$ (rechts) für die 70 W/cm²-Messung der Aluminium-Schicht.

Ein Beispiel ist in Abb. 5.15 zu sehen. Die Messung ist dieselbe wie aus Kapitel 5.2.1 für eine Leistungsdichte von 70 W/cm² (s. Abb. 5.9). Im linken Bildteil ist die minimale Abweichung $A_{x,y}$ für jede mögliche Spektren-Kombination dargestellt. Von blau nach rot nimmt die Abweichung zu, d.h. die Spektren passen bei den blauen Bereichen besonders gut übereinander. Dies lässt auf eine gut gewählte Verschiebung $\Delta\lambda$ schließen. Das Bild ist symmetrisch zur Winkelhalbierenden³¹, da die Abweichung zwischen x und y dieselbe ist wie die zwischen

³¹Auch *erste Mediane* oder Gerade der Steigung eins durch den Ursprung genannt.

y und x. Im rechten Bildteil ist die ideale Verschiebung $\Delta\lambda_{x,y}$ aufgetragen. Blau und rot bedeuten hier eine hohe Verschiebung der Spektren untereinander, was einem relativ großen Stark-Shift entspricht. Grün bedeutet, dass die zwei Spektren bereits unverschoben gut übereinander passen.

Im nächsten Schritt muss automatisiert ein passendes Spektrum gefunden werden, anhand dessen die anderen ausgerichtet werden. Dies birgt einige Schwierigkeiten. So darf z.B. nicht nach einem kosmischen Peak³² ausgerichtet werden, auch wenn dessen hohe Intensität einem automatisierten Programm eine sehr schmale Emissionslinie vortäuschen kann. Zudem sollten exzitonische und trionische Zustände nicht miteinander vermischt werden. Die Wahl des passenden Spektrum ist somit wichtig und sollte nicht zufällig stattfinden.

Bei rein Delta-förmigen Emissionslinien wäre es völlig egal, welches Spektrum als Referenzspektrum gewählt wird. Der einzige Vorteil eines Spektrums, welches in der arithmetischen Mitte zwischen zwei maximal verschobenen Linien liegt, wäre, dass das Maximum des aufsummierten Spektrums nach der Verschiebung etwa bei der gleichen Energie liegt. Die richtige Emissionslinie wäre dies aber auch nicht, da ein Stark-Shift in der Regel eine Rotverschiebung ist. Demnach müsste das Spektrum mit der höchstenergetischen Emissionslinie das beste Spektrum sein. Dann ist es aber auch nicht mehr „typisch“. Zudem erhöht sich die Gefahr, anhand von Artefakten oder kosmischen Peaks auszurichten, welche im Untergrund auftauchen.

Da nur *Energiedifferenzen* ausgewertet werden sollten und aufgrund der Automatisierung Fehler vermieden werden sollten, ist es sinnvoll, das Spektrum mit der niedrigsten Summe der idealen Abweichungen (s. Gleichung 5.3) zu wählen, d.h. $\sum_x A_{x,y}$ bzw. $\sum_y A_{x,y}$. Dieses Spektrum weicht von allen anderen am wenigsten ab. Damit kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, eine außergewöhnliche Emissionslinie oder große Ausreißer im Referenzspektrum zu finden, da diese im Vergleich zu jedem anderen Spektrum direkt eine hohe Abweichung erzeugen würden. Zudem zeigt eine damit durchgeführte Ausrichtung aus Erfahrung gute Ergebnisse, wie in Bild 5.16 zu sehen ist. Die Summe der Abweichungen entspricht der Summe einer Zeile (oder Spalte) der Abweichungsmatrix (s. Abb. 5.15).

³²Kosmische Peaks sind spektral sehr scharfe Artefakte in den Spektren mit hoher Amplitude. Sie entstehen durch kosmische Strahlung, welche das Signal direkt am Detektor auslösen.

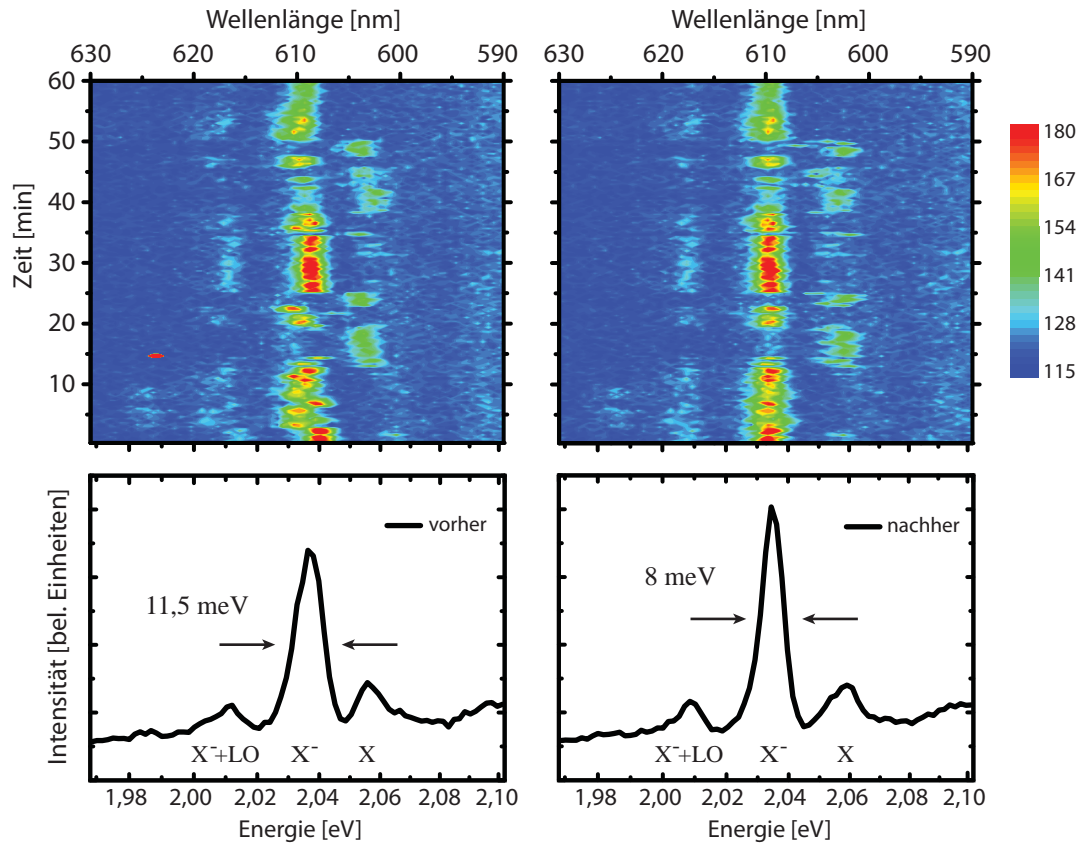


Abbildung 5.16: Original-Daten der Messung aus Abb. 5.10 für 70 W/cm^2 (links oben) und deren spektral aufgelöste zeitlich aufsummierte Intensität (links unten). Die Farbskala repräsentiert die Intensität von blau nach rot. Nach Durchlaufen des Ausrichte-Programms sind die Spektren in diesem Fall anhand des trionischen Zustands X^- untereinander ausgerichtet (rechts oben), die integrierte Intensität befindet sich darunter. Die Halbwertsbreite der X^- -Linie sinkt dadurch um 27,6% auf ca. 8 meV.

Die Abbildung zeigt eine Messung eines einzelnen CdSe-Nanopartikels bei 70 W/cm^2 Leistungsdichte und einer Integrationszeit von 20 Sekunden über eine ganze Stunde, ohne (links oben) und mit der spektralen Nachführung (rechts oben). Die Farbskala repräsentiert die Intensität, sodass bereits visuell eine deutliche „Begradigung“ der Hauptlinie zu erkennen ist, vor allem in den ersten 14 Minuten. Hierbei sei erwähnt, dass in diesem Beispiel zunächst nur anhand der trionischen Emissionslinie X^- bei ca. 610 nm bzw. 2,035 eV ausgerichtet wird. Das energetisch tiefer liegende Phonon-Replika richtet sich dadurch automatisch mit aus,

da es im festen Abstand von 26 meV dazu liegt, wie schön im Bild zu erkennen ist. Dabei werden zusätzlich noch alle kosmischen Peaks entfernt. Die Exziton-Linie wird in einem späteren Rechenschritt separat ausgerichtet.

Die unteren beiden Graphen in Abbildung 5.16 zeigen die aufsummierten Einzelspektren der jeweils darüber abgebildeten Messreihe. Im linken Bild wird über alle verschiedenen Verschiebungen summiert, die durch den Stark-Shift entstehen. Es wird unkorreliert addiert und so stellt sich eine Verbreiterung der Halbwertsbreite der trionischen Emissionslinie X^- ein. Im rechten Bild ist die jeweilige Verschiebung zum Referenzspektrum berücksichtigt, sodass die Spektren bei der Addition nicht mehr die Halbwertsbreite, sondern nur noch die Intensität steigern. Dadurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis wesentlich verbessert. So verkleinert sich die Halbwertsbreite von 11,4 meV auf 8,3 meV, was einer Reduktion von 27% entspricht. Diese Halbwertsbreite liegt sehr nah an der einer Emissionslinie eines einzelnen Spektrums, welche ebenfalls in der Größenordnung von 8 meV liegt.

Durch die Ausrichtung der trionischen Emissionslinie richten sich gleichzeitig auch jene Linien aus, die mit ihnen verknüpft sind, wie z.B. ihre Phonon-Replikas. Durch das verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis können so auch solche Linien gefunden werden, die ansonsten im Rauschen untergehen. Doch da sowohl exzitonische als auch trionische Zustände in einer Messreihe auftauchen, müssen diese separiert werden, damit neue Linien nicht falsch zugeordnet oder vertauscht werden.

Nach der Ausrichtung trennt nun das zweite Programm die Messreihe in zwei Spektren auf, eins für die Summe aller exzitonischen und eins für die Summe aller trionischen Zustände. Dazu werden zwei Wellenlängenbereiche benötigt, in denen sich jeweils eine Emissionslinie der Zustände befindet. Diese Bereiche werden per Eingabeaufforderung an das Programm übergeben. Die Intensitäten jedes Bereiches werden summiert und miteinander verglichen. Ist der exzitonische Zustand aktiv, ist die Summe der PL-Intensität in diesem Bereich höher als in dem anderen, da dort nur der Untergrund summiert wird. Strahlt gerade das Trion, ist die zweite Summe größer. So lassen sich die beiden Zustände automatisiert trennen und entsprechend aufsummieren.

Beispielhaft sind die beiden entstehenden Graphen in Abbildung 5.17 für die 40 W/cm²-Messung der Aluminium-Schicht auf die Intensität eines Spektrums normiert dargestellt.

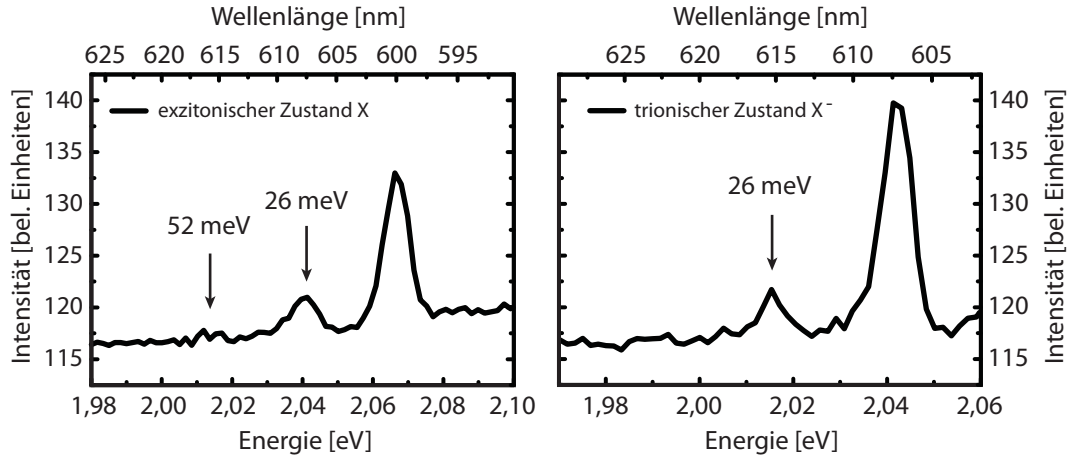


Abbildung 5.17: Nach Durchlaufen des Trenn-Programms entstehen aus den 180 Einzelspektren der 40 W/cm²-Reihe zwei separate Spektren, eins für die summierte Intensität des neutralen/ungeladenen Zustands (links) und eins für die des geladenen Zustands (rechts).

Durch die spektrale Nachführung taucht im exzitonischen Spektrum (linker Teil der Abb. 5.17) eine kleine Erhöhung auf, die zuvor im Rauschen verschwunden war. Diese befindet sich 26 meV energetisch tiefer als das erste Phonon-Replika und wird aufgrund des erneuten 26 meV-Abstands als zweites Phonon-Replika bezeichnet. Es ist die Emissionslinie des Exzitons, welche durch zweimalige Wechselwirkung mit Phononen die doppelte Wechselwirkungsenergie verloren hat und erst danach emittiert wird. Diese 2. Phonon-Replikas entstehen nach Sagar et al. durch freie Oberflächenladungen aufgrund von Elektron-Phonon-Kopplung bzw. werden durch diese verstärkt [Sagar08]. Das Intensitätsverhältnis I_{2PR}/I_{PR} aus zweitem und ersten Phonon-Replika beschreibt die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung und wird als Huang-Rhys-Faktor bezeichnet [Huang50]. Je nach Durchmesser und Aufbau der Hülle (Beschichtung/Funktionalisierung) liegt der Huang-Rhys-Faktor für CdSe-Nanopartikel zwischen 0,2 und 0,5 [Kelley10]. Eine ZnS-Hülle, wie sie bei den in dieser Arbeit untersuchten Partikeln vorliegt, reduziert die freien Oberflächenladungen und vermindert damit das Verhältnis der Replikas. Der exzitonische Huang-Rhys-Faktor beträgt nach den Daten aus Abb. 5.17 ca. 0,27 und liegt damit gut innerhalb der Literaturwerte. Beim trionischen Zustand ist die Emissionslinie zu schwach, um verlässliche Aussagen tref-

fen zu können, aber die Auswertung der 65 W/cm^2 -Messung (hier nicht gezeigt) bestätigt ein Verhältnis der exzitonischen Replikas von ca. 0,26 und ein Verhältnis der trionischen Replikas von ca. 0,22. Dies zeigt, dass die Hülle der untersuchten CdSe/ZnS-Nanopartikel Oberflächenladungen großteils unterdrückt.

Durch die Kombination der zwei C-Programme wird die Kopplung zu äußeren elektronischen Einflüssen, die den Stark-Effekt verursachen, nahezu komplett abgeschaltet, sodass sich exzitonische und trionische Zustände getrennt voneinander detailliert untersuchen lassen. Dadurch verbessert sich auch das Signal-Rausch-Verhältnis, sodass Phonon-Replikas sichtbar werden, die ohne Durchlaufen der Programme nicht sichtbar gewesen wären. Der Quellcode der beiden Programme ist im Anhang (Kapitel 7.2) zu finden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurde die exzitonische Struktur einzelner CdSe/ZnS-Nanopartikel und deren Ensemble mit Hilfe der orts aufgelösten Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht. Dabei wird vor allem ihr Blinkverhalten und ihre Wechselwirkung mit Metallschichten (Al, Ag, Pt) betrachtet. Für die Einzelpartikel-Spektroskopie sind die Partikel stark verdünnt in einer PMMA-Schicht eingebettet und auf den Metallschichten bzw. einem reinen Silizium-Substrat aufgebracht. Die zeitliche Entwicklung der Photolumineszenz bei konstanter sowie stufenweise erhöhter Laserleistung lässt Rückschlüsse auf die Beeinflussung der Partikel-Emission durch deren Umgebung zu.

Ohne Metallschicht ergibt sich das aus der Literatur bekannte Blinkverhalten, bei dem die Photolumineszenz trotz konstanter Laserleistung spontan unterdrückt wird, wenn das Partikel in zufälligen Abständen ionisiert wird. Mit einer Aluminium-Schicht wechselt das Blinken zu einem diskreten Sprung von 25 meV in der Emissionsenergie zur energetisch niedrigeren Seite. Eine Statistik über den gesprungenen Zustand zeigt eine Potenzabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit für die Dauer der gesprungenen Zustände. Der resultierende Exponent von 1,4 stimmt dabei mit dem Exponenten überein, der bei einer Statistik über die Aus-Phasen der Emission von Nanopartikeln auf metallfreien Substraten entsteht [Franceschetti08]. Dies deutet darauf hin, dass eine Beeinflussung der Photolumineszenz durch die Metallschicht stattgefunden hat. Diese wird der Wechselwirkung der Oberflächenplasmonen des Aluminiums mit dem Trion des Nanopartikels zugeschrieben. Dadurch wird die Lebensdauer der strahlenden Rekombination so stark verkleinert, dass sie in die Größenordnung der nichtstrahlenden Rekombination gelangt, sodass auch das geladene Exziton - das Trion - optisch aktiv wird. Theoretische Rechnungen von Califano et al. bestätigen eine theoretische Emissionsenergie des negativ geladenen Trions, welche sich 25-30 meV zur niedrigeren Seite des Exzitons befindet [Califano07].

Silber-Schichten bewirken hingegen eine unterbrechungsfreie Photolumineszenz, ohne ein Springen der Emissionslinie zu zeigen. Durch sie scheint eine doppelt so hohe Verstärkung der PL im Vergleich zur Aluminium-Schicht aufzutreten. Bei Platin-Schichten scheint der Einfluss minimal zu sein, da ein ähnliches Blinkverhalten wie bei reinen Silizium-Substraten in Verbindung mit niedrigen Inten-

sitäten auftritt.

Kleinere Verschiebungen ($< 10 \text{ meV}$) werden unabhängig vom Substrat einer Reorganisation von Ladungen in der unmittelbaren Nähe des Nanopartikels zugeschrieben, welche einen Quantum Confined Stark Effekt auslösen. Diese Ladungen sind stark lokalisiert, da ihre effektive Reichweite auf unter $1 \mu\text{m}$ eingegrenzt werden kann. Eine energetische Verschiebung zu höheren Energien geht einher mit einer Verkleinerung der Emissionslinien-Halbwertsbreite, während sich diese bei Verschiebungen zu kleineren Energien vergrößert. Die Halbwertsbreite und die Verschiebung der Emissionslinie sind antikorreliert, da ein Stark-Shift sowohl das Maximum rotverschiebt als auch die Fluktuation der Peakposition aufgrund der Felderhöhung erhöht, wodurch die Emissionslinie bei gleichbleibender Integrationszeit verbreitert erscheint.

Als weiterer Teil der Diplomarbeit ist ein Programm entwickelt worden, welches aufeinanderfolgende Spektren einer Messreihe so aneinander ausrichtet, dass der während der Messung auftretende Stark-Shift nahezu komplett herausgerechnet wird. Dadurch verkleinert sich sowohl die Halbwertsbreite der Spektren um mehr als 25% auf die Breite eines Einzelspektrums, als auch das Signal-Rausch-Verhältnis, sodass schwache Emissionslinien gefunden werden können, welche sonst im Rauschen untergegangen wären. So ist es möglich, nicht nur die Phonon-Replikas des Exzitons und des Trions bei 26 meV zu bestimmen, sondern auch die zweiten Phonon-Replikas weitere 26 meV zur energetisch niedrigeren Seite. Das Verhältnis der beiden Intensitäten, der Hyang-Rhys-Faktor $I_{2\text{PR}}/I_{\text{PR}}$, stimmt mit ca. $0,2\text{-}0,3$ gut mit den Literaturwerten für CdSe Nanopartikel überein [Kelley10].

Die Aussagekraft der Statistik des trionischen Zustands kann verstärkt werden, wenn mehr Daten in die Statistik eingehen. Eine Möglichkeit ist die Verlängerung der Messzeit. Die Konstruktion einer neuen Objektivhalterung ohne langen Hebelarm würde ein thermisch bedingtes Driften des Objektivs verhindern, wodurch Einzelpartikel länger untersucht werden können. Eine andere Möglichkeit ist die Verkürzung der Integrationszeit. Dies könnte z.B. mit einer Avalanche-Photodiode (APD) geschehen, welche auch eine für kürzere Integrationszeiten benötigte höhere Detektionsrate besitzt.

Interessant wäre auch eine weitere Untersuchung von Silber und Platin-Schichten, bei denen bisher kein Springen bzw. keine unterbrechungsfreie Photolumineszenz gefunden wurde. Die Variation der Oberflächenrauheit scheint hier der Schlüssel

zum strahlenden trionischen Übergang zu sein. Gerade dieser Bezug benötigt einen definierten Abstand zur Oberfläche. Dies könnte mit präziser Nanometer-genauer Einstellung von Schichtdicken geschehen [Caruso01], indem abwechselnd dünne Filme zweier entgegengesetzt polarer Polyelektrolyte aufgeschleudert werden.

Eine Untersuchung von Nanopartikeln auf rauen Gold-Oberflächen könnte die Ergebnisse noch besser mit der Literatur vergleichbar machen, da dort meist Goldoberflächen wegen ihrer Plasmonenresonanzfrequenz gewählt werden, welche mit der Emissionsenergie von CdSe/ZnS-Nanopartikeln überlappt. Dadurch kann auch der Einfluss der plasmonischen Kopplung überprüft und direkt mit den Ergebnissen der Aluminium-, Silber- und Platin-Schichten verglichen werden.

Eine feste Implementierung des grünen Lasers zur einfachen Flächenanregung könnte ein wesentlich schnelleres Auffinden einzelner Partikel ermöglichen und damit auch die Geschwindigkeit der Ergebnisfindung beschleunigen.

Die Benutzung hochauflösender Gitter in Verbindung mit den oben angesprochenen Verbesserungen könnte es so möglich machen, die exzitonische Feinstruktur von Nanopartikeln noch detaillierter und effektiver untersuchen zu können.

7 Anhang

7.1 Tabellen und weiterführende Rechnungen

Variable	CdSe	Einheit	Quelle
Bandlücke (300 K)	1,74	eV	[Kittel06]
Bandlücke (0 K)	1,84	eV	[Kittel06]
$\varepsilon^\perp(0)$	9,24		[Autorena]
$\varepsilon^\parallel(0)$	10,16		[Autorena]
$\varepsilon(0)$	9,66		Glg. 7.2
η	0,90		Glg. 7.2
m_e^*	0,118	m_0	[Autoren b]
$m_{h,A}^\perp$	0,48	m_0	[Autoren b]
$m_{h,A}^\parallel$	1,74	m_0	[Autoren b]
$m_{h,A}$	0,64	m_0	Glg. 7.1

Tabelle 7.1: Tabelle der Festkörpereigenschaften

Durch den Einschluss im Nanopartikel mischen sich die im ausgedehnten Festkörper getrennten Valenzbandzustände. Die effektiven Lochmassen der Valenz-Subbänder $m_\nu^{\parallel,\perp}$ ($\nu = A, B, C$), bei denen „ \perp “ für die Ausrichtung senkrecht und „ \parallel “ für die Ausrichtung parallel zur c-Achse des Kristalls steht, mitteln sich dadurch über die drei Dimensionen im k-Raum. Unter Zuhilfenahme der Störungstheorie [Rodina01] ergibt sich

$$\frac{1}{m_\nu} = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{m_\nu^\perp} + \frac{\eta}{m_\nu^\parallel} \right] \quad \text{mit } \eta = \varepsilon_r^\perp / \varepsilon_r^\parallel \quad . \quad (7.1)$$

Des weiteren wird die Dielektrizitätskonstante gemittelt

$$\varepsilon_r = \sqrt{\varepsilon_r^\perp \varepsilon_r^\parallel} \quad . \quad (7.2)$$

7.2 Quellcode der C-Programme

7.2.1 Ausrichte-Programm

```
1  #define _CRT_SECURE_NO_WARNINGS
2  #include <stdio.h>
3  #include <stdlib.h>
4  #include <math.h>
5  #include <string.h>
6  #include <time.h>
7  #include <direct.h>

9  //#include <iostream.h>

11 void ZeitUmwandeln(int Dauer, int *array)
12 {
13     array[0] = (int)(Dauer / (24 * 3600));
14     array[1] = (int)((Dauer - 24 * 3600 * array[0]) / 3600);
15     array[2] = (int)((Dauer - 24 * 3600 * array[0] - 3600 * array[1]) / 60);
16     array[3] = (int)(Dauer - 24 * 3600 * array[0] - 3600 * array[1] - 60 *
        array[2]);
17     //0=Tag, 1=Stunden, 2=Minuten, 3=Sekunden
18 }
19 void init(double *arr[], int a, int b, double somevalue)
20 {
21     int i, j;
22     for (i = 0; i < a; ++i)
23     {
24         for (j = 0; j < b; ++j)
25         {
26             arr[i][j] = somevalue;
27         }
28     }
29 }
30 void init_int(int *arr[], int a, int b, int somevalue)
31 {
32     int i, j;
33     for (i = 0; i < a; ++i)
34     {
35         for (j = 0; j < b; ++j)
36         {
37             arr[i][j] = somevalue;
38         }
39     }
40 }
41 void malloc_array_double(double ***arr, int size_hoehe, int size_breite)
42 {
43     int var;
44     *arr = (double **)malloc(size_hoehe * sizeof(double *));
45     for (var = 0; var < size_hoehe; ++var)
46     {
```

```

47         (*arr)[var] = (double *)malloc(size_breite * sizeof(double));
48     }
49 }
50 void malloc_array_int(int ***arr, int size_hoehe, int size_breite)
51 {
52     int var;
53     *arr = (int **)malloc(size_hoehe * sizeof(int *));
54     for (var = 0; var < size_hoehe; ++var)
55     {
56         (*arr)[var] = (int *)malloc(size_breite * sizeof(int));
57     }
58 }
59 void calloc_array_double(double ***arr, int size_hoehe, int size_breite)
60 {
61     int var;
62     *arr = (double **)calloc(size_hoehe, sizeof(double *));
63     for (var = 0; var < size_hoehe; ++var)
64     {
65         (*arr)[var] = (double *)calloc(size_breite, sizeof(double));
66     }
67 }
68 void calloc_array_int(int ***arr, int size_hoehe, int size_breite)
69 {
70     int var;
71     *arr = (int **)calloc(size_hoehe, sizeof(int *));
72     for (var = 0; var < size_hoehe; ++var)
73     {
74         (*arr)[var] = (int *)calloc(size_breite, sizeof(int));
75     }
76 }
77 void free_array_double(double **arr, int size)
78 {
79     int var;
80     for (var = 0; var < size; ++var)
81     {
82         free(arr[var]);
83     }
84     free(arr);
85 }
86 void free_array_int(int **arr, int size)
87 {
88     int var;
89     for (var = 0; var < size; ++var)
90     {
91         free(arr[var]);
92     }
93     free(arr);
94 }

```

```

99  int main(int argc, char *argv[])
100 {

102     //Anfangsdeklarationen
103     //(
104     clock_t start, mid, end;    //Zeitvariablen
105     int DateiErstellen;
106     int i = 0, o = 0, n = 0, l = 0, m = 0, Dx, a, b, a_Zeile = 0, Counter = 0,
        Counter_alt = 0, kosmPeakHoehe = 450, l_start = 0;
107     int Vergleichspeakkriterium = 0, Korrelation = 0, Verschiebung = 0,
        Ausschnitt = 400, maxDx = 15, herausgelassen = 0;

109     char Praefix[255], Unterordner[255], Hauptordner[255];
110     int maxAbweichung = 0; //Range, in der die Verschiebe-Matrix durchsucht
        wird, um die perfekte Zeile auszuwaehlen
111     int l_end; //Anzahl der Dateien pro Leistung
112     int Anzahl_Datensaetze; //Anzahl Datensaeetze pro Messung
113     int Dauer;
114     int binning;
115     int Ausschnitt2l, Ausschnitt2r; //jetzt wird mit Ausschnitt2l und r links
        und rechts 'abgeschnitten', was nicht korreliert werden soll, aber der
        gesamte Graph wird ausgegeben
116     int normiert;
117     //(

121     int nochmal;

123     do
124     {

126         i = 0, o = 0, n = 0, l = 0, m = 0, Dx, a, b, a_Zeile = 0, kosmPeakHoehe
            = 450, l_start = 0, Vergleichspeakkriterium = 0;
127         Korrelation = 0, Verschiebung = 0, Ausschnitt = 0, maxDx = 15,
            herausgelassen = 0, maxAbweichung = 0;
128         Counter = 0, Counter_alt = 0;

131         //Abfragen, um Einstellungen im Programm zu klaeren
132         //(
133         printf("Wie heisst der Ordner, in dem sich die Messdaten befinden?: ");
134         scanf("%s", Hauptordner);
135         fflush(stdin);
136         printf("Wie heissen die Messdaten (ohne _0.dat)? (Syntax:
            CdSe_AlSi_1PMMA_1zu1000_100801_1_2.5uW_8.5K_2s): ");
137         scanf("%s", Praefix);
138         fflush(stdin);
139         printf("Wo startet der erste Messwert? (0, 1 etc.): ");
140         scanf("%i", &l_start);
141         printf("Wo enden die Messwerte? (default: 20): ");
142         scanf("%i", &l_end);

```

```

143     printf("\nerste Datei:\n C:\\%s\\%s_%d.dat\n\n", Hauptordner, Praefix,
144           l_start);
145     printf("Wieviele Datensaeetze existieren pro Messung? (default: 670): ")
146     ;
147     scanf("%i", &Anzahl_Datensaetze);
148     printf("Wie gross ist das Binning? (default: 2): ");
149     scanf("%i", &binning);
150     Ausschnitt_eingeben:
151     printf("Wo soll LINKS zum korrelieren abgeschnitten werden? (default:
152           280): ");
153     scanf("%i", &Ausschnitt2l);
154     printf("Wo soll RECHTS zum korrelieren abgeschnitten werden? (default:
155           370): ");
156     scanf("%i", &Ausschnitt2r);
157     if((Ausschnitt2l>Ausschnitt2r) || (Ausschnitt2r>Anzahl_Datensaetze))
158     {
159         printf("\nEs kann nicht mehr abgeschnitten werden als vorhanden ist,
160               bitte neu eingeben:\n");
161         goto Ausschnitt_eingeben;
162     }
163     printf("Ab wo sollen kosmische Peaks abgeschnitten werden? (default:
164           200): ");
165     scanf("%i", &kosmPeakHoehe);
166     printf("Soll normiert werden? (ja: 1, nein: 0) ");
167     scanf("%i", &normiert);
168     printf("Soll ueberhaupt korreliert werden? (1) Ja, (0) Nein: ");
169     scanf("%i", &Korrelation);
170     if(Korrelation == 1)
171     {
172         printf("Wie gross soll die maximale zulaessige Verschiebung sein? (
173               default: 10, d.h. +-5) ");
174         scanf("%i", &maxDx);
175         maxDx=(int)(maxDx/2);
176         printf("Vergleichspeakkriterium? (1) meiste kleine Abweichungen, (2)
177               niedrigste Summe der Abweichungen: ");
178         scanf("%i", &Vergleichspeakkriterium);
179         if(Vergleichspeakkriterium == 1)
180         {
181             maxAbweichungEingeben:
182             printf("Wie gross soll die maximale Abweichung sein? (kleiner als
183                   %d)\n", maxDx);
184             scanf("%i", &maxAbweichung);
185             if(maxAbweichung >=maxDx)
186             {
187                 printf("Unguelte Eingabe, maxAbweichung ist groesser als/
188                       gleich maxDx. Erneute Eingabe erforderlich...\n\n");
189                 goto maxAbweichungEingeben;
190             }
191         }
192     }
193     else
194     {

```

```

185         maxDx = 0; Vergleichspeakkriterium = 0;
186     }
187     printf("\n");
188     //()

192     //weitere Deklarationen, die erst durch die Eingaben definiert werden
193     //(
194     int cache = (Anzahl_Datensaetze-2*Ausschnitt);

196     double Sum;

198     double *Graph = (double *)malloc((Anzahl_Datensaetze) * sizeof(double))
        ;           //Graph[Anzahl_Datensaetze];

200     char Zeile[600];
201     char *pToken;
202     char file_name[255];
203     char file_name_complete[255];
204     char Matrix_Dateiname[255];

206     FILE *Matrix;
207     FILE *datei;
208     FILE *fid_n_Graph;
209     FILE *fid_CMin;
210     FILE *fid_DxMin;

212     char Graph_Dateiname[255];
213     char CMin_Dateiname[255];
214     char DxMin_Dateiname[255];
215     //()
216     int A = 2 * Anzahl_Datensaetze + 1, B = l_end + 1;

218     int *z= (int *)malloc((l_end + 1) * sizeof(int));           //int z[l_end +
        1];
219     int **DxMin;
220     double **x, **y, **C, **CMin;
221     calloc_array_double(&x, A, B);
222     calloc_array_double(&y, A, B);
223     calloc_array_int(&DxMin, l_end+1, l_end+1);
224     calloc_array_double(&C, l_end+1, l_end+1);
225     calloc_array_double(&CMin, l_end+1, l_end+1);

229     //Zeitbestimmung zur Berechnung der Rechendauer
230     //(
231     start = clock();
232     mid = start;

```

```

233     Dauer = (int)(l_end * l_end / (100 * 100) * (Anzahl_Datensaetze-2*
        Ausschnitt) * (Anzahl_Datensaetze-2*Ausschnitt) / (540 * 540) *
        19*1.2 / 18);
234     int array[4];
235     ZeitUmwandeln(Dauer, array);

237     if (Korrelation == 1)
238     {
239         printf("\nDie Rechnung wird etwa %dd %dh %dm %ds dauern (%ds).\n\n\n
            ", array[0], array[1], array[2], array[3], Dauer);
240     }
241     else
242     {
243         printf("Die Rechnung duerfte sofort fertig sein.\n");
244     }
245     (//)

249     //printf("nach der Deklaration\n");

251     //Dateinamenbestimmung der Zielfeile und Ordnererstellung
252     //(
253     strcpy(Graph_Dateiname, "C:");
254     sprintf(Graph_Dateiname, "%s\\%s", Graph_Dateiname, Hauptordner);    //
        C:\Messdaten
255     sprintf(Unterordner, "%s\\Auswertung", Graph_Dateiname);
256     _mkdir(Unterordner);
                                                //
        Ordner 'Auswertung' erstellen
257     sprintf(Unterordner, "%s\\Auswertung\\DxMin_Matrizen", Graph_Dateiname)
        ;
258     _mkdir(Unterordner);
                                                //
        Ordner 'DxMin_Matrizen' erstellen
259     sprintf(Unterordner, "%s\\Auswertung\\CMin_Matrizen", Graph_Dateiname);
260     DateiErstellen = _mkdir(Unterordner);
                                                //Ordner '
        CMin_Matrizen' erstellen

262     if (DateiErstellen == 0)
263     {
264         printf("Zielordner 'Auswertung', 'DxMin_Matrizen' und 'CMin_Matrizen
            ' erstellt\n");
265     }
266     else
267     {
268         printf("Zielordner bereits vorhanden\n");
269     }
270     sprintf(Graph_Dateiname, "%s\\Auswertung", Graph_Dateiname);

```

```

271     sprintf(Graph_Dateiname, "%s\\Endgraph_%s_%d-%d_%dl_%dr_DxMax%d_kosmP%d",
           Graph_Dateiname, Praefix, l_start, l_end, Ausschnitt2l,
           Ausschnitt2r, maxDx, kosmPeakHoehe);

274     strcpy(CMin_Dateiname, "C:\\");
275     sprintf(CMin_Dateiname, "%s\\%s\\Auswertung\\CMin_Matrizen\\CMin
           Matrix_", CMin_Dateiname, Hauptordner);
276     sprintf(CMin_Dateiname, "%s_%s_%d-%d_%dl_%dr_DxMax%d_kosmP%d",
           CMin_Dateiname, Praefix, l_start, l_end, Ausschnitt2l, Ausschnitt2r
           , maxDx, kosmPeakHoehe);

278     strcpy(DxMin_Dateiname, "C:\\");
279     sprintf(DxMin_Dateiname, "%s\\%s\\Auswertung\\DxMin_Matrizen\\DxMin
           Matrix_", DxMin_Dateiname, Hauptordner);
280     sprintf(DxMin_Dateiname, "%s_%s_%d-%d_%dl_%dr_DxMax%d_kosmP%d",
           DxMin_Dateiname, Praefix, l_start, l_end, Ausschnitt2l,
           Ausschnitt2r, maxDx, kosmPeakHoehe);

282     strcpy(Matrix_Dateiname, "C:");
283     sprintf(Matrix_Dateiname, "%s\\%s\\Auswertung", Matrix_Dateiname,
           Hauptordner); //C:\\Messdaten
284     sprintf(Matrix_Dateiname, "%s\\Matrix_%s_%d-%d_%dl_%dr_DxMax%d_kosmP%d",
           Matrix_Dateiname, Praefix, l_start, l_end, Ausschnitt2l,
           Ausschnitt2r, maxDx, kosmPeakHoehe);

289     //Anpassung des Dateinamens anhand des Vergleichspeakkriterium und die
           Korrelation

291     if (Vergleichspeakkriterium == 1)
292     {
293         sprintf(Graph_Dateiname, "%s_Vglpk1_maxAbw%d", Graph_Dateiname,
           maxAbweichung);
294         sprintf(CMin_Dateiname, "%s_Vglpk1_maxAbw%d", CMin_Dateiname,
           maxAbweichung);
295         sprintf(DxMin_Dateiname, "%s_Vglpk1_maxAbw%d", DxMin_Dateiname,
           maxAbweichung);
296         sprintf(Matrix_Dateiname, "%s_Vglpk1_maxAbw%d", Matrix_Dateiname,
           maxAbweichung);
297     }
298     else if (Vergleichspeakkriterium == 2)
299     {
300         sprintf(Graph_Dateiname, "%s_Vglpk2", Graph_Dateiname);
301         sprintf(CMin_Dateiname, "%s_Vglpk2", CMin_Dateiname);
302         sprintf(DxMin_Dateiname, "%s_Vglpk2", DxMin_Dateiname);
303         sprintf(Matrix_Dateiname, "%s_Vglpk2", Matrix_Dateiname);

305     }
306     else if (Vergleichspeakkriterium == 0)

```



```

307     {
308         sprintf(Graph_Dateiname, "%s_noVglpk", Graph_Dateiname);
309         sprintf(CMin_Dateiname, "%s_noVglpk", CMin_Dateiname);
310         sprintf(DxMin_Dateiname, "%s_noVglpk", DxMin_Dateiname);
311         sprintf(Matrix_Dateiname, "%s_noVglpk", Matrix_Dateiname);
312     }
313     else
314     {
315         printf("\nFehlerhafte Eingabe. Programm wird neu gestartet...\n");
316         goto end_prog;
317     }

319     if (Korrelation == 1)
320     {
321         sprintf(Graph_Dateiname, "%s_Korr", Graph_Dateiname);
322         sprintf(CMin_Dateiname, "%s_Korr", CMin_Dateiname);
323         sprintf(DxMin_Dateiname, "%s_Korr", DxMin_Dateiname);
324         sprintf(Matrix_Dateiname, "%s_Korr", Matrix_Dateiname);
325     }
326     else
327     {
328         sprintf(Graph_Dateiname, "%s_noKorr", Graph_Dateiname);
329         sprintf(CMin_Dateiname, "%s_noKorr", CMin_Dateiname);
330         sprintf(DxMin_Dateiname, "%s_noKorr", DxMin_Dateiname);
331         sprintf(Matrix_Dateiname, "%s_noKorr", Matrix_Dateiname);
332     }

334     sprintf(Graph_Dateiname, "%s.dat", Graph_Dateiname);
335     sprintf(CMin_Dateiname, "%s.dat", CMin_Dateiname);
336     sprintf(DxMin_Dateiname, "%s.dat", DxMin_Dateiname);
337     sprintf(Matrix_Dateiname, "%s.dat", Matrix_Dateiname);
338     //)

342     //Oeffnen der Dateien
343     //(
344     fid_n_Graph = fopen(Graph_Dateiname, "w");
345     fid_CMin = fopen(CMin_Dateiname, "w");
346     fid_DxMin = fopen(DxMin_Dateiname, "w");
347     Matrix = fopen(Matrix_Dateiname, "w");
348     //)

352     //Pfad der Messdaten (Quelldatei)

354     //Labor-PC
355     //(
356     strcpy(file_name, "C:");
357     sprintf(file_name, "%s\\%s\\%s_", file_name, Hauptordner, Praefix);
        // C:\\Messdaten\\CdSe1805_1_7uW_7,4K_1,5s_

```

```

358      //)

362      //Einlesen der (20) Dateien
363      //(
364      for (l = l_start; l <= l_end; l++) //geht die einzelnen Dateien durch
          fuer eine bestimmte Leistung
365      {
366          sprintf(file_name_complete, "%s%d.dat", file_name, l); //kopiert
              Zahl 'l' an String 'file_name' + .dat
367          datei = fopen(file_name_complete, "r");
368          //printf("%s\n", file_name_complete); //Ausgabe des
              Dateinamen, der gerade eingelesen wird <-- wichtig, wenn Fehler
              beim Einlesen auftreten, da hier die Quelldatei und der Pfad zu
              finden sind!

370          if (datei == NULL)
371          {
372              printf("FEHLER! (Datei %d)\n", l);
373              printf("%s\n", file_name_complete);
374              goto end_prog; //Bei FEHLER springt das
                  Programm ans Ende und fragt, ob es erneut ausgefuehrt werden
                  soll
375          }
376          while (fgets(Zeile, sizeof(Zeile), datei) != 0) //Aus 'datei' wird
              eine 'Zeile' betrachtet
377          {
378              pToken = strtok(Zeile, "'\t'"); //Es wird nach Tabs '\t'
                  gesucht, welche die Daten trennen
379              //pToken = strtok(Zeile, " "); //Es wird nach Leerzeichen
                  gesucht, welche die Daten trennen
380              if (pToken)
381              {
382                  x[i][1] = atof(pToken); //ist am Ende unnoetig, da die X-Werte
                      nicht benoetigt werden
383                  o++;
384                  while ((pToken = strtok(NULL, "'\t'")))
385                  {
386                      if (o == 1)
387                      {
388                          if (atof(pToken) > kosmPeakHoehe)
389                          {
390                              printf("kosmischer Peak gefunden (ueber %d)! Pos. %.1
                                  f, Hoehe %.2f, Satz %d\n", kosmPeakHoehe, (x[i][1]
                                  - 444.511) / 0.261226, atof(pToken), 1);
391                              y[i][1] = y[i - 1][1]; //kosmische Peaks
                                  rausschmeissen
392                          }
393                          else
394                          {
395                              y[i][1] = atof(pToken);

```

```

396         }
397     }
398     //if(o==2) //in diesem Datensatz
        gibt es nur 2 Spalten, also ist o>1 unnoetig
399     o++;
400     i++;
401 }
402 }
403     o = 0; //o wird zurueckgesetzt, um von neuen die Zeilen
        durchzugehen
404 }
405 fclose(datei);
406 i = 0;
407 }
408 printf("Daten eingelesen.\n");

412 int array_Einlesen[4], array_gesamt[4], array_noch[4];
413 end = clock();
414 ZeitUmwandeln((int)((end - mid) / CLOCKS_PER_SEC), array_Einlesen);
415 ZeitUmwandeln((int)((end - start) / CLOCKS_PER_SEC), array_gesamt);
416 ZeitUmwandeln((int)(Dauer - (end - start) / CLOCKS_PER_SEC), array_noch
    );
417 printf("Verstrichene Zeit seit letzter Ausgabe: %dd %dh %dm %ds\
    nGesamtdauer: %dd %dh %dm %ds\n", array_Einlesen[0], array_Einlesen
    [1], array_Einlesen[2], array_Einlesen[3], array_gesamt[0],
    array_gesamt[1], array_gesamt[2], array_gesamt[3]);
418 mid = end;
419 //()

423 //Ausschnitt der Daten nehmen (atm 400 links und rechts abschneiden)
424 //(
425 for (n = 0; n < cache; n++)
426 {
427     for (m = l_start; m <= l_end; m++)
428     {
429         y[n][m] = y[n+Ausschnitt][m];
430     }
431 }
432 //()

436 //Duplizierung der Daten fuer zyklische Randbedingungen
437 //(
438 for (n = 0; n < cache; n++)
439 {
440     for (m = l_start; m <= l_end; m++)
441     {

```

```

442         y[n + cache][m] = y[n][m];
443     }
444 }
445 //)

448 //Bestimmung von CMin und DxMin
449 //(
450 printf("Bestimmung der Matrizen CMin und DxMin\n");
451 if (Korrelation == 1)
452 {
453     for (a = l_start; a <= l_end; a++) //Zeilen
454     {
455         for (b = a; b <= l_end; b++) //Spalten
456         {
457             CMin[a][b] = 1E15;
458             DxMin[a][b] = 10000; //1E15;

460             for (Dx = 0; Dx < cache; Dx++) //alt: ehemals Verschiebung
461                 statt cache
462             {
463                 if((Dx>maxDx) && (Dx<(cache-maxDx))) {Dx=Dx+cache-2*maxDx
464                     -1;} //nur um maxDx nach links und rechts Verschiebung
465                     testen
466                 Sum = 0;
467                 for (n = Ausschnitt2l; n < Ausschnitt2r; n++) //
468                     ehemals (n = 0; n < cache; n++); 30.08.10
469                 {
470                     Sum = Sum + (y[n][a] - y[n + Dx][b]) * (y[n][a] - y[n +
471                         Dx][b]); //Summe der quadratischen Abweichungen
472                 }
473                 if (Sum < CMin[a][b])
474                 {
475                     CMin[a][b] = Sum;
476                     CMin[b][a] = CMin[a][b];
477                     DxMin[a][b] = Dx;
478                     DxMin[b][a] = Anzahl_Datensaetze-2*Ausschnitt-DxMin[a][b
479                         ];
480                     DxMin[a][a] = 0; //Ist eh immer 0, so spar ich
481                         mir eine if-Abfrage eine Zeile hoeher
482                 }
483                 //printf("Sum: %f\tDx: %d\tDxMin: %d\tCMin: %.2f\n",Sum, Dx
484                     , DxMin[a][b], CMin[a][b]);
485             }
486         }
487     }
488 }
489 else
490 {
491     printf("\nKEINE KORRELATION!!!\n\n");
492     //alles auf 0, damit direkt uebereinander gelegt wird

```

```

486         Dx = 0;
487         Sum = 0;
488         for (a = l_start; a <= l_end; a++) //Zeilen
489         {
490             for (b = l_start; b <= l_end; b++) //Spalten
491             {
492                 CMin[a][b] = 0;
493                 DxMin[a][b] = 0;
494             }
495         }
496     }
497     //)

501     //Ausgabe von CMin in eine Datei
502     //(
503     printf("Ausgabe von CMin\n");

505     for (a = l_start; a <= l_end; a++)
506     {
507         for (b = l_start; b <= l_end; b++)
508         {
509             fprintf(fid_CMin, "%.0f ", CMin[a][b]);
510         }
511         fprintf(fid_CMin, "\n");
512     }
513     //)

517     //Ausgabe von DxMin in eine Datei
518     //(
519     printf("Ausgabe von DxMin\n");

521     for (a = l_start; a <= l_end; a++)
522     {
523         for (b = l_start; b <= l_end; b++)
524         {
525             if (DxMin[a][b] > (int)(cache/2))
526             {
527                 fprintf(fid_DxMin, "%d ", DxMin[a][b] - cache);
528             }
529             else
530             {
531                 fprintf(fid_DxMin, "%d ", DxMin[a][b]);
532             }
533         }
534         fprintf(fid_DxMin, "\n");
535     }
536     //)

```

```

542 //Automatische Zeilenfindung
543 //(
544 printf("Zeilenfindung:\n");

546 if (Vergleichspeakkriterium == 1)
547 {
548     //Zeilenfindung a la 'meiste kleine Abweichungen'
549     Counter = 0;
550     Counter_alt = 0;
551     a_Zeile = 0;
552     for (a = l_start; a <= l_end; a++)
553     {
554         for (b = l_start; b <= l_end; b++)
555         {
556             if ((DxMin[a][b] <= maxAbweichung) || (abs(DxMin[a][b] - cache
557                 ) <= maxAbweichung)) //max Abweichung = 2 atm
558             {
559                 Counter++;
560             }
561             if (Counter > Counter_alt) //beinhaltet die neue Zeile mehr
562                 //kleine Werte als die vorhergehenden, wird diese gewaehlt
563             {
564                 a_Zeile = a;
565                 Counter_alt = Counter;
566             }
567             Counter = 0; //Zuruecksetzen des Counters, um neuen
568                 //Schleifenteil durchlaufen zu lassen
569         }
570     }
571     printf("Zeile %d gewaehlt, da diese %d Counts hatte.\n", a_Zeile+1,
572         Counter_alt);
573 }
574 else
575 {
576     //Zeilenfindung a la 'niedrigste Summe der Korrelationen'
577     double Sum_alt = 1E8;
578     for (a = l_start; a <= l_end; a++)
579     {
580         Sum = 0;
581         for (b = l_start; b <= l_end; b++)
582         {
583             Sum = Sum + CMin[a][b];
584         }
585         if (Sum < Sum_alt)
586         {
587             a_Zeile = a;
588             Sum_alt = Sum;
589         }
590     }
591 }

```

```

586     }
587     printf("Zeile %d gewaehlt, da bei dieser die geringste Summe der
           quadratischen Abweichungen auftrat (%.0f).\n", a_Zeile, Sum_alt)
           ;
588 }
589 //)

593 //Datensatz schreiben
594 //(
595 printf("Datensatz schreiben\n");

597 for (n = 0; n < cache; n++)
598 {
599     Graph[n] = y[n][a_Zeile]; //ausgesuchter Graph
600 }
601 //)

605 //Verschieben und Uebereinanderlegen der Graphen anhand des
           ausgewaehlten Graphen
606 //(
607 int AbweichungZuGross = 0;

609 printf("Verschieben und Uebereinanderlegen der Graphen anhand des
           ausgewaehlten Graphen.\n");

611 for (b = l_start; b <= l_end; b++)
612 {
613     for (n = 0; n < cache; n++)
614     {
615         if (Korrelation == 1)
616         {
617             if ( (DxMin[a_Zeile][b] <= maxDx) || (abs(DxMin[a_Zeile][b]-
               cache) <= maxDx) ) //nur die Graphen mit einer kleinen
               Abweichung werden addiert
618             {
619                 z[b] = DxMin[a_Zeile][b]; //Graph MIT Korrelation
620                 Graph[n] = Graph[n] + y[n + z[b]][b];
621                 fprintf(Matrix, "%.0f\t", y[n + z[b]][b]);
622             }
623             else
624             {
625                 AbweichungZuGross = 1;
626             }
627         }
628         else
629         {
630             Graph[n] = Graph[n] + y[n][b]; //Graph OHNE Korrelation
631             fprintf(Matrix, "%.0f\t", y[n][b]);

```

```

632         }
633     }
634     if (AbweichungZuGross == 1)
635     {
636         printf("Abweichung %d (ueber %d/unter %d) herausgelassen\n",
                DxMin[a_Zeile][b], maxDx, cache-maxDx);
637         AbweichungZuGross = 0;
638         herausgelassen++;
639     }
640     fprintf(Matrix, "\n");
641 }

643 //Alten Graph abziehen, da dieser doppelt war
644 for (n = 0; n < (Anzahl_Datensaetze-2*Ausschnitt); n++) //alten
        Graphen wieder abziehen
645 {
646     z[b] = (int)(DxMin[a_Zeile][b]);
647     Graph[n] = Graph[n] - y[n][a_Zeile];
648 }
649 //)

653 //Ausgabe in Datei
654 //(
655 printf("Ausgabe in Datei\n");

657 for (n = 0; n < cache; n++)
658 {
659     if (normiert == 1)
660     {
661         fprintf(fid_n_Graph, "%f\t%f\n", 434.486+(n+Ausschnitt)*0.261226*
                binning, Graph[n]/(l_end-l_start+1));
662     }
663     else
664     {
665         fprintf(fid_n_Graph, "%f\t%.0f\n", 434.486+(n+Ausschnitt)
                *0.261226*binning, Graph[n]); //Ausgabe in Datei (x-Achse:
                Wellenlaenge) //444.511
666     }
667 }
668 //)

672 //Alle geoeffneten Dateien wieder schliessen.
673 //(
674 printf("Dateien schliessen\n");

676 fclose(fid_CMin);
677 printf("CMin geschlossen\n");
678 fclose(fid_DxMin);

```



```

679     printf("DxMin geschlossen\n");
680     fclose(fid_n_Graph);
681     printf("n_Graph geschlossen\n");
682     fclose(Matrix);
683     printf("Matrix geschlossen\n");
684     //()

688     printf("Speicher freigeben.\n");
689     //Speicher von der Matrix / vom Array wieder freigeben
690     //(
691     free_array_double(y,A);
692     printf("y\n");
693     free_array_double(x,A);
694     printf("x\n");
695     free_array_int(DxMin,l_end+1);
696     printf("DxMin\n");
697     free_array_double(C,l_end+1);
698     printf("C\n");
699     free_array_double(CMin,l_end+1);
700     printf("CMin\n");
701     //()

703     printf("Speicher freigegeben.\n");
704     printf("\nZusatzinfo:\nKorrelationsmatrix:\n'%s',\n\nVerschiebe-Matrix
        :\n'%s'\n\n", CMin_Dateiname, DxMin_Dateiname);
705     printf("korrelierte Graphen:\n'%s'\n\n", Graph_Dateiname);

709     //Rechenzeit ausgeben
710     //(
711     end = clock();
712     ZeitUmwandeln((int)((end - start) / CLOCKS_PER_SEC), array_gesamt);
713     printf("Rechnung komplett. Gesamtdauer: %dd %dh %dm %ds\n",
        array_gesamt[0], array_gesamt[1], array_gesamt[2], array_gesamt[3])
        ;
714     mid = end;
715     //()

717     if(Korrelation == 1)
718     {
719         printf("\nEs wurden %d Graphen von %d herausgelassen.\n\n",
            herausgelassen, l_end-l_start+1);
720     }

724     //getchar();
725     //system("PAUSE");

```

```
727  end_prog:

729      printf("Soll das Programm nochmal ausgefuehrt werden? [1 = ja, 0 = nein
           ]: ");
730      scanf("%d", &nochmal);
731      printf("\n\n\n\n\n");

733  }while (nochmal == 1);

736      return 0;

738  }
```

7.2.2 Trenn-Programm

```
2  #define _CRT_SECURE_NO_WARNINGS
3  #include <stdio.h>
4  #include <stdlib.h>
5  #include <math.h>
6  #include <string.h>
7  #include <time.h>
8  #include <direct.h>

10 // #include <iostream.h>

12 void ZeitUmwandeln(int Dauer, int *array)
13 {
14     array[0] = (int)(Dauer / (24 * 3600));
15     array[1] = (int)((Dauer - 24 * 3600 * array[0]) / 3600);
16     array[2] = (int)((Dauer - 24 * 3600 * array[0] - 3600 * array[1]) / 60);
17     array[3] = (int)(Dauer - 24 * 3600 * array[0] - 3600 * array[1] - 60 *
18         array[2]);
19     //0=Tag, 1=Stunden, 2=Minuten, 3=Sekunden
20 }

20 void init_array_double(double *arr[], int a, int b, double somevalue)
21 {
22     int i, j;
23     for (i = 0; i < a; ++i)
24     {
25         for (j = 0; j < b; ++j)
26         {
27             arr[i][j] = somevalue;
28         }
29     }
30 }

31 void init_array_int(int *arr[], int a, int b, int somevalue)
32 {
33     int i, j;
34     for (i = 0; i < a; ++i)
35     {
36         for (j = 0; j < b; ++j)
37         {
38             arr[i][j] = somevalue;
39         }
40     }
41 }

42 void malloc_array_double(double ***arr, int size_hoehe, int size_breite)
43 {
44     int var;
45     *arr = (double **)malloc(size_hoehe * sizeof(double *));
46     for (var = 0; var < size_hoehe; ++var)
47     {
48         (*arr)[var] = (double *)malloc(size_breite * sizeof(double));
49     }
```

```

50 }
51 void malloc_array_int(int ***arr, int size_hoehe, int size_breite)
52 {
53     int var;
54     *arr = (int **)malloc(size_hoehe * sizeof(int *));
55     for (var = 0; var < size_hoehe; ++var)
56     {
57         (*arr)[var] = (int *)malloc(size_breite * sizeof(int));
58     }
59 }
60 void calloc_array_double(double ***arr, int size_hoehe, int size_breite)
61 {
62     int var;
63     *arr = (double **)calloc(size_hoehe, sizeof(double *));
64     for (var = 0; var < size_hoehe; ++var)
65     {
66         (*arr)[var] = (double *)calloc(size_breite, sizeof(double));
67     }
68 }
69 void calloc_array_int(int ***arr, int size_hoehe, int size_breite)
70 {
71     int var;
72     *arr = (int **)calloc(size_hoehe, sizeof(int *));
73     for (var = 0; var < size_hoehe; ++var)
74     {
75         (*arr)[var] = (int *)calloc(size_breite, sizeof(int));
76     }
77 }
78 void free_array_double(double **arr, int size)
79 {
80     int var;
81     for (var = 0; var < size; ++var)
82     {
83         free(arr[var]);
84     }
85     free(arr);
86 }
87 void free_array_int(int **arr, int size)
88 {
89     int var;
90     for (var = 0; var < size; ++var)
91     {
92         free(arr[var]);
93     }
94     free(arr);
95 }

```

```

102 int main(int argc, char *argv[])
103 {

105     //Anfangsdeklarationen
106     //(
107     clock_t start, mid, end;    //Zeitvariablen
108     int DateiErstellen;
109     int i = 0, o = 0, n = 0, l = 0, m = 0, Dx, a, b, a_Zeile = 0, Counter = 0,
        Counter_alt = 0, kosmPeakHoehe = 450, l_start = 0;
110     int Vergleichspeakkriterium = 0, Korrelation = 0, Verschiebung = 0,
        Ausschnitt = 0, maxDx = 15, herausgelassen = 0;

112     char Praefix[255], Unterordner[255], Hauptordner[255];
113     int maxAbweichung = 0;    //Range, in der die Verschiebe-Matrix durchsucht
        wird, um die perfekte Zeile auszuwaehlen
114     int l_end;    //Anzahl der Dateien pro Leistung
115     int Anzahl_Datensaetze; //Anzahl Datensaetze pro Messung
116     int Dauer;
117     int binning;
118     int Grenze_1_links, Grenze_1_rechts, Grenze_2_links, Grenze_2_rechts;
119     double lambda_1_links, lambda_1_rechts, lambda_2_links, lambda_2_rechts;
120     int normiert, Eingabeformat;
121     //)

123     FILE *datei;
124     char file_name_complete[255];

128     int nochmal;

130     do
131     {

133         i = 0, o = 0, n = 0, l = 0, m = 0, Dx, a, b, a_Zeile = 0, kosmPeakHoehe
            = 450, l_start = 0, Vergleichspeakkriterium = 0;
134         Korrelation = 0, Verschiebung = 0, Ausschnitt = 0, maxDx = 15,
            herausgelassen = 0, maxAbweichung = 0;
135         Counter = 0, Counter_alt = 0;

138         //Abfragen, um Einstellungen im Programm zu klaeren
139         //(
140         Start:
141         printf("Wie heisst der Ordner, in dem sich die Messdaten befinden?: ");
142         scanf("%s", Hauptordner);
143         fflush(stdin);
144         printf("Wie heissen die Messdaten (ohne _0.dat)? (Syntax:
            CdSe_ALSi_1PMMA_1zu1000_100801_1_2.5uW_8.5K_2s): ");
145         scanf("%s", Praefix);
146         fflush(stdin);
147         printf("Wo startet der erste Messwert? (0, 1 etc.): ");

```

```

148     scanf("%i", &l_start);
149     printf("Wo enden die Messwerte? (default: 20): ");
150     scanf("%i", &l_end);
151     printf("\n\nerste Datei:\n C:\\%s\\%s_%d.dat\n\n", Hauptordner, Praefix,
        l_start);
152     strcpy(file_name_complete, "C:");
153     sprintf(file_name_complete, "%s\\%s\\%s_%d.dat", file_name_complete,
        Hauptordner, Praefix, l_start); //C:\Messdaten
154     datei = fopen(file_name_complete, "r"); //Datei testweise oeffnen,
        um zu schauen, ob die Datei existiert. Wenn nicht, neu eingeben
155     if (datei == NULL)
156     {
157         printf("FEHLER! (Datei %d) nicht vorhanden! Neustarten...\n\n",
            l_start);
158         printf("%s\n", file_name_complete);
159         goto Start;
160     }
161     else
162     {
163         fclose(datei);
164     }
165     printf("Wieviele Datensaeetze existieren pro Messung? (default: 670): ")
        ;
166     scanf("%i", &Anzahl_Datensaeetze);
167     printf("Wie gross ist das Binning? (default: 2): ");
168     scanf("%i", &binning);
169     Ausschnitt_eingeben:
170     printf("Sollen die Grenzen in Pixeln (1) oder Nanometern (2) eingegeben
        werden? (default: 1) ");
171     scanf("%i", &Eingabeformat);
172     if((Eingabeformat != 1) &&(Eingabeformat != 2))
173     {
174         printf("Idiot, kannst du noch nichtmal 1 oder 2 eingeben. Jetzt
            musst du in Pixeln eingeben.\n");
175         Eingabeformat = 1;
176     }
177     if(Eingabeformat == 1)
178     {
179         printf("Wo ist die LINKE Grenze des ersten Integrals (in Pixeln)? (
            default: 310): ");
180         scanf("%i", &Grenze_1_links);
181         printf("Wo ist die RECHTE Grenze des ersten Integrals (in Pixeln)? (
            default: 326): ");
182         scanf("%i", &Grenze_1_rechts);

184         printf("Wo ist die LINKE Grenze des zweiten Integrals (in Pixeln)? (
            default: 326): ");
185         scanf("%i", &Grenze_2_links);
186         printf("Wo ist die RECHTE Grenze des zweiten Integrals (in Pixeln)?
            (default: 342): ");
187         scanf("%i", &Grenze_2_rechts);

```

```

188         if( (Grenze_1_links>Grenze_1_rechts) || (Grenze_2_links>
189             Grenze_2_rechts) || (Grenze_1_links>Grenze_2_links) )
190         {
191             printf("\nlinks ist groesser als rechts, bitte neu eingeben:\n");
192             goto Ausschnitt_eingeben;
193         }
194         if( (Grenze_1_rechts-Grenze_1_links) != (Grenze_2_rechts-
195             Grenze_2_links) ) //wenn die Grenzen nicht gleich gross sind,
196             muss neu eingegeben werden
197         {
198             printf("\nDie Grenzen sind nicht gleich gross, bitte Grenzen neu
199                 eingeben:\n");
200             goto Ausschnitt_eingeben;
201         }
202     }
203     else
204     {
205         printf("Wo ist die LINKE Grenze des ersten Integrals (in nm)? (
206             default: 596): ");
207         scanf("%f", &lambda_1_links);
208         printf("Wo ist die RECHTE Grenze des ersten Integrals (in nm)? (
209             default: 604): ");
210         scanf("%i", &lambda_1_rechts);
211
212         printf("Wo ist die LINKE Grenze des zweiten Integrals (in nm)? (
213             default: 604): ");
214         scanf("%f", &lambda_2_links);
215         printf("Wo ist die RECHTE Grenze des zweiten Integrals (in nm)? (
216             default: 608): ");
217         scanf("%i", &lambda_2_rechts);
218         if( (lambda_1_links>lambda_1_rechts) || (lambda_2_links>
219             lambda_2_rechts) || (lambda_1_links>lambda_2_links) )
220         {
221             printf("\nlinks ist groesser als rechts, bitte neu eingeben:\n");
222             goto Ausschnitt_eingeben;
223         }
224     }
225     printf("Ab wo sollen kosmische Peaks abgeschnitten werden? (default:
226         200): ");
227     scanf("%i", &kosmPeakHoehe);
228     printf("Soll normiert werden? (ja: 1, nein: 0) ");
229     scanf("%i", &normiert);
230
231     printf("\n");
232     //)
233
234     //weitere Deklarationen, die erst durch die Eingaben definiert werden
235     //(
236     int cache = (Anzahl_Datensaetze-2*Ausschnitt);

```

```

230     double Sum;

232     double *Graph_1 = (double *)malloc((Anzahl_Datensaetze) * sizeof(double
    )); //Graph[Anzahl_Datensaetze];
233     double *Graph_2 = (double *)malloc((Anzahl_Datensaetze) * sizeof(double
    ));

235     char Zeile[600];
236     char *pToken;
237     char file_name[255];

239     char Matrix_Dateiname[255];

241     FILE *Matrix;

243     FILE *fid_n_Graph_1;
244     FILE *fid_n_Graph_2;

246     char Graph_Dateiname_1[255];
247     char Graph_Dateiname_2[255];
248     //()
249     int A = 2 * Anzahl_Datensaetze + 1, B = l_end + 1;

251     int *z = (int *)malloc((l_end + 1) * sizeof(int)); //int z[l_end +
    1];

253     double **x, **y;
254     calloc_array_double(&x, A, B);
255     calloc_array_double(&y, A, B);

259     //printf("nach der Deklaration\n");

261     //Dateinamenbestimmung der Zieldatei und Ordnererstellung
262     //(
263     strcpy(Graph_Dateiname_1, "C:");
264     sprintf(Graph_Dateiname_1, "%s\\%s", Graph_Dateiname_1, Hauptordner);
    //C:\Messdaten
265     sprintf(Unterordner, "%s\\Auswertung", Graph_Dateiname_1);
266     DateiErstellen = _mkdir(Unterordner); //Ordner 'Auswertung'
    erstellen

268     if (DateiErstellen == 0)
269     {
270         printf("Zielordner 'Auswertung' erstellt\n");
271     }
272     else
273     {
274         printf("Zielordner bereits vorhanden\n");
275     }
276     sprintf(Graph_Dateiname_1, "%s\\Auswertung", Graph_Dateiname_1);

```



```

277     sprintf(Graph_Dateiname_2, "%s", Graph_Dateiname_1);
278     sprintf(Graph_Dateiname_1, "%s\\SplitGraph_%s_UC-%d-%d_%dl_%dr_kosmP%d"
        , Graph_Dateiname_1, Praefix, l_start, l_end, Grenze_1_links,
        Grenze_1_rechts, kosmPeakHoehe);
279     sprintf(Graph_Dateiname_2, "%s\\SplitGraph_%s_C-%d-%d_%dl_%dr_kosmP%d",
        Graph_Dateiname_2, Praefix, l_start, l_end, Grenze_2_links,
        Grenze_2_rechts, kosmPeakHoehe);
280     if (normiert == 1)
281     {
282         sprintf(Graph_Dateiname_1, "%s_norm", Graph_Dateiname_1);
283         sprintf(Graph_Dateiname_2, "%s_norm", Graph_Dateiname_2);
284     }
285     sprintf(Graph_Dateiname_1, "%s.dat", Graph_Dateiname_1);
286     sprintf(Graph_Dateiname_2, "%s.dat", Graph_Dateiname_2);
288     //)

292     //Oeffnen der Dateien
293     //(
294     fid_n_Graph_1 = fopen(Graph_Dateiname_1, "w");
295     fid_n_Graph_2 = fopen(Graph_Dateiname_2, "w");
296     //)

300     //Pfad der Messdaten (Quelldatei)

302     //Labor-PC
303     //(
304     strcpy(file_name, "C:");
305     sprintf(file_name, "%s\\%s\\%s", file_name, Hauptordner, Praefix);
        // C:\\Messdaten\\CdSe1805_1_7uW_7,4K_1,5s_
306     //)

310     //Einlesen der (20) Dateien
311     //(
312     for (l = l_start; l <= l_end; l++) //geht die einzelnen Dateien durch
        fuer eine bestimmte Leistung
313     {
314         sprintf(file_name_complete, "%s%d.dat", file_name, l); //kopiert
            Zahl 'l' an String 'file_name' + .dat
315         datei = fopen(file_name_complete, "r");
316         //printf("%s\n", file_name_complete); //Ausgabe des Dateinamen,
            der gerade eingelesen wird <-- wichtig, wenn Fehler beim
            Einlesen auftreten, da hier die Quelldatei und der Pfad zu
            finden sind!

318         if (datei == NULL)

```

```

319     {
320         printf("FEHLER! (Datei %d)\n", l);
321         printf("%s\n", file_name_complete);
322         goto end_prog; //Bei FEHLER springt das
                        //Programm ans Ende und fragt, ob es erneut ausgefuehrt werden
                        //soll
323     }
324     while (fgets(Zeile, sizeof(Zeile), datei) != 0) //Aus 'datei' wird
        eine 'Zeile' betrachtet
325     {
326         pToken = strtok(Zeile, "'\t'"); //Es wird nach Tabs '\t'
            gesucht, welche die Daten trennen
327         //pToken = strtok(Zeile, " "); //Es wird nach Leerzeichen
            gesucht, welche die Daten trennen
328         if (pToken)
329         {
330             x[i][l] = atof(pToken); //ist am Ende unnoetig, da die X-Werte
                nicht benoetigt werden
331             o++;
332             while ((pToken = strtok(NULL, "'\t'")))
333             {
334                 if (o == 1)
335                 {
336                     if (atof(pToken) > kosmPeakHoehe)
337                     {
338                         printf("kosmischer Peak gefunden (ueber %d)! Pos. %.1
                            f, Hoehe %.2f, Satz %d\n", kosmPeakHoehe, (x[i][l]
                            ] - 444.511) / 0.261226, atof(pToken), l);
339                         y[i][l] = y[i - 1][l]; //kosmische Peaks
                            rausschmeissen
340                     }
341                     else
342                     {
343                         y[i][l] = atof(pToken);
344                     }
345                 }
346                 //if(o==2) //in diesem Datensatz
                    gibt es nur 2 Spalten, also ist o>1 unnoetig
347                 o++;
348                 i++;
349             }
350         }
351         o = 0; //o wird zurueckgesetzt, um von neuen die Zeilen
            durchzugehen
352     }
353     fclose(datei);
354     i = 0;
355 }
356 printf("Daten eingelesen.\n");
357 //)

```

```

361     //sicherheitshalber alles auf 0 setzen
362     //(
363     for (i = 0; i < Anzahl_Datensaetze; i++)
364     {
365         Graph_1[i] = 0;
366         Graph_2[i] = 0;
367     }
368     //)

372     //Sortieren der Graphen
373     //(
374     printf("Sortieren der Graphen\n");
375     int Grenze = 0, Counter_1 = 0, Counter_2 = 0;
376     double Integral_1 = 0, Integral_2 = 0;
377     for (l = l_start; l <= l_end; l++)
378     {
379         if(Eingabeformat == 1) //Pixel
380         {
381             //nichts notwendig
382         }
383         else//if(Eingabeformat == 2)
384         {
385             //Umrechnung in Pixel notwendig:
386             printf("Umrechnung der Wellenlaenge in Pixel\n");
387             Grenze_1_links = (int)((lambda_1_links-434.486)/0.261226/binning)
388             ;
389             Grenze_1_rechts = (int)((lambda_1_rechts-434.486)/0.261226/
390             binning);
391             Grenze_2_links = (int)((lambda_2_links-434.486)/0.261226/binning)
392             ;
393             Grenze_2_rechts = (int)((lambda_2_rechts-434.486)/0.261226/
394             binning);
395         }

396         for (Grenze = Grenze_1_links; Grenze <= Grenze_1_rechts; Grenze++)
397         {
398             Integral_1 = Integral_1 + y[Grenze][1];    //ausgesuchter Graph
399         }
400         for (Grenze = Grenze_2_links; Grenze <= Grenze_2_rechts; Grenze++)
401         {
402             Integral_2 = Integral_2 + y[Grenze][1];    //ausgesuchter Graph
403         }

404         if (Integral_1 > Integral_2) //Uncharged ist an, also ab in Graph_1
405         {
406             for (i = 0; i < Anzahl_Datensaetze; i++)
407             {

```

```

408         Graph_1[i] = Graph_1[i] + y[i][1];
409     }
410     Counter_1++;
411 }
412 else //Charged ist an, also ab in
    Graph_2
413 {
414     for (i = 0; i < Anzahl_Datensaetze; i++)
415     {
416         Graph_2[i] = Graph_2[i] + y[i][1];
417     }
418     Counter_2++;
419 }

421     Integral_1 = 0, Integral_2 = 0;

423 }
424 //)

427 //Ausgabe in Datei
428 //(
429 printf("Ausgabe in Datei\n");

431 if (normiert == 1)
432 {
433     for (i = 0; i < Anzahl_Datensaetze; i++)
434     {
435         fprintf(fid_n_Graph_1, "%d\t%f\n", i, Graph_1[i]/Counter_1);
436         fprintf(fid_n_Graph_2, "%d\t%f\n", i, Graph_2[i]/Counter_2);
437     }
438 }
439 else
440 {
441     for (i = 0; i < Anzahl_Datensaetze; i++)
442     {
443         fprintf(fid_n_Graph_1, "%d\t%f\n", i, Graph_1[i]);
444         fprintf(fid_n_Graph_2, "%d\t%f\n", i, Graph_2[i]);
445     }
446 }
447 //)
448 printf("\nCounter1: %d\tCounter2: %d\n\n", Counter_1, Counter_2);

452 //Alle geoeffneten Dateien wieder schliessen.
453 //(
454 printf("Dateien schliessen\n");
455 fclose(fid_n_Graph_1);
456 fclose(fid_n_Graph_2);
457 printf("Graphen geschlossen\n");
458 //)

```

```

462     printf("Speicher freigeben.\n");
463     //Speicher von der Matrix / vom Array wieder freigeben
464     //(
465     free_array_double(y,A);
466     free_array_double(x,A);
467     printf("Speicher freigegeben.\n");
468     //)

472     //getchar();
473     //system("PAUSE");

475 end_prog:

477     printf("Soll das Programm nochmal ausgefuehrt werden? [1 = ja, 0 = nein
         ]: ");
478     scanf("%d", &nochmal);
479     printf("\n\n\n\n\n");

481 }while (nochmal == 1);

484     return 0;

486 }

```


Literatur

- [Autorena] Autoren und E. der Ausgaben III/17B-22A-41B, *Cadmium selenide (CdSe) dielectric constants*, in *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Bd. 41B.
- [Autoren b] Autoren und E. der Ausgaben III/17B-22A-41B, *Cadmium selenide (CdSe) effective masses, Fröhlich coupling constant, hexagonal modification*, in *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Bd. 41B.
- [Autorenc] Autoren und E. der Ausgaben III/17B-22A-41B, *Cadmium selenide (CdSe) exciton energies, hexagonal modification*, in *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Bd. 41B.
- [Banin99] U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss und D. S. Chemla, *Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals*, *Journal of Chemical Physics* **110**, 1195 (1999).
- [Bartel04] T. Bartel, *Optische Eigenschaften von Exzitonen in InGaN-Quantenpunkten*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (2004).
- [Blackie09] E. J. Blackie, E. C. Le Ru und P. G. Etchegoin, *Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Nonresonant Molecules*, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 14466 (2009).
- [Blanton96] S. A. Blanton, M. A. Hines und P. GuyotSionnest, *Photoluminescence wandering in single CdSe nanocrystals*, *Applied Physics Letters* **69**, 3905 (1996).
- [Burda01] C. Burda, S. Link, M. Mohamed und M. El-Sayed, *The relaxation pathways of CdSe nanoparticles monitored with femtosecond time-resolution from the visible to the IR: Assignment of the transient features by carrier quenching*, *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 12286 (2001).

- [Califano07] M. Califano, A. Franceschetti und A. Zunger, *Lifetime and polarization of the radiative decay of excitons, biexcitons, and trions in CdSe nanocrystal quantum dots*, Physical Review B **75**, 115401 (2007).
- [Caruso01] F. Caruso, *Nanoengineering of particle surfaces*, Advanced Materials **13**, 11 (2001).
- [Chan09] Y. H. Chan, J. X. Chen, S. E. Wark, S. L. Skiles, D. H. Son und J. D. Batteas, *Using Patterned Arrays of Metal Nanoparticles to Probe Plasmon Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots*, ACS Nano **3**, 1735 (2009).
- [Chen08] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov und J. A. Hollingsworth, *Giant multi-shell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking*, Journal of the American Chemical Society **130**, 5026 (2008).
- [Colvin94] V. L. Colvin, M. C. Schlamp und A. P. Alivisatos, *Light-emitting-diodes Made From Cadmium Selenide Nanocrystals and A Semiconducting Polymer*, Nature **370**, 354 (1994).
- [Coolen08] L. Coolen, X. Brokmann, P. Spinicelli und J.-P. Hermier, *Emission Characterization of a Single CdSe-ZnS Nanocrystal with High Temporal and Spectral Resolution by Photon-Correlation Fourier Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **100**, 027403 (2008).
- [Czerny30] M. Czerny und A. F. Turner, *A stigmatism in the mirror spectrometers.*, Zeitschrift Für Physik **61**, 792 (1930).
- [Czycholl08] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3. Aufl. (2008).
- [Dahan03] M. Dahan, S. Levi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau und A. Triller, *Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking*, Science **302**, 442 (2003).
- [Donega06] C. D. Donega, M. Bode und A. Meijerink, *Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots*, Physical Review B **74**, 085320 (2006).

- [Efros08] A. L. Efros, *Nanocrystals - Almost always bright*, Nature Materials **7**, 612 (2008).
- [Eichler06] J. Eichler und H. Eichler, *Laser - Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg (2006).
- [Empedocles97] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi, *Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots*, Science **278**, 2114 (1997).
- [Empedocles99] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi, *Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots*, Journal of Physical Chemistry B **103**, 1826 (1999).
- [Fernee10] M. J. Fernee, B. Littleton, T. Plakhotnik, H. Rubinsztein-Dunlop, D. E. Gomez und P. Mulvaney, *Charge hopping revealed by jitter correlations in the photoluminescence spectra of single CdSe nanocrystals*, Physical Review B **81**, 155307 (2010).
- [Fomenko08] V. Fomenko und D. J. Nesbitt, *Solution control of radiative and nonradiative lifetimes: A novel contribution to quantum dot blinking suppression*, Nano Letters **8**, 287 (2008).
- [Franceschetti08] A. Franceschetti und Y. Zhang, *Multiexciton absorption and multiple exciton generation in CdSe quantum dots*, Physical Review Letters **100**, 136805 (2008).
- [Frantsuzov05] P. A. Frantsuzov und R. A. Marcus, *Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis*, Phys. Rev. B **72**, 155321 (2005).
- [Frantsuzov08] P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Janko und R. A. Marcus, *Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires*, Nature Physics **4**, 519 (2008).
- [Gaponenko10] M. S. Gaponenko, A. A. Lutich, N. A. Tolstik, A. A. Onushchenko, A. M. Malyarevich, E. P. Petrov und K. V. Yumashev, *Temperature-dependent photoluminescence of PbS quantum dots in glass: Evidence of exciton state splitting and carrier trapping*, Physical Review B **82**, 125320 (2010).

- [Gomez06a] D. E. Gomez, M. Califano und P. Mulvaney, *Optical properties of single semiconductor nanocrystals*, Physical Chemistry Chemical Physics **8**, 4989 (2006).
- [Gomez06b] D. E. Gomez, J. van Embden und P. Mulvaney, *Spectral diffusion of single semiconductor nanocrystals: The influence of the dielectric environment*, Applied Physics Letters **88**, 154106 (2006).
- [Govorov06] A. O. Govorov, G. W. Bryant, W. Zhang, T. Skeini, J. Lee, N. A. Kotov, J. M. Slocik und R. R. Naik, *Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies*, Nano Letters **6**, 984 (2006).
- [Haken04] W. Haken, *Atom- und Quantenphysik*, Springer, 8. Aufl. (2004).
- [Hines96] M. A. Hines und P. Guyot-Sionnest, *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry **100**, 468 (1996).
- [Huang50] K. Huang und A. Rhys, *Theory of Light Absorption and Non-radiative Transitions In F-centres*, Proceedings of the Royal Society of London Series A-mathematical and Physical Sciences **204**, 406 (1950).
- [Ito07] Y. Ito, K. Matsuda und Y. Kanemitsu, *Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces*, Physical Review B **75**, 033309 (2007).
- [Kayanuma86] Y. Kayanuma, *Wannier Exciton in Microcrystals*, Solid State Communications **59**, 405 (1986).
- [Kelley10] A. M. Kelley, *Electron-Phonon Coupling in CdSe Nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry Letters **1**, 1296 (2010).
- [Kim11] T. H. Kim, K. S. Cho, E. K. Lee, S. J. Lee, J. Chae, J. W. Kim, D. H. Kim, J. Y. Kwon, G. Amaratunga, S. Y. Lee, B. L. Choi, Y. Kuk, J. M. Kim und K. Kim, *Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing*, Nature Photonics **5**, 176 (2011).

- [Kittel06] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 14. Aufl. (2006).
- [Klimov00] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler und M. G. Bawendi, *Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots*, Science **290**, 314 (2000).
- [Kobayashi83] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz und J. D. Dow, *Semiempirical Tight-binding Band Structures of Wurtzite Semiconductors - AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO*, Physical Review B **28**, 935 (1983).
- [Krauss99] T. D. Krauss und L. E. Brus, *Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals*, Physical Review Letters **83**, 4840 (1999).
- [Krishnan04] R. Krishnan, M. A. Hahn, Z. H. Yu, J. Silcox, P. M. Fauchet und T. D. Krauss, *Polarization surface-charge density of single semiconductor quantum rods*, Physical Review Letters **92**, 216803 (2004).
- [Kulakovich02] O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon und M. Artemyev, *Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids*, Nano Letters **2**, 1449 (2002).
- [Kuno01] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher und D. J. Nesbitt, *On-off fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots*, Journal of Chemical Physics **115**, 1028 (2001).
- [Lee86] J. Lee, E. S. Koteles und M. O. Vassell, *Luminescence linewidths of excitons in GaAs quantum wells below 150 K*, Phys. Rev. B **33**, 5512 (1986).
- [Mahler08] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J. P. Hermier und B. Dubertret, *Towards non-blinking colloidal quantum dots*, Nature Materials **7**, 659 (2008).

- [Miller84] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood und C. A. Burrus, *Band-edge Electroabsorption In Quantum Well Structures - the Quantum-confined Stark-effect*, Physical Review Letters **53**, 2173 (1984).
- [Moskovits85] M. Moskovits, *Surface-enhanced Spectroscopy*, Reviews of Modern Physics **57**, 783 (1985).
- [Moskovits06] M. Moskovits, *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a Brief Perspective*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [Muller04] J. Muller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller, *Monitoring surface charge movement in single elongated semiconductor nanocrystals*, Physical Review Letters **93**, 167402 (2004).
- [Muller05] J. Muller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller, *Monitoring surface charge migration in the spectral dynamics of single CdSe/CdS nanodot/nanorod heterostructures*, Physical Review B **72**, 205339 (2005).
- [Murray93] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi, *Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE ($E = S, Se, Te$) Semiconductor Nanocrystallites*, Journal of the American Chemical Society **115**, 8706 (1993).
- [Neuhauser00] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empecles und M. G. Bawendi, *Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots*, Physical Review Letters **85**, 3301 (2000).
- [Nirmal96] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris und L. E. Brus, *Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals*, Nature **383**, 802 (1996).
- [Nolting06] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/2 Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*, 6. Aufl. (2006).

- [Norris95] D. J. Norris, *Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum Dots*, Dissertation (1995).
- [Offer11] M. Offer, *Optische und optoelektronische Charakterisierung von halbleitenden Nanostrukturen*, Dissertation (2011).
- [Pompa06] P. P. Pompa, L. Martiradonna, A. Della Torre, F. Della Sala, L. Manna, M. De Vittorio, F. Calabi, R. Cingolani und R. Rinaldi, *Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control*, Nature Nanotechnology **1**, 126 (2006).
- [Rodina01] A. V. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, A. L. Efros, M. Rosen und B. K. Meyer, *Free excitons in wurtzite GaN*, Phys. Rev. B **64**, 115204 (2001).
- [Sagar08] D. M. Sagar, R. R. Cooney, S. L. Sewall, E. A. Dias, M. M. Barsan, I. S. Butler und P. Kambhampati, *Size dependent, state-resolved studies of exciton-phonon couplings in strongly confined semiconductor quantum dots*, Physical Review B **77**, 235321 (2008).
- [Schmidt86] H. Schmidt und H. Weller, *Quantum size effects in semiconductor crystallites: Calculation of the energy spectrum for the confined exciton*, Chemical Physics Letters **129**, 615 (1986).
- [Shen07] Y. M. Shen, L. Pang, Y. Fainman, M. Griswold, S. Yang, L. V. Butov und L. J. Sham, *Photoluminescence spectral switching of single CdSe/ZnS colloidal nanocrystals in poly(methyl methacrylate)*, Physical Review B **76**, 085312 (2007).
- [Shim99] M. Shim und P. Guyot-Sionnest, *Permanent dipole moment and charges in colloidal semiconductor quantum dots*, Journal of Chemical Physics **111**, 6955 (1999).
- [Shimizu01] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo und M. G. Bawendi, *Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots*, Physical Review B **63**, 205316 (2001).

- [Shimizu02] K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler und M. G. Bawendi, *Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals*, Physical Review Letters **89**, 117401 (2002).
- [Skoog96] D. A. Skoog und J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, Springer-Verlag Berlin (1996).
- [Smith05] E. Smith und G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, John Wiley & Sons (2005).
- [Trallero-Giner98] C. Trallero-Giner, A. Debernardi, M. Cardona, E. Menendez-Proupin und A. I. Ekimov, *Optical vibrons in CdSe dots and dispersion relation of the bulk material*, Physical Review B **57**, 4664 (1998).
- [Valerini05] D. Valerini, A. Creti, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani und M. Anni, *Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix*, Physical Review B **71**, 235409 (2005).
- [Varshni67] Y. P. Varshni, *Temperature Dependence of the Energy Gap In Semiconductors*, Physica **34**, 149 (1967).
- [Wang01] L. W. Wang, *Calculating the influence of external charges on the photoluminescence of a CdSe quantum dot*, Journal of Physical Chemistry B **105**, 2360 (2001).
- [Wang09] X. Y. Wang, X. F. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros und T. D. Krauss, *Non-blinking semiconductor nanocrystals*, Nature **459**, 686 (2009).
- [Yu01] P. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 3. Aufl. (2001).

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Axel Lorke, der mir die Durchführung dieser interessanten Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe erst ermöglicht hat. Seine ständige Bereitschaft, mit Rat und Tat zur Seite zu stehen, haben die letzten Monate enorm erleichtert.

Als weiteres möchte ich mich bei Martin „Paul“ Geller und Günther Prinz bedanken, welche für Fragen immer ein offenes Ohr hatten. Gerade durch ihre Hilfe bei der Diskussion der Messergebnisse waren sie eine wertvolle Unterstützung und waren für mich wie zusätzliche Betreuer.

Mein weiterer Dank gilt meinem Betreuer Matthias Offer, der mir den Aufbau und Präparationstechniken nahe gebracht hat. Beim Experimentieren und Diskutieren war er eine große Hilfe.

Arkadius Ganczarczyk danke ich vielfmals für das Anfertigen der REM-Bilder und die zahlreichen Tipps beim Erstellen dieser Arbeit.

Auch meinen Bürokollegen Jens Theis, Andreas Gondorf und Annika Kurzmann möchte ich meinen Dank aussprechen. Das positive Klima machte die Bearbeitung zu einer Zeit, die ich nicht missen möchte.

Bei allen Mitglieder der Arbeitsgruppe und des SFB445 bedanke ich mich für die gute Atmosphäre und die vielen Anregungen, durch die das letzte Jahr wie im Flug vergangen ist.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meiner Familie und meiner Freundin, durch deren uneingeschränkten Rückhalt ein erfolgreiches Studium und die Durchführung dieser Diplomarbeit erst möglich wurde.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst, Zitate kenntlich gemacht und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Duisburg, den 11. Mai 2011