Photolumineszenz-Spektroskopie an chemisch synthetisierten Nanopartikeln

Diplomarbeit

vorgelegt von Torben Menke

http://www.entorb.net1



Institut für Angewandte Physik und Zentrum für Mikrostrukturforschung der Universität Hamburg November 2007

¹Bei Fragen bin ich über das hier hinterlegte Kontaktformular zu erreichen und freue mich auch über Hinweise auf Tippfehler. *Torben Menke*, 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung		
2	Gru	ndlagen	7
	2.1	Photolumineszenz	7
	2.2	Nanokristalle	8
		2.2.1 Mögliche Anwendungen	9
		2.2.2 Physikalische Grundlagen	9
			11
	2.3		12
	2.4		13
	2.5	Exzitonen	15
	2.6	Phononen	15
	2.7	Verwendete Definition der Gauß-Funktion	16
	2.8	Experimenteller Aufbau	16
	2.9	Probenpräparation	22
3	Nan	okristalle	23
	3.1	CdSe-Nanokristalle	23
		3.1.1 Ensemblemessungen	24
		3.1.2 Untersuchungen an einzelnen Nanokristallen	31
	3.2		36
		3.2.1 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	37
			41
	3.3	NiPt/CdSe-Nanokristalle	44
4		onadeln	47
	4.1	- J	47
	4.2	O .	49
		0 1 00	51
			52
	4.3	Untersuchungen von einzelnen Nanonadeln	54
		O .	54
			56
		O O	59
			63
		4.3.5 Polarisationsabhängige Messungen	65
	4.4	Veränderung durch Laserintensität	67

Inhaltsverzeichnis	2
111111115761261111115	J

	4.5	4.5.1	retation der Messergebnisse	71 71			
5	Zus	ammer	nfassung und Ausblick	76			
Anhang Матнематіса-Script zur Berechnung der Nadelgeometrie							
Ał	Abbildungsverzeichnis						
Lit	teratı	ırverze	ichnis	80			
Da	Danksagung						

4 Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

FRET Förster-Resonanz-Energie-Transfer NC Nanokristall (engl.: nano crystal)

NN Nanonadel

PL Photolumineszenz

REM Rasterelektronenmikroskop

RT Raumtemperatur

TEM Transmissionselektronenmikroskop

w.E. willkürliche Einheiten

CdS Cadmiumsulfid CdSe Cadmiumselenid

ZnS Zinksulfid In Indium

InP Indiumphosphid NiPt Nickelplatin PEO Polyethyenoxid

Si Silicium

TOP Trioctylphosphin
TOPO Trioctylphosphinoxid E_{gap} Bandlücke (engl.: band gap)

*E*_C Confinementenergie

t_{int} Integrationszeit der Detektorkamera

Hinweise für den Leser

Im Text werden grundsätzlich deutsche Begriffe verwendet, sofern sie gebräuchlich sind. Ist das nicht der Fall, so wird der übliche englische Begriff benutzt.

Aus technischen Gründen ist ein Punkt (.) das hier verwendete Dezimaltrennzeichen.

Alle dargestellten Spektren, die sich über einen Energiebereich von mehr als 100 meV erstrecken, sind mit einem gleitenden Durchschnitt über zehn Datenpunkte geglättet und für die Darstellung auf etwa 1000 Datenpunkte reduziert.

1 Einleitung

Die zweite Hälfte des Zwanzigsten Jahrhunderts wurde maßgeblich durch die Halbleitertechnologie und die durch sie ermöglichte Computertechnik bestimmt. Meilensteine sind die Erfindung des Transistors (1947) und der Integrierten Schaltung (1958). Seit dieser Zeit gilt das von Gordon Moore 1965 formulierte und mehrmals leicht abgewandelte Moore'sche Gesetz, das besagt, dass sich die Dichte der Transistoren von Integrierten Schaltungen etwa alle zwei Jahre verdoppelt. Dieses exponentielle Wachstum ermöglichte die heutige Computertechnik. Ein Ende dieses Trends wurde 2007 von Moore für den Zeitraum zwischen 2017 und 2022 prognostiziert, wenn fundamentale physikalische Grenzen erreicht sind. Die Transistoren heutiger Computerprozessoren besitzen bereits eine Gatelänge von nur 65 Nanometern.

Unter Nanotechnologie versteht man nach heutiger Definition die Herstellung und Manipulation von Materialien, deren Größe unterhalb von hundert Nanometern liegt. Die Ausdehnung heutiger Transistoren liegt bereits in diesem Bereich. Prinzipiell kann man zwei unterschiedliche Ansätze für die Herstellung solch kleiner Strukturen unterscheiden: Den top-down Ansatz, basierend auf der Verkleinerung eines größeren Ausgangsstoffes (z.B. durch lithographische Schritte) und den bottom-up Ansatz, der den Zusammenschluss von atomaren oder molekularen Strukturen beschreibt (z.B. chemische Synthese). Für die Transistoren werden top-down Methoden verwendet. In der Zukunft ist eine weitere Verschmelzung von Halbleiter- und Nanotechnologie zu erwarten.

Halbleitermaterialien finden neben der Computertechnik weitere Anwendungen, z.B. in optischen Bauelementen wie Leuchtdioden oder Solarzellen. Leuchtdioden (LEDs von engl.: Light Emitting Diode) wandeln elektrische Energie durch Elektrolumineszenz in Licht um. Im Gegensatz zu thermischen Lichtquellen, wie der Sonne oder Glühlampen, besitzt das Licht einer LED eine weitaus schmalere spektrale Verteilung. LEDs eignen sich somit besonders für einfarbige Signallampen. Die Farbe des erzeugten Lichts hängt direkt mit der Bandlücke des verwendeten Halbleitermaterials zusammen. In Solarzellen wird aus absorbiertem Licht elektrische Energie gewonnen. Der Wirkungsgrad einer Solarzelle hängt von der Bandlücke des verwendeten Halbleitermaterials ab.

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der optischen Eigenschaften von chemisch synthetisierten Halbleiter-Nanopartikeln. Diese könnten in zukünftigen LEDs oder Solarzellen zur Anwendung kommen, da die Bandlücke dieser Partikel über ihre Größe nahezu frei eingestellt werden kann. Eine weitere

6 1 Einleitung

mögliche Anwendung sind Einzelphotonenquellen, wie sie für das Verschlüsselungsverfahren der Quantenkryptographie benötigt werden oder die Anwendung als Markierungen für biologische Moleküle.

Die Gliederung ist wie folgt: In Kapitel 2 werden zunächst die physikalischen Grundlagen erläutert und der Messaufbau beschrieben. Das Kapitel 3 beschäftigt sich mit sphärischen Nanokristallen. Es werden optische Messungen an Ensembles und an einzelnen CdSe-Nanokristallen gezeigt. Ferner werden InP-Nanokristalle aus der Familie der III-V-Halbleiter untersucht und erste optische Messungen an magnetischen NiPt-Nanokristallen mit einer Hülle aus CdSe vorgestellt. Das Kapitel 4 ist der Untersuchung von länglichen In-InP-Partikeln, so genannten Nanonadeln, gewidmet. Dabei handelt es sich um eine Kugel aus Indium, an der sich ein spitz zulaufender InP-Nanodraht befindet. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 5.

Im Anfang war das Licht!

(Anastasius Grün, Pfaff vom Kahlenberg, 1850)

2.1 Photolumineszenz

Die Lumineszenz (von *lat. lumen, Licht*) ist ein Sammelbegriff für alle Leuchterscheinungen, die nicht auf hoher Temperatur der leuchtenden Substanz beruhen. Die Emission von Licht erfolgt nach vorausgegangener Anregung. Man unterscheidet verschiedene Lumineszenzverfahren nach der Art der Anregung. Beispiele sind die Elektrolumineszenz (Anregung über elektrische Injektion von Ladungträgern), die Radiolumineszenz (Anregung mit radioaktiver Strahlung), die Kathodolumineszenz (Anregung durch einen Elektronenstrahl) und die Chemolumineszenz (Anregung über chemische Reaktionen). In dieser Arbeit wird das Verfahren der Photolumineszenz (PL) verwendet, bei dem die Probe mit Licht angeregt wird. Das von der Probe emittierte Licht wird spektroskopisch untersucht.

Die Photolumineszenz basiert auf der Erzeugung und Rekombination von Elektron-Loch-Paaren. Sie tritt zum Beispiel bei Halbleitern auf. Das Grundprinzip der Photolumineszenz in Volumenmaterial umfasst drei Schritte, die in der Abbildung 2.1 dargestellt sind. Dabei werden nur direkte Halbleiter betrachtet, da in dieser Arbeit ausschließlich solche untersucht werden.

- a) Anregung Ein Photon γ_1 , dessen Energie größer als die Bandlücke $E_{\rm gap}$ ist, wird von einem Elektron e aus dem Valenzband (VB) absorbiert, wodurch das Elektron in das Leitungsband (LB) angehoben wird. In dem Valenzband bleibt eine Elektronenfehlstelle, ein Loch h, zurück.
- b) Relaxation Das Elektron *e* und das Loch *h* können mit dem Kristall wechselwirken und einen Teil ihrer Energie in kleinen Portionen an das Gitter abgeben: Sie relaxieren. Es werden Phononen erzeugt, deren Energien klein gegenüber der Bandlücke sind. Da diese Prozesse keine Photonen erzeugen, werden sie auch als nicht-strahlend bezeichnet. Elektron und Loch geben nur so lange Energie in Form von Phononen ab, bis sie ihre jeweiligen Bandkanten erreicht haben. Die gleichzeitige Erzeugung von

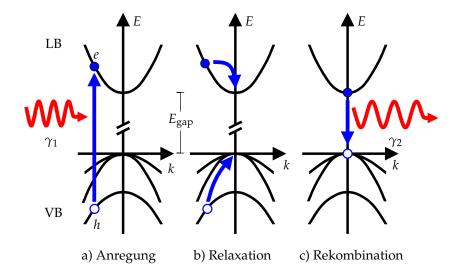


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Photolumineszenz. a) Anregung eines Elektrons e aus dem Valenzband (VB) ins Leitungsband (LB) durch die Absorption eines Photons γ_1 . b) Relaxation von Elektron e und Loch h über nichtstrahlende Prozesse. c) Rekombination von Elektron und Loch unter Erzeugung eines Photons γ_2 . Grafik nach [Wilde, 2004].

ausreichend Phononen, um die Energielücke zu überspringen, ist extrem unwahrscheinlich. Das Loch relaxiert ebenfalls bis zur Bandkante.

c) Rekombination Sind das Elektron e und das Loch h maximal relaxiert und an der Bandkante angelangt, so bleibt als einzig effizienter Weg zurück in den Grundzustand die Rekombination unter Aussendung eines Photons γ_2 . Die Energie dieses Photons entspricht bei direkten Halbleitern in erster Näherung der Bandlücke. Die Rekombination von nicht-relaxierten Elektronen und Löchern ist weitaus unwahrscheinlicher als die Relaxation, daher tritt sie in der Regel erst ein, wenn Elektron und Loch maximal relaxiert sind.

2.2 Nanokristalle

Als Nanokristalle (NCs, von engl.: nanocrystals) werden künstlich hergestellte Kristalle bezeichnet, deren Durchmesser im Bereich von wenigen Nanometern liegt. Meist handelt es sich um sphärische Partikel aus Metallen oder Halbleitern. Nanokristalle unterscheiden sich aufgrund ihrer geringen Größe und somit insbesondere durch ein hohes Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis in vielen Eigenschaften von Volumenmaterial. Diese Diplomarbeit beschränkt sich auf Nanokristalle aus Halbleitermaterialien, deren optische Eigenschaften untersucht werden. Eine Übersicht über weitere größenabhängige Eigenschaften von Halbleiter-Nanokristallen gibt [Alivisatos, 1996].

In dieser Arbeit werden Halbleiter-Nanokristalle untersucht, die aufgrund der

Bandlücke ein Photolumineszenzsignal zeigen: Licht wird absorbiert und wieder emittiert. Die Energie und somit die Farbe des emittierten Lichts hängt stark von der Größe des Nanokristalls ab, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben wird. Es kann durch eine Variation der Größe stufenlos die Energie der emittierten Photonen variiert werden. So können Nanokristalle synthetisiert werden, die in unterschiedlichen Farben leuchten, wenn sie durch Licht angeregt werden.

2.2.1 Mögliche Anwendungen

Für Halbleiter-Nanokristalle gibt es ein breites Spektrum möglicher zukünftiger Anwendungen in verschiedenen optischen Bauelementen. Als erstes sind LEDs zu erwähnen, denn durch die, über die Größe einstellbare Farbe können beliebige Farben realisiert werden. Weiterhin können Nanokristalle auch in Solarzellen verwendet werden, da über ihre Größe die auch Absorptionseigenschaften variiert werden kann. Aufgrund ihrer scharfen über die Partikelgröße einstellbaren Emissionslinie könnten Nanokristalle in zukünftigen Lasern eine Rolle spielen. Die erste erfolgreiche Entwicklung eines auf Nanokristallen basierenden Lasers wird in [Eisler et al., 2002] beschrieben. Einen Ausblick auf zukünftige Anwendungen von Nanokristallen in Lasern ist in [Klimov et al., 2007] zu finden. Die Möglichkeit der Nutzung von Nanokristallen als stabile Quelle für einzelne Photonen, wie sie zum Beispiel für die Quantenkryptographie benötigt wird, ist in [Thompson et al., 2001] beschrieben. Es gibt ferner Ansätze optisch aktive Nanokristalle an biologische Moleküle zu binden, um so den Transport von Molekülen in Zellen beobachten zu können [Bruchez et al., 1998].

2.2.2 Physikalische Grundlagen

Das Photolumineszenzsignal eines Ensembles von vielen Nanokristallen besitzt in der Auftragung Intensität gegen Energie in der Regel die Form einer Gauß-Funktion, da ein Ensemble immer eine statistische Größenverteilung und somit eine statistische Verteilung von emittierten Photonen besitzt. Die Breite des PL-Signals gibt demnach Aussage über die Größenverteilung der Nanokristalle. Die in dieser Arbeit verwendete Definition der Gauß-Funktion ist in Abschnitt 2.7 aufgeführt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanokristalle wurden mit nasschemischen Methoden synthetisch hergestellt. Die Synthese wird auch als Wachstum der Kristalle bezeichnet und läuft schematisch wie folgt ab: Die Ausgangsmaterialien der Nanokristalle liegen flüssig oder in Lösung vor. Durch Variation der Syntheseparameter (z.B. Konzentration und Temperatur) wird die Bildung von so genannten Nukleationskeimen herbeigeführt. Diese bilden den Ursprung der Kristalle und ermöglichen es, weiteres Material zu binden. Es kommt zum Wachstum der Kristalle. So genannte Stabilisatoren verlangsamen die Reaktion

und verhindern die Bildung von Volumenmaterial. Dabei wirken sie als Liganden und besetzen die freien Bindungen an der Oberfläche der Kristalle. Man spricht von einer Passivierung der Oberflächenzustände. Das Wachstum wird durch vollständigen Verbrauch der Ausgangsstoffe, eine schnelle Temperaturabsenkung oder Fällung der Partikel beendet. Eine weitere Aufgabe der Liganden ist, das Verklumpen der einzelnen Kristalle zu verhindern. Als Stabilisatoren werden langkettige Lösungsmittel wie Trioctylphosphin (TOP) und Trioctylphosphinoxid (TOPO) verwendet. Die verwendeten Liganden bestimmen die Löslichkeit der Partikel. Organische Liganden wie TOP und TOPO erlauben es, Partikel herzustellen, die in organischen Lösungsmittel löslich sind. Analog ermöglichen polare Liganden, wie Polyethylenoxid (PEO) die Synthese von wasserlöslichen Partikeln. Die typische Größe der Nanokristalle beträgt 3 – 8 nm im Durchmesser und sie bestehen aus etwa 1000 – 10000 Atomen. Größenselektive Fällung ermöglicht die nachträgliche Separation der Nanokristalle, so dass am Ende nahezu monodisperse Partikel vorliegen, die sich nur um wenige Prozent in ihrer Größe unterscheiden. Nach der Synthese werden die Nanokristalle in Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol aufbewahrt, damit eine Oxidation an Luft verhindert wird.

Ein Maß für die Effizienz der Lichtausbeute bei der Photolumineszenz ist die Quanteneffizienz. Sie ist definiert als das Verhältnis der Zahl der emittierten Photonen zu der Zahl der absorbierten Photonen.

Als die ersten Nanokristalle synthetisiert wurden, war die Quanteneffizienz sehr gering. Der Grund dafür waren nicht-strahlende Kanäle der Rekombination des Elektron-Loch-Paares, wie sie an der Oberfläche eines Nanokristalls vorliegen. Die Oberfläche besitzt trotz der Liganden ungesättigte Bindungen und Fehlstellen, die die nicht-strahlende Rekombination ermöglichen. Weiterhin ist die Quanteneffizienz nicht zeitlich konstant. Man fand ein schnelles Abnehmen der Intensität des PL-Signals der Nanokristalle, was heute als Ausbleichen (engl.: bleaching) bezeichnet wird. Die Ursache dafür ist, dass die organischen Liganden nicht sehr stabil sind und durch Wärmeentwicklung oder hohe Lichtintensität verändert oder entfernt werden können. Da aufgrund der geringen Größe der Nanokristalle ein großer Anteil (bei kleinen Nanokristallen bis zu 50%) der Atome an der Oberfläche liegt, ist der Einfluss der Oberfläche entsprechend groß. Die Quantenausbeute steigt mit abnehmender Temperatur, da viele nichtstrahlende Rekombinationskanäle aufgrund weniger thermischer Energie im Kristall ausfrieren.

Eine Methode zur deutlichen Verbesserung der Quanteneffizienz von Nanokristallen wurde erstmals 1996 in der Veröffentlichung [Hines und Guyot-Sionnest, 1996] gezeigt. Hierbei wurden Nanokristalle mit einer zweischichtigen Kern-Schalen-Struktur synthetisiert: Nach dem Wachstum des Kerns wurde dieser mit einer dünnen Schale eines anderen Halbleiters umgeben. Die Oberfläche der Schale wiederum wurde durch Liganden passiviert. Diese Schale verminderte die oben genannten Effekte für die äußeren Atome des Kernmaterials. Das Schalenmaterial sollte eine ähnliche Gitterkonstante wie das Kernmaterial besitzen, damit es nicht

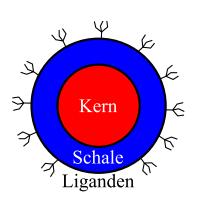


Abbildung 2.2: Schemazeichung

der Core/Shell-Anordnung: Das Kernmaterial ist von einer Schale eines zweiten Materials umgeben. Liganden passivieren die Oberfläche verhindern die Entstehung makroskopischen von Partikeln.

zu Verspannungen kommt. Es werden Materialien höherer Bandlücke als der Kern verwendet, um die Confinement-Effekte für das Kernmaterial zu erhalten. Für diese Art der Nanokristalle hat sich die englische Bezeichnung Core/Shell (engl. für Kern-Schale) etabliert. In der oben genannten Veröffentlichung war bei Raumtemperatur die Quanteneffizienz bei CdSe/ZnS-Core/Shell-Nanokristallen fünfmal höher als die von vergleichbaren CdSe-Nanokristallen. Heutzutage werden teilweise sogar Core/Shell/Shell-Nanokristalle synthetisiert, die eine noch höhere Quanteneffizienz zeigen.

2.2.3 Photolumineszenz einzelner Nanokristalle

Besonders gute optische Eigenschaften wie eine hohe Quanteneffizienz zeigen Nanokristalle aus CdSe. Diese erlauben es neben Ensembles auch einzelne Nanokristalle zu untersuchen. Erste erfolgreiche Messungen der Photolumineszenz von einzelnen CdSe-Nanokristallen wurden 1996 von der Forschungsgruppe um Moungi G. Bawendi am MIT veröffentlicht [Empedocles et al., 1996], [Nirmal et al., 1996].

Das PL-Signal eines einzelnen Nanokristalls ist eine scharfe Spektrallinie, wie sie aufgrund des dreidimensionalen Einschlusses erwartet wird. Es wurde gezeigt, dass diese zwei interessante Phänomene aufweist: Zum Einen ist das PL-Signal zeitlich nicht konstant, sondern verschwindet vielmehr immer wieder für unterschiedlich lange Zeiten. Dieses wird als Blinken (engl.: blinking) der Kristalle bezeichnet. Zum Anderen schwankt die energetische Position der Spektrallinie mit der Messzeit um bis zu 60 meV, was als Schieben (engl.: shifting) bezeichnet wird.

Eine gute Übersicht über die an einzelnen Nanokristallen beobachteten Phänomene gibt [Gómez et al., 2006]. Das Blinken wird in [Efros und Rosen, 1997] durch eine Ionisation des Nanokristalls erklärt. Es wird postuliert, dass ein ionisierter Nanokristall kein PL-Signal zeigt, da er sich in einem so genannten dunklen Zustand (engl.: dark state) befindet. Aufgrund von Auswahlregeln ist die spektrale Rekombination der Elektron-Loch-Paare verboten. Die Ionisation

entsteht dadurch, dass einer der Ladungsträger des optisch erzeugten Elektron-Loch-Paares für eine bestimmte Zeit von der Umgebung des Partikels gebunden wird. Es hat sich der englische Ausdruck trap state (engl. für eingefangener Zustand) etabliert. In ionisierten Nanokristallen ist eine Photoanregung eines zweiten Elektron-Loch-Paares weiterhin möglich, allerdings führt die bei der Rekombination frei werdende Energie nun nicht mehr zu der Erzeugung eines Photons. Es ist weitaus wahrscheinlicher, dass die Energie zu dem bereits im Nanokristall vorhandenen freien Ladungsträger transportiert wird. Dieser nichtstrahlende Zerfallskanal wird als Auger-Rekombination bezeichnet. Wenn der zuvor eingefangene Ladungsträger wieder in den Nanokristall gelangt, ist die Photolumineszenz wieder möglich.

Das Schieben der Spektrallinie eines einzelnen Nanokristalls wird in der Veröffentlichung [Empedocles und Bawendi, 1999] durch eine Veränderung der Ladungsträgerkonzentration in der Umgebung des Nanokristalls erklärt. Diese erzeugt eine Änderung des elektrischen Feldes im Nanokristall, was zu einer Verschiebung der Energieniveaus führt. Es handelt sich um den so genannten Stark-Effekt.

2.3 Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET)

Der deutsche Physiker Theodor Förster beschrieb die Möglichkeit eines strahlungslosen Energietransports zwischen fluoreszierenden Molekülen [Förster, 1948]. Heute wird dieser Effekt nach ihm benannt und als Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) bezeichnet. Ein fluoreszierendes Molekül A wird angeregt, aber anstatt ein Photon zu erzeugen, wird die überschüssige Energie strahlungslos über Dipol-Wechselwirkungen an ein zweites fluoreszierendes Molekül B übertragen, das dadurch angeregt wird. Das zweite Partikel erzeugt ein Photon, wenn es in den Grundzustand übergeht.

Damit es zum FRET kommen kann, muss die von Molekül A emittierte Energie mindestens so groß wie die Anregungsenergie von Molekül B sein. Ferner dürfen die Moleküle nur wenige Nanometer von einander entfernt sein, da die Effizienz des Energietransports von der sechsten Potenz des Abstandes abhängt. Als dritte Bedingung müssen die beiden Moleküle ein parallel zueinander ausgerichtetes Dipolmoment besitzen.

Der FRET-Effekt kann nicht nur zwischen Molekülen beobachtet werden, sondern auch bei Nanokristallen. Dies wurde erstmalig in der Veröffentlichung [Kagan et al., 1996] an CdSe-Nanokristallen auf einer Probe hoher Nanokristalldichte gezeigt. Dabei wird die Emission von einem Nanokristall A zugunsten der Emission von Kristall B unterdrückt, wobei die Energie der Emission von A oberhalb der von B liegen muss. Kleine Nanokristalle pumpen demnach größere Nanokristalle aus dem selben Material. Bei einer Messung an einem Ensemble

2.4 Confinement 13

von Nanokristallen eines Materials emittieren die größeren also überproportional stark, als bei einer statistischen Größenverteilung erwartet wird.

2.4 Confinement

Verkleinert man Volumenmaterial (engl.: bulk material) in einer Raumrichtung immer weiter, so kommt es zu einem quantenmechanischen Effekt, der die Energielücke anhebt.

Die Ursache für diesen Effekt ist, dass ein Elektron oder Loch, welches sich vorher im Volumenmaterial frei bewegen konnte, nun verstärkt die Ränder des Materials spürt. Da es aufgrund seiner Ladung das Material nicht verlassen kann, betrachtet man die Ränder als unendlich hohe Potentialbarrieren. Dies ist vergleichbar mit dem bekannten quantenmechanischen Problem eines Teilchens in einem unendlich hohen Kastenpotential, welches in verschiedenen Lehrbüchern vorgestellt wird, zum Beispiel: [Cohen-Tannoudji et al., 1999]. Bei eindimensionaler Betrachtung kommt es zur Ausbildung quantisierter Energieniveaus. Die Wellenfunktion $\psi_n(x)$ und die Energie E_n eines Teilchens der Masse m in einem eindimensionalen, unendlich hohen Kasten der Länge L sind:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \tag{2.1}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \tag{2.2}$$

Die Quantenzahl n ist eine positive ganze Zahl, die größer als Null sein muss, damit die Wellenfunktion normierbar ist. Somit ist der Grundzustand des Teilchens im eindimensionalen Kastenpotential durch $E_{n=1}$ gegeben.

Nun wird dieses Modell auf ein Halbleitermaterial übertragen, das in einer Raumrichtung eine Ausdehnung im Nanometerbereich besitzt. Die Energie eines durch Rekombination erzeugten Photons ist um die Nullpunktsenergien von Elektron e und Loch h erhöht. Hierbei wird zunächst die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch vernachlässigt und das Einteilchenbild betrachtet. In den beiden anderen Raumrichtungen bleibt die freie Dispersion erhalten, somit kommt es zur Ausbildung von Subbändern.

In der Literatur wird dieser Effekt als Confinement (engl. für Einschluss) bezeichnet. Die Grundzustandsenergie $E_{n=1}$ wird im Folgenden als Confinementenergie E_{C} bezeichnet. Durch den Einschluss entstehen auch angeregte Zustände mit Quantenzahlen n > 1.

Der Confinementeffekt erhöht also folglich die Energie, die bei der Rekombination eines Elektron-Loch-Paares beobachtet wird:

$$E_{\text{gap,C}} = E_{\text{gap,bulk}} + E_{\text{C,e}} + E_{\text{C,h}} \tag{2.3}$$

Dabei bezeichnet $E_{\rm gap,bulk}$ die Energie der Bandlücke des Volumenmaterials. Für die Berechnung der Quantisierungsenergie $E_{\rm C,e/h}$ muss an Stelle der Masse m in Gleichung 2.2 die effektive Elektronen- bzw. Lochmasse in dem Material $m_{\rm e/h}^*$ verwendet werden. Bei makroskopischen Größen kann man den Einfluss des Confinements vernachlässigen. Erst bei Längen L im Nanometerbereich macht sich der Effekt bemerkbar, da die Länge reziprok zu der Energie beiträgt, wie Gleichung 2.2 zeigt.

Neben dem oben beschriebenen eindimensionalen Confinement kann man auch einen Einschluss in zwei oder sogar in allen drei Raumrichtungen erzeugen. Bei zwei- und dreidimensionalem Confinement lässt sich die Gesamtwellenfunktion als ein Produkt aus drei eindimensionalen Wellenfunktionen beschreiben. Das führt dazu, dass die gesamte Confinementenergie der Summe der eindimensionalen Confinementenergien der unterschiedlichen Richtungen entspricht. Bei einem dreidimensionalem Einschluss wird die Bandstruktur stark modifiziert: Anstatt der quasi-kontinuierlichen Bänder werden quantisierte Energieniveaus ausgebildet. Diese diskreten Energieniveaus erlauben es, Parallelen zur Atomphysik zu ziehen.

Ein eindimensionaler Einschluss wird als Quantentrog (engl.: quantum well), ein zweidimensionaler als Quantendraht (engl.: quantum wire) und ein Einschluss in allen drei Raumrichtungen als Quantenpunkt (engl.: quantum dot) bezeichnet. Somit gehören Nanokristalle zur Familie der Quantenpunkte. In der Literatur werden Quantendrähte auch als Nanodrähte (engl.: nanowires) bezeichnet.

Neben den Nanokristallen gibt es noch weitere Arten von Quantenpunkten, zum Beispiel in einer MBE¹-Anlage gewachsene. Aus physikalischer Sicht unterscheiden sich Nanokristalle von MBE-Quantenpunkten dadurch, dass die Ausdehnung der Nanokristalle in allen drei Raumrichtungen identisch ist. MBE-Quantenpunkte, die auf einem Substrat schichtweise gewachsen werden, besitzen in der Regel in Wachstumsrichtung eine andere Ausdehnung als in lateraler Richtung.

Man kann die Energielücke eines Nanokristalls $E_{\rm gap,NC}$ näherungsweise berechnen, wenn man neben dem Durchmesser L noch die Bandlücke $E_{\rm gap,bulk}$ des Volumenmaterials und die effektiven Elektronen- und Löchermassen $m_{\rm e/h}^*$ kennt. Es werden für die Berechnung des Zustandes mit der niedrigsten Energie die Massen der schweren Löcher (engl.: heavy holes) $m_{\rm hh}$ verwendet, da die leichten Löcher (engl.: light holes) aufgrund ihrer geringeren Masse $m_{\rm lh} < m_{\rm hh}$ eine höhere Confinementenergie besitzen. Die Energielücke eines Nanokristalls ergibt sich in erster Näherung zu:

$$E_{\text{gap,NC}} = E_{\text{gap,bulk}} + 3 \cdot \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* L^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{hh}}^* L^2} \right)$$
 (2.4)

¹MBE: Molekularstrahlepitaxie (engl.: molecular beam epitaxy)

2.5 Exzitonen 15

Etwas allgemeiner lässt sich diese Gleichung für d-dimensionalen Einschluss schreiben, wenn man sich darauf beschränkt, bei mehr-dimensionalem Einschluss in allen Richtungen dieselbe Länge L anzunehmen.

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{gap,bulk}} + d \cdot \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* L^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{\text{bh}}^* L^2} \right)$$
 (2.5)

Diese Gleichung lässt sich nun umstellen, so dass man von der Energie der Rekombination des Elektron-Loch-Paares $E_{\rm gap}$ auf die Ausdehnung L in d-Richtungen schließen kann:

$$L = \sqrt{\frac{d}{E_{\text{gap}} - E_{\text{gap,bulk}}} \cdot \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{\text{hh}}^*} \right)}$$
 (2.6)

2.5 Exzitonen

Bisher wurden die Energien im Einteilchenbild diskutiert. Ein Elektronen-Loch-Paar kann sich aber über die Coulombwechselwirkung gegenseitig anziehen und einen gebundenen Zustand bilden. Dieses gebundene Elektron-Loch-Paar kann dann als ein Quasiteilchen beschrieben werden. Es kann sich durch den Festkörper bewegen. Das Quasiteilchen wird als Exziton bezeichnet. Durch die Coulombwechselwirkung (bzw. die Bindungsenergie) kommt es zu einer Absenkung der Rekombinationsenergie. Dieser Einfluss ist bei Materialien geringer Größenordnung besonders stark ausgeprägt, da Elektron und Loch räumlich dicht beieinander sind. Eine detailliertere Beschreibung zu Exzitonen ist in Lehrbüchern wie [Kittel, 1999] oder [Ibach und Lüth, 1988] zu finden. Einen Überblick über Exzitonen in Nanopartikeln gibt [Scholes und Rumbles, 2006].

2.6 Phononen

Ein Phonon ist, wie ein Exziton, ebenfalls ein Quasiteilchen. Es beschreibt Gitterschwingungen in Festkörpern. Dabei unterscheidet man zwischen optischen und akustischen Phononen. Bei akustischen Phononen schwingen Atome einer Einheitszelle in Phase, wie es auch bei Schallwellen der Fall ist. Optische Phononen hingegen beschreiben gegeneinander schwingende Atome. Handelt es sich um ein polares Gitter, so kommt es zu Dipolwechselwirkungen, die die Interaktion mit Photonen ermöglichen. Somit können optische Phononen im Gegensatz zu akustischen durch Licht angeregt werden.

2.7 Verwendete Definition der Gauß-Funktion

Da in dieser Arbeit das Photolumineszenz (PL)-Signal häufig mit einer Gauß-Funktion gefittet wird, ist hier die benutzte Definition der Gauß-Funktion dargestellt:

$$f(x) = I_0 + I_{\text{max}} \cdot \exp^{-\left(\frac{x-E}{b}\right)^2}$$
(2.7)

Die verwendete Gauß-Funktion ist eine Funktion der Energie x und liefert die PL-Intensität. $I_{\rm max}$ entspricht der Intensität des Maximums des PL-Signals, das bei x=E liegt, da die Exponentialfunktion mit dem negativen Exponenten dann maximal (=1) wird. Die Gauß-Funktion ist symmetrisch um das Maximum. b wird als halbe Breite bezeichnet und gibt die energetische Entfernung zwischen dem Maximum und den beiden Energien an, für die gilt $f(x)=I_{\rm max}\cdot e^{-1}$, also wenn die Intensität auf 1/e (\approx 36.8%) des Maximums gesunken ist. In dieser Arbeit ist mit der Breite einer Gauß-Funktion stets 2b gemeint. I_0 bezeichnet das Untergrundsignal.

An einigen Stellen in dieser Arbeit wird eine Überlagerung von mehreren Gauß-Funktionen als Fit benutzt. Die Nomenklatur ist dann:

$$f(x) = I_0 + \sum_{i} I_i \cdot \exp^{-\left(\frac{x - E_i}{b_i}\right)^2}$$
 (2.8)

2.8 Experimenteller Aufbau

Fast alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden im selben Labor vorgenommen. An dieser Stelle wird nun der Messaufbau beschrieben werden. Das Photolumineszenzlabor bietet die Möglichkeit für spektral und örtlich hochaufgelöste Photolumineszenzmessungen an mikroskopischen Strukturen. Dieser Messaufbau wird auch als *Mikro-PL* Aufbau bezeichnet, im Gegensatz zu Makro-PL Aufbauten, die für Ensemblemessungen ausgelegt sind. Ein Durchflusskryostat, der mit flüssigem Helium betrieben wird, erlaubt es, die Probe bis auf 2 Kelvin abzukühlen.

Der Aufbau des Experiments ist schematisch in der Abbildung 2.3 a) dargestellt. Ein Laserstrahl (hier grün dargestellt) wird über ein Prisma (P) zu einem Mikroskop (M) gelenkt. Dazu ist vor dem Mikroskop ein Prisma platziert, dass hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet ist. Die Leistung des Lasers wird über Abschwächer (AS) eingestellt, die sich direkt hinter dem Laser befinden. Hinter den Abschwächern wurde bei manchen Messungen eine Linse (L_A) platziert, deren Funktion etwas später beschrieben wird. Im Mikroskop wird ein kleiner Teil des Laserlichts über einen Strahlteiler (ST) auf das Mikroskopobjektiv (Obj) umgelenkt (siehe 2.3 b)). Das Objektiv fokussiert

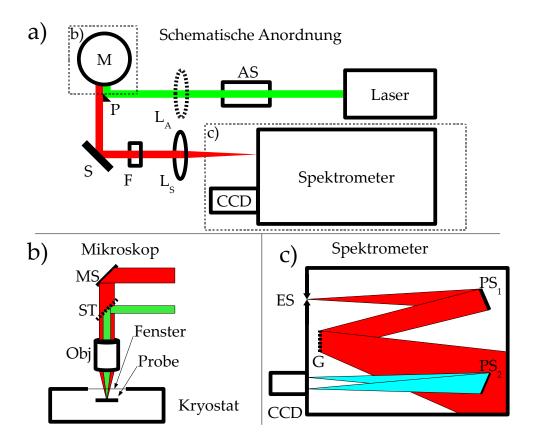


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Photolumineszenzlabors. Teil a) zeigt die Anordnung auf dem optischen Tisch. In Teil b) ist der Strahlengang im Mikroskop skizziert. Teil c) zeigt die Funktionsweise des Spektrometers. Die einzelnen Elemente werden im Text erklärt.

den Laser durch ein Fenster im Kryostaten auf die Probe, so dass ein Spot von ungefähr 1 μ m Durchmesser entsteht. Das Photolumineszenzsignal der Probe wird (zusammen mit dem reflektierten Laserstrahl) vom Mikroskopobjektiv aufgesammelt und trifft wieder auf den Strahlteiler (ST). Dabei wird ein kleiner Teil des Lichts reflektiert. Ein Großteil des Lichts wird allerdings transmittiert und über einen dahinter liegenden Spiegel (MS) aus dem Mikroskop heraus geführt. Ein nächster Spiegel (S) lenkt das Licht in Richtung des Spektrometers. Bevor das Licht in das Spektrometer gelangt, passiert es einen Filter (F), der aus dem Strahl den Anteil des reflektierten Laserlichts entfernt. Eine Linse (L_S) fokussiert den Strahl anschließend auf den Eingangsspalt (ES) des Spektrometers, welches das Licht spektral zerlegt und auf eine Detektorkamera (CCD) reflektiert.

Der Strahlteiler (*ST*) im Mikroskop ist so gewählt, dass nur ca. 10% des Lichts reflektiert werden. Dies führt dazu, dass zwar einerseits ein Großteil (ca. 90%) des Laserlichts gar nicht auf die Probe gelangt, aber anderseits so nur 10% des Photolumineszenzsignals verloren geht. Die Wahl wurde dadurch motiviert, dass

Vergrößerung	20×	50×	100×
Brennweite	9.0 mm	3.6 mm	1.8 mm
numerische Apertur	0.4	0.5	0.8
Spotdurchmesser (fokussiert)	$\approx 6 \mu m$	$\approx 1 \ \mu m$	$\approx 0.8 \ \mu m$
Spotdurchmesser (aufgeweitet)	$\approx 50 \ \mu m$	$\approx 15 - 20 \mu m$	$\approx 7~\mu m$
Auflösung auf der Kamera (px/μm)	4.7 ± 0.3	10.6 ± 0.5	22.6 ± 1.0

Tabelle 2.1: Übersicht über die relevanten Daten der verwendeten Mikroskopobjektive. Die Spotdurchmesser wurden durch genaues Verfahren der Probe unter dem Laserstrahl abgeschätzt. Die Angabe der aufgeweiteten Spotdurchmesser bezieht sich auf die Verwendung einer Linse (L_A) der Brennweite f=600 mm vor dem Mikroskop und Licht der Wellenlänge $\lambda=633$ nm.

man im Allgemeinen ausreichend Laserleistung zur Verfügung hat aber sehr schwache Signale messen will.

Der Mikroskopspiegel (*MS*), der das Messsignal vom Mikroskop aus in Richtung des Spektrometers leitet, ist drehbar gelagert. So ist es möglich, ihn aus dem Strahlengang zu entfernen, um sich die Probenoberfläche durch die Okulare des Mikroskops anzuschauen. Dies erleichtert die Feinjustierung des Lasers. Bevor der Spiegel aus dem Strahlengang entfernt wird, ist es wichtig zu prüfen, dass ausreichend starke Abschwächer im Strahlengang platziert sind, da es zu irreparablen Augenschäden kommen kann, wenn man in den unabgeschwächten Laserstrahl schaut.

Es stehen drei verschiedene Mikroskopobjektive zur Auswahl: 20-, 50- und 100fache Vergrößerung. In der Tabelle 2.1 sind die wichtigsten Parameter aufgelistet. Da mit steigender Vergrößerung die Brennweite baugleicher Objektive abnimmt, steigt die numerische Apertur, also der Raumwinkel, von dem Licht aufgesammelt werden kann. Bei dem Objektiv mit hundertfacher Vergrößerung ist die Brennweite so klein, dass der Anteil der Wegstrecke durch das Glas des Kryostatfensters einen merklichen Einfluss auf die Abbildung hat. Das Bild wird sehr unscharf und verschwimmt an den Rändern des Sichtfeldes. Entfernt man den Deckel des Kryostaten, so ist die Schärfe vergleichbar mit den anderen Objektiven. Vergleichsmessungen bei Raumtemperatur zeigten, dass ein großer Teil des PL-Signals durch das Fenster verloren geht. Ein weiteres Problem ist, dass die geringe Bildschärfe das Finden des Fokuspunktes des Objektiv erschwert, was das Signal stark beeinflusst. Für jedes Objektiv wurde die Auflösung auf der CCD- Kamera bestimmt. Dazu wurde ein markanter Probenort gesucht und dieser mit Hilfe des geeichten Schrittmotors auf einer Geraden von einem Rand der CCD zum gegenüberliegenden verfahren. So konnte die Distanz in Pixeln mit der Skala des Schrittmotors vergleichen werden.

Bei unseren Experimenten werden sowohl Ensemblemessungen an vielen Partikeln als auch an einzelnen Partikeln durchgeführt. Um bei den Ensemblemessungen bessere statistische Aussagen über viele Partikel treffen zu können, wurde der Laserspot aufgeweitet. Dazu wurde vor dem Mikroskop eine Linse (L_A) der Brennweite 600 mm im Strahlengang platziert. Diese sorgt dafür, dass der Laserstrahl seine Parallelität verliert und somit durch das Mikroskopobjektiv nicht mehr auf einen kleinen Spot fokussiert wird. Für die Messungen an einzelnen Partikeln wurde teilweise auch der Laserspot aufgeweitet, wenn die Partikeldichte auf der Probenoberfläche gering genug war. Dies hat den Vorteil, dass auch bei einem leichten Drift der Probe das untersuchte Partikel im Laserspot bleibt.

Bei dem Spektrometer handelt es sich um das Modell THR-1000 der Firma Jobin Ivon, dessen Funktionsweise in Teil c) der Abbildung 2.3 dargestellt ist. Das von der Linse (L_S) auf den Eingangsspalt fokussierte Licht trifft auf einen Parabolspiegel (PS_1) , der es parallelisiert und auf ein Gitter (G) reflektiert. Das Gitter zerlegt das Licht in seine spektralen Anteile. Ein Teil des zerlegten Lichts (hier türkis) trifft auf einen zweiten Parabolspiegel (PS2) und wird auf die Detektorkamera fokussiert. Das Gitter ist drehbar gelagert, so dass der spektrale Bereich des Lichts, der auf den zweiten Spiegel trifft, variiert werden kann. Aufgrund der fokalen Länge des Spektrometers von einem Meter und der hohen Stichzahl des Gitters von 1200 Stichen pro Millimeter kommt in der Detektorkamera nur ein Wellenlängenbereich der Breite von etwa 6 nm an. Um ein Spektrum über einen größeren Wellenlängenbereich zu erhalten, werden viele einzelne solcher spektralen Fenster überlappend zusammengesetzt. In dieser Arbeit wurde bei allen Messungen eine Schrittweite des Spektrometers von 4 nm verwendet, damit ausreichend Überlapp vorhanden ist. Für ein Spektrum über 100 nm wurden also 25 spektrale Fenster benötigt.

Es ist möglich, das Gitter (*G*) im Spektrometer so auszurichten, dass es wie ein Spiegel wirkt, und das ankommende Licht nicht spektral zerlegt. So erhält man auf dem Detektor eine Abbildung des Eingangsspaltes (*ES*). Dieser Betriebsmodus wird als *Nullte Beugungsordnung* bezeichnet und erlaubt es, Abbildungen der Probenoberfläche aufnehmen zu können. Ferner erleichtert dieser Modus die Justierung. Analog wird der spektrale Betriebsmodus als *Erste Beugungsordnung* bezeichnet.

Als Detektorkamera wird das Modell PicoStar HR12 der Firma LaVision verwendet, die für einen Wellenlängenbereich von 500 nm bis 1000 nm (\triangleq 2.5 – 1.25 eV) ausgelegt ist. Die Kamera besitzt einen CCD-Chip, der das einkommende Licht ortsaufgelöst in elektrische Signale konvertiert. In der Folge wird die Richtung parallel zum Spektrometerspalt als *y*-Richtung, und die Richtung, in die das Licht durch das Spektrometergitter spektral zerlegt wird, als *x*-Richtung bezeichnet. Man kann die Belichtungs- / Integrationszeit $t_{\rm int}$ der Kamera frei einstellen, so dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden kann. Je höher die Belichtungszeit ist, desto besser ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Üblicherweise wurde $t_{\rm int}$ zwischen 5 und 15 Sekunden als Kompromiss zwischen Messdauer und Signalstärke gewählt. Ein großer Vorteil dieser Kamera ist ihre hohe Geschwindigkeit, die Integrationszeiten im Pikosekundenbereich erlaubt. Für diese Arbeit war aber eine andere Eigenschaft der Kamera wichtiger, nämlich,

dass die Ortsinformationen des CCD-Chips in y-Richtung erhalten bleiben, wobei diese Richtung genau parallel zum Eingangsspalt des Spektrometers gewählt ist. So ist es möglich neben spektralen auch örtliche Informationen des PL-Signals zu messen. Es gibt andere Kamera-Spektrometer-Kombinationen, die nur spektrale Informationen ausgeben, indem über alle Pixel in y-Richtung summiert wird. Die Ortsinformation hilft bei der Identifikation des Ortes des Signals auf der Probe und erlaubt daher eine weitere Feinjustierung. Der CCD-Chip des Detektors besitzt eine Bildfläche von $8.9 \times 6.7 \text{ mm}^2$, auf der $1376 \times 1040 \text{ Pixel angeordnet sind.}$ Die Pixelgröße beträgt $6.45 \times 6.45 \,\mu\text{m}^2$. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses werden jedoch immer vier Pixel (2x2) aufaddiert. Dieses wird als hardware binning bezeichnet. Übrig bleiben 688 × 540 Pixel und es ergibt sich eine theoretische spektrale Auflösung in x-Richtung von ungefähr 100 Pixel pro Nanometer oder 40 Pixel pro Millielektronenvolt. In der Realität wird die Auflösung durch die Öffnung des Eingangsspaltes (ES) verschlechtert, da schräge Strahlen hindurch kommen können, die gar nicht genau im Fokuspunkt des Objektives liegen. Ein leicht schräger Strahl wird am Gitter anders gebeugt und gelangt so auf einen falschen Bereich der Kamera. Je weiter der Spalt geöffnet ist, desto mehr schräge Strahlen kommen hindurch. Bei den Messungen in dieser Arbeit war der Spalt meistens auf 200 µm eingestellt, da sich dies als guter Kompromiss zwischen Signalstärke und Auflösung herausstellte. Die Detektorkamera zeigt selbst bei geschlossenem Spektrometerspalt schwaches Hintergrundrauschen, das auf die Elektronik zurückzuführen ist. Dies wird durch eine Dunkelmessung vor der eigentlichen Messung ermittelt, so dass der Untergrund vom Signal subtrahiert werden kann. Die Messsoftware macht dies automatisch. Allerdings besitzen die Spektren hinterher immer noch ein schwaches Hintergrundsignal. Die Ursache ist, dass die Messsoftware keine negativen Werte für die Intensität erlaubt, die entstehen, wenn man von der Intensität eines jeden Pixels den Mittelwert abzieht. Die Pixel mit nun negativer Intensität erhalten den Wert Null. Somit ist der neue Mittelwert größer als Null.

Der Kryostat der Firma CryoVac ist ein Helium-Durchflusskryostat, der es ermöglicht, die Probe auf Temperaturen bis zu 2 K abzukühlen. Dabei wird die Verdunstungskälte ausgenutzt, um noch unter die Siedetemperatur des Heliums von 4.2 K abzukühlen. Die Probe wird auf einem Metallblock platziert, dessen Rückseite durch Helium gekühlt wird. Dabei kommt sie nicht in Kontakt mit dem Helium sondern befindet sich in Vakuum. Die Temperatur kann über einen Heizdraht und einen Regler auf einen konstanten Wert geregelt werden. Dies erfordert zur Zeit noch eine manuelle Eingabe am Gerät. In Zukunft wäre es denkbar, dieses über den Messrechner zu steuern und die Temperatur während der Messung mit zu protokollieren. Der dazu nötige Wechsel des Laborrechners ist bereits erfolgt, wie unten berichtet wird.

Im Kryostat befindet sich ein Schrittmotor, der die Feinpositionierung der Probe ermöglicht. Da die Probe direkt auf die CCD-Kamera abgebildet werden kann, können die Richtungen der Bewegung der Probe mit der CCD-Kamera korreliert werden. Der Schrittmotor benötigt 40 Schritte, um die Positionierungseinheit um einen Mikrometer zu bewegen und erlaubt somit theoretisch eine Positionierung

mit einer Genauigkeit von 25 nm. In der Praxis stellte sich jedoch heraus, dass eine Positionierung genauer als 150 nm kaum möglich ist, da der Schrittmotor etwas Spiel besitzt. Das Spiel unterscheidet sich leicht, je nachdem aus welcher Richtung man an den selben Ort heran fährt. Man kann versuchen diesen Effekt zu minimieren, indem man immer aus derselben Richtung an den gewünschten Ort heran fährt. Für die Feinjustierung ist dies jedoch sehr umständlich.

In dem Labor stehen drei verschiedene Laser zur Verfügung. Ein roter Helium-Neon-(HeNe)-Laser der Wellenlänge 633 nm ($\hat{=}1.96$ eV) kann eine maximale Ausgangsleistung von 17 mW erzeugen. Ein Nachteil dieses Lasers ist, dass er in dem Wellenlängenbereich von 600 bis 900 nm sehr viele scharfe Neonlinien zeigt. Diese können durch das Einfügen eines Kantenfiters auf Kosten der Ausgangsleistung herausgefiltert werden. In dieser Arbeit wurde stets ein Filter direkt hinter dem Laser platziert, der Licht oberhalb von 633 nm unterdrückt. Dieser Filter verringert die Laserleistung um etwa 35%.

Der Coherent Verdi V5 Laser emittiert bei einer Wellenlänge von 532 nm ($\hat{=}2.33$ eV) und erzeugt somit grünes Licht. Es handelt sich dabei um einen diodengepumpten Festkörperlaser. Zwei leistungsstarke Laserdioden der Wellenlänge 811 nm pumpen dabei einen Vanadatkristall, der Licht der Wellenlänge 1064 nm erzeugt. Dieses Licht wird dann in einem Lithiumtriborat (LBO)-Kristall zu 532 nm frequenzverdoppelt. Der Laserstrahl enthält leichte Überreste des Lichts der Pumpdioden bei der Wellenlänge von 811 nm ($\hat{=}1.53$ eV). Der Laser ist in der Lage, hohe Ausgangsleistungen bis zu 5000 mW zu erzeugen und wird auch als Pumplaser für einen Titan-Saphir-Laser verwendet.

Weiter steht im Labor ein Titan-Saphir-Laser zur Verfügung. Dieser Laser mit der Typenbezeichung Coherent Mira 900C ist ein durchstimmbarer Laser, der Licht im Wellenlängenbereich 700 bis 820 nm mit einer Ausgangsleistung bis zu 800 mW erzeugen kann. Er wird durch den grünen Laser optisch gepumpt. Dieser Laser wird für die Messungen in dieser Arbeit nicht verwendet wurde, er soll aber der Vollständigkeit halber erwähnt werden.

Die Ansteuerung der Messapparatur und die Datenaufnahme erfolgen mit der Software "Davis", von der Firma LaVision (dem Hersteller der Detektorkamera). Eine Stärke der Software ist die Möglichkeit eigene Makros zu erstellen, die viele Prozesse automatisieren können. Für diese Arbeit wurden mehrere neue Makros für kleine Automatisierungen geschrieben und bereits vorhandene erweitert. Mit Hilfe der Makros ist es möglich, Geräte anzusteuern, die über eine serielle Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden sind, so zum Beispiel das Spektrometer. Im Laufe dieser Arbeit wurde der vorherige Messrechner durch einen neuen ersetzt. Dies brachte einige Veränderungen in der Ansteuerung der Apparatur mit sich. Der neue Rechner besitzt neben seriellen Anschlüssen nun auch USB- und GPIB-Schnittstellen, welche weitere Automatisierungen ermöglichen. Für die Zukunft wäre vor allem die Ansteuerung und das Auslesen der Temperaturregeleinheit interessant.

2.9 Probenpräparation

Alle in dieser Arbeit untersuchten Partikel wurden in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Weller im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg synthetisiert. Die Partikel lagen in einem Lösungsmittel gelöst vor. In dem verwendeten Messaufbau für Photolumineszenzmessungen ist es nur möglich Partikel zu untersuchen, die sich auf einem Substrat befinden. Es gibt verschiedene Verfahren, die Partikel aus der Lösung zu extrahieren und auf ein Substrat zu bringen. Die beiden in dieser Arbeit verwendeten sollen hier kurz vorgestellt werden.

Das einfachste Verfahren ist das Auftropfen (engl.: drop coating). Dabei wird die Lösung mit einer Pipette mikrolitergenau auf das Substrat gegeben. Nach kurzer Zeit verflüchtigt sich das Lösungsmittel, so dass die Partikel allein auf dem Substrat zurückbleiben. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass durch das langsame Verflüchtigen des Lösungsmittels die Partikel immer weiter zum Zentrum des Tropfens hin wandern, da dort am längsten noch Lösungsmittel vorhanden ist. So kommt es zu einer erhöhten Konzentration in der Substratmitte. Diesem Effekt kann man entgegen wirken, indem man ein Labortuch verwendet, um das Lösungsmittel von der Substratoberfläche vorsichtig zu entfernen, bevor es sich auf einen Tropfen in der Substratmitte reduziert hat. Allerdings werden so auch Partikel von dem Substrat entfernt.

Eine gut kontrollierbare Alternative zum Auftropfen, bei der auch gut homogene Partikeldichten erzeugt werden können, ist die Rotationsbeschichtung (engl.: spin coating). Dabei wird ein Tropfen der Lösung mittig auf ein Substrat gegeben und dann durch schnelles Rotieren der Probe zu einem dünnen Film verdünnt, bevor sich das Lösungsmittel verflüchtigt hat. Bei hohen Drehzahlen von 1000 bis 6000 Umdrehungen pro Minute wird ein Großteil der Lösung von dem Substrat herunter geschleudert. Bei diesem Verfahren kommt es zu einer Erhöhung der Konzentration direkt am Rand der Probe.

Beide vorgestellte Verfahren wurden in dieser Arbeit verwendet. Gemein ist beiden, dass mit nur sehr geringem präparativem Aufbau aus Lösungen Proben für optische Untersuchungen vorbereitet werden können.

There's plenty of room at the bottom!

(Richard P. Feynman, 1959)

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen an verschiedenen Nanokristallen gezeigt. Der Fokus liegt auf CdSe-Nanokristallen, da diese aufgrund der besonders hohen Stabilität und Quantenausbeute Untersuchungen an einzelnen Nanokristallen ermöglichen. Des Weiteren werden InP-Nanokristalle aus der Gruppe der III-V-Halbleiter untersucht sowie erste Messungen an magnetischen Nanokristallen, die mit einer CdSe-Schale umgeben sind, gezeigt.

3.1 CdSe-Nanokristalle

Gerwin Chilla untersuchte im Rahmen seiner Doktorarbeit [Chilla, 2007] den Einfluss von unterschiedlichen Schalen und Liganden auf die Photolumineszenz von einzelnen CdSe-Nanokristallen, die in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Weller im Institut für Physikalisch Chemie der Universität Hamburg von Marija Nikolic synthetisiert wurden. Die Synthese ist in der Veröffentlichung [Mekis et al., 2003] beschrieben. In einer weiteren Kooperation mit Dr. Andreas Frömsdorf aus der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Förster desselben Instituts wurden die Liganden der Nanokristalle ausgetauscht und die Nanokristalle in einen dünnen Polymerfilm auf dem Substrat eingebettet. Besonders stabile Photolumineszenz und eine hohe Quanteneffizienz zeigten CdSe/CdS/ZnS-Core/Shell/Shell- Nanokristalle, die als Liganden Polyethylenoxid (PEO) besaßen und in einem Film aus dem selben Polymer eingebettet waren. Es konnten Nanokristalle gefunden werden, die fast kein Blinken und Schieben zeigten. Diese ermöglichten die Identifikation von diskreten akustischen Phononen in den Spektren, die aufgrund des Confinements auftreten. Eine Veröffentlichung dazu ist im Oktober 2007 bei Physical Review Letters eingereicht worden [Chilla et al., 2007]

Ein Ziel dieser Arbeit war die Fortführung der Arbeit von Gerwin Chilla. Seine Untersuchungen fanden im Ramanlabor dieser Forschungsgruppe statt. Eine Aufgabe dieser Arbeit war die Portierung des Experiments in das Photolumineszenzlabor, das mit einem Spektrometer höherer Auflösung ausgestattet ist. Im Gegensatz zu dem Spektrometer des Ramanlabors ist es im Photolumineszenzla-

bor möglich, die Probe auch in der Nullten Beugungsordnung¹ zu untersuchen, was statistische Untersuchungen des Blinkens ermöglichen sollte.

3.1.1 Ensemblemessungen

Für die Portierung des Experiments in das Photolumineszenzlabor sollten zunächst Photolumineszenzmessungen an einem Ensemble von vielen Nanokristallen mit einer statistischen Größenverteilung durchgeführt werden. Es sollten dieselben Proben untersucht werden, an denen Gerwin Chilla einzelne Nanokristalle untersucht hat. Die Probe, an der er seine besten Ergebnisse gemessen hat, wurde nicht verwendet, um diese zu schonen. Das erste Ziel war eine Messreihe bei verschiedenen Temperaturen. Diese sollte zeigen, ob die Intensität des Photolumineszenz (PL)-Signals der Nanokristalle eine starke Temperaturabhängigkeit besitzt. Man erwartet ein stärkeres PL-Signal bei kalten Temperaturen, da weniger nicht-strahlende Rekombinationskanäle möglich sind. Besonders gute Nanokristalle für optische Anwendungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie auch bei Raumtemperatur nur wenige nicht-strahlende Rekombinationskanäle besitzen. Somit ist die Temperaturabhängigkeit des PL-Signals ein Indikator für die Qualität der Nanokristalle. Je geringer der Unterschied der Photolumineszenz zwischen Raumtemperatur- und Tieftemperaturmessungen ist, desto näher ist man an der maximalen Ausbeute. Erwartet wird weiterhin eine Blauverschiebung des Maximums des PL-Signals mit sinkender Temperatur. Diese wird durch die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bestimmt. Beim Abkühlen von Raumtemperatur auf 4 K nimmt die Bandlücke von CdSe-Volumenmaterial um etwa 100 meV zu, wie in [Landolt-Börnstein, 1999] gezeigt ist.

Für die ersten Ensemblemessungen wurde der Mikro-PL-Aufbau verwendet, wie er in Abschnitt 2.8 auf Seite 16 beschrieben ist. Es wurde das Mikroskopobjektiv mit der geringsten Vergrößerung (20-fach) verwendet, damit möglichst viele Nanokristalle angeregt werden konnten und so eine statistische Aussage getroffen werden kann. Der grüne Laser der Wellenlänge von 532 nm (\triangleq 2.33 eV) wurde verwendet, da das erwartete PL-Signal in der Nähe von 2.07 eV liegt. Ein Notchfilter filterte das reflektierte und gestreute Laserlicht vor dem Spektrometer aus dem PL-Signal heraus. Es wurde dieser Filter verwendet, da er Messungen dicht an der Energie des Lasers erlaubt und im übrigen spektralen Bereich nahezu zu 100% transparent ist.

Es stellte sich als ausgesprochen schwer dar, ein Ensemblesignal in der Mitte der Proben zu finden, da die Proben eine äußerst geringe Nanokristalldichte von weniger als $1/\mu m^2$ besaßen. Mit dem Mikroskop waren Anhäufungen vom Material am Rand der Probe zu erkennen, die sich wie Dünen am Probenrand entlang zogen. Diese Anhäufungen sind durch die bei der Probenpräparation verwendete Rotationsbeschichtung entstanden. Das PL-Signal dieser Anhäufungen war weitaus stärker als das Signal von der Probenmitte. Es wurde eine erste

¹vgl. Seite 19

25

Temperaturserie aufgenommen. Diese zeigte, dass es nötig ist, den Fokus des Lasers vor jeder Messung nachzuregeln. Die Ursache ist eine leichte Änderung der Höhe der Probenoberfläche unter dem Objektiv, hervorgerufen durch die Veränderung der Ausdehnung des Metallblocks, auf dem die Probe im Kryostaten liegt. In den Messungen äußerte sich dies in einer Änderung der Intensität des PL-Signals, die eine willkürliche Temperaturabhängigkeit zeigte. Es zeigte sich, dass es circa zehn Minuten bei konstanter Temperaturanzeige des Sensors dauert, bis sich der Fokus nicht mehr ändert.

Bei der nächsten Temperaturserie wurde der Fokus vor jeder Messung nachgeregelt. Dazu wurde der Fokus so eingestellt, dass Unregelmäßigkeiten auf der Probenoberfläche scharf zu erkennen waren. Der dazu nötige Blick durch das Mikroskop zeigte, dass die Änderung der Temperatur auch den Probenort in xund y-Richtung leicht verändert hatte. Dies hatte zur Folge, dass eine Messung auf einer dünnen Anhäufung am Rand aufgrund der starken lokalen Änderung der Nanokristalldichte nicht mehr in Frage kam, da dort bereits ein geringer Drift sehr starken Einfluss auf das PL-Signal gehabt hätte. Des Weiteren konnte während des Abkühlens der Probe bei einer Temperatur von 200 K die Bildung von kleinen Tröpfchen auf der Substratoberfläche festgestellt werden. Tröpfchenbildung wurde aber auch bei Messungen an anderen Proben in dem Kryostaten beobachtet. Die genaue Ursache dieser Tröpfchen ist bis heute ungeklärt. Längeres Pumpen am Isolationsvakuum des Kryostaten auf einen Druck im Bereich von 10⁻⁶ mbar vor dem Abkühlen vermindert die Tröpfchenbildung. Das Problem der Tröpfchenbildung wurde auch von anderen Forschungsgruppen in Kryostaten der Firma CryoVac beobachtet.

Für die dritte Temperaturserie wurde ein Ort gesucht, der zwar eine Anhäufung von Material besaß, die allerdings so ausgedehnt war, dass eine geringe Ortsänderung keinen Einfluss auf das PL-Signal hatte. Dies wurde durch mehrere Messungen in einer Umgebung von ±5 µm in jeder Richtung überprüft. In der Nähe des Ortes, an dem gemessen wurde, befanden sich kleine markante Stellen, die deutlich mit dem Mirkoskop zu erkennen waren. Diese ermöglichten es, den Probenort nachzuregeln, falls der Drift größer als 5 µm sein sollte. Vor jeder Messung wurde also die Position relativ zu diesen markanten Stellen verifiziert.

Es wurde das Objektiv mit der 50-fachen Vergrößerung gewählt, da die höhere Vergrößerung das Nachregeln erleichterte. Der grüne Laser der Wellenlänge 532 nm (\triangleq 2.33 eV) wurde bei einer Ausgangsleistung von 10 mW ohne Abschwächer auf die Probe gebracht. Da die Laserleistung nicht protokolliert wurde, musste diese nachträglich aus anderen Messungen abgeschätzt werden. Vermutlich lag sie am Probenort bei etwa 3 mW, was vergleichsweise hoch ist. Die Integrationszeit der Kamera pro spektralem Bereich betrug bei allen Messungen $t_{\rm int}=30~{\rm s}$. Die Gesamtmesszeit pro Spektrum lag bei etwa 15 Minuten. Zwischen den Messungen wurde die Temperatur verändert. Es dauerte etwa 30 Minuten bis eine konstante Temperatur erreicht wurde. Der Laser wurde zwischen den Messungen nicht abgeblockt, so dass die Probe während der gesamten Messzeit beleuchtet wurde. Begonnen wurde die Messreihe bei Raumtemperatur. Es wurde

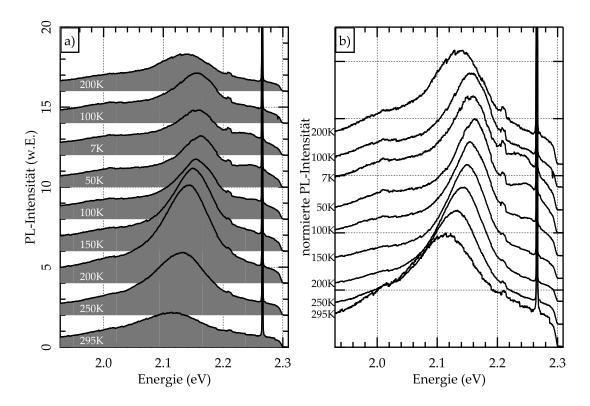


Abbildung 3.1: Temperaturserie von PL-Spektren eines Ensembles von CdSe-Nanokristallen. Die Spektren sind in der Reihenfolge der Messungen dargestellt, spätere Messungen wurden mit einem größeren Offset versehen. Teil a) zeigt die gemessenen Daten, die auf der Intensitätsachse gegeneinander verschoben wurden. Teil b) zeigt dieselben Messungen, normiert auf das Maximum des PL-Signals. Das Hintergrundsignal der Kamera ist subtrahiert.

in Schritten von 50 K bis auf 7 K abgekühlt und anschließend wieder auf 100 und 200 K erwärmt. Während des Abkühlens wurde bei einer Temperatur von 200 K wieder die Bildung von Tröpfchen auf der Substratoberfläche beobachtet.

Abbildung 3.1 a) zeigt die gemessenen Spektren, wobei zur besseren Darstellung die Messungen je um zwei Einheiten vertikal verschoben wurden. Das Hintergrundsignal der Kamera ist von den Spektren subtrahiert. In Teil b) der Abbildung sind dieselben Spektren auf ihr Maximum normiert dargestellt, um die Änderung der Position besser zu erkennen. Die Spektren wurden mit einem Offset von 0.2 Einheiten in vertikaler Richtung versehen.

Am rechten Rand der Spektren kann man deutlich das Einsetzen des Notchfilters erkennen, der verhindert, dass das reflektierte Laserlicht in das Spektrometer gelangt. Auf der hochenergetischen Seite ist ein scharfer Peak der Energie 2266 meV zu erkennen. Dabei handelt es sich um von Phononen im Siliciumsubstrat, also ein Ramansignal. Silicium besitzt ein optisches Phonon, dessen Energie im Bereich von 519 cm^{−1} (= 64.3 meV) liegt [Temple und Hathaway, 1973]. Die energetische Entfernung des gemessenen Peaks von der Energie des Lasers 2.33 eV stimmt mit dem Literaturwert des Siliciumphonons gut überein. Bei 2205 − 2215 meV ist

27

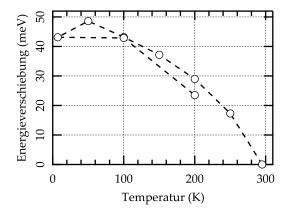


Abbildung 3.2: Die Position des Maximums des PL-Signals aus der in Abbildung 3.1 gezeigten Temperaturserie, erhalten aus einem Gauß-Fit der Umgebung der Maxima. Die Energieangaben beziehen sich auf die Messung bei Raumtemperatur, deren Maximum bei 2112 meV liegt. Begonnen wurde die Messreihe bei Raumtemperatur.

ein zweiter kleinerer und breiterer Peak zu erkenne. Dabei handelt es sich um zwei nah beieinander liegende Zwei-Phononen-Ramansignale, die ebenfalls in [Temple und Hathaway, 1973] beschrieben werden.

Der breite Peak mit dem Maximum bei der Energie von etwa 2.10 – 2.15 eV wird der PL-Emission der Nanokristalle zugeordnet. Die Form ist untypisch: Eine statistische Größenverteilung von Nanokristallen sollte ein gaußförmiges PL-Signal zeigen. Stattdessen befindet sich ein breiter Untergrund unterhalb einer Gauß-Verteilung. Ferner sind die Spektren nicht symmetrisch um ihr Maximum: Die niederenergetische Seite besitzt etwas mehr PL-Intensität. Das kann man nicht durch Ausbleichen der Nanokristalle erklären, da die Messungen auf der hochenergetischen Seite begonnen haben. Somit sollte eher die hochenergetische Seite mehr PL-Signal zeigen. Vermutlich handelt es sich um den in Abschnitt 2.3 beschriebenen FRET-Effekt: Nanokristalle auf der hochenergetischen Seite des Maximums regen Nanokristalle auf der niederenergetischen Seite an, anstatt selber ein Photon zu erzeugen.

Entgegen der Erwartung besitzt nicht die Messung bei der kältesten Temperatur die höchste PL-Intensität, sondern die erste Messung bei 200 K, die beim Abkühlen der Probe gemessen wurde. Es ist möglich, dass die Tröpfchen, die sich bei dieser Temperatur ausgebildet haben, die PL-Intensität der Messungen bei tieferen Temperaturen verringert haben. Vorstellbar ist, dass die Tröpfchen einen Teil des PL-Signals streuen, so dass weniger PL-Signal von dem Objektiv aufgesammelt werden kann. Eine andere Erklärung ist, dass die Nanokristalle im Laufe der Messreihe ausgeblichen, also beschädigt worden, sind. Für diese Theorie spricht, dass die Wiederholung der Messung bei der Temperatur von 200 K am Ende der Messreihe in eine deutlich geringere Intensität als die erste Messung bei 200 K resultierte. Aus den PL-Intensitäten der Messungen ist aus diesen Gründen keine verlässliche Aussage zu treffen.

Abbildung 3.1 b) zeigt deutlich eine Blauverschiebung des Maximums des PL-Signals bei abnehmenden Temperaturen. Die Änderung der Position des Maximums in Bezug zur Raumtemperaturmessung (2112 meV) ist in der Abbildung 3.2 gegen die Temperatur aufgetragen. Bei 50 K ist die Verschiebung mit etwa 50 meV im Bezug zur Raumtemperaturmessung am stärksten. Warum die Messung bei

der tiefsten Temperatur eine geringere Verschiebung zeigt, ist bis jetzt nicht eindeutig erklärt. Es ist möglich, dass es sich nicht um eine Eigenschaft der Nanokristalle handelt, sondern um einen Effekt, der mit dem breiten Untergrund zusammenhängt. Die Positionen der beiden Messungen bei 100 K stimmen sehr gut überein. Zwischen den beiden Messungen bei 200 K ist eine Abweichung von 5.5 meV zu beobachten. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Probe vor der letzten Messung noch nicht die vom Temperatursensor angegebene Temperatur erreicht hatte. Vorstellbar ist dies, da das Erwärmen von 100 K auf 200 K weitaus länger dauert als das Erwärmen um die ersten hundert Kelvin.

Die Messungen zeigten, dass es weitaus schwerer als erwartet ist, mit diesem Mikro-PL-Aufbau temperaturabhängige Messungen an Proben so geringer Nanokristalldichte durchzuführen.

In der Hoffnung bessere Ensemblemessungen an noch mehr Partikeln durchführen zu können, wurde der experimentelle Aufbau modifiziert. Die erste Idee war es, anstatt des Mikroskopobjektivs eine einfache Linse zu verwenden, die den Laser viel weniger stark fokussiert. Es funktionierte, allerdings war das PL-Signal schwächer als bei dem vorher verwendeten Mikro-PL-Aufbau. Die Ursache ist, dass die Linse, die nun das PL-Signal aufsammelt und parallelisiert, einen viel geringeren Raumwinkel über der Probe abdeckt und somit ein größerer Teil des PL-Signals verloren geht.

Ein weiterer Versuch war, einen anderen Kryostaten zu verwenden, der für makroskopische Messungen ausgelegt ist. Es wurde, der Makro-PL-Kryostaten aus dem Ramanlabor im Photolumineszenzlabor installierten. In diesem Kryostaten befindet sich die Probe auf Höhe der optischen Achse in einer Kammer mit drei Fenstern. Die Probe ist drehbar gelagert, so dass es möglich ist, den Laser durch ein Fenster einzustrahlen und das PL-Licht durch ein anderes aufzusammeln. Es wurden verschiedene Varianten der Anordnung ausprobiert. Bei allen Anordnungen war das PL-Signal kaum vom Untergrundsignal zu unterscheiden. Begründet wird dies durch den geringen Raumwinkel, unter dem das Licht aufgesammelt werden konnte. Dieser wurde durch den Durchmesser des Notchfilters von 25 mm begrenzt. Es war nicht möglich, auf diesen zu verzichten, da sonst zu viel Streulicht auftrat. Das Streulicht stammte von Beugungseffekten und Reflexionen an den Fensterscheiben des Kryostaten, die von den metallischen Innenflächen des Kryostaten reflektiert wurden. Während dieser Messungen wurden zwei Core/Shell/Shell-Proben beschädigt und standen daher für spätere Messungen nicht mehr zur Verfügung.

Nachdem auch diese Anordnung nicht zum Erfolg geführt hatte, wurden die Ensemblemessungen an den Proben der geringen Dichte beendet. Es wurde nun eine Probe mit sehr hoher Nanokristalldichte präpariert. Dazu wurden Nanokristalle derselben Synthese verwendet, die auch Gerwin Chilla untersucht hatte. Allerdings wurde bei diesen kein Ligandenaustausch vorgenommen. Einfaches Auftropfen² der Lösung der Nanokristalle auf ein Siliciumsubstrat erzeugte eine

²vgl. Seite 22

29

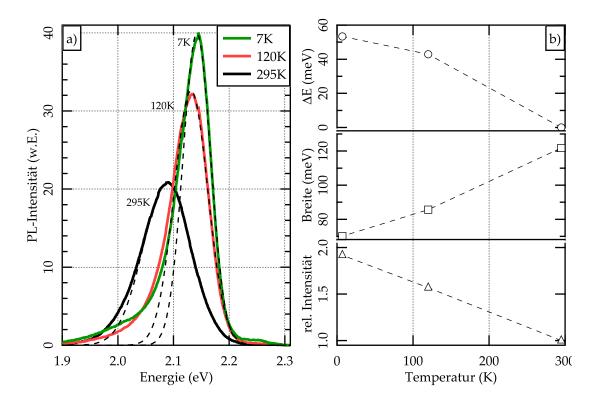


Abbildung 3.3: Temperaturserie an einer CdSe-NC-Probe hoher Dichte. Teil a) zeigt die Messungen bei den Temperaturen 295, 120 und 7 K. Zusätzlich zu den PL-Spektren sind Gauß-Fits eingezeichnet (gestrichelte Linien). Die erhaltenen Fitparameter sind in Teil b) dargestellt. Die relative Peakposition (\bigcirc) bezieht sich auf die der Raumtemperaturmessung von 2089 meV. Die Breite (\square) ist in der Mitte dargestellt. Die PL-Intensität (\triangle) ist auf die der Raumtemperaturmessung normiert.

hohe Dichte von Nanokristallen, die es erlaubte, Ensemblemessungen in dem Mikro-PL-Aufbau durchzuführen.

Bei diesen Messungen wurde zum ersten Mal der Laserstrahl durch eine 600 mm-Linse aufgeweitet, wie schon in Abschnitt 2.8 beschrieben wurde. Es wurde das Objektiv mit der 20-fachen Vergrößerung verwendet und eine geringe Laserleistung von nur 8 μ W (gemessen oberhalb des Kryostatfensters) gewählt. Dadurch konnte ein Ausbleichen der Nanokristalle ausgeschlossen werden. Aufgrund der hohen Nanokristalldichte reichte eine Integrationszeit von nur $t_{\rm int}=1$ s aus, um ein deutliches PL-Signal zu messen.

Abbildung 3.3 a) zeigt diese Messungen; Das Hintergrundsignal ist subtrahiert. Zusätzlich zu den Spektren ist je eine gefittete Gauß-Funktion eingezeichnet (gestrichelte Linien). Teil b) der Abbildung zeigt die Fitparameter. Die relative Peakposition (\bigcirc) und die PL-Intensität (\triangle) sind als Änderungen in Bezug auf die Raumtemperaturmessung dargestellt, während für die Breite (\square) die absoluten Werte angegeben sind. Bei der Raumtemperaturmessung liegt das Maximum des PL-Signals bei 2089 meV.

Für die Erstellung der Fits wurde nicht der ganze Datenbereich verwendet, da auf der niederenergetischen Seite eine Abweichung von einer Gauß-Kurve auftritt. Diese Abweichung steigt mit sinkender Temperatur. Auf der hochenergetischen Seite des Maximums wurden alle Daten verwendet, auf der niederenergetischen nur die, bei denen PL-Intensität oberhalb von 75% des Maximums liegt. Eine Übereinstimmung mit der Gauß-Kurve ist auf der hochenergetischen Seite bei allen drei Messungen gut. Die Erhöhung der PL-Intensität auf der niederenergetischen Seite des Maximums ist vermutlich, wie schon bei der Messung der Probe mit der geringen Dichte, auf den FRET-Effekt zurückzuführen. Der breite Untergrund, der bei der Messung an der Probe der geringen Dichte unter dem gaußförmigen PL-Signal lag, ist in dieser Messung nicht zu erkennen. Des Weiteren ist im Gegensatz zur ersten Temperaturserie kein Ramansignal der Siliciumphononen zu sehen, was durch die hohe Dichte von Nanokristallen auf der Probenoberfläche erklärt werden kann.

Die PL-Intensität steigt durch das Abkühlen auf 7 K fast um den Faktor 2. Im Vergleich zu anderen Messungen ist dies relativ wenig: In der Veröffentlichung [Valerini et al., 2005], die eine ähnliche Messung an CdSe/ZnS-Nanokristallen zeigt, ist die PL-Intensität bei 45 K bereits um den Faktor 7 höher als bei Raumtemperatur. Es ist zu beachten, dass diese Partikel eine Schale weniger besitzen als die hier untersuchten.

Wie erwartet, verschiebt sich die Position des Maximums der PL-Intensität bei kalten Temperaturen zu höheren Energien. Die relative Änderung von fast 50 meV ist im Einklang mit den von Valerini et al. gezeigten Messungen und auch mit den Messungen an der Probe geringer NC-Dichte, die Abbildung 3.1 zeigt. Die absoluten Werte der energetischen Position des Maximums weichen von den Messungen an der Probe der geringen Dichte ab, wie ein Vergleich der Spektren in den Abbildungen 3.1 und 3.3 a) deutlich macht. Die Energie des Maximums dieser Raumtemperaturmessung ist mit 2089 meV um 23 meV geringer als die auf der anderen Probe gemessene. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Nanokristalle, die bei der ersten (fokussierten) Messung untersucht wurden, zufällig im Mittel etwas kleiner waren als der Durchschnitt. Es ist auch möglich, dass der Ligandenaustausch einen Einfluss auf das PL-Signal hat.

Alle drei gemessenen Breiten sind etwas größer als die von Valerini et al. gezeigten. Vermutlich besitzt unsere Probe eine breitere Größenverteilung von Nanokristallen. Bei tiefen Temperaturen beträgt die Breite nur ein Drittel der Breite der Raumtemperaturmessung. Dies ist in Einklang mit den Messungen von Valerini et al.. Diese thermische Verbreiterung wird auf Exziton-Phonon-Wechselwirkungen zurückgeführt. Bei tiefen Temperaturen gibt es weniger Phononen im Kristall und somit weniger Wechselwirkungen.

Die Abweichung des PL-Signals von einer Gauß-Kurve wird auch in der zitierten Veröffentlichung beobachtet. Allerdings beobachten Valerini et al. eine Anhebung des PL-Signals auf beiden Seiten des Maximums. Eine Anhebung auf der hochenergetischen Seite des Maximums, die bei uns nicht zu erkennen ist, erklären die

Autoren durch die Anwesenheit von Nanokristallen, deren ZnS-Schale den CdSe-Kern nicht vollständig umschließt. Da die von uns untersuchten Nanokristalle zwei Schalen (CdS und ZnS) besitzen, ist das Fehlen dieser Anhebung nicht weiter verwunderlich.

Die niederenergetische Anhebung wird von Valerini et al. auch auf den FRET-Effekt des resonanten Energietransports von kleineren zu größeren Nanokristallen zurückgeführt. Da die von uns untersuchte Probe vermutlich eine breitere Größenverteilung von Nanokristallen besitzt als die von Valerini et al. verwendete Probe, kann dies erklären, dass der Effekt in unseren Messungen stärker ausgeprägt ist.

3.1.2 Untersuchungen an einzelnen Nanokristallen

Nach den Ensemblemessungen sollte das PL-Signal einzelner Nanokristalle untersucht werden. Dazu wurden wieder die Proben der geringen Nanokristalldichte verwendet, die schon Gerwin Chilla untersucht hatte. Aufgrund der in dem Kryostaten beobachteten Tröpfchenbildung wurde die Probe, an der Gerwin Chilla seine besten Messungen durchgeführt hatte, nicht verwendet. Da während der Ensemblemessungen zwei Core/Shell/Shell-Proben beschädigt worden sind, stand für diese Messungen nur eine CdSe/CdS-Core/Shell-Probe zur Verfügung. Von dieser wurde ein geringeres PL-Signal erwartet als das, welches Gerwin Chilla an den Proben mit zwei Schalen gemessen hatte.

Es sollte der Zeitverlauf des PL-Signals einzelner Nanokristalle untersucht werden. Dazu wurde das Spektrometergitter fest auf einen Energiebereich in der Nähe des Maximums des PL-Signals der Ensemblemessungen eingestellt und der Ort solange verfahren, bis das PL-Signal eines einzelnen Nanokristalls gefunden wurde. Die Probe wurde auf 4 – 10 K heruntergekühlt, da es bei diesen Temperaturen im Vergleich zur Raumtemperatur weniger nicht-strahlende Rekombinationskanäle gibt. Das erwartete PL-Signal ist hierbei um den Faktor zwei höher, wie die Temperaturmessreihe gezeigt hatte. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Breite der Spektrallinie von einzelnen Nanokristallen bei tiefen Temperaturen deutlich schmaler ist, wie in [Banin et al., 1999] gezeigt. Die Autoren fanden, dass die Spektrallinie eines einzelnen Nanokristalls bei 15 K etwa um einen Faktor 10 schmaler ist, als die Spektrallinie eines vergleichbaren Nanokristalls bei Raumtemperatur.

Die Mitte der Probe zeigte kein PL-Signal. In der Nähe des Randes hingegen gelang es, das PL-Signal einzelner Nanokristalle zu beobachten. Die Abbildung 3.4 illustriert Messungen an vier verschiedenen einzelnen Nanokristallen. Es wurden nacheinander viele Spektren bei gleicher, unveränderter Einstellung des Spektrometergitters aufgenommen. Dabei ist die PL-Intensität in Graustufen dargestellt, dunkel steht für hohe Intensität. Es ist die energetische Position des PL-Signals gegen die Zeit aufgetragen.

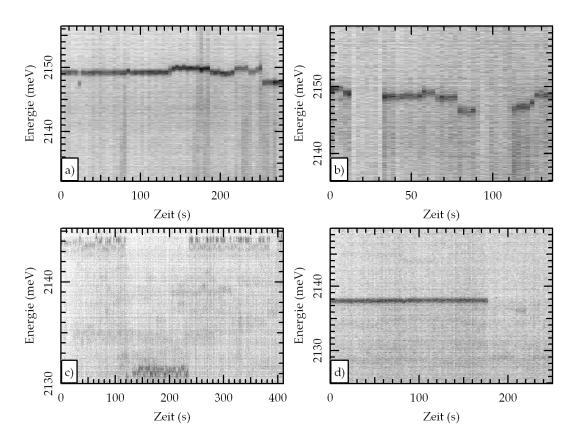


Abbildung 3.4: Zeitverlauf der Photolumineszenz einzelner Nanokristalle: Es wurden nacheinander viele Spektren bei gleicher, unveränderter Einstellung des Spektrometergitters aufgenommen. Die Intensität des PL-Signals ist in Graustufen dargestellt, dunkel steht für hohe Intensität. Die Integrationszeiten waren a) 4 s, b) 2.5 s, c) 1 s und d) 1.5 s. Bei den Messungen a) und b) kam noch eine Rechenzeit von circa 2 s zwischen zwei aufeinander folgenden Spektren hinzu. Diese wurde bei den Messungen c) und d) auf etwa 0.25 s reduziert.

Es wurden bei den gezeigten Messungen unterschiedliche Integrationszeiten $t_{\rm int}$ verwendet. Die beiden oberen Messungen (a) und b)) wurden mit einem älteren Makro zur Datenaufnahme gemessen, das etwa 2 s Rechenzeit zwischen zwei Spektren benötigte. Für die späteren Messungen wurde ein neues Makro geschrieben, welches nur etwa 0.25 s Rechenzeit zwischen der Aufnahme aufeinander folgender Spektren braucht und eine genauere Zeitangabe in Millisekunden protokolliert.

Im Teil a) der Abbildung ist eine Messung an einem Nanokristall dargestellt, der während der gesamten Messdauer PL-Signal aussendete. Die Integrationszeit der Kamera betrug $t_{\rm int}=4$ s. Während der ersten 100 Sekunden war die Spektrallinie konstant bei der gleichen Energie. Danach kam es zu leichten Schwankungen, bis sich bei der Messzeit von 250 s die Linie um 2 meV verschiebt. Genau diesen Wert hatte das PL-Signal bereits vorher für ein kurzes Zeitintervall angenommen. Dies kann durch den Stark-Effekt erklärt werden, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben.

Die zweite Messung (Abbildung 3.4 b)) zeigt einen Nanokristall, von dem in zwei

33

Zeitintervallen kein PL-Signal detektiert wurde. Er befand sich in einem dunklen Zustand, wie in Abschnitt sec:TH-NC-grundlagen beschrieben. Es ist deutlich zu erkennen, dass auch der Untergrund während der Zeit im ersten dunklen Zustand (Sekunden 13-20) an Signal verliert. Im zweiten dunklen Zeitintervall (Sekunden 90-110) ist das Hintergrundsignal etwas stärker. Es ist möglich, dass sich der Nanokristall in diesem Zeitraum gar nicht in einem dunklen Zustand befand, vielmehr kann es sein, dass das PL-Signal so weit verschoben ist, dass es nicht mehr im betrachteten Spektralbereich liegt. Vermutlich handelt es sich bei dem Teil des Untergrunds, der im dunklen Zustand verschwindet, um ein Ramansignal von Phononen: Es kommt manchmal bei der Rekombination von Elektron und Loch zu Anregungen von Phononen, die dann das PL-Signal dieser einen Rekombination um die Energie des erzeugten Phonons verringern. Analog kann die Vernichtung eines Phonons die Energie des PL-Signals erhöhen. Die Integrationszeit betrug $t_{\rm int}=2.5~{\rm s}.$

In Teil c) der Abbildung 3.4 ist die Messung an einem Nanokristall dargestellt, dessen PL-Intensität ausreichte, um die Integrationszeit auf $t_{int} = 1$ s zu reduzieren. Da bei dieser Messung außerdem das schnellere Messmakro verwendet wurde, ist die Zeitauflösung weitaus besser als bei den vorher diskutierten Messungen. Während der ganzen Messdauer variiert die Energie der Spektrallinie des Nanokristalls leicht. Zusätzlich ist während der ganzen Messzeit ein schnelles Blinken zu erkennen: Der Nanokristall wechselt sehr schnell von dunklen in leuchtende Zustände. Bei der Messzeit von 130 s verschiebt die Spektrallinie um 13 meV und bleibt für 110 s dort, bevor sie wieder auf die ursprüngliche Energie zurück schiebt. In der Zeit, in der das PL-Signal zur geringeren Energie verschoben ist, ist deutlich zu erkennen, dass das Untergrundsignal oberhalb dieser Energie geringer ist. Bei den anderen Messungen lässt sich bei genauerer Betrachtung dasselbe Verhalten erkennen: Das Untergrundsignal oberhalb der Energie des Maximums der PL-Intensität ist schwächer als auf der niederenergetischen Seite. Dies ist in Einklang mit der Vermutung, dass es sich bei diesem Teil des Untergrunds um ein Ramansignal von Phononen handelt, da bei tiefen Temperaturen kaum Phononen im Kristall vorhanden sind, die vernichtet werden können. Somit erwartete man auf der hochenergetischen Seite der PL-Linie weitaus weniger Ramansignale.

Die vierte Messung (Abbildung 3.4 d)) zeigt einen äußerst stabilen Nanokristall, dessen PL-Signal für 175 Sekunden nahezu konstant blieb. Nach dieser Zeit verschwand das PL-Signal des Nanokristalls gänzlich. Auch 400 Sekunden nach dem Start der Messung war es nicht wieder zu beobachten. Vermutlich wurde der Nanokristall durch die Bestrahlung mit zu hoher Laserintensität beschädigt. Wieder ist der Untergrund auf der hochenergetischen Seite des PL-Signals geringer als auf der niederenergetischen. Mit dem Verschwinden des PL-Signals verschwindet auch dieser Effekt, so dass hinterher der Untergrund überall gleich ist. Die Integrationszeit $t_{\rm int}$ betrug 1.5 Sekunden.

Das extrem konstante PL-Signal dieses Nanokristalls wurde nun untersucht. Dazu wurden alle 101 Spektren, bei denen ein scharfes PL-Signal derselben Energie detektiert werden konnte, aufaddiert. So konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis

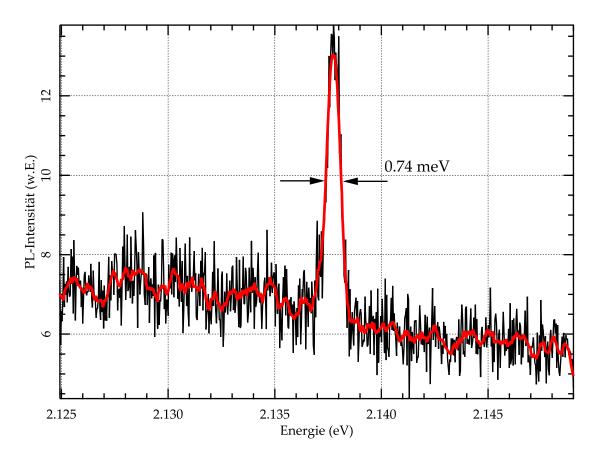


Abbildung 3.5: Aufsummierte Spektren eines einzelnen Nanokristalls: In dieser Abbildung sind die Spektren des in Abbildung 3.4 d) gezeigten Nanokristalls aufsummiert dargestellt. In rot ist das Spektrum geglättet dargestellt. Die niederenergetische Seite des PL-Signals wurde auf Anzeichen von Phononen untersucht.

verbessert werden. Abbildung 3.5 zeigt dieses Summenspektrum. Neben den Daten ist das Spektrum auch geglättet dargestellt. Die spektrale Breite des PL-Signals beträgt 0.74 meV.

Das Ziel war, mit dieser Darstellung Anzeichen für quantisierte akustische Phononen zu finden. Gerwin Chillas Arbeiten hatten bereits gezeigt, dass es möglich ist diese zu messen, wie in der Veröffentlichung [Chilla et al., 2007] beschrieben, die im Oktober 2007 bei Physical Review Letters eingereicht wurde. In diesem Spektrum sind keine eindeutigen Peaks zu erkennen, die quantisierten Phononen zugeordnet werden können, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist nicht groß genug ist. Die Messungen von Gerwin Chilla im Ramanlabor zeigten ein weitaus besseres Verhältnis.

Die Messungen an diesen Nanokristallen wurden leider ziemlich abrupt beendet, als der grüne Laser defekt war. Der HeNe-Laser der Wellenlänge von 633 nm (≘1.96 eV) konnte für die Messungen an diesen Nanokristallen nicht verwendet werden, da die Energielücke der Nanokristalle mit etwa 2.15 eV oberhalb der Laserenergie lag. In der Zwischenzeit, bis der Laser wieder repariert

35

war, wurden Messungen an anderen Partikeln durchgeführt, die in den nächsten Kapiteln gezeigt werden. Diese Partikel haben sich als so interessant erwiesen, dass die Messungen an den CdSe-Nanokristallen im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht wieder aufgenommen wurden.

3.2 InP-Nanokristalle

In diesem Abschnitt werden Messungen an Indiumphosphid-Nanokristallen gezeigt. Bei Indiumphosphid handelt es sich um einen III-V-Verbindungshalbleiter. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, Nanokristalle aus III-V-Halbleitern zu synthetisieren, die eine ähnlich hohe Quantenausbeute zeigen wie Nanokristalle aus II-VI-Halbleitern (z.B. CdSe). Während CdSe durch Ionenbindung gebunden ist, besitzt InP kovalente Bindungen, die zu mehr *trap states* an der Oberfläche führen. In der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Weller im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg ist es 2007 gelungen, InP-Nanokristalle zu synthetisieren, die in Lösung bei Raumtemperatur eine deutliche (rote) Farbe zeigen. Erste Ensemble-PL-Messungen dieser Partikel werden in diesem Abschnitt gezeigt.

Die untersuchte Probe wurde durch *drop coating*³ der in Lösung vorliegenden InP-Nanokristalle auf ein Siliciumsubstrat hergestellt. Die intensive Farbe der Lösung lässt auf eine hohe Partikelkonzentration schließen. Auf dem Substrat bildete sich eine dicke Schicht der Größe des aufgebrachten Tropfens. Diese war mit bloßem Auge zu erkennen, so dass anzunehmen ist, dass die Konzentration der Partikeln auf der dem Substrat ebenfalls sehr hoch ist.

Die ersten Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 3.6 zeigt eins der ersten aufgenommenen Spektren. Der Laserstrahl wurde für diese Ensemblemessung wieder mit einer Linse der Brennweite f=600 mm aufgeweitet. Es wurde das Objektiv mit der 20-fachen Vergrößerung verwendet, da dieses den aufgeweiteten Laserstrahl am wenigsten fokussiert. Die Integrationszeit der Kamera betrug $t_{\rm int}=1$ s.

Es ist zu erkennen, dass das PL-Signal neben einem Maximum bei einer Energie von 2.05 eV eine Schulter bei etwa 1.75 eV aufweist. Somit weicht die Form des PL-Signals deutlich von der der bisher untersuchten CdSe-Nanokristallen ab, wie sie zum Beispiel in Abbildung 3.3 dargestellt ist.

Eine Erklärung wäre, dass es sich um zwei verschiedene Größen von Nanokristallen handelt, die beide ein gaußförmiges Ensemblesignal zeigen. Mit Gleichung 2.6 erhält man die folgenden Nanokristalldurchmesser: 6.3 nm für die Schulter bei 1.75 eV und 4.8 nm für das Maximum bei 2.05 eV. Beide Größen sind prinzipiell bei der Synthese von InP-Nanokristallen zu erreichen.

Bei dem hochenergetischen Maximum der Energie 2.05 eV kann es sich nicht um einen angeregten Zustand des Partikels handeln. Wenn man das Modell des dreidimensionalen unendlichen Kastenpotential als Näherung verwendet, läge der nächste angeregte Zustand (n=2) von InP-Nanokristallen, die bei 1.75 eV emittieren, bei der Energie 2.93 eV.

³vgl. Seite 22

37

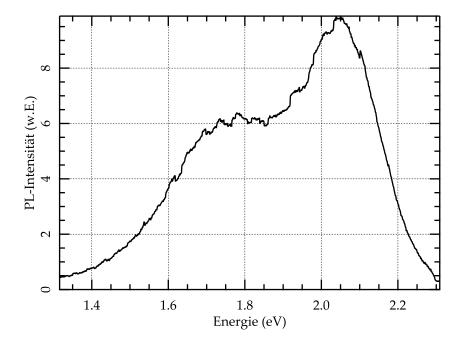


Abbildung 3.6: Erste PL-Messung an InP-Nanokristallen. Die Messung wurde bei 295 K durchgeführt. Angeregt wurde mit einem aufgeweiteten grünen Laserstrahl der Energie 2.33 eV. Das PL-Signal ist weitaus breiter als vergleichbare Messungen an CdSe-Nanokristallen.

3.2.1 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Wie schon bei den Ensemblemessungen an CdSe-Nanokristallen in Abschnitt 3.1.1 wurden auch hier PL-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Angefangen mit 3 K wurde die Probe in Schritten von etwa 50 K bis auf 295 K erwärmt. Abbildung 3.7 zeigt diese Messungen. Im Teil a) der Abbildung sind alle Messungen zusammen dargestellt, während im Teil b) die Messungen bei 3 K und bei Raumtemperatur normiert auf ihren Maximalwert abgebildet sind, damit die Signalform besser zu vergleichen ist. Die Messungen wurden wieder mit einer Integrationszeit von 1 s und mit dem Objektiv der 20-fachen Vergrößerung aufgenommen. Die Laserleistung des grünen Lasers betrug etwa 350 μW , gemessen oberhalb des Kryostatfensters.

Man findet einen starken Intensitätsunterschied um einen Faktor von etwa 20 zwischen der Messung bei 3 K und bei Raumtemperatur. Bei allen Temperaturen wurde ein sehr breites PL-Signal gemessen, welches wiederum durch zwei Gauß-Verteilungen beschrieben werden kann. Interessanterweise zeigen die beiden Verteilungen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten. Das niederenergetische Maximum fällt weitaus stärker mit steigenden Temperaturen ab, so dass seine PL-Intensität bei Raumtemperatur niedriger als die des hochenergetischen Maximums ist. Die starke Temperaturabhängigkeit deutet auf viele nicht-strahlende Rekombinationskanäle der Kristalle hin, die bei tiefen Temperaturen ausfrieren.

Um die Theorie der zwei Verteilungen zu prüfen, wurden die Kurven in

38 3 Nanokristalle

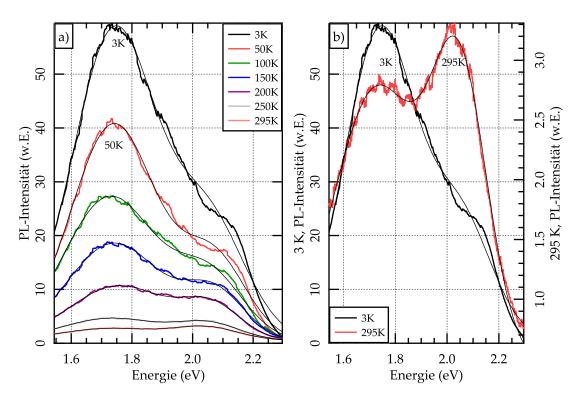


Abbildung 3.7: Temperaturabhängigkeit des Ensemblesignals. Links sind alle Temperaturen gegen dieselbe Skala dargestellt. Auf der rechten Seite ist die kälteste Messung mit der Raumtemperaturmessung verglichen, wobei jede eine eigene Skalierung besitzt. Neben der Intensitätsänderung fällt die unterschiedliche Signalform auf.

Abbildung 3.7 a) mit einer Überlagerung von zwei Gauß-Funktionen gefittet (vgl. Abschnitt 2.7). Die Ergebnisse sind als dünne schwarze Linien in Abbildung 3.7 eingezeichnet. Man erkennt, dass der Fit bei hohen Temperaturen gut passt. Bei tiefen Temperaturen steigt allerdings die Abweichung in der Umgebung von 2.0 eV immer weiter an. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich sogar um drei verschiedene Größenverteilungen handeln könnte. Wenn man die Daten mit drei Gauß-Funktionen fittet, kann man diese Abweichung eliminieren. In der Abbildung 3.8 sind diese für jede Temperatur einzeln eingezeichnet. Man erkennt, dass die mittlere Verteilung oberhalb von 150 K verschwindet, was bedeuten würde, dass die postulierte dritte Größe von Nanokristallen nur bei tiefen Temperaturen PL-Signal emittieren würde.

Die Fitparameter sind in der Abbildung 3.9 dargestellt. Anstatt der Zahlenwerte werden die relativen Änderungen in Bezug auf die 3 K-Messung verwendet, damit die Veränderungen besser zu erkennen sind. So wird deutlich, dass die energetische Position des niederenergetischen Maximums nahezu unverändert bleibt. Das hochenergetische Maximum schiebt hingegen mit zunehmender Temperatur um 80 meV zu niedrigeren Energien. Die Breiten der beiden dominanten Maxima nehmen mit der Temperatur zu, wie es schon bei den CdSe-Nanokristallen beobachtet wurde. Die gefitteten Breiten des mittleren Maximums sind bei

39

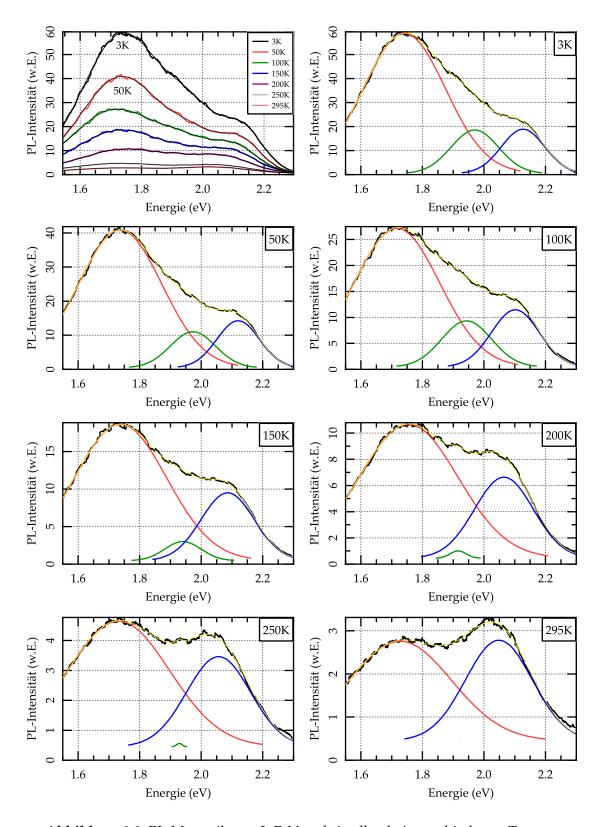
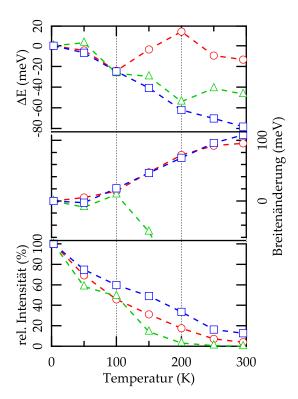


Abbildung 3.8: PL-Messreihe an InP-Nanokristallen bei verschiedenen Temperaturen: Die Spektren (schwarz) sind jeweils durch eine Überlagerung von drei Gauß-Funktionen gefittet, wobei die drei Funktionen (rot, grün, blau) und ihre Summe (gelb) eingezeichnet sind.

40 3 Nanokristalle

Abbildung 3.9: Fitparameter der Fits mit drei Gauß-Kurven. Die roten Kurven (O) sind die Parameter des niederenergetischen, die blauen (□) die des hochenergetischen und die grünen (△) Kurven die des mittleren Maximums. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, sind anstatt der Zahlenwerte die Änderungen im Bezug auf die 3 K Messung angegeben. Oben ist die Verschiebung der Position (E_i) des Maximums angegeben. Die Bezugswerte (3 K) sind 1741, 1970 und 2127 meV. In der Mitte ist die Veränderung der Breite dargestellt. Die Bezugswerte sind 378, 218 und 198 meV. Die Intensitäten sind auf die 3 K-Messung normiert und als prozentuale Änderung angegeben.



höheren Temperaturen nicht mehr zuverlässig, da ihre PL-Intensität gegen Null geht. Würde man die Daten aller 7 Temperaturen mit nur zwei Gauß-Verteilungen fitten, stellt man fest, dass die Breite der hochenergetischen Verteilung mit steigender Temperatur abnimmt. Dies verstärkt die Theorie der drei Größenverteilungen, da eine Verbreiterung bei Temperaturerhöhung erwartet wird. Die PL-Intensität aller drei Gauß-Funktionen fällt bei Raumtemperatur auf unter 20% der 3 K-Messung ab.

Betrachtet man diese Ergebnisse, so liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der mittleren Verteilung um Nanokristalle handelt, die bei Temperaturen oberhalb von 100 K optisch inaktiv sind. Für diese Theorie spricht die stark sinkende PL-Intensität der gefitteten Gauß-Funktion. Von 3 – 100 K ist die PL-Intensität vergleichbar mit der der hochenergetischen Verteilung. Bei 150 K ist es nur noch ein Drittel davon.

Ursprünglich war ein Start der Messung bei Raumtemperatur geplant, so dass sowohl beim Abkühlen als auch beim Erwärmen hätte gemessen werden können. Man könnte so Aussagen über Ausbleicheffekte treffen. Dies war leider nicht möglich, da es beim Abkühlen zu Verspannungen in der aufgetropften Schicht der Nanokristalle kam und sich Risse ausbildeten, welche bei 295 K wieder verschwaden. Ein Riss führte genau unter dem Laserspot entlang, so dass ein neuer Ort gewählt werden musste. Ein kleiner Vorteil war, dass es die Risse ermöglichten, den Ort der Messung bei den verschiedenen Temperaturen nachzuregeln, da die Risse als Orientierungspunkte dienten. Es ist nicht auszuschließen, dass der starke Intensitätsunterschied durch Ausbleicheffekte verstärkt wurde. Des

weiteren ist es möglich, dass die unterschiedlichen Verteilungen unterschiedlich schnell ausbleichen.

3.2.2 Untersuchung der Leistungsabhängigkeit

Nachdem die temperaturabhängigen Untersuchungen ein interessantes Phänomen gezeigt hatten, wurde eine Messreihe bei konstanter Temperatur von 7 K unter Variation der Anregungsleistung durchgeführt. Es wurde derselbe Aufbau wie bei den temperaturabhängigen Messungen verwendet. Die Laserleistung des grünen Lasers wurde über Abschwächer variiert. Es wurden 5 Messungen durchgeführt, bei denen sich die Anregungsleistung jeweils etwa um den Faktor 10 unterschied. Um ein Ausbleichen der Nanokristalle zu vermeiden, wurde die Messung bei der höchsten Anregungsleistung als Letztes durchgeführt. Begonnen wurde mit 320 μW (gemessen oberhalb des Kryostatfensters) und dann bis auf 0.5 μW vermindert. Im Anschluss wurde eine fünfte Messung bei 2800 μW durchgeführt. Die gemessenen PL-Spektren sind links in der Abbildung 3.10 dargestellt. Für eine bessere Übersicht sind die Spektren nach der Laserleistung sortiert. Alle fünf Messungen lieferten Spektren, die den vorher gezeigten ähneln: Wieder scheint das Signal aus einer Überlagerung von zwei Gauß-Verteilungen zu bestehen. Diese werden im Folgenden als Peak A und B bezeichnet, wobei A das niederenergetische Maximum ist, das bei allen Messungen mehr PL-Intensität zeigt. Interessanterweise genügen diese zwei Gauß-Verteilungen um die Spektren ausreichend genau zu fitten. Es ist also nicht nötig eine dritte Verteilung anzunehmen, wie es bei den Tieftemperaturmessungen der Temperaturserie der Fall war. Auf der rechten Seite der Abbildung 3.10 sind die Fitparameter (energetische Position, Breite und Intensität) sowie das Verhältnis der Maxima der beiden Verteilungen gegen die logarithmische Anregungsleistung aufgetragen.

Es fällt auf, dass sich die Signalform nur bei der Messung der höchsten Laserleistung von den anderen unterscheidet. Während das Verhältnis der Intensitäten der beiden Peaks bei den anderen Messungen bei etwa 1:5 liegt, hat der Peak B bei der Messung der höchsten Anregungsleistung fast 60% der Intensität von Peak A. Besonders deutlich kann man dies in der Darstellung des Verhältnisses der Maxima sehen.

Die absoluten Intensitäten beider Maxima steigen für geringe Anregungsleistungen linear mit der Leistung. Bei den beiden Messungen mit den höchsten Anregungsleistungen ist dies nicht mehr der Fall, wie man am Abknicken der doppelt logarithmisch skalierten Darstellung der Peak-Intensitäten erkennen kann. Der niederenergetische Peak A besitzt bei der höchsten Anregungsleistung von 2800 μ W weniger Intensität als bei 320 μ W. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Nanokristalle durch die hohe Intensität des Lasers beschädigt wurden. Leider fehlt die Wiederholung einer Messung bei geringerer Leistung, die klären würde, ob es zu Beschädigungen kam.

42 3 Nanokristalle

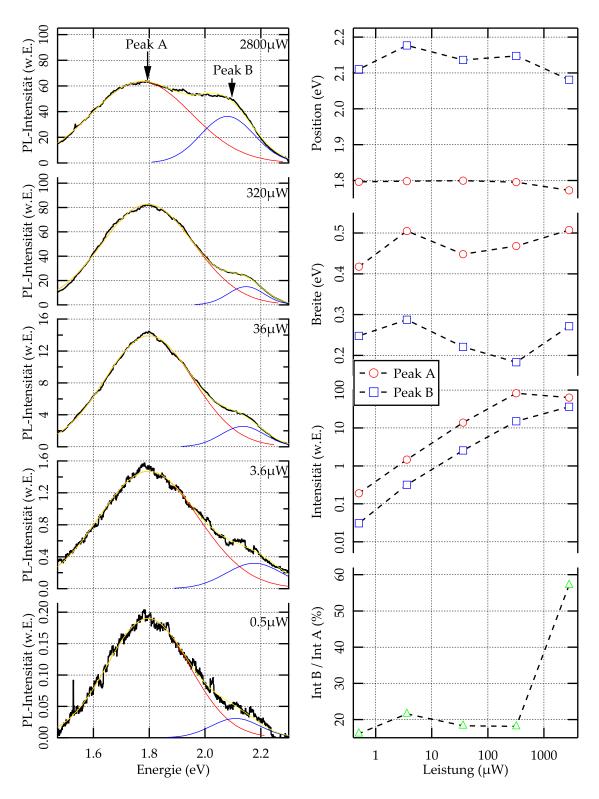


Abbildung 3.10: Anregungsleistungsabhängige Untersuchungen an InP-Nanokristallen: Im linken Teil sind die Messungen (schwarz) zusammen mit einem Fit von zwei Gauß-Funktionen dargestellt. Die erhaltenen Fitparameter sind im rechten Teil der Abbildung gegen die logarithmisch skalierte Anregungsleistung dargestellt. Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen. Unten rechts ist das Verhältnis der Peak-Intensitäten dargestellt. Die Temperatur betrug 7 K.

43

Energetische Positionen und Breite der Verteilungen scheinen beide unabhängig von der Anregungsleistung zu sein. Vermutlich handelt es sich bei den gefundenen Schwankungen der beiden Fitparameter um statistische Effekte. Die Energie des niederenergetischen Maximums Peak A liegt mit 1.8 eV etwa 50 meV höher als die des niederenergetischen Maximums der 3 K-Messung in Abbildung 3.8. Peak B stimmt in der energetischen Positionen gut mit dem hochenergetischen Maximum der Temperaturserie überein. Die energetischen Breiten der beiden Peaks sind nicht direkt mit denen der Temperaturserie zu vergleichen, da die Anwesenheit des dritten Maximums die Breite der beiden anderen verringert.

Die Messungen zeigen, dass die Nanokristalle bei einer Anregungsleistung von 2800 µW vermutlich beschädigt wurden. Ferner ist zu erkennen, dass es sich bei den zwei Peaks nicht um einen Grundzustand und einen angeregten Zustand handeln kann, da das Verhältnis der Intensitäten unabhängig von der Anregungsleistung ist. Es ist nicht klar, warum bei der Temperaturserie eine Überlagerung von drei Gauß-Verteilungen benötigt wurde, um das Signal zu fitten. Vermutlich lagen an den untersuchten Probenorten unterschiedliche Nanokristallgrößen vor. Dafür spricht auch die unterschiedliche energetische Position des niederenergetischen Maximums. Die Nanokristalle, die das in dieser Messung als Peak A bezeichnete Maximum des PL-Signals erzeugen, scheinen mehr von Ausbleicheffekten bei höheren Anregungsleistungen betroffen zu sein.

Mit dieser Messreihe wurden die Untersuchungen der InP-Nanokristalle vorerst beendet. 44 3 Nanokristalle

3.3 NiPt/CdSe-Nanokristalle

In einer Kooperation zwischen den Forschungsgruppen von Prof. Dr. Nielsch aus diesem Institut und Prof. Dr. Weller aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg werden magnetische Nickel-Platin (NiPt)-Nanokristalle synthetisiert und untersucht. Mitte 2007 gelang es in einem weiteren Syntheseschritt die NiPt-Nanokristalle mit einer Schale von Cadmiumselenid (CdSe) zu Core/Shell-Strukturen zu kombinieren, wie Abbildung 3.11 a) schematisch zeigt. Abbildung 3.11 b) zeigt eine Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahme der Partikel, die deutlich die Core/Shell-Struktur erkennen lässt. Die Nanokristalle wurden in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Weller von Kirsten Ahrenstorf und Jan Niehaus synthetisiert und im TEM untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Photolumineszenz-(PL)-Messungen an diesen Nanokristallen durchgeführt.

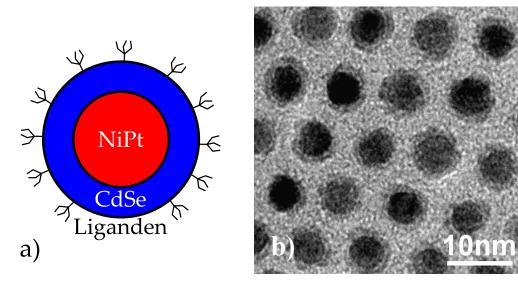


Abbildung 3.11: Teil a): Schemazeichnung eines NiPt/CdSe-Nanokristalls. Der NiPt-Kern ist von einer CdSe-Schale umgeben. Teil b) zeigt eine TEM-Aufnahme von mehreren Nanokristallen. Bei vielen Partikeln ist die Core/Shell-Struktur zu erkennen. Die regelmäßige Anordnung der Partikel auf dem Substrat wird durch die Liganden maßgeblich beeinflusst.

Die verwendeten NiPt-Nanokristalle zeigen ein interessantes magnetisches Phänomen, das als geblockter Superparamagnetismus bezeichnet wird und hier kurz beschrieben werden soll. Eine Einführung in das Thema des Superparamagnetismuses kann in Lehrbüchern, wie [Spaldin, 2003], gefunden werden. Für Details zu den NiPt-Partikeln sei auf die Veröffentlichung [Ahrenstorf et al., 2007] verwiesen. Aufgrund ihrer geringen Größe besitzen die Nanokristalle nur eine einzige magnetische Domäne, deren Orientierung durch geringen Energieaufwand gedreht werden kann. Die benötigte Energie wird als Anisotropieenergie bezeichnet. Solange die Temperatur und somit die thermische Energie des Nanokristalls oberhalb einer bestimmten Grenztemperatur liegt, kann die Ausrichtung des magnetischen Feldes der Domäne durch die thermische Energie verändert werden.

Für geringere Temperaturen ist dies nicht möglich. Die Grenztemperatur wird als Blockadetemperatur bezeichnet und liegt bei den untersuchten Nanokristallen zwischen 3 und 10 Kelvin.

Es wurden nun Ensembles von Nanokristallen derselben Synthese magnetisch und optisch untersucht. Die magnetischen Messungen wurden von Ole Albrecht aus der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Nielsch durchgeführt. An dieser Stelle werden die Messungen nur gezeigt, eine detaillierte Erklärung würde den Rahmen sprengen. Es sei wieder auf die Veröffentlichung [Ahrenstorf et al., 2007] verwiesen. Die Messungen, die in der Abbildung 3.12 dargestellt sind, zeigen, dass die Nanokristalle die magnetischen Eigenschaften der NiPt-Nanokristalle behalten haben und dass die Blockadetemperatur 4.2 K ist.

Im Anschluss an die magnetischen Messungen wurden Nanokristalle aus derselben Synthese auf ein Siliciumsubstrat aufgebracht und im Mikro-PL-Aufbau optisch untersucht. Das Spektrum ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Es wurde mit dem grünen Laser der Wellenlänge 532 nm (\triangleq 2.33 eV) angeregt. Die Messung wurde bei der Temperatur 3 K durchgeführt, bei der auch eine magnetische Messung durchgeführt wurde. Diese Temperatur liegt unterhalb der Blockadetemperatur. Die Laserleistung betrug 320 μ W, gemessen oberhalb des Kryostatfensters. Aufgrund der hohen Intensität des PL-Signals wurde eine Integrationszeit von nur $t_{\rm int}=0.2$ s gewählt, um ein Übersteuern der Kamera zu verhindern.

Das PL-Signal hat die Form einer Gauß-Funktion, wie es bei einer Ensemble-PL-Messung an Nanokristallen erwartet wird. Das Maximum liegt bei der Energie 1.81 eV und ist somit etwa 300 meV unterhalb des Maximums der in Abschnitt 3.1.1 untersuchten CdSe-Probe. Die energetische Breite ist mit 85 meV etwa vergleichbar mit den untersuchten CdSe-Nanokristallen (vgl. Abbildung 3.3), was auf eine geringe Variation der Dicke der CdSe-Schale schließen lässt. Die Intensität des PL-Signals war weitaus stärker als bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten Ensembles von Nanokristallen. Aufgrund der unbekannten Konzentration der Partikel sind die Messungen aber nicht direkt vergleichbar. Es ist vorstellbar, dass das PL-Signal durch den Metallkern verstärkt wurde. In [Kulakovich et al., 2002] wird von der Verstärkung der Photolumineszenz von CdSe-Nanokristallen nahe Gold-Nanopartikelen berichtet. Durch Vergleichsmessungen an CdSe-und NiPt/CdSe-Nanokristallen vergleichbarer Partikeldichten sollte dieses geprüft werden können.

Es ist also geglückt, die Photolumineszenz der CdSe-Schale und den geblockten Superparamagnetismus des NiPt-Kerns an Nanokristalle derselben Synthese nachzuweisen. Für zukünftige Messungen wäre es interessant zu prüfen, ob es eine Korrelation zwischen der Blockadetemperatur und dem Photolumineszenzsignal gibt. Ferner könnte man untersuchen, ob eine magnetische Anregung die Photolumineszenz beeinflusst.

46 3 Nanokristalle

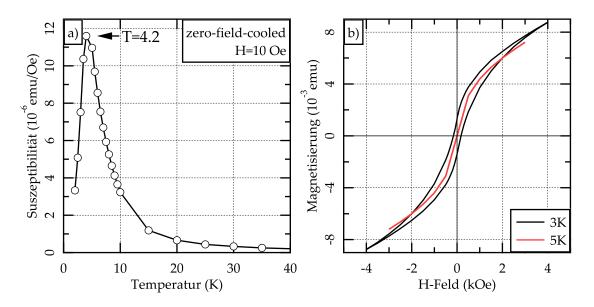


Abbildung 3.12: Magnetische Messungen an NiPt/CdSe-Nanokristallen: Teil a) zeigt eine zero-field-cooled Messung. Es wurde ohne Magnetfeld auf 2 K herunter gekühlt und bei einem Magnetfeld von 10 Oe die Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Blockadetemperatur von 4.2 K kann aus dieser Messung abgelesen werden. Teil b) zeigt für 3 und 5 K eine Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit von dem angelegten Magnetfeld.

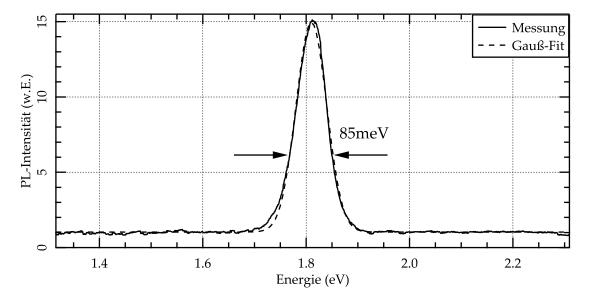


Abbildung 3.13: PL-Messung an NiPt/CdSe-Nanokristallen: Die PL-Messung ist zusammen mit einer gefitteten Gauß-Funktion dargestellt. Die Breite des PL-Signals ist vergleichbar mit der Breite, die bei Tieftemperaturmessungen an CdSe-Nanokristallen ermittelt wurde.

Auch das kleinste Ding hat seine Wurzel in der Unendlichkeit, ist also nicht völlig zu ergründen.

(Wilhelm Busch)

Während das vorherige Kapitel der Untersuchungen von Nanokristallen gewidmet war, befasst sich dieses Kapitel mit einer weiteren interessanten Struktur: Indium-Indiumphosphid-Nanonadeln. Diese neuartigen Partikel wurden zum ersten Mal Anfang 2007 in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Weller im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg entwickelt und zeigen interessante Phänomene, auf die hier eingegangen wird. Im Abschnitt 3.2 wurden bereits Messungen Nanokristallen aus Indiumphosphid gezeigt, die in derselben Forschungsgruppe hergestellt wurden. Es handelt sich bei den Nanonadeln wieder um nasschemisch synthetisierte Partikel. Zunächst ist festzuhalten, dass sich die Nanonadeln in ihrer Größe von den Nanokristallen unterscheiden. Während Nanokristalle in der Größenordnung von wenigen Nanometern liegen, besitzen diese nadelförmigen Partikel eine Länge von etwa 4 µm. Des Weiteren besitzen sie eine andere sehr interessante Struktur, die in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Ein spitz zulaufender Draht aus Indiumphosphid ist an eine Kugel aus Indium gewachsen. Diese an eine Stecknadel erinnernde Struktur hat den Partikeln ihren Namen gegeben. In der Folge wird die In-Kugel als Kopf der Nadel bezeichnet.

An diesen Partikeln konnte in der Forschungsgruppe von JProf. Dr. Klinke im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg eine Schottky-Barriere zwischen Kopf und Draht nachgewiesen werden, was diese die Partikel für elektronische Anwendungen interessant machen könnte. In dieser Diplomarbeit werden die optischen Eigenschaften der Nanonadeln untersucht. Als Ausblick sei auf [Duan et al., 2001] verwiesen, wo Anwendungen von InP-Nanodrähten als optoelektronische Bauteile beschrieben werden.

4.1 Synthese

Dieser Abschnitt gibt eine kurze Beschreibung der Synthese der Nanonadeln. Der Prototyp für die Synthese von länglichen Partikeln im Nanometerbreich (*engl.: nanorods/nanowires*) sind Cadmiumselenid-Nanokristalle. Es handelt sich um eine

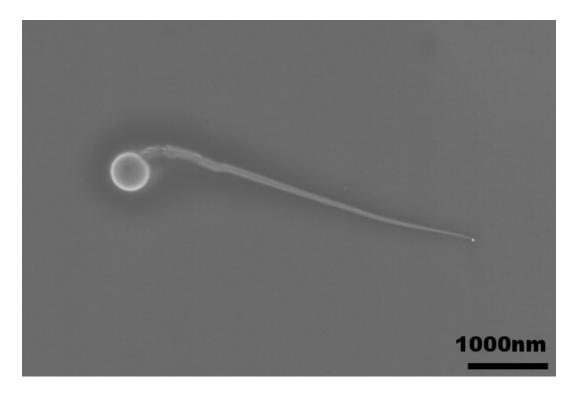


Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme einer Nanonadel: Ein spitz zulaufender Draht aus Indiumphosphid ist an eine Kugel aus Indium gewachsen. Die Länge dieses Partikels beträgt etwa 4 µm.

Wurzit-Kristallstruktur, deren Kristallflächen unterschiedliche Bindungsenergien besitzen. Durch die geeignete Wahl von so genannten Stabilisatormolekülen können bestimmte Seiten bevorzugt besetzt werden. Diese Stabilisatormoleküle verhindern ein weiteres Wachstum an den von ihnen besetzten Flächen. An die nicht besetzten Seiten kann nun in einem zweiten Schritt weiteres Material wachsen, so dass es zu Wachstum in einer Richtung kommt.

Dieses Wachstum ist bei III-V-Halbleitermaterialien wie Indiumphosphid aufgrund des kubischen Gitters der Zinkblendestruktur nicht möglich. Es hat sich ein anderer Mechanismus als Syntheseweg etabliert: Der so genannte Solution-Liquid-Solid Mechanismus, der in der Veröffentlichung [Trentler et al., 1995] erstmals beschrieben wurde. Bei diesem Verfahren dient ein flüssiger Metallkern als Katalysator für die Reaktion.

Bei der für die Nanonadeln verwendeten Synthese handelt es sich um eine so genannte Eintopfsynthese, da alle Schritte in demselben Gefäß durchgeführt werden. Durch das Zersetzen eines organometallischen Precursors (Trimethylindium InEt₃) werden einerseits die Indiumkugeln erzeugt und andererseits das für das InP nötige Indium geliefert. Der Phosphor wird durch Calciumphosphid (Ca₃P₂) geliefert. Als Lösungsmittel und Stabilisator wird TOP/TOPO verwendet. Schematisch ist die Reaktionsgleichung die folgende:

$$InEt_3 + Ca_3P_2 \xrightarrow[TOP/TOPO]{\triangle} InP$$

Das für das Wachstum der Nadel benötigte Verhältnis von Trimethylindium zu Calciumphosphid beträgt 2:1. Gesteuert wird die Reaktion über die Temperatur, die oberhalb der Schmelztemperatur von Indium (156.6 °C) liegt. Somit ist während der Synthese der Indium-Kopf flüssig und bildet einen Tropfen, der am Ende der InP-Nadel sitzt. Ist das Wachstum erst einmal in Gang gekommen, so kann die gewünschte Nadelgröße über die Reaktionszeit gesteuert werden. Je länger die Nadeln in der Synthese bleiben, desto größer werden sie. Es ist möglich, Nadeln verschiedener Größe aus derselben Synthese zu erhalten, in dem man sie zu unterschiedlichen Zeiten entnimmt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nadeln befanden sich 20 Minuten in der Synthese. Sie besaßen im Mittel folgende Ausmaße: Die In-Kugel hatte einen Durchmesser von etwa 500 nm, der InP-Draht besaß an der In-Kugel etwa einen Durchmesser von 150 nm, der über die Länge von 4000 nm abnahm. Die Dicke der Ligandenschicht aus TOP und TOPO, die die Partikel umgab, betrug vermutlich 1 – 2 nm.

4.2 Ensemblemessungen

Indiumphosphid-Volumenmaterial hat bei Raumtemperatur eine direkte Bandlücke von 1.344 eV und kann daher mit Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht werden. Aufgrund des geringen Durchmessers der Nadelspitze wäre es vorstellbar, dass es an der Spitze zu Confinement-Effekten¹ kommt, die sich in einer Erhöhung der Energielücke äußern würden. Diese besondere Struktur ist daher für optische Untersuchungen interessant.

Die erste Messung, die im Rahmen dieser Arbeit an den Nanonadeln durchgeführt wurde, sollte klären, ob diese Partikel überhaupt ein Photolumineszenzsignal aussenden. Es wurde eine Probe gewählt, die durch einfaches Auftropfen² präpariert wurde und neben vielen einzelnen separierten Nadeln auch Anhäufungen mehrerer Nadeln zeigte. Verschiedene solcher Anhäufungen, bestehend aus schätzungsweise 20-100 Nadeln, wurden mit einem aufgeweiteten Laserspot angeregt und untersucht. Es wurde der rote Laser der Wellenlänge 633 nm verwendet, da dessen Energie von 1.96 eV näher am erwarteten PL-Signal von 1.344 eV liegt und somit weniger Energie in nicht-strahlende Prozesse induziert wird. Die Laserleistung betrug circa 600 μ W oberhalb des Kryostaten. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und ohne Kryostatdeckel durchgeführt, so dass das Ojektiv mit der 100-fachen Vergrößerung benutzt werden konnte.

Interessanterweise blieb das erwartete PL-Signal bei der Energie der Bandlücke von InP aus. Stattdessen zeigten alle untersuchten Ensembles ein höherenergetisches PL-Signal mit dem Maximum bei ungefähr 1.640 eV, wie in Abbildung 4.2 für eine Messung dargestellt. Die Integrationszeit der Kamera betrug $t_{\text{int}} = 10 \text{ s}$.

¹vgl. Abschnitt 2.4 auf Seite 13

²vgl. Probenpräparation in Abschnitt 2.9 auf Seite 22

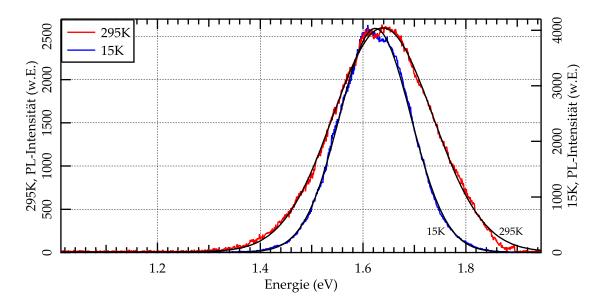


Abbildung 4.2: Erste Ensemblemessungen an Nanonadeln bei Raumtemperatur und bei 15 K. Die Intensitäten der beiden Messungen sind nicht vergleichbar, da bei der Raumtemperaturmessung der Kryostat geöffnet war.

Später wurde die Probe bei einer Temperatur von 15 K erneut untersucht, da schon die Messungen an den Nanokristallen gezeigt hatten, dass das Photolumineszenzsignal bei geringen Temperaturen um ein Vielfaches intensiver als bei Raumtemperatur sein kann. Zuerst wurde ein Ensemble vermessen, das bereits bei Raumtemperatur untersucht worden war. Es sollte geprüft werden, ob es sich um einen Temperatureffekt handelt, der das Maximum des Photolumineszenzsignals auf 1.640 eV verschiebt. Das Spektrum ist zusammen mit der Raumtemperaturmessung in Abbildung 4.2 dargestellt. Im Gegensatz zur Raumtemperaturmessung war der Kryostat geschlossen, folglich sind die Intensitäten nicht miteinander vergleichbar. Zwischen den Messungen wurde außerdem der Messaufbau neu justiert, so dass die Laserleistung vor dem Mikroskop etwas unterschiedlich war. Zur besseren Darstellung sind beide Spektren unterschiedlich skaliert.

Es konnte erneut kein Signal bei der Energie der Bandlücke detektiert werden. Auffällig ist allerdings die Verschmälerung des PL-Signals bei tiefen Temperaturen. Die energetischen Positionen der Maxima sind leicht gegeneinander verschoben: Das Maximum der Tieftemperaturmessung besitzt eine um etwa 15 meV geringere Energie. Beide Messungen zeigen eine Schulter direkt neben dem Maximum. Vermutlich handelt es sich nicht um eine echte Eigenschaft des PL-Signals sondern um ein Problem mit der Kamera. Es wurden beide Spektren jeweils mit einer Gauß-Funktion gefittet (dünne schwarze Linien), die es erlaubt, die Breite und die energetische Position des Maximums zu vergleichen. Die Übereinstimmung mit der Gauß-Funktion ist bei beiden Messungen deutlich gegeben. Bei der Raumtemperaturmessung besitzt das Maximum des PL-Signals die Energie 1.638 eV mit einer Breite von 275 meV. Das Abkühlen der Probe führt

zu einer leichten Verschiebung der Energie des Maximums des PL-Signals auf 1.624 eV. Die Breite nimmt um fast ein Drittel auf 196 meV ab.

Bei Raumtemperaturmessungen an Ensembles von Nadeln, die zu einem späteren Zeitpunkt aus der Synthese entnommen wurden, zeigte sich, dass diese im selben Spektralbereich emittierten, obwohl sie größer waren. Somit scheint die beobachtete Photolumineszenz keine Eigenart dieser bestimmten Größe von Nadeln zu sein.

4.2.1 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Um eine genauere Aussage über die Temperaturabhängigkeit des PL-Signals geben zu können, wurde eine Temperaturmessreihe durchgeführt. Wieder wurde ein Ensemble von Nanonadeln mit einem aufgeweiteten Laser angeregt. Diesmal wurde aber verstärkt darauf geachtet, identische Bedingungen zu schaffen. Es wurden Spektren bei den Temperaturen 295, 150 und 4 K aufgenommen, wobei auch bei der Raumtemperaturmessung der Kryostat verschlossen und evakuiert war. Die Integrationszeit $t_{\rm int}$ betrug 10 Sekunden. Die Messung bei 4 K zeigte allerdings soviel PL-Intensität, dass die Integrationszeit auf 2 Sekunden reduziert werden musste, um ein Übersteuern der Kamera auszuschließen. Alle drei Messkurven sind auf $t_{\rm int}=1$ s normiert, so dass sie vergleichbar sind.

Die Erhöhung der PL-Intensität bei abnehmenden Temperaturen, die sich schon in der ersten Messung angedeutet hatte, konnte bestätigt werden, wie die Spektren in Abbildung 4.3 a) zeigen. Die drei Messkurven wurden mit einer Gauß-Funktion gefittet. Die 4 K-Messung zeigt deutliche Abweichungen zur gefitteten Gauß-Funktion. Abbildung 4.3 b) zeigt die Fitparameter (energetische Position \bigcirc , Breite \square , und Intensität \triangle). Die Position und die Intensität beziehen sich auf die Werte der Raumtemperaturmessung angegeben.

Besonders deutlich ist die Erhöhung der PL-Intensität zu beobachten. Bei 150 K ist sie bereits um einen Faktor von 2.5 höher als bei Raumtemperatur. Weiteres Abkühlen auf 4 K resultiert in einem noch stärkeren Intensitätsgewinn auf das Fünfzehnfache der Raumtemperaturmessung.

Die energetische Position des Maximums verschiebt sich erst zwischen 150 und 4 K merklich. Allerdings weicht die Messungen bei der tiefsten Temperatur etwas von einer Gauß-Kurve ab. Aus den Fitparametern kann man die Verschiebung der Position des Maximums zwischen 150 und 4 K um 37 meV ablesen. Es ist möglich, dass die hohe PL-Intensität des Maximums der 4 K Messung zu Problemen bei der Detektorkamera geführt hat. Vermutlich ist die PL-Intensität des Maximums leicht abgeschnitten. Fittet man nur die Umgebung des Maximums mit einer Gauß-Funktion, so beträgt die Verschiebung in Bezug auf die Messung bei 150 K nur noch 31 meV. Warum bei dieser Messung eine stärkere Verschiebung als bei der in Abbildung 4.2 dargestellten ersten Messung beobachtet wurde, ist noch unklar. Die Bandlücke von Indiumphosphid-Volumenmaterial erhöht sich durch

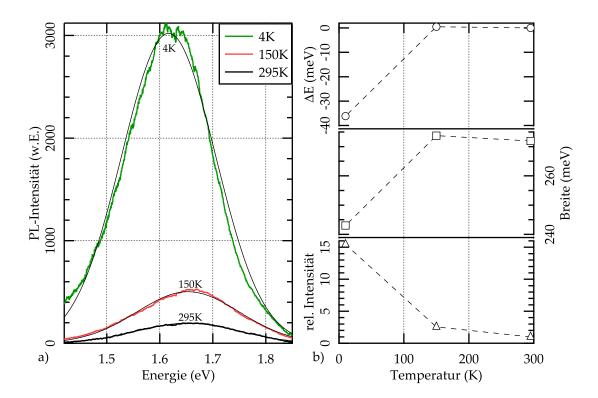


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit eines Ensembles von Nanonadeln. Teil a) zeigt die Spektren. Alle drei Messkurven sind auf $t_{\rm int}=1$ s normiert. Die erste Messung erfolgte bei Raumtemperatur und besitzt die geringste PL-Intensität. Zu jeder Messung ist ein Fit mit einer Gauß-Funktion eingezeichnet. In Teil b) sind die Fitparameter energetische Position des Maximums (\bigcirc), Halbwertsbreite (\square) und Intensität (\triangle) dargestellt. Die Intensität und die energetische Position sind in Bezug zur Raumtemperaturmessung angegeben.

Abkühlen von Raumtemperatur auf 6 K um 75 meV [Landolt-Börnstein]. Es fällt auf, dass hier eine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung stattgefunden hat. Interessanterweise setzt diese Rotverschiebung erst unterhalb von 150 K ein.

Die Breite verhält sich ähnlich wie die energetische Position des Maximums und ist bei 150 K noch nahezu identisch zu der Raumtemperaturmessung. Erst bei 4 K verringert sich die Breite um 29 meV. Diese Änderung ist weitaus geringer als die in der ersten Messung gefundene. Da bei dieser Messreihe im Gegensatz zur ersten identische Parameter verwendet wurden, ist diese Messung glaubhafter. Bei den Ensemblemessungen wurden Anhäufungen von 20 – 100 Nadeln untersucht. Somit ist es möglich, dass die Abweichungen zwischen den Messungen durch statistische Effekte erklärt werden können.

4.2.2 Transmissionsmessungen

Um weiteren Aufschluss über den Usprung des PL-Signals der Nadeln zu erhalten, wurden Transmissionsmessungen in dem Fourierlabor dieser Forschungs-

53

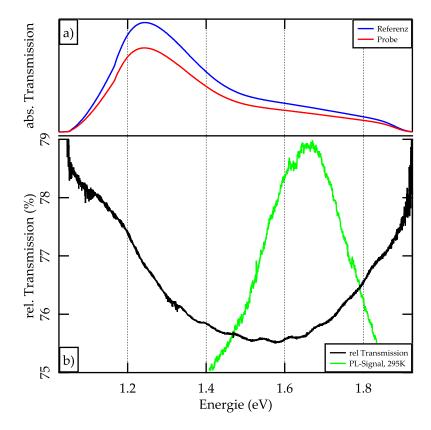


Abbildung 4.4: Transmissionsmessung an Nanonadeln: Eine Weißlichtlampe wurde verwendet um die Transmission durch die Nanonadeln zu messen. Teil a) zeigt die absolute Transmission von Nadel- und Referenzprobe. In Teil b) ist das Verhältnis der Nadel- und Referenzmessung als relative Transmission (schwarz) dargestellt. Ferner ist das PL-Signal (grün) der Raumtemperaturmessung aus Abbildung 4.3 a) eingezeichnet.

gruppe durchgeführt. Dazu wurde die Transmission einer Weißlichtlampe durch Glassubstrate mit und ohne Nanonadeln auf der Oberfläche gemessen und verglichen. Die dazu benötigten Proben hoher Partikeldichte wurden durch mehrfaches Auftropfen der Lösung auf ein solches Glassubstrat von ca. $7 \times 7 \text{ mm}^2$ hergestellt. Diese Probe wurde dann über ein Loch auf ein Tonpapier geklebt, so dass die Probe in einer optische Halterung in dem Spektrometer montiert werden konnte. Eine Referenzprobe, die aus einem Glassubstrat ohne Partikel bestand, wurde genauso vorbereitet.

Transmissionsmessungen sind in dem verwendeten Aufbau nur Raumtemperatur möglich. Es wurde für beide Proben etwa 5000 Einzelspektren aufgenommen und von der Messsoftware gemittelt um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Anschließend wurde der Quotient aus Proben- und Referenzsignal gebildet. Die Abbildung 4.4 zeigt die daraus resultierenden Graphen. Als Vergleich ist das PL-Signal der Raumtemperaturmessung aus Abbildung 4.3 a) eingezeichnet. Die Transmissionsspektren werden von der Empfindlichkeit des Detektors stark beeinflusst. Der Quotient sollte frei von dieser Detektorcharakteristik sein.

54 Anonadeln

Es ist ein deutlicher Einbruch der Transmission um 2-3% im Energiebereich von 1.2-1.85 eV zu erkennen. Es ist verwunderlich, dass das Minimum der Transmission, das einem Maximum der Absorption entspricht, bei geringeren Energien als das Maximum des PL-Signals liegt. In der Umgebung des Minimums der Transmission sind leichte Oszillationen der Transmission zu erkennen. Dieses konnten bis jetzt noch nicht erklärt werden.

4.3 Untersuchungen von einzelnen Nanonadeln

In diesem Abschnitt werden Messungen an einzelnen Nanonadeln gezeigt, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, Erkenntnisse über den genauen Ursprung des PL-Signals zu erlangen und eine Erklärung für die energetische Position des Maximums zu finden.

4.3.1 Erste Messungen

Die ersten erfolgreichen Messungen an einzelnen Nanonadeln wurden bei tiefen Temperaturen zwischen 4 und 15 K durchgeführt. Es wurde mit dem grünen Laser der Energie 2.33 eV angeregt, da auch nach hochenergetischen Signalen gesucht werden sollte. Der Laserspot wurde nicht wie bei den Ensemblemessungen durch eine Linse aufgeweitet, sondern wurde durch das Mikroskopobjektiv der 50-fachen Vergrößerung auf einen Spot von etwa 1 μ m Durchmesser fokussiert. Es wurde dieses Objektiv gewählt, da das Objektiv mit der 100-fachen Vergrößerung aufgrund des Kryostatfensters ein recht unscharfes Bild zeigte, so dass Nadeln schwer zu erkennen waren. Das Objektiv der 50-fachen Vergrößerung hingegen lieferte trotz des Kryostatfensters ein scharfes Bild. Die Nadeln mit ihrer Länge von 4.5 μ m waren deutlich zu erkennen. Weiterhin war es möglich zu unterscheiden, an welcher Seite der Kopf war, dessen Größe und runde Form sich eindeutig von der Spitze unterschied.

Zuerst wurden verschiedene Nadeln mittig unter den Laserspot gebracht, da zu erwarten war, dass das PL-Signal vom Indiumphosphid der Nadel emittiert wird. Der Laserspot mit dem Durchmesser von etwa 1 µm befand sich in der Mitte der etwa 4 µm langen InP-Nadel, die mit einer Breite von etwa 100 nm deutlich dünner war. Für die Positionierung wurde der Mikroskopspiegel aus dem Strahlengang heraus geklappt, so dass das Bild nicht zum Spektrometer geleitet wurde, sondern durch das Okular des Mikroskop betrachtet werden konnte. Vor Beginn der Messung wurde der Mikroskopspiegel dann wieder in den Strahlengang hinein geklappt.

Das Spektrometer wurde auf die Energie des Maximums des Ensemblesignals von 1.65 eV eingestellt. Es konnte aber bei keiner der Nadeln ein PL-Signal gefunden werden. Die erste Vermutung war, dass das Umklappen des Mikroskopspiegels

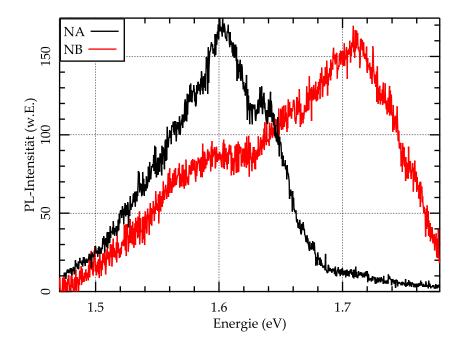


Abbildung 4.5: Erste Messungen an den Köpfen einzelner Nanonadeln NA und NB. Es wurde das Objektiv der 50-fachen Vergrößerung und der grüne Laser mit einer Leistung von 120 μ W, gemessen oberhalb des Kryostaten, verwendet. Die Temperatur betrug 15 K. Die Messungen wurden an verschiedenen Tagen durchgeführt, so dass der Messaufbau leicht unterschiedlich justiert war.

vor der Messung zu einer leichten Veränderung des Probenortes geführt haben könnte und somit die Nadel nicht mehr unter dem Laserspot gelegen hat. Um dies zu verhindern, wurde der Spiegel bei weiteren Messungen besonders vorsichtig gedreht, ohne dass es einen Unterschied gab. Messungen in anderen spektralen Bereichen lieferten auch keine Ergebnisse.

Als nächstes wurden verschiedene Orte auf einer Nadel untersucht. Auch die dünne Spitze zeigte kein PL-Signal. Als allerdings der Indium-Kopf unter den Laser gebracht wurde, konnte ein PL-Signal in dem spektralen Bereich der Ensemblemessungen detektiert werden.

Ob es der metallische Indium-Kopf ist, von dem das PL-Signal emittiert wird, oder ob es sich um einen Effekt an der Grenzfläche zwischen Indium-Kopf und Indiumphosphid-Nadel handelt, kann durch diese Messungen nicht entschieden werden. Allerdings zeigten andere Nadeln dasselbe Verhalten.

In der Abbildung 4.5 sind zwei der ersten erfolgreichen Messungen an den Köpfen einzelner Nanonadeln (Nadeln NA und NB) gezeigt. Die Temperatur betrug bei beiden Messungen 15 K, die Integrationszeit der Kamera 5 s. Die Messungen wurden an verschiedenen Tagen durchgeführt, so dass sich die Justierung des Aufbaus und somit die Laserleistung am Probenort leicht unterschied.

Auffallend ist, dass die Spektren energetisch sehr breit sind und eine sehr unterschiedliche Form haben. Die Spektren sind nicht mehr symmetrische Gauß-

Funktionen, sondern zeigen je eine steile und eine flache Flanke. Das PL-Signal der Nadel NB weist ein Nebenmaximum bei etwa 1.6 eV auf, was der Position des Maximums der Nadel NA entspricht. Die Halbwertsbreite des Spektrums der Nadel NA ist mit 125 meV etwa halb so breit wie die der in Abbildung 4.3 gezeigten Ensemblemessungen.

Messungen an weiteren Nadeln ergaben Spektren, die sich von den in Abbildung 4.5 gezeigten Spektren in ihrer Form unterschieden. Der Energiebereich des PL-Signals war ähnlich. Es konnte noch keine Systematik erkannt werden.

Da diese Messungen keine genaue Aussage über den Ursprung des PL-Signals lieferten, wurde nach Möglichkeiten gesucht weitere Informationen zu erhalten.

4.3.2 Nullte Beugungsordnung

Da in den vorherigen Messungen beobachtet wurde, dass der Ursprung des PL-Signals in der Nähe des Kopfes liegt, wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um weitere Informationen zu bekommen. Der erste Schritt war der Wechsel zu dem Objektiv der 100-fachen Vergrößerung, das eine höhere numerische Apertur besitzt und somit das PL-Signal über einen größeren Raumwinkel einsammeln kann. Es wurde auf das Abkühlen der Probe verzichtet, so dass der Kryostat geöffnet werden konnte. Ohne das Kryostatfenster war die Schärfe des Bildes im Mikroskopokular mit dem des Objektives der 50-fachen Vergrößerung zu vergleichen. Somit war zu erwarten, dass auch das PL-Signal auf dem CCD-Chip der Detektorkamera mehr PL-Intensität zeigen würde, als bei der in Abbildung 4.3 gezeigten Raumtemperaturmessung.

Es stellte sich heraus, dass es möglich ist, das PL-Signal einer einzelnen Nadel in der Nullten Beugungsordnung sichtbar zu machen, wenn man zwei RG 665-Kantenfilter vor dem Spektrometer verwendet, um reflektiertes und gestreutes Laserlicht der Wellenlänge 633 nm ($\hat{=}1.96$ eV) zu unterdrücken. Wird nun der Laserstrahl aufgeweitet, so kann man erreichen, dass gleichzeitig die Orientierung und das PL-Signal der Nadel auf dem CCD-Chip der Kamera zu sehen sind. Dabei ist die Kontur der Nadel zu erkennen, die von dem restlichen reflektierten Laserlicht erzeugt wird. Eine Serie solcher Bilder, zwischen denen die Nadel je um 1 μ m noch oben verfahren worden ist, ist in der Abbildung 4.6 zu sehen. Die Bilder b) und c) zeigen deutlich das helle Leuchten am Kopf als dunklen Bereich in dem grauskalierten Bild.

Nun war es möglich, die Nadel viel genauer zu positionieren, da gezielt der Ort der PL-Emission in die Mitte des Laserspots gebracht werden konnte. Dies gelang auch ohne Aufweiten des Laserspot. Man musste die Nadel so lange unter dem Laser bewegen, bis man den Ort findet, an dem das PL-Signal auf dem Kamerabild heller als der (durch die Kantenfilter abgeschwächte) Laser ist. Mit diesem Verfahren war es möglich, Spektren höherer PL-Intensität zu messen, da der Laser gezielt den emittierenden Ort der Probe anregen konnte.

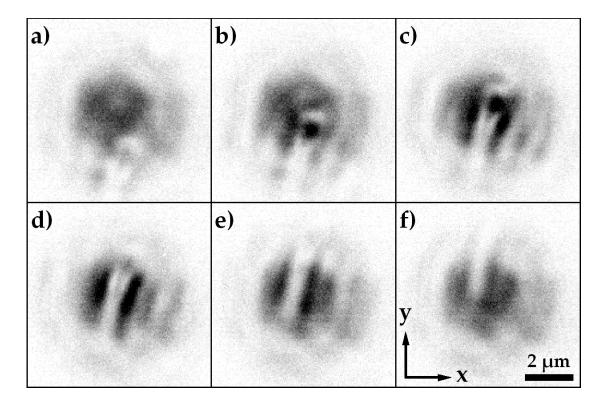


Abbildung 4.6: Eine Reihe von Bildern derselben Nadeln, aufgenommen in der Nullten Beugungsordnung. Die Nadel wurde mit einem aufgeweiteten Laserstrahl beleuchtet. Zwischen den Bildern wurde die Nadel jeweils um 1 μ m in ν -Richtung verfahren. In b) und c) ist das PL-Signal des Kopfes zu erkennen.

Als nächstes wurde versucht, die Informationen über den Ort des PL-Signals zu verfeinern. Dazu wurde eine Nadel gesucht, die parallel zum Spektrometerspalt ausgerichtet war. Solch eine Nadel erlaubte das Ausnutzen der Ortsinformation des Kamerabildes in y-Richtung. Es sollte ein Bild der Nadel in der Nullten Beugungsordnung aufgenommen und mit einem Bild aus der ersten Beugungsordnung verglichen werden. Dazu wurde wieder ein aufgeweiteter Laserspot und das Objektiv der 100-fachen Vergrößerung verwendet. Die Leistung des Lasers am Probenort betrug 105 μ W, der Kryostat war offen und die Messung fand bei Raumtemperatur statt. Die Nadel wurde mittig unter dem Laserspot positioniert, so dass das Leuchten des Kopfes der Nadel gerade noch zu erkennen war.

Es stellte sich heraus, dass man in der Nullten Beugungsordnung eine bessere Abbildung der Nadel erhält, wenn man anstatt des Lasers eine Weißlichtlampe benutzt. Diese wurde vorsichtig vor dem Mikroskop platziert und blockierte den Laserstrahl. Es war wichtig darauf zu achten, dass durch das Platzieren der Lampe vor dem Mikroskop keine Erschütterungen auf dem Tisch entstehen, die die Position der Probe verschieben könnten. Nachdem in der Nullten Beugungsordnung ein Bild der Nadel aufgenommen worden war, wurde die Lampe wieder vorsichtig entfernt, so dass der Laser auf die Probenoberfläche gelangte. Anschließend wurde das Spektrometergitter auf die Erste Beugungsordnung eingestellt und ein Spektrum aufgenommen.

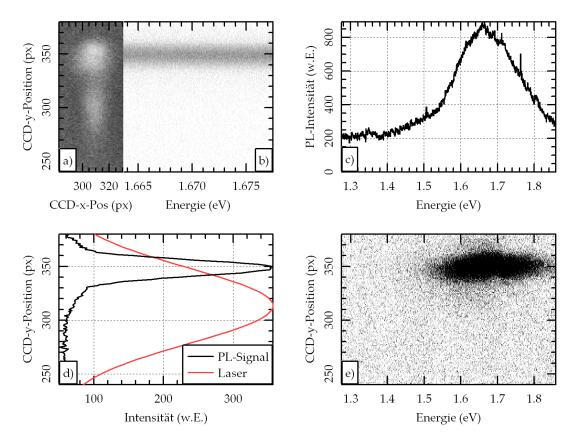


Abbildung 4.7: Untersuchung des Ortes des PL-Signals. a) Zeigt ein Bild der Nadel, aufgenommen in der Nullten Beugungsordnung. Die Nadel wurde durch eine Weißlichtlampe erleuchtet. b) zeigt ein Bild aus der Mitte des Spektrums, während e) das ganze Spektrum zeigt, welches aus 76 einzelnen Bildern zusammengesetzt ist. Die Integrationszeit betrug 60 s. In c) ist das Profil des Spektrums gezeigt. d) zeigt die Lage und die Breite des aufgeweiteten Laserspots zusammen mit dem *y*-Profil des PL-Signals. Die Laserleistung am Probenort betrug 105 µm. 22.6 Pixel entsprechen einem Mikrometer (vgl. Tabelle 2.1 auf Seite 18).

Abbildung 4.7 a) zeigt das Weißlichtbild der Nadel. Deutlich ist der Kugelförmige Kopf zu erkennen. Direkt daneben zeigt Teil b) ein Bild aus der Ersten Beugungsordnung, das grauskaliert ist. Dunkel steht für hohe Intensität. Der gewählte Spektralbereich befand sich in der Nähe des Maximums des PL-Signals. Es ist deutlich zu sehen, dass das PL-Signal mittig vom Kopf der Nadel stammt. Die Integrationszeit betrug 60 s.

Das ganze Spektrum, welches durch Kombination von 76 spektralen Fenstern entstand, ist in Teil e) der Abbildung gezeigt. Die Farbkodierung ist gegenüber der Abbildung b) verändert, um die spektrale Form des PL-Signals besser zu verdeutlichen. Es ist gut zu erkennen, dass das spektrale Fenster, welches in Teil b) der Abbildung dargestellt ist, aus der Nähe des Maximums des PL-Signals stammt. Es ist kein deutliches PL-Signal bei der Energie der Bandlücke von InP von 1.344 eV zu detektieren.

Das Profil des Spektrums erhält man, wie bei allen anderen gezeigten Spektren, durch das Aufsummieren der Intensitäten über die y-Position. Abbildung 4.7 c) zeigt dieses Profil. Hier lässt sich ein ganz schwaches PL-Signal bei der Energie der InP-Bandlücke von 1.344 eV erkennen. Genauere Untersuchungen zeigten, dass dieses PL-Signal zum größten Teil aus dem Bereich oberhalb des Kopfes stammt, also nicht von der Nanonadel. Somit ist es wahrscheinlich, dass es sich um eine Ansammlung von Indiumphosphid auf dem Substrat handelt, welche das PL-Signal erzeugt. Analog zu dem Profil des Spektrums wurde aus den Daten ein y-Profil erzeugt, welches durch Aufsummieren der Intensitäten über alle Energien der Abbildung e) entsteht. Dieses ist in Teil d) der Abbildung gezeigt. Die Position des aufgeweiteten Laserspots auf dem CCD-Chip der Kamera wurde vor der Aufnahme des Spektrums in der Nullten Beugungsordnung ermittelt: Es wurde in der Nullten Beugungsordnung ein Bild von dem Laser auf der Nadel aufgenommen. Durch dieses Bild wurde ein Schnitt in y-Richtung gelegt, der so gewählt war, dass er dicht neben der Nadel verlief. Das so erhaltene Intensitätsprofil wurde durch eine Gauß-Funktion gefittet und ist zusammen mit dem y-Profil des PL-Signals in Teil d) der Abbildung 4.7 gezeigt. Die Skalierung der beiden Graphen ist unabhängig von einander gewählt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das Maximum der Laserintensität in der Mitte der InP-Nadel befindet, während das Maximum des PL-Signals 35 Pixel (≈ 1.55 μm) oberhalb beim In-Kopf liegt.

Es wurden noch weitere Nadeln mit einem aufgeweiteten Laserspot untersucht. Die *y*-Profile dieser Nadeln sind in der Abbildung 4.8 dargestellt. Auffallend ist das in Teil a) der Abbildung gezeigte Profil, da es ein zweites Maximum des PL-Signals etwa 70 Pixel ($\approx 3.1~\mu m$) unterhalb des PL-Signals des Kopfes besitzt. Die in dieser Messung untersuchte Nadel besaß einen Knick in der Nähe des Kopfes. Leider wurde kein Foto der Nadel aufgenommen. Die in den Abbildungen b) und c) dargestellten Profile zweier anderer Nadeln besitzen eine ganz leichte Erhöhung des PL-Signals auf der Seite der InP-Nadel. Die in Teil d) untersuchte Nadel zeigt nur ein PL-Signal von dem Kopf. Diese Messungen belegen, dass die in der Abbildung 4.7 dargestellte Messung keine Ausnahme ist.

4.3.3 Zuordnung von Geometrie und PL-Signal

Die im vorherigen Abschnitt gezeigten Bilder lassen nur grob die Orientierung der Nadel erkennen. Es ist nicht möglich, Aussagen über die Ausmaße der Nadel oder über das Aussehen der Kontaktstelle zwischen Indium-Kopf und Indiumphosphid-Nadel zu treffen. Aus diesem Grund wurde beschlossen, in einem ersten Schritt Übersichtsaufnahmen der Probe mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) anzufertigen und Nadeln auszusuchen, die dann im Photolumineszenzlabor optisch untersucht werden sollten. Anschließend sollten hochaufgelöste Nahaufnahmen der untersuchten Nadeln mit dem REM angefertigt werden, um Informationen über die Geometrie dieser Nadeln zu erhalten. Da der Elektronenstrahl des REMs Veränderungen an den Partikeln erzeugen könnte,

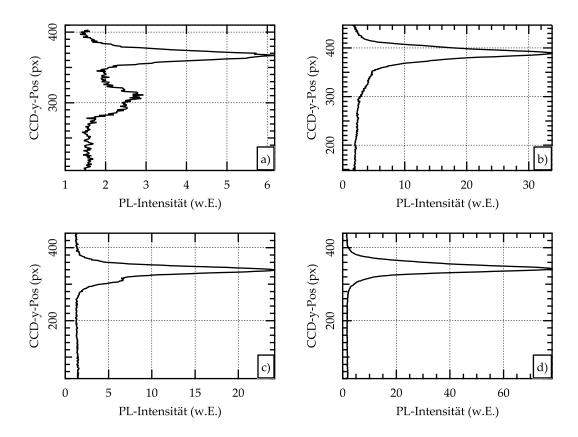


Abbildung 4.8: Ortsverteilungen des PL-Signals mehrerer einzelner Nadeln: Für mehrere Nadeln, die parallel zur *y*-Richtung ausgerichtet waren, ist die Verteilung des PL-Signals in *y*-Richtung gezeigt, Analog zu Abbildung 4.7 d). Das intensive PL-Signal stammt von dem Kopf der Nadeln.

wurden die optischen Untersuchungen vor den Nahaufnahmen durchgeführt. Bei den Übersichtsaufnahmen war die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung relativ gering, so dass diese Aufnahmen mit dem REM durchgeführt werden konnten. Es musste eine Methode gefunden werden, die es erlaubt, die Nadeln wiederzufinden. Zuerst wurde überlegt durch lithographische Schritte eine Gitterstruktur auf einem Substrat aufzubringen, die dann als Orientierung dienen sollte. Die Lösung war aber weitaus einfacher: Es wurde eine Probe mit nicht allzu großer Nadeldichte präpariert, auf der die Nadeln aber trotzdem bis an den Rand der Probe verteilt sind. Mit einem Farbstift wurde eine der Ecken des quadratischen Silicium-Substrates markiert. Im REM wurden Nadeln in der Nähe des Farbflecks und in der Nähe der anderen drei Ecken ausgesucht, die in der Umgebung eine markante Stelle hatten und die keine Wachstumsfehler zeigten. Es wurde darauf geachtet, dass nicht zu nah an die Nadeln heran gezoomt wurde.

Im nächsten Schritt wurde die Probe in das Photolumineszenzlabor gebracht. Zunächst wurden die Nadeln bei Raumtemperatur und offenem Kryostat untersucht. Dabei wurde der Laserstrahl nicht aufgeweitet, sondern fokussiert auf die Nadel gebracht, damit die Leistungsdichte auf der Nadel höher ist. Die Anregungsleistung des roten HeNe-Lasers betrug 290 µW, gemessen oberhalb

des Kryostaten. Es wurde das Objektiv der 100-fachen Vergrößerung verwendet. Abbildung 4.9 zeigt eine Auswahl der gemessenen Spektren zusammen mit im Anschluss aufgenommenen REM-Bilder der Nadeln. Die aus diesem ermittelten Ausmaße der Nadeln sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet. Es ist kein Zusammenhang zwischen den Ausmaßen der Nadeln und dem PL-Signal zu erkennen.

Nadel- Nr.	In-Kopf Durchmesser (nm)	InP-Nadel Länge (nm)	InP-Nadel max. Durchmesser (nm)
N01	510	3070	160
N04	500	4340	140
N05	530	4130	160
N08	490	4860	150
N11	420	3040	120

Tabelle 4.1: Ausmaße der untersuchten Nadeln: Die Werte wurden aus den REM-Bildern bestimmt. Der Fehler liegt in der Größenordnung von ±10 nm.

Es zeigte sich, dass bei einigen Nadeln neben dem Signal von dem Kopf auch ein schwaches PL-Signal von der Mitte der Nadel gemessen werden konnte. Nach der Messung am Kopf der Nadel wurde in der Nullten Beugungsordnung die Nadel unter dem Laser in kleinen Schritten verfahren, bis bei einer Entfernung von etwa 2 µm ein weiteres Spektrum aufgenommen wurde. Anhand der Reflexion des Laserlichts konnte sichergestellt werden, dass sich die Nadel weiterhin unter dem Laser befand. Diese Spektren sind in roter Farbe zusammen mit den Spektren vom Kopf der Nadel in der Abbildung 4.9 dargestellt. Zur besseren Darstellung sind das Signal vom Kopf und von der Nadelmitte unterschiedlich skaliert. Die Intensität ist vergleichbar, da unter identischen Bedingungen gemessen wurde.

Als erstes fällt der deutliche Intensitätsunterschied zwischen Kopf- und Nadelmessung auf. Die Intensität der Maxima der Messungen in der Nadelmitte liegt zwischen 3% und 20% des Maxima der Kopf-Messungen. Die energetischen Positionen des Maximums von Kopf- und Nadelmessung unterscheiden sich bei allen Messungen. Teilweise um bis zu 100 meV. Interessanterweise ist das Nadelsignal mal rot- und mal blauverschoben zu der Kopfmessung. Es ist kein Schema zu erkennen. Die Form der Spektren unterscheiden sich stark von einander, wie N1 und N4 zeigen.

Im Anschluss an diese Messungen wurden die Nadeln bei der Temperatur von 15 K erneut untersucht. Dazu wurde ein nahezu identischer Aufbau verwendet. Es zeigte sich, dass es möglich war, trotz der Kombination aus geschlossenem Kryostaten und dem Objektiv der 100-fachen Auflösung die Nadeln wiederzufinden. Die Laserleistung betrug bei dieser Messung 340 µW. Abbildung 4.10 zeigt eine Auswahl dieser Messungen zusammen mit Raumtemperaturmessungen derselben Nadeln. Die Intensitäten der beiden Spektren unterschiedlicher Temperatur sind aufgrund des Kryostatfensters nicht vergleichbar.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei allen vier gezeigten Spektren das PL-

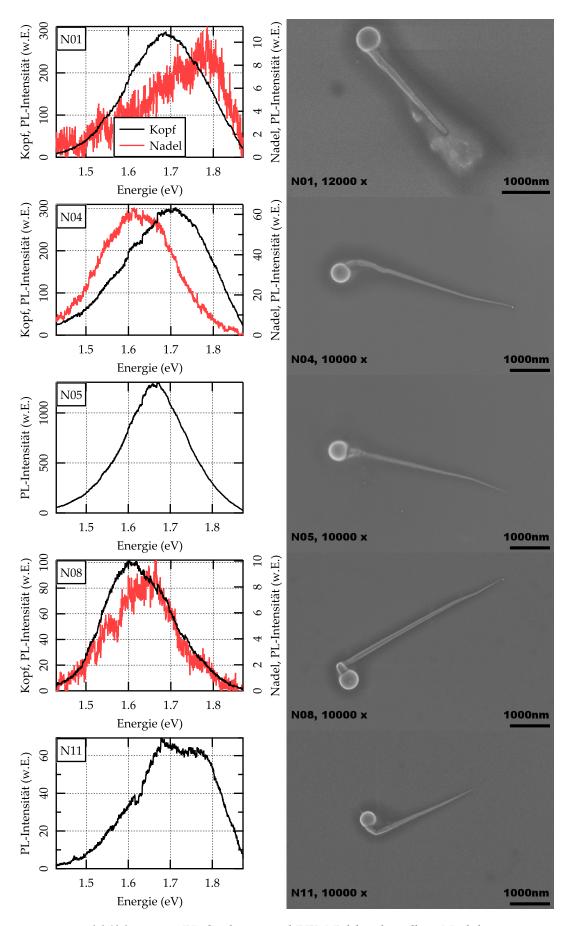


Abbildung 4.9: PL-Spektren und REM-Bilder derselben Nadeln

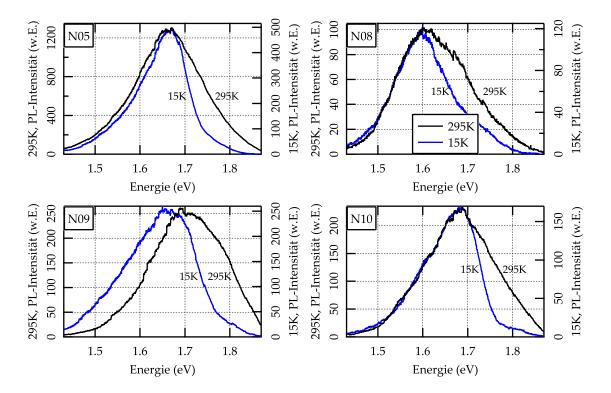


Abbildung 4.10: PL-Signal des Kopfes verschiedener Nadeln, gemessen jeweils bei Raumtemperatur und 15 K. Die Intensitäten sind nicht vergleichbar, da der Kryostat bei den Raumtemperaturmessungen geöffnet war.

Signal auf der hochenergetischen Seite des Maximums im Verhältnis weitaus geringer ist. Die niederenergetische Seite der Spektren ist nahezu identisch zu der Raumtemperaturmessung, einzig die Messung an der Nadel N09 zeigt ein komplett verschobenes Spektrum. Der gefundene Einfluss der Temperatur auf die Form des PL-Signals ist in Einklang mit den Ensemblemessungen, die eine Rotverschiebung und das Abnehmen der Breite des PL-Signals bei kälteren Tempe Temperaturen gezeigt hatten.

4.3.4 Messungen bei hoher Anregungsleistung

Nachdem bei den im vorherigen Abschnitt gezeigten Messungen auch PL-Signal von der Nadelmitte detektiert werden konnte, wurden weitere Untersuchungen der Nadelmitte durchgeführt. Der Unterschied der Messungen im letzten Kapitel zu denen in Abschnitt 4.3.2 war, dass der Laserstrahl nicht aufgeweitet, sondern fokussiert auf die Nadel gebracht wurde. Als Folge war die Leistungsdichte des Laserlichts höher. Es wurde nun versucht durch eine höhere Anregungsleistung bei aufgeweitetem Laserstrahl gleichzeitig ein Signal von der ganzen Nadel zu detektieren. Es wurde der grüne Laser verwendet, der weitaus höhere Leistungen ermöglichte. Bei einer Anregungsleistung von mehreren Milliwatt am Probenort konnte ein PL-Signal von den InP-Nadeln detektiert werden.

64 Anonadeln

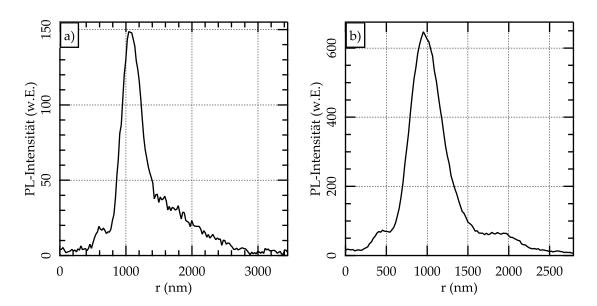


Abbildung 4.11: Profil der Intensitätsverteilung zweier Nadeln in der Nullten Beugungsordnung: Bei hoher Anregungsleistung von etwa 12 mW und aufgeweitetem Laserspot konnte PL-Signal ganzer Nadeln detektiert werden. Die Profile entstanden aus Schnitten durch die Abbildungen.

Dazu wurde die Nadel, wie schon in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, mittig unter den Laserspot platziert, so dass die Laserintensität in der Nadelmitte maximal war. In der Nullten Beugungsordnung wurden nun Abbildungen des PL-Signals verschiedener Nadeln aufgenommen und gespeichert. Im Anschluss wurde ein Schnitt durch jede Abbildung gelegt und so ein Profil der Intensitätsverteilung entlang der Nadel gewonnen. In Abbildung 4.11 sind die Profile zweier Nadeln dargestellt. Dabei ist die Intensität gegen eine Ortskoordinate r aufgetragen, die so gewählt wurde, dass r=0 oberhalb des Kopfes liegt. Die Ortskoordinate r wurde in Nanometer umgerechnet³. Die Laserleistung betrug bei beiden Nadeln etwa 12 mW am Probenort, der Kryostat war geöffnet.

Beide Nadeln zeigen neben einem Maximum des PL-Signals am Kopf auch PL-Signal der Nadel. Man muss beachten, dass die Anregungsleistung in der Nadelmitte etwas höher war, da die Nadeln mittig unter dem aufgeweiteten Laserspot platziert worden sind. Die in Teil a) der Abbildung untersuchte Nadel zeigt ein Nadelsignal, dass nahezu linear mit der Entfernung vom Maximum abfällt und bei einer Entfernung von etwa 2 µm vom Kopf verschwunden ist. Das Maximum des Nadelsignals beträgt etwa 30% der Intensität des Kopfes. Das in Teil b) gezeigte Profil besitzt über etwa 400 nm ein nahezu konstantes Nadelsignal mit etwa 11% der Intensität des Kopfes. Die Halbwertsbreite des Maximums des Profils a) ist etwa 390 nm, während das Profil b) mit etwa 480 nm deutlich breiter ist. Es ist möglich, dies durch unterschiedlich Größen der Köpfe verursacht wird. In beiden Profilen ist ein geringes PL-Signal vor dem Kopf zu erkennen. Dabei könnte es sich um eine Reflexion des PL-Signals des Kopfes handeln. Das PL-

³vgl: Tabelle 2.1 auf Seite 18

Signal beider Köpfe ist leicht unsymmetrisch: Auf der Seite der Nadel ist die Intensität höher als auf der anderen Seite.

4.3.5 Polarisationsabhängige Messungen

In diesem Abschnitt werden Messungen an Nanonadeln vorgestellt, bei denen die Polarisation des PL-Signals untersucht wurde. Das Ziel war herauszufinden, ob das PL-Signal polarisiert ist und ob die Polarisation des Laserlichts einen Einfluss auf das PL-Signal hat.

Um polarisationsabhängige Messungen durchführen zu können, war es nötig, Veränderungen am Aufbau vorzunehmen: Es wurden zwei Fresnel-Rhomben und ein Glan-Taylor-Polarisator hinzugefügt. Der erste Fresnel-Rhombus (FR_L) erlaubte es, die Polarisation des Laserlichts zu drehen, bevor dieses auf die Probenoberfläche traf. Vor dem Spektrometer stellte der Glan-Taylor-Polarisator (GT) sicher, dass nur eine Polarisationsrichtung in das Spektrometer gelangte. Der zweite Fresnel-Rhombus (FR_S) befand sich vor dem Polarisator und erlaubte das Drehen der Polarisation des PL-Signals. So war es möglich auszuwählen, welche Polarisationsrichtung durch den Polarisator in das Spektrometer gelangte. Die Beugungseigenschaften des Spektrometergitters sind abhängig von der Polarisation des Lichts: Licht, das parallel zum Eingangsspalt polarisiert ist, erzeugt eine höhere Intensität auf der Kamera, da es effizienter vom Spektrometergitter gebeugt wird. Aus diesem Grund wurde die Durchlassrichtung des Glan-Taylor-Polarisators parallel zum Spalt eingestellt und während der Messung nicht mehr verändert. Der HeNe-Laser ist so installiert, dass sein Licht parallel zum Spalt polarisiert ist, also orthogonal zur Tischplatte.

Es wurden zwei verschiedene Nadeln untersucht: eine, die ziemlich genau parallel zum Eingangsspalt ausgerichtet war, und eine quer dazu. Die Ausrichtung wurde in der Nullten Beugungsordnung mit der Kamera verifiziert. Die Köpfe der Nadeln wurden nacheinander mit Laserlicht beleuchtet, das parallel und orthogonal zur Ausrichtung der Nadel polarisiert war. Für beide Einstellungen wurden je fünf Spektren bei unterschiedlichen Einstellungen des Fresnel-Rhombus (FR_S) vor dem Spektrometer aufgenommen. Es wurde der Winkel um jeweils 45° gedreht. Die im Folgenden verwendeten Winkelangaben beziehen sich auf die Ausrichtung der jeweiligen Nadel mit 0° parallel zur Nadelrichtung. Wenn das PL-Signal eine Polarisation besitzt, so sollte sich diese durch erhöhte Intensität bei der Messung der entsprechenden Polarisation zeigen oder sich die Form des Spektrums ändern.

Erwartet wird, dass die Messungen der ersten und letzten Winkeleinstellung identisch sind, da der Polarisator Drehungen um 180° nicht unterscheidet. Ist das PL-Signal parallel oder orthogonal zur Nadel polarisiert, so sollten die Ergebnisse symmetrisch um 90° sein.

Das Laserlicht wurde durch die Linse der Brennweite 600 mm defokussiert, damit ein kleiner Ortsdrift während der langen Messdauer keinen Einfluss hat. Es wurde

bei Raumtemperatur und ohne den Deckel des Kryostaten gemessen. In der Nullten Beugungsordnung wurde der Probenort mit Hilfe des Kamerabildes so gewählt, dass der Ort des maximalen Signals mittig unter dem Laserspot lag.

Die Messungen an der parallel zum Spalt ausgerichteten Nadel wurden mit einer Integrationszeit von 10 s pro Spektrometerfenster aufgenommen. Bei der anderen Nadel war es nötig, die Integrationszeit auf 15 s zu erhöhen, da sich das PL-Signal nur sehr schwach vom Untergrund abhob. Abgesehen von der Integrationszeit wurde versucht, identische Bedingungen zu schaffen.

In den Abbildungen 4.12 a) bis d) sind die Messungen dargestellt. Es ist jeweils die Ausrichtung der Nadel und relativ dazu die Polarisation des Laserlichts angegeben. Auf der linken Seite sind die Messungen an der Nadel parallel zum Spalt gezeigt, rechts die an der orthogonal zum Spalt ausgerichteten. Oben ist jeweils das Laserlicht orthogonal zur Nadel polarisiert, darunter parallel. Die Intensitätsachsen der gezeigten Spektren sind vergleichbar, da die Intensitäten durch die Integrationszeiten dividiert wurden. In den unteren Graphen e) und f) derselben Abbildung sind die aufintegrierten Spektren gegen den Polarisationswinkel dargestellt.

Bei den Messungen a) und d) ist das PL-Signal weitaus stärker als bei der anderen Polarisationsrichtung des Lasers. Die Ursache dafür ist die Polarisationsabhängigkeit des im Mikroskop verwendeten Strahlteilers. Licht, das senkrecht zur Einfallsebene des Strahlteilers (orthogonal zum Spektrometerspalt) polarisiert ist, wird um etwa einen Faktor 4 stärker auf die Probe reflektiert als Licht der anderen Polarisationsrichtung. Dies hat auch einen Einfluss auf das PL-Signal, das von der Probe aus gerade durch den Strahlteiler transmittiert.

Am deutlichsten ist die Polarisation des PL-Signals bei der in Abbildung a) gezeigten Konfiguration zu beobachten. Bei dieser wird die parallel zum Spalt ausgerichtete Nanonadel mit Laserlicht bestrahlt, das orthogonal zur Nadel polarisiert ist. Das PL-Signal fällt bei zunehmenden Winkeln bis 90° auf 40% der 0°-Messung ab, steigt aber bei größeren Winkeln wieder auf ein ähnlich hohes Niveau an. Daraus folgt, dass das PL-Signal dieser Nadel zum Großteil parallel zur Nadel polarisiert ist. Dasselbe Verhalten findet man bei der in Teil c) der Abbildung gezeigten Konfiguration, bei der der Laser parallel zur Ausrichtung derselben Nadel polarisiert ist. Allerdings sind hier die absoluten Intensitäten um den Faktor 3 geringer. Die Ursache ist eine Änderung der Anregungsleistung, die durch den Strahlteiler entsteht, wie oben beschrieben.

Die in Teil b) der Abbildung dargestellten Spektren der orthogonal ausgerichteten Nadel besitzen eine zu geringe Intensität, als dass es möglich ist, eine Aussage über die Polarisation des PL-Signals zu treffen. Die Konfiguration d), bei der die Polarisation des Lasers wieder so ausgerichtet war, dass eine höhere Leistung am Probenort ankam, lieferte weitaus mehr PL-Signal. Es konnte das gleiche Verhalten wie bei der anderen Nadel gefunden werden: Bei der 0°-Messung gelangt das meiste Licht ins Spektrometer. Allerdings ist das PL-Signal um den Faktor 3 geringer als das der anderen Nadel bei gleicher Polarisationsrichtung

des Lasers. Vermutlich ist das PL-Signal der orthogonal zum Spalt ausgerichteten Nadel insgesamt geringer als das der anderen Nadel.

Neben der Änderung der Intensität ist in den Messungen der Konfigurationen a) und d) auch eine Verschiebung des Maximums des PL-Signals mit Variation des Winkels zu erkennen. Die PL-Intensität der Konfigurationen b) und c) zeigten eine zu geringe Intensität als dass eine verlässliche Aussage möglich ist. Beide Nadeln zeigen dasselbe Verhalten: Die Messungen, die die Polarisation orthogonal zur Nadel detektieren, besitzen ein am stärksten blauverschobenes Maximum. Dies wird besonders in Teil g) und h) der Abbildung 4.12 deutlich, in der die Energieverschiebung des Maximums gegen den Winkel aufgetragen ist. Es wurden Gauß-Fits für die Ermittlung der Position verwendet.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass beide untersuchen Nanonadeln ein polarisiertes PL-Signal erzeugen. Die Polarisationsrichtung des PL-Signals ist nicht abhängig von der Polarisationsrichtung des Lasers, sondern durch die Ausrichtung der Nadel bestimmt, wobei der Großteil des PL-Signals in Richtung der Nadel polarisiert ist. Ferner wurde eine Verschiebung des Signals detektiert. Es ist unwahrscheinlich, dass die gefundenen Effekte durch eine Polarisationsabhängigkeit im Messaufbau verursacht werden, da Messungen an zwei, um 90° zueinander gedrehten, Nadeln dasselbe Ergebnis lieferten.

4.4 Veränderung durch Laserintensität

Untersuchungen der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Weller haben gezeigt, dass die Nadeln von einer amorphen Schicht umgeben sind, welche Indium und Phosphor enthält. Mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist es möglich, die Oberfläche der Nanonadeln zu verändern: Das Bestrahlen mit dem Elektronenstrahl über eine Dauer von mehreren Minuten erzeugt kristalline Auswüchse an der Oberfläche. Vermutlich handelt es sich dabei um Indiumphosphid, welches durch elektrochemische Prozesse aus der amorphen Umgebung der Nadel erzeugt wurde.

Nun sollte untersucht werden, ob es möglich ist, auch mit dem Laser solche Veränderungen an den Nadeln hervorzurufen. Des Weiteren sollte geklärt werden, ob es diese Veränderungen an den Nadeln sind, die das PL-Signal erzeugen. Dazu wurden Spektren bei verschiedenen Laserleistungen ausgenommen. Die Laserleistung wurde schrittweise erhöht und wieder verringert. Wenn die optischen Eigenschaften der Partikel durch das Beleuchten mit dem Laser verändert werden, so sollten sich die Spektren vor und nach der Messung bei höhere Leistung unterscheiden.

Es wurde mit dem roten HeNe-Laser der Wellenlänge von 633 nm (≜1.96 eV) angeregt. Dieser wurde so ausgerichtet, dass seine Polarisation senkrecht zur Einfallsebene des Strahlteilers im Mikroskop liegt. Wie schon in Abschnitt

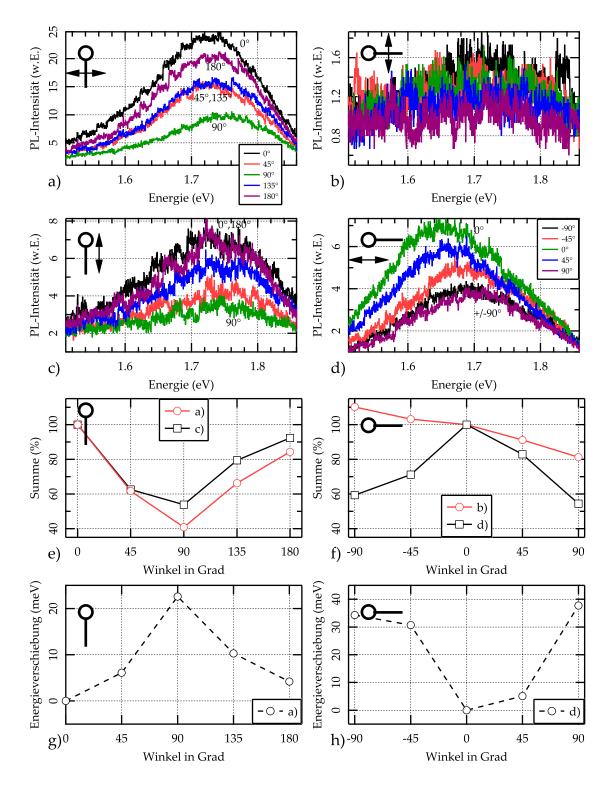


Abbildung 4.12: Polarisationsabhängige Messungen an Nanonadeln. Die Abbildungen a) bis d) zeigen die einzelnen Spektren, während in den Abbildungen e) und f) diese Spektren aufintegriert gegen den Polarisationswinkel aufgetragen sind. Die Abbildungen g) und h) zeigen die Verschiebung des Maximums des PL-Signals. Die Orientierung der Nanonadel und die Polarisationsrichtung des Lasers sind oben links in den Graphen eingezeichnet.

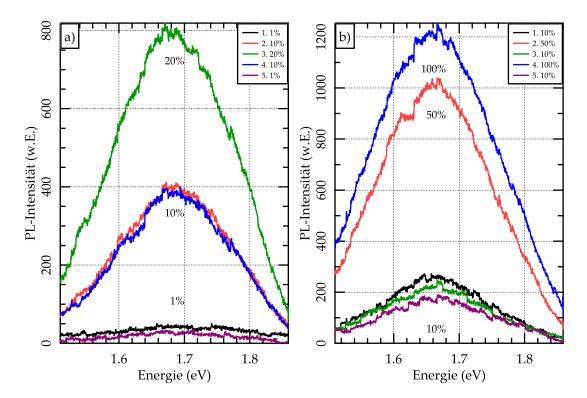
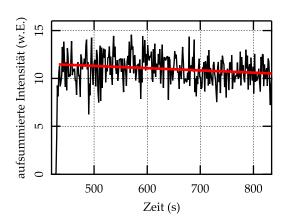


Abbildung 4.13: Variation der Anregungsleistung. Spektren bei verschiedenen Laserleistungen am selben Ensemble von Nanonadeln. Die maximale Leistung (=100%) am Probenort betrug 1169 μ W. In a) wurde von 1% über 10% bis 20% der maximalen Leistung erhöht und in gleichen Schritten wieder vermindert. b) Zeigt Messungen bei höheren Leistungen.

4.3.5 erwähnt wurde, wird so eine höhere Leistung am Probenort erreicht. Die maximale Laserleistung am Probenort betrug 1.2 mW. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Leistungsangaben in diesem Abschnitt relativ zu diesem Wert angegeben (1.2 mW=100%). Bei den Messungen wurde diese maximale Leistung durch unterschiedliche Anordnungen von Abschwächern verringert. Wie bei allen anderen Ensemblemessungen wurde der Laserspot durch eine Linse aufgeweitet, damit viele Nadeln gleichzeitig beleuchtet werden. Die Zeit zwischen den Starts zweier aufeinander folgender Messungen betrug 7 Minuten.

Bei den in Abbildung 4.13 a) dargestellten Messungen wurden fünf Spektren bei unterschiedlicher Laserleistung aufgenommen (1%, 10%, 20%, 10% und wieder 1%). Die erste Beobachtung ist, dass sich die Form des PL-Signals nicht verändert hat. Das PL-Signal der beiden Messungen bei 1% der maximalen Leistung ist in dieser Skalierung kaum vom Untergrund zu unterscheiden. Vergrößert man die Abbildung, so erkennt man, dass das PL-Signal der letzten Messung geringer als das der ersten Messung ist. Dasselbe Verhalten zeigen auch die Messungen bei 10% der maximalen Laserleistung. Die protokollierte Laserleistung belegt, dass es sich nicht um eine Schwankung der Laserleistung handelt. Diese war bei beiden späteren Messungen sogar geringfügig höher als bei den ersten. Vermutlich handelt es sich um Ausbleicheffekte. Die Messung bei 20% der

Abbildung 4.14: Einfluss des Laserlichts auf das PL-Signal. Bei einer Integrationszeit von 1 s wurde sieben Minuten lang immer wieder ein Bild des selben Energiebereichs um 1.67 eV aufgenommen, ohne das Spektrometergitter zu verfahren. Das PL-Signal der einzelnen Bilder ist aufsummiert gegen die Messzeit aufgetragen. Der Untergrund und die relative Änderung der Laserleistung sind heraus gerechnet. Die Tendenz (ein linearer Fit) ist als dicke rote Linie eingezeichnet.



maximalen Leistung zeigt, dass es noch nicht zur Sättigung gekommen ist, da die PL-Intensität ziemlich genau doppelt so groß wie bei den beiden Messungen bei 10% ist. Daher wurden weitere Messungen bei höherer Leistung am selben Probenort durchgeführt.

Es wurden nun mit den Laserleistungen (10%, 50%, 10%, 100% und wieder 10% der maximalen Laserleistung von 1.2 mW) angeregt. Abbildung 4.13 b) zeigt diese Messungen. Betrachtet man die drei Messungen bei 10% der maximalen Leistung, so ist wieder ein Ausbleichen des Signals der späteren Messungen zu erkennen.

Diese Messungen zeigen eindeutig, dass das PL-Signal nicht durch eine längere Bestrahlung mit Laserlicht verändert wird, wie es vermutet wurde. Es bleibt zu prüfen, ob der Prozess schon bei geringen Laserleistungen oder auf einer sehr kurzen Zeitskala abläuft. Dazu wird im Folgenden eine Messung gezeigt, die das Maximum des PL-Signals auf zeitliche Änderungen nach Beginn des Beleuchtens mit dem Laser untersuchte.

Es wurde im selben Aufbau wie bei den obigen Messungen eine einzelne Nadel bei abgeblocktem Laserstrahl mittig unter dem Objektiv platziert und das Spektrometer fest auf die Wellenlänge von 1.67 eV eingestellt. Es wurde nun bei einer Integrationszeit von einer Sekunde mehrere Minuten lang immer wieder ein Bild des selben spektralen Fensters aufgenommen. Das PL-Signal wurde dann für jedes Bild aufsummiert und gegen die Messzeit aufgetragen, so dass ein Zeitverlauf des PL-Signals erstellt werden konnte. Abbildung 4.14 zeigt diesen Graphen. Die Laserleistung des aufgeweiteten Laserspots betrug $105~\mu W$ am Probenort. Es wurde das Untergrundsignal subtrahiert und leichte Schwankungen der protokollierten Laserintensität auf das Signal umgerechnet. Vorherige Messungen hatten gezeigt, dass das Hintergrundsignal der Kamera während der ersten zwei Minuten nach Beginn der Messung nicht konstant ist. Aus diesem Grund wurde der Laserstrahl erst etwa 400 Sekunden nach Beginn der Messung auf die Probe gebracht.

Die Messung zeigt ebenfalls keinen Anstieg des PL-Signals. Im Gegenteil ist ein leichtes Abschwächen zu erkennen, wobei es sich vermutlich um ein Ausbleichen des Partikels handelt.

Man kann zusammenfassen, dass es ausgeschlossen ist, dass eine durch das Bestrahlen mit dem Laser erzeugte Veränderung der Partikel für die Photolumineszenz verantwortlich ist.

4.5 Interpretation der Messergebnisse

In diesem Abschnitt werden verschiedene Erklärungsansätze für die beobachtete Photolumineszenz diskutiert.

4.5.1 Fehlen des InP-PL-Signals

Die erste Beobachtung der PL-Messungen an den InP-Nanonadeln war, dass kein PL-Signal der Energie der Bandlücke von Indiumphosphid-Volumenmaterial (1.344 eV) gemessen werden konnte. In der Literatur findet man, dass die PL-Intensität von InP-Nanodrähten um den Faktor 10 gesteigert werden kann, wenn man nach der Synthese die Oberfläche weiter behandelt und besser passiviert [van Vugt et al., 2005]. Im Umkehrschluss heißt dies, dass die Quantenausbeute unbehandelter InP-Nanodrähte ziemlich gering ist. Die beschriebenen Nanodrähte waren 10 µm lang und besaßen einen Durchmesser von 50 nm. Somit ist die Größenordnung vergleichbar mit den InP-Drähten der in dieser Arbeit untersuchten Nanonadeln. Da bei der Synthese der Nanonadeln keine Schritte zur Verbesserung der Passivierung der Oberflächenzustände vorgenommen wurden, bietet die Oberfläche der Nadeln vermutlich ähnlich viele nichtstrahlende Rekombinationskanäle wie die beschriebenen Nanodrähten, bevor diese weiter behandelt wurden. Im Gegensatz zu glatten Nanodrähten lässt die spitz zulaufende Form der Nanonadeln auf eine noch größere Zahl ungesättigter Bindungen an der Oberfläche schließen. Es ist also gut erklärbar, dass kein Signal der Energie der InP-Bandlücke detektiert werden konnte.

4.5.2 Ursprung des PL-Signals

Oberflächenplasmonen

Eine erste Theorie, die das Emittieren der In-Köpfe erklärte, wurde durch die späteren Messungen, die PL-Signal von der Nadelmitte zeigten, hinfällig. Der Vollständigkeit halber ist sie an dieser Stelle trotzdem erwähnt. Es wurde vermutet, dass es möglich ist, Oberflächenplasmonen im Indium des kugelförmigen Kopfes anzuregen, die dann Licht emittieren. [Sönnichsen, 2001] zeigt optische Untersuchungen an Gold- und Silbernanopartikeln, die allerdings kleiner als die von uns betrachteten In-Köpfe sind. Gegen diese These spricht, neben dem detektierten Signal von der Nadelmitte, weiterhin eine Messung an einer Probe,

die nach der Präparation mit Nanonadeln von einer dünnen Polymethylmethacrylat (PMMA)-Lackschicht überdeckt wurde. Die von Oberflächenplasmonen erwartete starke Abhängigkeit der Emissionsenergie von dem Brechungsindex der Umgebung konnte nicht gefunden werden, da die untersuchten Nadeln dieser Probe in demselben spektralen Bereich emittierten. Ferner ließen die Spektren der Nadeln, die im REM vermessen wurden, keinen Zusammenhang zwischen Kopfdurchmesser und dem emittierten Licht erkennen (vgl. Abschnitt 4.3.3).

Nanopartikel in der Nadelumgebung

In der Synthese der Nanonadeln sollte InP das einzige Halbleitermaterial sein, das entsteht. Weitere Verbindungen, die Photolumineszenz zeigen können, wurden bis jetzt nicht nachgewiesen.

Im Folgenden wird InP als Ursache für die Photolumineszenz diskutiert. Die TEMund REM-Bilder der Nadeln zeigten eine fast transparente Schicht, die die Nadeln umgibt. Wie in Abschnitt 4.4 bereits berichtet, ist es möglich, durch Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl Veränderungen an dieser Schicht herbeizuführen. Es kommt zur Bildung von kristallinen Strukturen an der Oberfläche der Nadel. Vermutlich handelt es sich dabei um InP, das sich vorher in der die Nadel umgebenden Schicht befand. Es ist vorstellbar, dass das Indiumphosphid in Form von Nanopartikeln vorliegt, bis es durch die Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl zu einer Reaktion mit der Nadeloberfläche kommt.

Das Maximum des PL-Signals liegt etwa 300 meV oberhalb der Bandlücke von InP-Volumenmaterial. Dies könnte durch InP-Nanopartikel erklärt werden, deren Bandlücke durch den Confinementeffekt angehoben ist. Nach Gleichung 2.6 erhält man für den Durchmesser eines InP-Nanokristalls 7.3 nm. Ein InP-Nanodraht mit Confinement in nur zwei-Raumrichtungen würde einen Durchmesser von 6.0 nm besitzen. Die geringe Größe beider Varianten liegt in einem Bereich, der bei Aufnahmen mit einem REM oder TEM schwer vom Untergrund der Nadel zu unterscheiden ist. Somit kann keine Variante allein aufgrund der Größe ausgeschlossen werden.

Der starke Anstieg des Photolumineszenzsignals mit abnehmender Temperatur, der in Abschnitt 4.2.1 gefunden wurde, ist in Einklang mit den Messungen an InP-Nanokristallen, die in Abschnitt 3.2 beschrieben sind. Die bei Ensemblemessungen gefundene Rotverschiebung der Photolumineszenz bei abnehmenden Temperaturen könnte durch die Anwesenheit von verschiedenen Größen von Nanokristallen erklärt werden, die eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität besitzen. Die Nanokristalle mit größerer Bandlücke, müssten dazu bei Raumtemperatur stärker emittieren als die anderen. Diese These wird von der in Abbildung 4.10 auf Seite 63 gezeigten Messung gestützt, in der Spektren derselben Nadeln bei Raumtemperatur und bei 15 K dargestellt sind. Die Messungen zeigten eine gleichbleibende Form der niederenergetischen Seite

des Spektrums, während die hochenergetische Seite bei tiefen Temperaturen im Verhältnis weitaus geringere Intensität besitzt.

Sollten InP-Nanokristalle oder InP-Nanodrähte die Photolumineszenz der Nadeln erzeugen, so könnte die unterschiedliche Form der Spektren einzelner Nadeln durch eine unterschiedliche Größenverteilung von Nanokristallen in der Umgebung erklärt werden.

Der nächste Abschnitt befasst sich mit der Erklärung des hohen Unterschieds der PL-Intensität bei Messungen am Kopf und in der Mitte der Nadel.

4.5.3 Erklärung der hohen PL-Intensität am Kopf der Nadeln

In diesem Abschnitt werden geometrische Betrachtungen auf eine Nanonadel angewandt, die von einer dünnen Schicht S umgeben ist. Von dieser Schicht wird angenommen, dass sie alleine für die beobachtete Photolumineszenz verantwortlich ist, da sich InP-Nanokristalle oder InP-Nanodrähte in ihr befinden. Es wird ferner angenommen, dass die Schicht die gesamte Nadel umgibt und überall dieselbe Dicke d_S hat. Somit sollte das beobachtete Photolumineszenzsignal an jedem Ort auf der Nadel direkt proportional zu dem, von dem Laser beleuchteten, Volumen der Schicht S sein.

Es wird die idealisierte Struktur einer Nanonadel, bestehend aus einer Kugel auf einem Spitz zulaufendem Kegel, für die Berechnungen angenommen. Für die Ausmaße werden Mittelwerte der im REM vermessenen Nadeln verwendet: Der Durchmessers der Kugel ist 500 nm, der obere Durchmesser des Kegels 150 nm und seine Länge 4000 nm. Der Durchmesser des Laserspots beträgt etwa 800 nm, wenn das Objektiv der 100-fachen Vergrößerung bei offenem Kryostaten verwendet wird. Die Intensität wird innerhalb des Spotdurchmessers als örtlich konstant genähert. Ferner wird angenommen, dass der Laser die Schicht *S* auf der Rückseite der Nadel gleichermaßen, wie auf der Vorderseite, beleuchtet, da der Durchmesser der Nadel selbst an der dicksten Stelle (am Kopf) geringer als die Wellenlänge des Laserlichts ist.

Es werden nun Rechnungen angestellt, die mit den in Abbildung 4.9 auf Seite 62 gezeigten Messungen direkt verglichen werden können. Bei den Messungen wurde jeweils erst auf den Kopf der Nadel fokussiert und anschließend etwa 2 μ m davon entfernt auf die Mitte der Nadel. Das PL-Signal, das in der Mitte der Nadel gemessen werden konnte, betrug zwischen 3% und 20% des Signals vom Kopf der jeweiligen Nadel. Nun wird das Verhältnis des Volumens der beleuchteten Schicht S am Kopf und in der Mitte der Nadel errechnet. Dabei wird die Dicke d_s der Schicht anschließend variiert. Das beleuchtete Volumen der Schicht S in der Nadelmitte lässt sich über die Differenz der Volumina zweier Kegelstümpfe mit unteschiedlichen Radien berechnen. Vernachlässigt wurde die Rundung des Laserspots. Am Kopf muss zu einer Kugelschale noch ein Teil des Kegel hinzugerechnet werden, da der Laserspot größer als der Durchmesser der Kugel

74 4 Nanonadeln

ist und somit der obere Teil der Nadel auch beleuchtet wird. Die Schnittfläche wird subtrahiert, wobei die Krümmung der Kugel vernachlässigt wird. Für die Rechnungen wurden die Software "Mathematica" der Firma Wolfram Research, Inc benutzt. Der Quellcode der Rechnung ist im Anhang 5 zu finden.

Tabelle 4.2: Berechnung des Volumens einer dünnen Schicht, die die Nadel umgibt. Es wurde das Verhältnis des beleuchteten Volumens der Schicht am Kopf und in der Nadelmitte für verschiedene Schichtdicken $d_{\rm S}$ berechnet.

d _S (nm)	Verhältnis
5	26%
10	27%
15	28%
20	29%
25	30%
30	31%
50	34%

Das Ergebnis für Schichtdicken von 5-50 nm ist in der Tabelle 4.2 gezeigt. Die geringste Schichtdicke $d_{\rm S}=5$ nm ergibt ein Verhältnis zwischen dem Volumen in der Mitte der Nadel und der Schicht am Kopf von 26%. Dieses Verhältnis steigt mit zunehmenden Dicken an. Unter der obigen Annahme, dass das PL-Signal direkt proportional zu dem Volumen der Schicht ist, widerspricht dieses Ergebnis den Messungen, die ein Verhältnis des Signal zwischen 3% und 20% gezeigt hatten (vgl. Abbildung 4.9 auf Seite 62 und Abbildung 4.11 auf Seite 64).

Die REM-Bilder haben gezeigt, dass der Durchmesser der InP-Nadeln in der Nadelmitte etwas größer ist, als das Modell eines Kegels voraussagt. Somit sollte das Volumen der postulierten Schicht in der Mitte der Nadel ebenfalls größer als berechnet sein, was zu einer weiteren Erhöhung des berechneten Verhältnisses führen würde.

Die Abweichungen zwischen Berechnungen und Messungen können verschiedene Gründe haben. Es ist möglich, dass die postulierten Partikel nicht, wie angenommen, gleichmäßig um die Nadel verteilen, sondern überwiegend in der Nähe der Indiumkugel zu finden sind. Eine andere Möglichkeit ist, dass es zu einem Verstärkungseffekt der Photolumineszenz am Kopf der Nadel kommt. In der Literatur findet man verschiedene Berichte von einer Verstärkungen der Photolumineszenz von Nanokristallen durch Metalle: Eine Erhöhung des Photolumineszenzsignals und eine Reduzierung des Blinkens von einzelnen CdSe/ZnS-Core/Shell-Nanokristallen durch ein raues Goldsubstrat wird in [Shimizu et al., 2002] beschrieben. [Kulakovich et al., 2002] zeigt eine Verstärkung des Photolumineszenzsignals eines Ensembles von CdSe/ZnS-Core/Shell-Nanokristallen um einen Faktor 5 durch Gold-Nanopartikel in der nahen Umgebung.

Die In-Köpfe der Nanonadeln besitzen einen weitaus größeren Durchmesser, als die beschriebenen Gold-Nanopartikel. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um einen ähnlichen Effekt handelt. Ob die Anwesenheit

75

von Indiumkugeln dieser Größenordnung die Photolumineszenz von Nanokristallen beeinflussen oder nicht, könnte durch folgendes Experiment geprüft werden: Es müssten zwei Substrate präpariert werden, eins mit optisch aktiven Nanokristallen, wie CdSe und das andere mit einem Gemisch aus Indiumkugeln und denselben Nanokristallen. Sind die Partikeldichten der Nanokristalle beider Proben gleich, so sollte das PL-Signal von Ensemblemessungen Aufschluss über einen Verstärkungseffekt geben können.

Die Ursache der Polarisation des PL-Signals der Nadeln konnte bis jetzt nicht eindeutig geklärt werden. Bei Nanodrähten ist es bekannt, dass diese ein polarisiertes PL-Signal emittieren können, wie in [Wang et al., 2001] für InP-Nanodrähte gezeigt ist. Es ist möglich, dass die Nadeln einfach aufgrund ihrer länglichen Form polarisierend auf die Emission von Nanokristallen wirken, da die Nadeln dünner als die Wellenlänge des verwendeten Laserlichts sind.

Für das vollständige Verständnis der Photolumineszenz der Nanonadeln sind weitere Arbeiten nötig.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden verschiedene Arten von Nanokristallen und Nanonadeln untersucht. Bei den Untersuchungen der Nanokristalle lag der Fokus auf CdSe-Nanokristallen und somit der Fortführung der Arbeit von Gerwin Chilla. Das Experiment wurde erfolgreich in das Photolumineszenzlabor portiert, welches mit einem Spektrometer deutlich höherer Auflösung ausgestattet ist. Dort wurden Messungen an Ensembles und erstmalig in diesem Labor auch an einzelnen Nanokristallen durchgeführt. Einzelne Nanokristalle zeigten extrem scharfe Spektrallinien. Für beide Arten der Messungen hat sich das Aufweiten des Laserspots als sehr fruchtbar erwiesen: Einerseits wurde bei den Ensemblemessungen die statistische Aussagekraft durch das Anregen von mehr Partikeln erhöht. Anderseits wurde das Finden von einzelnen Nanokristallen auf der Probe durch den größeren Laserspot vereinfacht und die Empfindlichkeit auf leichte Ortsänderungen verringert. Die höhere Auflösung in diesem Labor resultiert in einem geringeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Es konnten keine Nachweise auf quantisierte, akustische Phononen gefunden werden, die Gerwin Chilla entdeckt hatte. Ein möglicher Grund ist, dass nur CdSe-Nanokristalle untersucht wurden, die mit einer einzigen Schale passiviert worden sind und bereits etwa eineinhalb Jahre alt waren. Für zukünftige Untersuchungen sollten neue Core/Shell/Shell-Nanokristalle verwendet werden. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei Messungen in der Ersten Beugungsordnung könnte durch ein Spektrometergitter geringerer spektraler Auflösung verbessert werden. Solch ein Gitter ist im Labor vorhanden. Da ein Wechsel des Spektrometergitters ein neues Justieren des Spektrometers erfordern würde und andere Arbeiten das Gitter der hohen Auflösung benötigten, wurde der Wechsel im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Neben den CdSe-Nanokristallen wurden auch InP-Nanokristalle untersucht. Die Messungen zeigten eine starke Zunahme des PL-Signals mit der Abnahme der Temperatur. Dieses ließ auf eine hohe Zahl von *trap states* an der Oberfläche der Partikel schließen. Ferner deutete die energetische Verteilung des PL-Signals darauf hin, dass die untersuchten Nanokristalle polydispers waren.

Weiterhin wurden erste PL-Messungen an magnetischen NiPt/CdSe-Nanokristallen durchgeführt. Diese zeigten ein sehr intensives PL-Signal, das der CdSe-Schale zugeschrieben werden kann. Ferner wurde gezeigt, dass trotz der CdSe-Schale die magnetischen Eigenschaften der NiPt-Kerne erhalten geblieben sind. In Zukunft sollte untersucht werden, ob es in diesen Partikeln eine Korrelation zwischen Magnetismus und Photolumineszenz gibt

und ob es möglich ist durch magnetische Anregungen die Photolumineszenz zu beeinflussen.

Als letztes wurden erste optische Messungen an In-InP-Nanonadeln durchgeführt. Diese zeigten ein PL-Signal, das interessanterweise um 300 meV gegenüber der Bandlücke von InP blauverschoben war. Mit abnehmender Temperatur konnte ein starker Anstieg der Intensität detektiert werden. Die Größenordnung war vergleichbar mit der bei InP-Nanokristallen gefundenen Zunahme. Im Gegensatz zu den Messungen an den Nanokristallen kam es durch das Abkühlen zu einer Rotverschiebung des PL-Signals. Untersuchungen an einzelnen Nadeln zeigten, dass das PL-Signal überwiegend vom Kopf der Nadeln emittiert wurde. Dies scheit auf die Anwesenheit von kleinen Indiumphosphid-Nanopartikeln in der Umgebung der Nadeln zu deuten. Für die vollständige Erklärung des Phänomens wurde ein Verstärkungseffekt durch das Indium diskutiert.

Anhang

Mathematica-Script zur Berechnung der Nadelgeometrie

```
(* Alle Laengen in nm *)
dK = 500 (* Kopfdurchmesser *);
rK = dK/2 (* Kopfradius *);
dN = 150 (* Oberer Nadeldurchmesser *);
rN = dN/2 (* Oberer Nadelradius *);
1N = 4000 (* Nadellaenge *);
dL = 800 (* Laserspot Durchmesser *);
rL = dL/2;(* Laserspot Radius *);
ort = 2000-rK (* untersuchte Position in der Nadelmitte *)
(* 2000 nm vom Mittelpunkt des Kopfes entfernt *)
dSchicht = \{5, 10, 15, 20, 25, 30, 50\};
KegelStumpfVolumen[xu_, xo_] := Module[{ru, ro, h},
  ru = rN*(1N - xu)/1N;
  ro = rN*(1N - xo)/1N;
 h = xo - xu;
  N[Pih/3*(ru^2 + ro^2 + ru ro)]
KegelStumpfVolumenSchicht[xu_, xo_] := Module[{ru, ro, h},
  ru = dSchicht + rN*(lN - xu)/lN;
  ro = dSchicht + rN*(lN - xo)/lN;
 h = xo - xu;
  N[Pih/3*(ru^2 + ro^2 + ru ro)]
"beleuchtete Schicht auf der Nadel:"
vNSchicht = KegelStumpfVolumenSchicht[ort - rL, ort + rL];
vNSchicht -= KegelStumpfVolumen[ort - rL, ort + rL]
"Schicht um den Kopf herum:"
vKSchicht = 4/3 Pi (rK + dSchicht)^3 - 4/3 Pi rK^3;
vKSchicht += KegelStumpfVolumenSchicht[0, rL - rK];
vKSchicht -= KegelStumpfVolumen[0, rL - rK];
vKSchicht -= Pi (rN + dSchicht)^2 * dSchicht
vNSchicht/vKSchicht;
```

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Photolumineszenz	8
2.2	Schemazeichung der Core/Shell-Anordnung	11
2.3	Schematischer Aufbau des Photolumineszenzlabors	17
3.1	Temperaturserie eines CdSe-NC-Ensembles	26
3.2	Energetische Verschiebung durch Variation der Temperatur	27
3.3	Temperaturserie an einer CdSe-NC-Probe hoher Dichte	29
3.4	Zeitverlauf der PL einzelner Nanokristalle	32
3.5	Aufsummierte Spektren eines einzelnen Nanokristalls	34
3.6	Erste PL-Messung an InP-Nanokristallen	37
3.7	Temperaturabhängigkeit der InP-Nanokristallen	38
3.8	Temperaturmessreihe an InP-Nanokristallen	39
3.9	Fitparameter der InP-NC Temperatureserie	40
	Leistungsabhängige Untersuchungen an InP-NCs	42
3.11	Schemazeichnung und TEM-Aufnahme von NiPt/CdSe-NCs	44
	Magnetische Messungen an NiPt/CdSe-Nanokristallen	46
3.13	PL-Messung an NiPt/CdSe-Nanokristallen	46
4.1	REM-Aufnahme einer Nanonadel	48
4.2	Erste Ensemblemessung an Nanonadeln	50
4.3	Temperaturabhängikeit von Nanonadeln	52
4.4	Transmissionsmessung an Nanonadeln	53
4.5	Erste Messungen an einzelnen Nanonadeln	55
4.6	Bilderserie einer Nadel im Ortsraum	57
4.7	Untersuchung des Ortes des PL-Signals	58
4.8	Ortsverteilungen des PL-Signals mehrerer Nadeln	60
4.9	PL-Spektren und REM-Bilder derselben Nadeln	62
4.10	PL-Signal verschiedener Nadeln, warm und kalt	63
4.11	Profil der Intensitätsverteilung	64
4.12	Polarisationsabhängige Messungen an Nanonadeln	68
4.13	Variation der Anregungsleistung	69
4.14	Einfluss des Laserlichts auf das PL-Signal	70

Literaturverzeichnis

- [Ahrenstorf et al. 2007] Ahrenstorf, Kirsten; Albrecht, Ole; Heller, Hauke; Kornowski, Andreas; Görlitz, Detlef; Weller, Horst: Colloidal Synthesis of Ni_xPt_{1-x} Nanoparticles with Tuneable Composition and Size. In: *Small* 3 (2007), Nr. 2, S. 271–274. URL http://dx.doi.org/10.1002/smll.200600486
- [Alivisatos 1996] ALIVISATOS, A.P.: Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), Nr. 31, S. 13226. URL http://dx.doi.org/10.1021/jp9535506
- [Banin et al. 1999] Banin, U.; Bruchez, M.; Alivisatos, A. P.; Ha, T.; Weiss, S.; Chemla, D. S.: Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals. In: *Journal Of Chemical Physics* 110 (1999), Januar, Nr. 2, S. 1195–1201. URL http://dx.doi.org/10.1063/1. 478161
- [Bruchez et al. 1998] Bruchez, Jr.; Moronne, Mario; Gin, Peter; Weiss, Shimon; Alivisatos, A. P.: Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. In: *Science* 281 (1998), September, Nr. 5385, S. 2013–2016. URL http://dx.doi.org/10.1126/science.281.5385.2013
- [Chilla 2007] Chilla, Gerwin: *Zu diesem Zeitpunkt noch nicht veröffentlicht*. Universität Hamburg, Institut für Angewandte Physik, Dissertation, 2007
- [Chilla et al. 2007] CHILLA, Gerwin; KIPP, Tobias; MENKE, Torben; HEITMANN, Detlef; NIKOLIC, Marija; FRÖMSDORF, Andreas; KORNOWSKI, Andreas; FÖRSTER, Stephan; Weller, Horst: Direct observation of confned acoustic phonons in a single CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell nanocrystal. In: *Phys. Rev. Lett.* (2007). URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.057403
- [Cohen-Tannoudji et al. 1999] Cohen-Tannoudji, Claude; Bernard, Diu; Laloë, Franck: *Quantenmechanik*. Bd. 1. 2. De Gruyter, 1999
- [Duan et al. 2001] Duan, Xiangfeng; Huang, Yu; Cui, Yi; Wang, Jianfang; Lieber, Charles M.: Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. In: *Nature* 409 (2001), Januar, Nr. 6816, S. 66–69. URL http://dx.doi.org/10.1038/35051047. ISSN 0028-0836
- [Efros und Rosen 1997] Efros, Al. L.; Rosen, M.: Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. In: *Phys. Rev.*

- *Lett.* 78 (1997), Februar, Nr. 6, S. 1110. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1110
- [Eisler et al. 2002] EISLER, Hans-Jürgen; Sundar, Vikram C.; Bawendi, Moungi G.; Walsh, Michael; Smith, Henry I.; Klimov, Victor: Color-selective semiconductor nanocrystal laser. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), Juni, Nr. 24, S. 4614–4616. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1485125
- [Empedocles et al. 1996] Empedocles, S. A.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G.: Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Oktober, Nr. 18, S. 3873. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3873
- [Empedocles und Bawendi 1999] Empedocles, S.A.; Bawendi, M.G.: Influence of Spectral Diffusion on the Line Shapes of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), Nr. 11, S. 1826. URL http://dx.doi.org/10.1021/jp983305x
- [Förster 1948] Förster, Theodor: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. In: *Annalen der Physik* 437, 1-2 (1948), S. 55–75. URL http://dx.doi.org/10.1002/andp.19484370105
- [Gómez et al. 2006] Gómez, Daniel E.; Califano, Marco; Mulvaney, Paul: Optical properties of single semiconductor nanocrystals. In: *Phys Chem Chem Phys* 8 (2006), November, Nr. 43, S. 4989. URL http://dx.doi.org/10.1039/b607661k
- [Hines und Guyot-Sionnest 1996] Hines, M.A.; Guyot-Sionnest, P.: Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), Nr. 2, S. 468–471. URL http://dx.doi.org/10.1021/jp9530562
- [Ibach und Lüth 1988] Івасн, Harald ; Lüth, Hans: Festkörperphysik. 2. Springer, 1988
- [Kagan et al. 1996] Kagan, C. R.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G.: Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), September, Nr. 12, S. 8633. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.8633
- [Kittel 1999] Kittel, Charles: Einführung in die Festkörperphysik. 12. Oldenbourg, 1999 ISSN 3486238434 : 9783486238433
- [Klimov et al. 2007] KLIMOV, Victor I.; IVANOV, Sergei A.; NANDA, Jagjit; ACHERMANN, Marc; BEZEL, Ilya; McGuire, John A.; Piryatinski, Andrei: Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. In: Nature 447 (2007), Mai, Nr. 7143, S. 441. – URL http://dx.doi.org/10.1038/nature05839. – ISSN 0028-0836

[Kulakovich et al. 2002] Kulakovich, O.; Strekal, N.; Yaroshevich, A.; Maskevich, S.; Gaponenko, S.; Nabiev, I.; Woggon, U.; Artemyev, M.: Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. In: *Nano Lett.* 2 (2002), Nr. 12, S. 1449–1452. – URL http://dx.doi.org/10.1021/nl025819k

- [Landolt-Börnstein] Landolt-Börnstein: Landolt-Börnstein. Bd. 7c2: Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter. Springer-Verlag. URL http://dx.doi.org/10.1007/10201519_2
- [Landolt-Börnstein 1999] Landolt-Börnstein: Landolt-Börnstein. Bd. 41B: Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter. Springer-Verlag, 1999. URL http://dx.doi.org/10.1007/10681719_582
- [Mekis et al. 2003] Mekis, I.; Talapin, D.V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H.: One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via Organometallic and "Greener" Chemical Approaches. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), Nr. 30, S. 7454–7462. URL http://dx.doi.org/10.1021/jp0278364
- [Nirmal et al. 1996] Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E.: Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. In: *Nature* 383 (1996), Oktober, Nr. 6603, S. 802–804. URL http://dx.doi.org/10.1038/383802a0
- [Scholes und Rumbles 2006] Scholes, Gregory D.; Rumbles, Garry: Excitons in nanoscale systems. In: *Nat Mater* 5 (2006), September, Nr. 9, S. 683. URL http://dx.doi.org/10.1038/nmat1710. ISSN 1476-1122
- [Shimizu et al. 2002] Shimizu, K. T.; Woo, W. K.; Fisher, B. R.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G.: Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), August, Nr. 11, S. 117401. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.117401. Liegen NCs auf einer rauhen Oberfläche von Gold oder Titan so findet man erhöhtes PL-Signal Eine glatte Oberfläche sorgt für weniger PL
- [Spaldin 2003] Spaldin, Nicola A.: Magnetic materials fundamentals and device applications. Cambridge, Uk; New York: Cambridge University Press, 2003 ISSN 0521816319 9780521816311 0521016584 9780521016582
- [Sönnichsen 2001] Sönnichsen, Carsten: *Plasmons in metal nanostructures*. Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Physik, Dissertation, Juni 2001. URL http://edoc.ub.uni-muenchen.de/archive/00002367/01/Soennichsen_Carsten.pdf
- [Temple und Hathaway 1973] Temple, Paul A.; Hathaway, C. E.: Multiphonon Raman Spectrum of Silicon. In: *Phys. Rev. B* 7 (1973), April, Nr. 8, S. 3685. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.7.3685

Literaturverzeichnis 83

[Thompson et al. 2001] Thompson, R. M.; Stevenson, R. M.; Shields, A. J.; Farrer, I.; Lobo, C. J.; Ritchie, D. A.; Leadbeater, M. L.; Pepper, M.: Single-photon emission from exciton complexes in individual quantum dots. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), Oktober, Nr. 20, S. 201302. – URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.201302

- [Trentler et al. 1995] Trentler, Timothy J.; Hickman, Kathleen M.; Goel, Subhash C.; Viano, Ann M.; Gibbons, Patrick C.; Buhro, William E.: Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth. In: *Science* 270 (1995), Nr. 5243, S. 1791–1794. URL http://dx.doi.org/10.1126/science.270.5243.1791
- [Valerini et al. 2005] Valerini, D.; Creti, A.; Lomascolo, M.; Manna, L.; Cingolani, R.; Anni, M.: Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Juni, Nr. 23, S. 235409. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.235409
- [van Vugt et al. 2005] Vugt, L.K. van; Veen, S.J.; Bakkers, E.P.A.M.; Roest, A.L.; Vanmaekelbergh, D.: Increase of the Photoluminescence Intensity of InP Nanowires by Photoassisted Surface Passivation. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), Nr. 35, S. 12357. URL http://dx.doi.org/10.1021/ja0518600
- [Wang et al. 2001] Wang, Jianfang; Gudiksen, Mark S.; Duan, Xiangfeng; Cui, Yi; Lieber, Charles M.: Highly Polarized Photoluminescence and Photodetection from Single Indium Phosphide Nanowires. In: *Science* 293 (2001), Nr. 5534, S. 1455. URL http://dx.doi.org/10.1126/science.1062340
- [Wilde 2004] Wilde, Fabian: *Photolumineszenz- und Kapazitatsspektroskopie an InAs-Quantenpunkten*. Universität Hamburg, Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, Februar 2004

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlichst bei allen bedanken, die einen Anteil zu dieser Diplomarbeit beigetragen und mich unterstützt haben.

Insbesondere bedanke ich mich bei Prof. Dr. Detlef Heitmann für die Möglichkeit diese Diplomarbeit in seiner Forschungsgruppe anfertigen zu dürfen, die lehrreichen Diskussionen und seine unkomplizierte Art. Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die gute Zusammenarbeit mit seiner Gruppe. An dritter Stelle möchte ich **Dr. Tobias Kipp** meinen Dank für seine hervorragende Betreuung und Unterstützung aussprechen, die mir sehr geholfen hat. Gerwin Chilla danke ich insbesondere für die umfassende Einführung in dieses Thema. Christian Strelow hat viele Denkanstöße für diese Arbeit geliefert und mir diverse Tricks und Kniffe im Labor gezeigt. Die Zusammenarbeit im Labor war ausgezeichnet und der Büroalltag hat eine Menge Spaß gemacht. Dazu haben Christoph M. Schultz, Hagen Rehberg, Fabian Wilde und Gernot Stracke einen großen Teil beigetragen. Auch Tim Köppen aus dem Nachbarlabor und -büro möchte ich für viele lebhafte Diskussionen und seine Unterstützung danken. An dieser Stelle muss ich aus Platzgründen die Aufzählung abbrechen und danke allen anderen Kolleginnen und Kollegen der Gruppe H für das tolle Arbeitsklima.

In der Physikalischen Chemie geht mein Dank an die Mitglieder des AK Weller, für die gute Zusammenarbeit und die Synthese aller in dieser Arbeit untersuchten Partikel. Insbesondere möchte ich mich bei **Tim Strupeit** bedanken, der die Nanonadeln und die InP-Nanokristalle synthetisierte und in vielen Diskussionen diese Arbeit voran gebracht hat. Die Untersuchungen der Nanonadeln wurden weiterhin durch **JProf. Dr. Christian Klinke**, **Andreas Kornowski** und **Klaus Boldt** unterstützt. **Jan Niehaus** danke ich für die nette Kooperation bei den magnetischen Nanokristallen und für seine, auch für Nicht-Chemiker verständlichen Erklärungen. **Andrea Salcher** unterstützte die Arbeiten an den CdSe-Nanokristallen und war sehr hilfsbereit.

Mein weiterer Dank geht an **Dr. René Eiselt** unter anderem für die Hilfe bei den REM-Aufnahmen; **Ole Albrecht** für die gute Zusammenarbeit bei der Untersuchung der magnetischen Nanokristalle; **Dr. Alexander van Staa** für die Betreuung während meiner Zeit als studentische Hilfskraft; sowie **allen anderen Kolleginnen und Kollegen des Instituts**, mit denen die Zusammenarbeit immer Spaß gemacht hat.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Freunde und meine Familie!

Ich versichere, dass ich die Diplomarbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner bin ich mit der Ausleihe der Diplomarbeit an die Bibliothek einverstanden.

Hamburg, den 30. November 2007

Torben Menke