

Spektroskopie quantisierter Zustände in nanokristallinen Halbleitern

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
VON DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK DER UNIVERSITÄT (TH)
KARLSRUHE
GENEHMIGTE
DISSERTATION
VON

DIPLOM-PHYSIKER OLIVER WIND
AUS PIRMASENS

Tag der mündlichen Prüfung: 16.05.1997
Referent: Prof. Dr. C. Klingshirn
Korreferent: Prof. Dr. H. Kalt

FÜR CHRISTINE

*Science sans conscience
n'est que ruine de l'âme.*

Rabelais

Inhaltsverzeichnis

Publikationen	3
1 Einleitung	6
2 Theoretische Beschreibung von Quantum Dots	9
2.1 Exzitonen im Volumenmaterial	9
2.2 Einfaches Quantisierungsmodell	11
2.2.1 Starkes Confinement	13
2.2.2 Mittleres Confinement	16
2.2.3 Schwaches Confinement	17
2.3 Weitergehende Modelle	17
2.4 Berechnung der Energiezustände	20
2.4.1 Coulomb-Wechselwirkung	21
2.4.2 Elektronenzustände	21
2.4.3 Lochzustände	22
2.4.4 Erlaubte Übergänge	23
2.5 Feinstruktur und Austauschwechselwirkung	26
2.6 Zwei-Paar-Zustände	29
3 Herstellung von Nanokristalliten	31
3.1 Wachstum von CdSe Nanokristalliten	32
3.1.1 Nukleation	33
3.1.2 Normales Wachstum	35
3.1.3 Konkurrierendes Wachstum	35
3.2 Wachstum von I–VII Kristalliten	37
3.3 Strukturelle Charakterisierung von Nanokristalliten	39
4 Experimentelle Methoden	41
4.1 Lineare Spektroskopie	42
4.2 Messungen mit Nanosekunden-Pulsen	43
4.2.1 Nanosekunden-Lasersysteme	43
4.2.2 Pump-Probe-Messungen	45
4.3 Messungen mit Pikosekunden-Pulsen	48
4.3.1 Das Pikosekunden-Lasersystem	48
4.3.2 Zeitaufgelöste Detektion	51
4.3.3 Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen	52
4.3.4 Zeitaufgelöste Pump-Probe-Messungen	54

5	Untersuchungen an CuBr Nanokristalliten	55
5.1	Der Halbleiter CuBr	55
5.2	Charakterisierung der Proben	57
5.3	Biexzitonen in der Lumineszenz	58
5.3.1	Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz	62
5.3.2	Größenabhängige Verschiebung der Peaks	63
5.3.3	Biexzitonen-Dynamik	64
5.4	Confinement von Biexzitonen-Zuständen	68
6	Untersuchungen an CdSe Nanokristalliten	73
6.1	Der Halbleiter CdSe	73
6.2	Identifizierung der Ein-Paar-Zustände	74
6.2.1	Größenselektive Lumineszenz	77
6.2.2	Ein-Paar-Zustände in der differentiellen Absorption	79
6.2.3	Feinstruktur in der Lumineszenzanregung	80
6.3	Größenabhängigkeit höherer quantisierter Zustände	82
6.4	Zwei-Paar-Zustände und Gain	84
6.4.1	Differentielle Absorption und Lumineszenz unter hoher Anregung . .	84
6.4.2	Lumineszenz-Dynamik	88
6.5	Dynamik der differentiellen Absorption	92
7	Zusammenfassung	96
	Literaturverzeichnis	98
	Abbildungsverzeichnis	104
	Danksagung	107
	Lebenslauf	108

Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind die folgenden Publikationen entstanden:

Reguläre Artikel und Konferenzbeiträge

- [1] **Nonlinear Optical Properties and Carrier Relaxation of CdSSe Quantum Dots in Glasses**
A. Uhrig, A. Wörner, W. Langbein, U. Woggon, S. Gaponenko, M. Saleh, O. Wind, H. Kalt, and C. Klingshirn
Proc. 21st Int. Conf. Physics of Semiconductors, Peking (China), August 1992.
- [2] **Electrooptic Properties of CdSe Embedded in a Polymer**
U. Woggon, S.V. Bogdanov, O. Wind, K.-H. Schlaad, H. Pier, C. Klingshirn, P. Chatziagorastou, and H.P. Fritz
Phys. Rev. B **48**, 11979 (1993).
- [3] **Luminescence of Biexcitons in CuBr Quantum Dots**
O. Wind, U. Woggon, O. Gogolin, and C. Klingshirn
Int. Conf. Excitons in Confined Systems, Montpellier (Frankreich), September 1993
J. de Physique IV, Colloque C5, suppl. J. de Physique II **3**, 155 (1993).
- [4] **Confined Biexcitons in CuBr Quantum Dots**
U. Woggon, O. Wind, W. Langbein, O. Gogolin, and C. Klingshirn
J. Lumin. **59**, 135 (1994).
- [5] **Luminescence Dynamics of CdSe Quantum Dots**
O. Wind, H. Kalt, U. Woggon, and C. Klingshirn
European Workshop on II–VI Semiconductors, Aachen, November 1992
Adv. Mat. Opt. Electr. **3**, 141 (1994).
- [6] **Gain and Dynamics of Excitons in MOVPE–Grown ZnSe/ZnSSE Heterostructures**
M. Umlauff, H. Kalt, W. Langbein, O. Wind, K.P. Gezyers, and H. Heuken
European Workshop on II–VI Semiconductors, Aachen, November 1992
Adv. Mat. Opt. Electr. **3**, 51 (1994).
- [7] **Electric Field Induced Absorption Modulation of CdSe Quantum Dots in an Organic Matrix**
U. Woggon, S.V. Bogdanov, O. Wind, and V. Sperling
6th Int. Conf. on II–VI Compounds, Newport (USA), September 1993
J. Cryst. Growth **138**, 976 (1994).
- [8] **Nonlinear and Electrooptic Properties of CdS Nanocrystals Embedded in a Polymer**
V. Sperling, U. Woggon, O. Wind, and S.V. Bogdanov
CLEO/EQEC, Amsterdam (Niederlande), 1994.

- [9] **Nonlinear and Electrooptic Properties of II–VI Semiconductor Nanocrystals in Polymer and Glass Matrix**
U. Woggon, O. Wind, V. Sperling, M. Portune, and C. Klingshirn
Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters, Kobe (Japan), September 1994
Surface Rev. Lett. **3**, 1089 (1996).
- [10] **Nonlinear Absorption and Gain in CdSe and CdSSe Quantum Dots**
U. Woggon, O. Wind, C. Klingshirn, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, and N. Peyghambarian
European Workshop on II–VI Compounds, Linz (Österreich), September 1994
Mat. Sci. Forum **182-184**, 93 (1995).
- [11] **Gain Processes in CdSe Quantum Dots**
O. Wind, F. Gindele, U. Woggon und C. Klingshirn
7th Int. Conf. on II–VI Compounds and Devices, Edingburgh (Schottland), August 1995
J. Cryst. Growth **159**, 867 (1996).
- [12] **Time–Resolved Luminescence and Optical Gain in II–VI Quantum Dots**
U. Woggon, O. Wind, W. Langbein and C. Klingshirn
Int. Conf. Optical Properties of Nanostructures, Sendai (Japan), 1994
Jap. J. Appl. Phys. **34**, Suppl. 34-1, 232 (1995).
- [13] **Optical Transitions in CdSe Quantum Dots: From Discrete Levels to Broad Gain Spectra**
U. Woggon, O. Wind, F. Gindele, E. Tsitsishvili, and M. Müller
J. Lumin. **70**, 269 (1996).
- [14] **Steady-state and Time-resolved Spectroscopy of Porous Silicon**
S.V. Gaponenko, E.P. Petrov, U. Woggon, O. Wind, C. Klingshirn, Y.H. Xie, I.N. Germanenko, and A.P. Stupak
J. Lumin. **70**, 281 (1996).
- [15] **Exchange Interaction and Phonon Confinement in CdSe Quantum Dots**
U. Woggon, F. Gindele, O. Wind, and C. Klingshirn
Phys. Rev. B **54**, 1506 (1996).
- [16] **Fine Structure and Confined Acoustic Phonons in CdSe Quantum Dots**
F. Gindele, O. Wind, and U. Woggon
Int. Conf. on Physics of Semiconductors, Berlin, Juli 1996.
- [17] **Excited State Luminescence and Fine Structure in CdSe Quantum Dots**
O. Wind, F. Gindele, and U. Woggon
Int. Conf. on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Prag (Tschechische Republik), August 1996
erscheint in J. Lumin.
- [18] **Ultrafast Energy Relaxation in Quantum Dots**
U. Woggon, H. Giessen, F. Gindele, O. Wind, B. Fluegel, and N. Peyghambarian
Phys. Rev. B. **54**, 17681 (1996).

Beiträge zu Frühjahrstagungen der DPG

- [19] **Herstellung und optische Eigenschaften von halbleiterdotierten Gläsern**
M. Saleh, O. Wind, H. Giessen, A. Uhrig, C. Klingshirn und K. Remitz
Frühjahrstagung Deutsche Physikalische Gesellschaft, Regensburg, März 1992
Verhandlungen DPG (VI) **27**, HL 6.1 (1992).
- [20] **Electrooptic Effect of CdS Mycrocrystals Embedded in a Polymer Film**
S.V. Bogdanov, U. Woggon, O. Wind, K.-H. Schlaad, and H. Pier
Spring Meeting European Physical Society, Regensburg, März 1993
Europhys. Conf. Abstracts **17 A**, SC 1.49 (1993).
- [21] **Biexzitonen in CuBr Quantum Dots**
O. Wind und U. Woggon
Frühjahrstagung Deutsche Physikalische Gesellschaft, Münster, März 1994
Verhandlungen DPG (VI) **29**, HL 20.19 (1994).
- [22] **Spektroskopie angeregter Zustände in CdSe Quantenpunkten**
O. Wind, F. Gindele, U. Woggon und C. Klingshirn
Frühjahrstagung Deutsche Physikalische Gesellschaft, Berlin, März 1995
Verhandlungen DPG (VI) **30**, HL 35.9 (1995).
- [23] **Feinstruktur der quantisierten Zustände in CdSe Quantenpunkten**
F. Gindele, O. Wind und U. Woggon
Frühjahrstagung Deutsche Physikalische Gesellschaft, Regensburg, März 1996
Verhandlungen DPG (VI) **31**, HL 25.6 (1996).
- [24] **Populationsdynamik in CdSe Quantenpunkten**
O. Wind, J. Bitzer, F. Gindele, H. Giessen und U. Woggon
Frühjahrstagung Deutsche Physikalische Gesellschaft, Regensburg, März 1996
Verhandlungen DPG (VI) **31**, HL 16.73 (1996).

Kapitel 1

Einleitung

Ein wichtiges Feld der modernen Festkörperforschung sind Materialien mit reduzierter Dimensionalität. Vom Blickpunkt der Grundlagenforschung her stellen diese Materialien Systeme dar, bei denen die Ladungsträger in n ($n = 1, 2, 3$) Raumrichtungen einem Einschluß (Confinement) durch eine Verkleinerung der Strukturgröße erfahren, wodurch unter anderem ihre Energien quantisiert werden. Da sich die Ladungsträger nur noch in $(3 - n)$ Raumrichtungen frei bewegen können, nennt man dies ein $(3 - n)$ -dimensionales System. Entsprechend unterscheidet man zwischen zweidimensionalen Quantentrögen oder -filmen (Quantum Wells), eindimensionalen Quantendrähten (Quantum Wires) und schließlich nulldimensionalen Quantenpunkten (Quantum Dots). Die letzteren sollen in dieser Arbeit behandelt werden.

Realisiert werden können Quantum Dots beispielsweise in Form von kleinen Kristalliten mit Abmessungen im Nanometer-Bereich, die in ein Matrixmaterial eingebettet sind. Deshalb bezeichnet man sie auch als Mikro- oder Nanokristallite. Sie haben dann eine hinreichende Anzahl von Atomen ($> 10^3$) und ein ordentliches Kristallgitter, so daß sie noch mit festkörpertheoretischen Modellen wie der Effektivmassennäherung beschrieben werden können. Nach „unten“ in der Größe abzugrenzen sind die Nanokristallite von den sog. Clustern mit einigen wenigen bis hunderten von Atomen, die eher mit Methoden der Molekülphysik behandelt werden.

Eine wichtige Eigenschaft von Quantum Dots ist der Effekt, daß sich durch die Wahl der Kristallitgröße die effektive Bandlücke (d.h. die Energiedifferenz zwischen dem jeweils niedrigsten quantisierten Elektronen- und Lochzustand) maßschneidern läßt. Jede Probe hat je nach Kristallitgröße eine eigene Bandstruktur und Zustandsdichte und ist somit quasi ein spezieller Halbleiter. Genau betrachtet hat man sogar innerhalb einer einzigen Probe viele verschiedene Halbleitermaterialien vorliegen, da sich aufgrund der Größenverteilung Kristallite unterschiedlicher Abmessungen in der Probe befinden. Bei größenselektiver Anregung können somit die elektronischen und optischen Eigenschaften in einem gewissen Bereich durchgefahen und gezielt untersucht werden.

Im Bereich der Optoelektronik wurde mit Quantum Dots bereits eine Anwendung demonstriert, die sich diesen Effekt zunutze macht. CdSe Nanokristallite werden als optisch

aktives Material einer Lumineszenzdiode in Kombination mit einem halbleitenden Polymer benutzt [1]. Durch Änderung der Kristallitgröße kann hierbei die Farbe der Emission im Bereich zwischen Rot und Gelb variiert werden.

Nachdem erstmals 1982 von Efros und Efros die Verschiebung der Absorptionskanten von halbleiterdotierten Gläsern durch ein dreidimensionales Confinement beschrieben wurde, hat sich dieses Forschungsgebiet stark weiterentwickelt. Die letzten Jahre haben den eindeutigen Nachweis für das Vorliegen von Quantisierungseffekten gebracht.

Durch eine Reduzierung der Größenverteilung werden ausgeprägte Strukturen in der linearen Absorption erkennbar, selbst höhere quantisierte Zustände treten klar hervor [2]. Durch verfeinerte Herstellungsmethoden und hochauflösende größenselektive Meßmethoden wurde sogar eine Feinstruktur der quantisierten Zustände beobachtbar [3–5].

Von der Seite der Theorie kam es im Wechselspiel mit experimentellen Ergebnissen besonders durch die Berücksichtigung der Valenzbandstruktur zu einer genaueren theoretischen Beschreibung der Lage und Eigenschaften der quantisierten Zustände der Elektronen und Löcher speziell in CdSe Quantum Dots. Einen sehr guten Überblick über die Entwicklungen und den Stand der Forschung bietet [6].

Seit einiger Zeit ist es auch möglich, die Kristallstruktur von Nanokristalliten mit Methoden der hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskopie (HR-TEM) direkt sichtbar zu machen. Damit können nicht nur die äußere Form und die Abmessungen der Kristallite, sondern auch deren Kristallgitter bestimmt werden. Es hat sich herausgestellt, daß z.B. CdSe Nanokristallite in Glas als sphärische oder leicht elliptische Kristallite mit einer fast perfekten Wurtzitstruktur wachsen können.

Quantum Dots stellen ein Gebiet dar, auf das sich die Mikroelektronik zwangsläufig hinentwickelt. Nach der Entdeckung von Lumineszenz aus „porösem“ Silizium werden zur Erklärung ein- und nulldimensionale Strukturen intensiv diskutiert [7]. Aber auch auf dem Gebiet der herkömmlichen Siliziumtechnologie muß man sich mit Confinement-Effekten beschäftigen, wenn man an Anwendungen wie den Ein-Elektronen-Transistor denkt. Momentan sind bei der lithographischen Strukturierung in der Silizium MOS-Technologie Strukturgrößen von 180 nm technisch realisierbar. Das bedeutet, daß Quantisierungseffekte bei einer weiteren Reduzierung der Strukturgrößen um ein bis zwei Größenordnungen beginnen, eine Rolle zu spielen.

Die Eigenschaften von Quantum Dots sollen in dieser Arbeit anhand von zwei modellhaften Materialsystemen in verschiedenen Bereichen des Confinements vorgestellt werden:

Kupferbromid (CuBr) Nanokristallite in Glas liegen aufgrund des kleinen Bohr-Radius im Bereich des schwachen Confinements. Sie zeigen aufgrund der großen Biexziton-Bindungsenergie eine deutlich auflösbare Biexziton-Lumineszenz. Diese wurde auf die Größen- und Intensitätsabhängigkeit sowie ihre Dynamik hin untersucht. Aus den Energien der Lumineszenzpeaks läßt sich auch die Verschiebung der Biexziton-Bindungsenergie mit der Dotgröße erhalten.

Ein weiteres sehr interessantes Material sind Cadmiumselenid (CdSe) Nanokristallite in Glas, bei denen für die untersuchten Größen ein starkes Confinement vorliegt. Bei diesem System ist es möglich, durch Reduzierung der Größe eine Confinementenergie von bis zu 1 eV zu erreichen. Dadurch kann die Absorptionskante fast über den ganzen sichtbaren Spektralbereich verschoben werden. Die Farbe der Proben variiert zwischen tiefem dunkelrot und hellgelb.

Untersucht wurden an diesem System die Größenabhängigkeiten der quantisierten Elektron-Loch-Paar-Zustände. Über die größenselektive Lumineszenz, die differentielle Absorption und die Lumineszenzanregung wurden die Lagen und energetischen Abstände von Ein-Paar-Zuständen bestimmt und über den Vergleich mit einem Modell, welches das Mischen der Valenzbandzustände berücksichtigt, identifiziert. Außerdem wurde bei sehr starker Anregung die Bildung von Zwei-Paar-Zuständen in der Lumineszenz und differentiellen Absorption beobachtet. Es konnte bei manchen Proben auch ein optischer Gewinn (Gain) nachgewiesen und ein Zusammenhang mit der Dynamik der differentiellen Absorption hergestellt werden.

Kapitel 2

Theoretische Beschreibung von Quantum Dots

2.1 Exzitonen im Volumenmaterial

Das Problem eines einzelnen Elektrons in einem Kristall wird durch den Hamilton-Operator

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

mit dem gitterperiodischen Potential

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

beschrieben, wobei \mathbf{R} ein Gittervektor ist. Die Eigenzustände sind die Wellenfunktionen von Elektronen in einem unendlich ausgedehnten, translationsinvarianten Kristall. Diese können durch sog. Blochwellen beschrieben werden, d.h. ebene Wellen, die mit einer gitterperiodischen Funktion moduliert sind:

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

mit

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Hierbei stellt i einen Bandindex dar.

Aus diesen Gleichungen kann man nun für spezielle Kristallstrukturen die Bandstruktur des Kristalls berechnen, also die Energien der Bandzustände in Abhängigkeit vom \mathbf{k} -Vektor.

Die im weiteren behandelten Materialien sind direkte Halbleiter, d.h. das Minimum des Valenzbandes und das Maximum des Leitungsbandes liegen an derselben Stelle im \mathbf{k} -Raum, nämlich am Γ -Punkt bei $\mathbf{k} = 0$.

Den Abstand der Oberkante des obersten Valenzbandes zur Unterkante des Leitungsbandes bezeichnet man als Bandlücke, die Energiedifferenz als E_g . Die Bandlücke beträgt (bei $T = 4\text{ K}$) für CdSe 1.84 eV . Die Bänder sind am Γ -Punkt näherungsweise parabolisch. Somit sind die effektiven Massen der Elektronen und Löcher, die im Rahmen der „effektiven Massennäherung“ über die reziproke Bandkrümmung definiert sind

$$m_{\text{eff}} = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (2.5)$$

annähernd konstant. Die effektive Elektronenmasse in CdSe ist $m_e = 0.12 m_0$ und die Lochmasse m_h des A-Valenzbandes $0.45 m_0$, wobei m_0 die freie Elektronenmasse ist (alle Werte bei 4.2 K) [8].

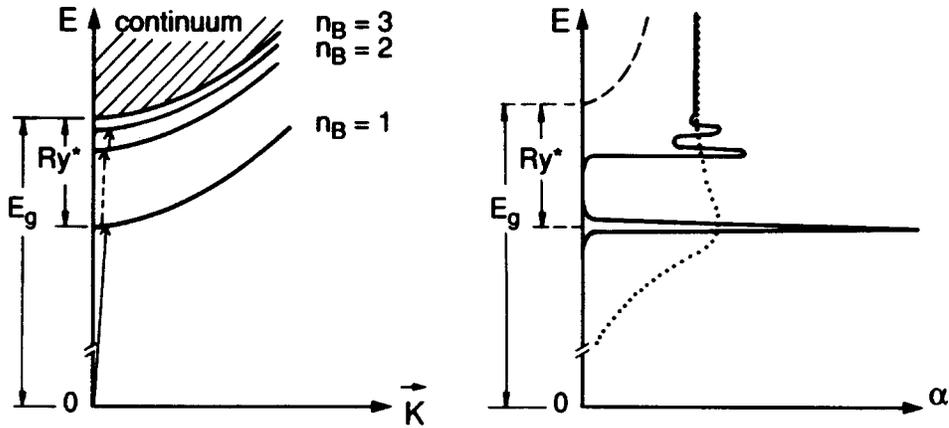


Abbildung 2.1: (links) Dispersion der Exzitonenserien und (rechts) Absorptionsspektrum bei Ankopplung von Exzitonen an das Lichtfeld bei schwacher (durchgezogene Linie) und bei starker Dämpfung (gepunktete Linie). Die gestrichelte Linie zeigt die wurzelförmige Absorption, die man ohne Coulomb-Wechselwirkung von Elektron und Loch erwartet. Aus [9].

Wird ein Elektron aus einem Valenzband beispielsweise durch ein Photon mit $\hbar\omega \geq E_g$ in das Leitungsband angeregt, so hinterläßt es im Valenzband einen unbesetzten Zustand mit positiver Ladung, der durch ein Quasiteilchen, genannt Defektelektron oder Loch (hole), mit dem Quasiimpuls $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$ beschrieben wird. Elektron und Loch können sich prinzipiell frei im Kristall bewegen. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung wird sich jedoch ein gebundener Zustand zwischen Elektron und Loch, ähnlich dem Wasserstoffatom, ausbilden. Dieser Zustand heißt Exziton und wird durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben:

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \quad (2.6)$$

Durch Separation in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten erhält man folgende Schrödinger-Gleichung:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \frac{e^2}{\varepsilon r} \right] \phi(r) = \left[E - E_g - \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \right] \phi(r) \quad (2.7)$$

mit

$$M = m_e + m_h \quad (2.8)$$

Hierbei ist M die Gesamtmasse von Elektron und Loch und \mathbf{K} der Wellenvektor der Schwerpunktsbewegung.

In Analogie zum Wasserstoffproblem erhält man für die Schrödinger-Gleichung in Relativkoordinaten die Energieeigenwerte

$$E_{n_B} = E_g - E_R \frac{1}{n_B^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \quad n_B = 1, 2, 3, \dots \quad (2.9)$$

mit

$$E_R = \frac{e^2}{2\hbar^2} \frac{\mu}{\varepsilon^2} \quad (2.10)$$

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad (2.11)$$

n_B ist die Hauptquantenzahl der Exzitonenserie. E_R ist die durch eine reduzierte Masse μ und die Hintergrunds-Dielektrizitätskonstante ε modifizierte Rydbergenergie und stellt die Bindungsenergie des Exzitons im Grundzustand dar. Sie beträgt z.B. für CdSe 15 meV [8]. Die Exzitonendispersion ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Die 1s-Wellenfunktion des Grundzustands lautet hierbei

$$\phi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B} \quad (2.12)$$

mit dem exzitonischen Bohr-Radius

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2} \quad (2.13)$$

Der Bohr-Radius beträgt 5.6 nm für CdSe.

Erhöht man die Dichte der angeregten Elektron-Loch-Paare, treten Vielteilchen-Wechselwirkungen auf. Die Coulomb-Wechselwirkung der einzelnen Elektron-Loch-Paare wird aufgrund der vielen sie umgebenden zusätzlichen Elektronen und Löcher abgeschirmt. Die Bindungsenergie und die Oszillatorstärke des Exzitons verringern sich, bei sehr hoher Dichte liegt ein reines Elektron-Loch-Plasma vor. Die Absorption bei schwacher und starker Dämpfung ist in Abbildung 2.1 gezeigt [9].

2.2 Einfaches Quantisierungsmodell

Quantisierungseffekte in Halbleiterkristalliten treten auf, wenn der Kristallradius R in die Größenordnung des exzitonischen Bohr-Radius a_B des ausgedehnten Halbleiters kommt. Andererseits ist der Kristallradius immer noch viel größer als die Gitterkonstante des

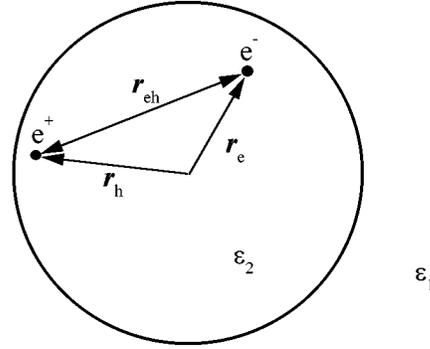


Abbildung 2.2: Elektron und Loch in einer Halbleiter-Kugel mit der Dielektrizitätskonstanten ε_2 umgeben von einem Matrixmaterial mit ε_1 .

Materials, so daß man davon ausgeht, daß noch kein Übergang zu einem Cluster erfolgt ist. Solange noch ein Kristallgitter vorliegt, ist die Beschreibung durch Bandstruktur, effektive Massen usw. noch sinnvoll und man kann die Auswirkungen des Confinement durch die geringen Abmessungen im Rahmen der Effektivmassen-Näherung betrachten.

Ein Elektron-Loch-Paar in einem Mikrokristalliten „spürt“ den Einfluß der umgebenden Matrix (beispielsweise Glas) durch einen Potentialsprung an der Grenzfläche, welches zu einer räumlichen Einengung seiner Bewegung führt. Die Bandlücke von Glas liegt etwa bei 4 eV, während sie bei den hier untersuchten Halbleitern zwischen 2 und 3 eV liegt. Das Problem von Teilchen in einem dreidimensionalen Potentialtopf kann quantenmechanisch beschrieben werden. Ferner muß man berücksichtigen, daß sich die geladenen Teilchen in einem Material mit der Dielektrizitätskonstante ε_2 bewegen, das von einem Material mit einer kleineren Konstante ε_1 umgeben ist. Typischer Wert für ε im Halbleiter ist etwa 10 [8], während er im Glas etwa 5 beträgt.

Der Hamilton-Operator für ein Elektron-Loch-Paar in einem sphärischen Kristallit des Radius R sieht in parabolischer Effektivmassennäherung wie folgt aus:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathbf{H}} = & - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 && \text{Leitungsband} \\
 & - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 && \text{Valenzband} \\
 & + V_e^{\text{conf}}(\mathbf{r}_e) + V_h^{\text{conf}}(\mathbf{r}_h) && \text{endliche Barrierenhöhen} \\
 & - \frac{e^2}{\varepsilon_2 |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} && \text{Coulomb-Wechselwirkung} \\
 & + \delta V(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, \varepsilon_1, \varepsilon_2) && \text{Oberflächenpolarisation}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Der erste und zweite Term beschreiben hierbei die kinetische Energie von Elektron und Loch, der dritte und vierte Term die endlichen Potentialbarrieren für beide Teilchen, der

fünfte Term die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch bei einer Dielektrizitätskonstanten ε_2 . Der letzte Term beschreibt schließlich die Polarisationsenergie an der Oberfläche.

Um nun die Eigenfunktionen und Energien analytisch berechnen zu können, macht man zunächst einige vereinfachende Annahmen:

- Die Oberflächen-Polarisationsenergie sei klein und wird vernachlässigt.
- Der Potentialtopf habe unendlich hohe Wände, so daß sich das Confinement-Potential durch die Stufenfunktion

$$V_{e/h}^{\text{conf}}(\mathbf{r}_{e,h}) = \begin{cases} 0 & \text{für } |\mathbf{r}_{e/h}| < R \\ \infty & \text{für } |\mathbf{r}_{e/h}| > R \end{cases} \quad (2.15)$$

beschreiben läßt. Aufgrund der großen Unterschiede der Bandlücken von Halbleiter und Glas ist dies zumindest für niedrig angeregte Zustände in nicht zu kleinen Kristalliten zulässig.

Elektron und Loch kann man nun analog dem exzitonischen Bohr-Radius a_B (Gleichung 2.13) einen Bohr-Radius a_e bzw. a_h zuordnen gemäß

$$a_{e/h} = \frac{\hbar^2 \varepsilon_2}{m_{e/h} e^2} \quad (2.16)$$

wobei gilt:

$$a_B \geq a_e \geq a_h, \quad (2.17)$$

da die effektive Masse des Lochs m_h größer ist als die Masse m_e des Elektrons.

Nach Efros [10] kann man drei Bereiche der Quantisierung unterscheiden, je nach Verhältnis der Bohrradien von Exziton, Elektron und Loch relativ zur Größe R des Kristallits, nämlich das

- starke Confinement für $R < a_{e,h}$
- mittlere Confinement für $a_e > R > a_h$ und das
- schwache Confinement für $R > a_B$

Alle Bereiche werden nun im einzelnen beschrieben.

2.2.1 Starkes Confinement

Hier ist der Kristallitradius kleiner als die Bohrradien von Elektron und Loch, wodurch die Bewegung beider Ladungsträger quantisiert ist. Die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch ist klein gegenüber den Quantisierungsenergien, so daß der dritte Term im Hamilton-Operator aus Gleichung 2.14 gestrichen werden kann. Die Gesamtwellenfunktion kann in Anteile für Elektron und Loch separiert werden und somit kann das Eigenwertproblem für beide getrennt gelöst werden mit dem Ansatz:

$$\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \phi^e(\mathbf{r}_e) \phi^h(\mathbf{r}_h) \quad (2.18)$$

Die Eigenfunktionen des Potentialtopfes sowohl für Elektronen als auch für die Löcher sind:

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(\alpha_{nl} \frac{r}{R})}{j_{l+1}(\alpha_{nl})} Y_{ml}(\theta, \varphi) \quad (2.19)$$

mit

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots \\ m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

wobei j_l die sphärischen Besselfunktionen l -ter Ordnung sind und $Y_{ml}(\theta, \varphi)$ die normierten Kugelflächenfunktionen. Die Variablen r , θ und φ sind die sphärischen Koordinaten des Vektors \mathbf{r} . Aus der Randbedingung, daß die Wellenfunktion am Rand des Potentialtopfes aufgrund der unendlich hohen Potentialbarriere verschwindet:

$$\phi(\mathbf{r}) = 0 \text{ für } |\mathbf{r}| \geq R \quad (2.20)$$

erhält man aus den Nullstellen der Besselfunktion:

$$j_l \left(\alpha_{nl} \frac{r}{R} \right) \Big|_{r=R} = 0 \quad (2.21)$$

die Energieeigenwerte:

$$\Delta E_{e/h} = \frac{\hbar^2}{2 m_{e/h}} \frac{\alpha_{nl}^2}{R^2}. \quad (2.22)$$

α_{nl} ist die n -te Nullstelle der sphärischen Besselfunktion der Ordnung l . Wenn man die Quantenzahlen $l = 0, 1, 2, \dots$ mit den Buchstaben s, p, d, ... bezeichnet, dann erhält man die folgenden Werte:

α_{nl}	s	p	d
$n = 1$	π	4.4934	5.7635
$n = 2$	2π	7.7253	9.095

Für den Fall $l = 0$ ist

$$\alpha_{ns} R = n\pi \quad (2.23)$$

und somit beträgt die zusätzliche kinetische Energie der Elektronen bzw. Löcher:

$$\Delta E_{e/h}^s = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m_{e/h}} \frac{n^2}{R^2} \quad (2.24)$$

Die Bandlücke renormiert sich damit bei starkem Confinement zu

$$\begin{aligned} E'_g &= E_g + \Delta E_e + \Delta E_h \\ &= E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \mu} \frac{n^2}{R^2} \end{aligned} \quad (2.25)$$

wobei $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ die reduzierte Masse von Elektron und Loch ist.

Aufgrund der Orthogonalität der Wellenfunktionen erhält man für optische Übergänge die Auswahlregeln $\Delta n = 0$ und $\Delta l = 0$. Die in diesem Modell möglichen, also dipolerlaubten Übergänge zeigt Abbildung 2.3.

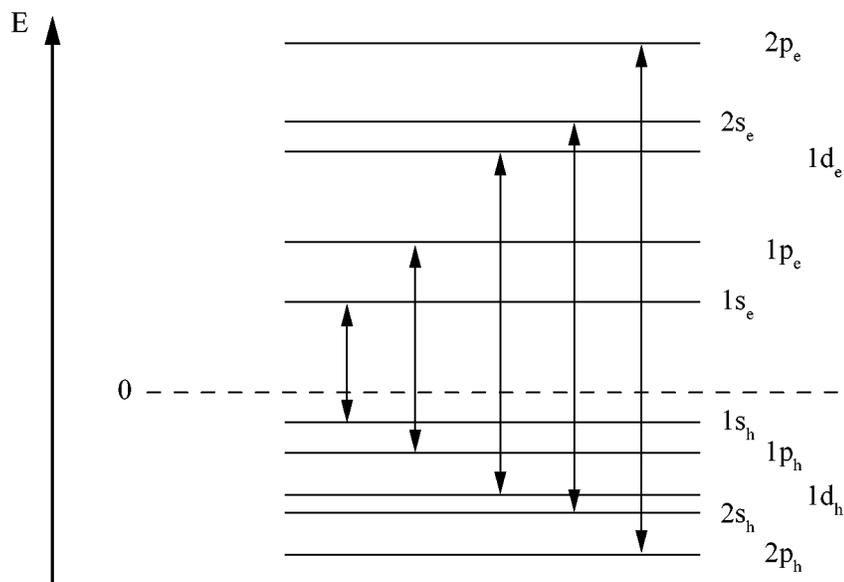


Abbildung 2.3: Schema der dipolerlaubten optischen Übergänge in der Näherung nicht wechselwirkender Teilchen.

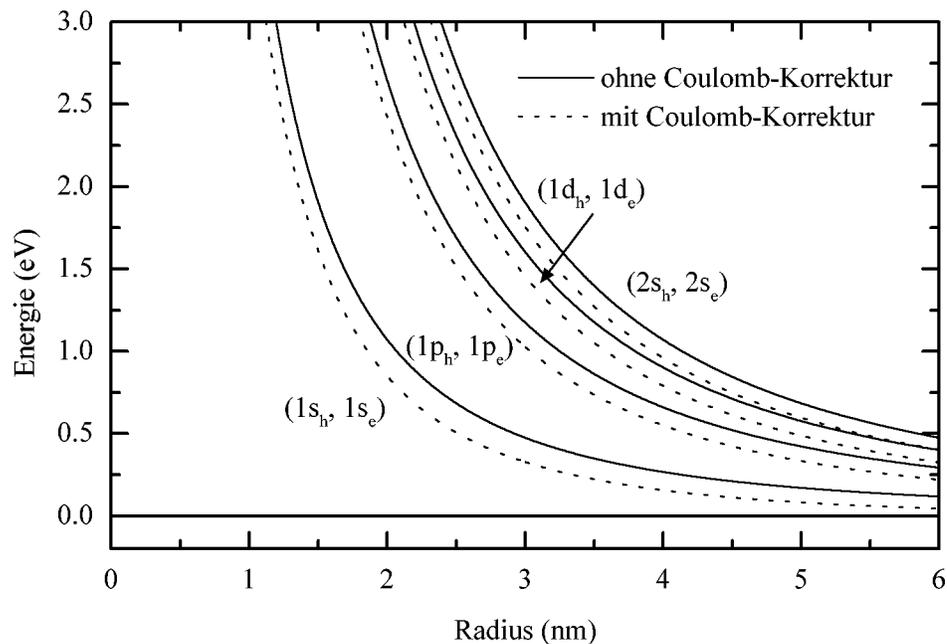


Abbildung 2.4: Radiusabhängige Confinement-Energie für verschiedene dipolerlaubte Übergänge berechnet ohne Coulomb-Wechselwirkung nach Gleichung 2.24 bzw. mit Coulomb-Wechselwirkung nach Gleichung 2.26 mit den Materialparametern von CdSe.

Coulomb-Korrektur

Berücksichtigt man noch in Störungsrechnung die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch [11], so erhält man einen Zusatzterm zu Gleichung 2.25 :

$$E'_g = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu} \frac{n^2}{R^2} - \frac{1.8e^2}{\varepsilon_2} \frac{1}{R} \quad (2.26)$$

Da die Quantisierungsenergie mit R^{-2} skaliert, die Coulomb-Wechselwirkung dagegen mit R^{-1} , wird für kleine Radien die Quantisierungsenergie überwiegen, womit dieser Ansatz sinnvoll ist. Die Confinement-Energien für CdSe Quantum Dots im starken Confinement mit und ohne Coulomb-Korrektur sind in Abbildung 2.4 größenabhängig dargestellt.

2.2.2 Mittleres Confinement

Der Bohr-Radius des Elektrons a_e ist aufgrund dessen kleinerer effektiven Masse m_e entsprechend Gleichung 2.16 größer als der Bohr-Radius a_h des Lochs. Liegt der Radius des Kristallits im Bereich zwischen beiden Bohrradien, so wird die Bewegung des Elektrons viel stärker durch die räumliche Begrenzung beeinflusst, als das für das Loch der Fall ist. Die Elektronenenergie wird dann wie im vorigen Abschnitt quantisiert und entsprechend Gleichung 2.24 angehoben. Das Loch dagegen bewegt sich in einem Potential, das sich aus dem Barrierenpotential sowie dem mittleren sphärischen Potential, das das Elektron erzeugt, zusammensetzt [10,12].

Das vom Elektron erzeugte Potential lautet:

$$V_{nlm}(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_2} \int \frac{|\phi_{nlm}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2.27)$$

Hierbei ist $|\phi_{nlm}(\mathbf{r})|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons im Potentialtopf entsprechend Gleichung 2.19.

Wenn man für dieses zusätzliche Potential die Energieeigenwerte des Lochs berechnet, so lauten diese für $l = m = 0$:

$$\Delta E_h = -\frac{e^2}{\varepsilon_2 R} \beta_n + \hbar \omega_n \left(n^* + \frac{1}{2} \right) \quad (2.28)$$

mit

$$\beta_n = 2 \int_0^{n\pi} \frac{\sin^2 x}{x} dx \quad (2.29)$$

und

$$\hbar \omega_n = \sqrt{\frac{2\hbar^2 \pi^2 e^2 n^2}{3m_h 4\pi \varepsilon_2 R^3}} \quad (2.30)$$

Die Bandlücke renormiert sich damit zu:

$$E'_g = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2 m_e R^2} - \frac{e^2}{\varepsilon_2 R} \beta_n + \hbar \omega_n \left(n^* + \frac{1}{2} \right) \quad (2.31)$$

Der zweite Term beschreibt die kinetische Energie des Elektrons, der dritte die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch und der vierte die geringe Zusatzenergie durch das Confinement des Loches. n ist hierbei die Hauptquantenzahl des Elektrons, n^* diejenige des Loches.

2.2.3 Schwaches Confinement

In diesem Grenzfall, wenn der Kristallradius R viel größer als der Bohr-Radius a_B des Exzitons ist, gewinnt die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch gegenüber dem Confinement an Einfluß. Es können sich dann noch Exzitonen-ähnliche Zustände wie im ausgedehnten Halbleiter ausbilden, deren Schwerpunktsbewegung unter dem Einfluß des Potentialtopfs eingeschränkt ist und deren Energie damit quantisiert ist, während die Relativbewegung von Elektron und Loch kaum beeinflusst wird.

Für dieses Problem vereinfacht sich der Hamilton-Operator zu:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{ex}}^2 + V^{\text{conf}}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

mit der Exzitonenmasse

$$M = m_e + m_h \quad (2.33)$$

V^{conf} ist das Confinement-Potential definiert nach Gleichung 2.15. Die Schrödinger-Gleichung wird mit den entsprechenden Randbedingungen analog Abschnitt 2.2.1 gelöst und man erhält einen Zusatzterm für die Energie der Exzitonen, der die quantisierte kinetische Energie darstellt:

$$\Delta E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\alpha_{nl}^2}{R^2} \quad (2.34)$$

bzw. für $l = 0$:

$$\Delta E_{ns} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M} \frac{n^2}{R^2} \quad (2.35)$$

Die gesamte Exzitonenenergie wird damit:

$$E_{ns} = E_g - E_R \frac{1}{n_B} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M} \frac{n^2}{R^2} \quad (2.36)$$

Der zweite Term ist hierbei die Bindungsenergie der Exzitonen im ausgedehnten Halbleiter mit der Hauptquantenzahl n_B der Exzitonenenergie (entsprechend Gleichung 2.10), während n der Laufindex für die Energiezustände ist, die aufgrund des Confinements quantisiert sind.

2.3 Weitergehende Modelle

Eine der Näherungen, die eingeführt wurden, um die analytische Behandlung des Confinement zu ermöglichen, war die Annahme eines Potentialtopfes mit unendlich hohen Wänden, also ein Potential entsprechend Gleichung 2.15. Dies ist insbesondere für kleine Kristallite, also im Falle des starken Confinements, wo große Energieverschiebungen auftreten, nicht mehr gerechtfertigt. Die theoretischen Berechnungen entsprechend Abschnitt

2.2.1 liefern daher zu große Werte für die Confinement-Energie im Vergleich mit experimentellen Werten [13]. Wenn man eine endliche Potentialstufe entsprechend der Differenz der Bandlücken von Kristallit und Matrix ansetzt und auch die veränderten effektiven Massen in der Matrix berücksichtigt [14], so kann man numerisch Grundzustandsenergien berechnen, die besser mit experimentell beobachteten übereinstimmen.

Desweiteren kann man die zusätzlichen Effekte durch die Oberflächenpotentiale berücksichtigen [15], die dadurch entstehen, daß sich Elektron und Loch in einem Material bewegen, das eine andere Dielektrizitätskonstante ϵ als das umgebende Matrixmaterial hat. Die numerische Berechnung liefert Wellenfunktionen, die zeigen, daß die Ladungsträger mit zunehmendem Confinement mehr zu der Oberfläche des Kristallits hin verschoben werden. Dies kann im Grenzfall zu einem Selbsteinfang an der Oberfläche führen. Für eine Überblick hierzu siehe [6].

Weiterhin kann man bei numerischen Berechnungen der Energiezustände auch die Nichtparabolizität des Leitungsbandes berücksichtigen [16,17], also eine Abhängigkeit der effektiven Elektronenmasse m_e vom \mathbf{k} -Vektor.

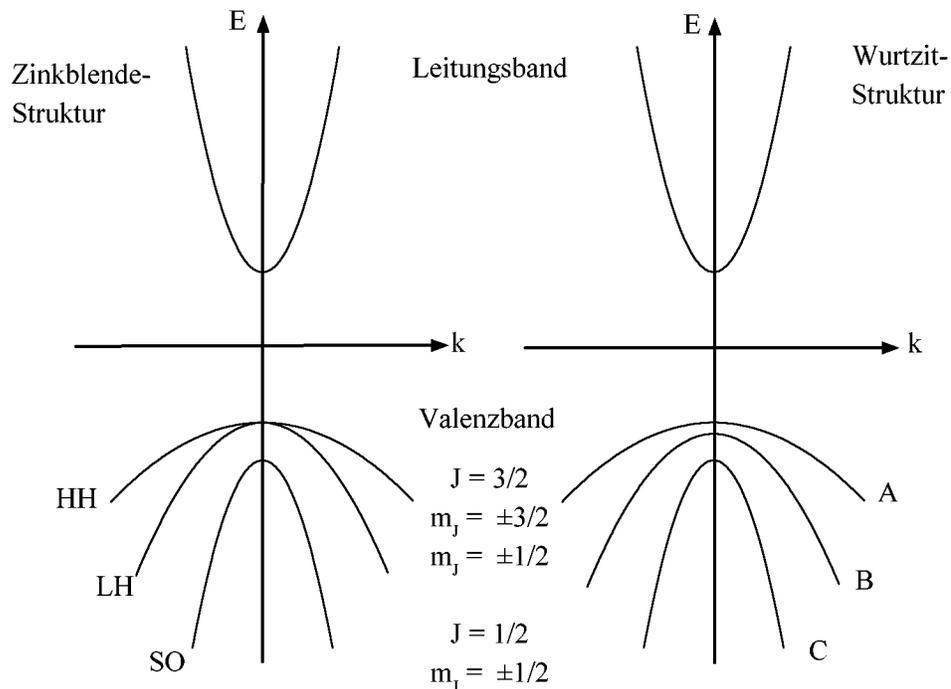


Abbildung 2.5: Schema der Bandstruktur von Halbleitern mit (kubischer) Zinkblende- und (hexagonaler) Wurtzit-Struktur in der Nähe des Γ -Punkts (um $k = 0$).

Neueste theoretische Untersuchungen [18,19] berücksichtigen die komplizierte Valenzbandstruktur der II-VI-Halbleiter durch Einschluß der Luttinger-Parameter in den Hamilton-Operator. Das Confinement aufgrund der geringen Größe von Quantum Dots führt zu

einem Mischen der verschiedenen Valenzbandzustände, d.h., die Wellenfunktionen setzen sich aus Linearkombinationen von Zuständen der verschiedenen Valenzbänder mit verschiedenen Drehimpulsen zusammen. Für die Energien der Lochzustände bedeutet dies, daß sie sich nicht nur in Abhängigkeit vom Radius, sondern auch abhängig von der Kopplung zwischen den Bändern, verschieben.

Bei der Betrachtung der Lochzustände muß berücksichtigt werden, daß das Valenzband von p -artigen Atomorbitalen herrührt. Wegen seines Bahndrehimpulses $L = 1$ und des Elektronenspins $S = 1/2$ besteht es aus sechs Komponenten. Diese Subbänder werden am Γ -Punkt durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung über den Gesamtdrehimpuls J und seine Projektion m_J charakterisiert. Es ergibt sich ein zweifach entartetes, tiefer liegendes ($J = 1/2$)-Band, das Spin-Orbit split-off-Band (SO). Bei einem Zinkblende-Gitter erhält man ferner ein vierfach entartetes ($J = 3/2$)-Band, das für $|\mathbf{k}| \neq 0$ in das heavy-hole-Band (HH) und das light-hole-Band (LH) aufspaltet. Beim Wurtzitgitter bewirkt das Kristallfeld eine Aufspaltung dieser Bänder am Γ -Punkt, die Bänder werden hier als A-, B- und C-Band bezeichnet. Die Wurtzitstruktur kann im weiteren als eine kleine Störung der Zinkblendestruktur behandelt werden. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Bandstruktur von Halbleitern mit Zinkblende- und Wurtzitstruktur um den Γ -Punkt (bei $\mathbf{k} = 0$) mit den entsprechenden Bezeichnungen der Valenzbänder.

Der Hamiltonoperator der Valenzbandzustände für einen Volumenhalbleiter mit Diamantstruktur, der bei Vernachlässigung der durch die zweiatomige Basis bedingten Störung der Inversionssymmetrie auch die Zinkblendestruktur beschreibt, wurde von Luttinger und Kohn angegeben [20,21]. Es wurden drei Bandparameter γ_1 , γ_2 und γ_3 sowie die Spin-Bahn-Kopplung Δ_{so} eingeführt. Der Luttinger-Hamilton-Operator hat folgende Form:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_{\text{LU}} = & \left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2 m_0} - \frac{\gamma_2}{m_0} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{J}})^2 \\ & - \frac{2\gamma_3 - \gamma_2}{m_0} [\{p_x p_y\} \{J_x J_y\} + \{p_y p_z\} \{J_y J_z\} + \{p_z p_x\} \{J_z J_x\}] \end{aligned} \quad (2.37)$$

mit

$$\{ab\} = (ab + ba)/2 \quad (2.38)$$

m_0 ist die freie Elektronenmasse,

$\hat{\mathbf{p}} = (p_x, p_y, p_z)$ ist der Impulsoperator des Lochs und

$\hat{\mathbf{J}} = (J_x, J_y, J_z)$ ist der Drehimpulsoperator für $J = 3/2$ Valenzbandzustände.

Die effektiven Massen im leichten und schweren Lochband sind je nach Richtung im \mathbf{k} -Raum verschieden, für die Richtungen (100) und (111) erhält man folgenden Beziehungen [22]:

Richtung	m_{lh}	m_{hh}
$\mathbf{k} \parallel (100)$	$\frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma_2}$	$\frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_2}$
$\mathbf{k} \parallel (111)$	$\frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma_3}$	$\frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_3}$

(2.39)

Während γ_1 die mittlere inverse Masse der Bänder ist und γ_2 die Massendifferenz (also die verschiedenen starken Krümmungen) von LH- und HH-Band beschreibt, kennzeichnet die Differenz von γ_2 und γ_3 die Anisotropie der Effektivmassen der Valenzbänder, das sogenannte Warping.

Der Luttinger-Hamilton-Operator wurde von Baldereschi und Lipari weiter vereinfacht, indem eine sphärische Näherung gemacht wurde [23,24]. In diesem Falle werden nur Terme sphärischer Symmetrie betrachtet.

Die kubischen Warping-Terme werden vernachlässigt, die Luttinger-Parameter γ_2 und γ_3 werden gleichgesetzt (und einfach γ genannt):

$$\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma \quad (2.40)$$

Der Baldereschi-Lipari-Hamilton-Operator sieht folgendermaßen aus:

$$\hat{\mathbf{H}}_h = \hat{\mathbf{H}}_{BL} = \frac{2\gamma_1}{m_0} \left[\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{\mu}{9} \left(\mathbf{p}^{(2)} \mathbf{J}^{(2)} \right) \right] \quad (2.41)$$

$\mathbf{p}^{(2)}$ und $\mathbf{J}^{(2)}$ sind sphärische Tensoroperatoren zweiten Ranges.

Der Kopplungsparameter μ ist definiert als:

$$\mu = \frac{6\gamma_3 + 4\gamma_2}{5\gamma_1} \quad (2.42)$$

Bei Vernachlässigung des Warpings vereinfacht er sich zu:

$$\mu = \frac{2\gamma}{\gamma_1} \quad (2.43)$$

Die effektiven Massen sind dann:

$$m_{lh} = \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma} \quad \text{und} \quad m_{hh} = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma} \quad (2.44)$$

Es ist anzumerken, daß die Verwendung des Luttinger-Hamilton-Operators für CdSe Quantum Dots eine Näherung darstellt, da hier eine Wurtzit-Kristallstruktur vorliegt. Die Kristallfeldaufspaltung, die in CdSe mit Wurtzitstruktur vorliegt, ist nicht eingeschlossen. Wie auch diese Eigenschaft berücksichtigt werden kann, wird in Abschnitt 2.5 dargestellt.

2.4 Berechnung der Energiezustände

Um genauere Informationen über die Ein-Paar-Zustände von CdSe Quantum Dots im Bereich des starken Confinements zu erhalten, wurden ihre Energien nach dem Modell von Xia [25] und Grigoryan *et al.* [26] berechnet. Für diese Rechnungen wurde eine Reihe von Annahmen gemacht:

- Die Quantum Dots werden als ideal sphärische Kristalle mit Zinkblendstruktur angenommen.
- Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch wird im Rahmen der Störungstheorie behandelt.

- Effekte des dielektrischen Confinements werden vernachlässigt.
- Für die Elektronenzustände wird eine Dispersion angesetzt, die den Einfluß anderer Bänder berücksichtigt.
- Für die Lochzustände wird ein Luttinger-Hamiltonoperator in sphärischer Näherung benutzt.
- Die Potentialbarrieren für Elektronen und Löcher werden als unendlich hoch angenommen.

Diese Annahmen sind die üblichen Näherungen in der aktuellen theoretischen Betrachtung [18,27,28].

2.4.1 Coulomb-Wechselwirkung

Die Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch ist problematisch, da sie nicht analytisch erfaßt werden kann. Eigentlich führt die Korrelation der Bewegung von Elektron und Loch aufgrund des Coulomb-Potentials zu einer Aufspaltung entarteter quantisierter Niveaus. In der Näherung des starken Confinements werden diese Effekte jedoch vernachlässigt und nur die Energien werden mit den folgenden Korrekturtermen ergänzt [11,26,29]:

$$\begin{aligned} E_{\text{eh}} &= -1.8 \frac{e^2}{\epsilon_2 R} && \text{für } s_e\text{-Niveaus} \\ E_{\text{eh}} &= -1.7 \frac{e^2}{\epsilon_2 R} && \text{für } p_e\text{-Niveaus} \end{aligned} \quad (2.45)$$

2.4.2 Elektronenzustände

Zur Berechnung der Elektronenniveaus wird nach [18] von einer Effektivmassennäherung ausgegangen, die allerdings um das Kane-Modell erweitert ist. Dieses berücksichtigt den Einfluß anderer Bänder auf das betrachtete Band. Damit erhält man eine Dispersion für das Leitungsband, die nicht mehr streng quadratisch ist und somit eine Nichtparabolizität des Bandes einschließt [30,31]. Es wird die Randbedingung verwendet, daß die Envelopefunktion am Rand verschwindet, daß also ein Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden vorliegt.

Die Schrödinger-Gleichung der Elektronenkomponente der Wellenfunktion hat dann die folgende Form:

$$\left[1 + 2f + \frac{E_{\text{p}}}{3} \left(\frac{2}{E + \frac{1}{2}E_{\text{g}}} + \frac{1}{E + \frac{1}{2}E_{\text{g}} + \Delta_{\text{so}}} \right) \right] \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_0} \phi^e(\mathbf{r}) = \left(E - \frac{1}{2}E_{\text{g}} \right) \phi^e(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

E_{p} und f sind Parameter aus dem Kane-Modell, welche die Krümmung des Leitungsbandes charakterisieren. f beschreibt den Einfluß höherer Bänder und E_{p} den Einfluß der Valenzbänder auf das Leitungsband [31]. Die effektive Elektronenmasse an der tiefsten Stelle des Leitungsbandes gehorcht dann folgender Beziehung:

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{m_0} \left[1 + 2f + \frac{E_{\text{p}}}{3} \left(\frac{2}{E_{\text{g}}} + \frac{1}{E_{\text{g}} + \Delta_{\text{so}}} \right) \right] \quad (2.47)$$

Die Lösungen sind die gleichen wie in der einfachen parabolischen Bandnäherung (siehe Gleichung 2.19). Wenn man diese Lösungen in Gleichung 2.46 einsetzt, erhält man eine Gleichung, welche die Energien $E_{nl} = E - E_g/2$ der größenabhängigen Elektronenniveaus bestimmt:

$$E_{nl} = \left[1 + 2f + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_{nl} + E_g} + \frac{1}{E_{nl} + E_g + \Delta_{so}} \right) \right] \frac{\hbar^2 \alpha_{nl}^2}{2 m_0 R^2} \quad (2.48)$$

2.4.3 Lochzustände

Der Radialteil der Wellenfunktion in sphärischen Nanokristalliten kann allgemein als Summe dreier sphärischer Besselfunktionen $j_l(k_t r)$ ($t = 1, h, s$) dargestellt werden. Die Argumente sind drei Beträge von Wellenvektoren k_l, k_h und k_s , die über die drei Zweige der Dispersionsrelation des Valenzbandes vom Energieeigenwert E abhängen [18]:

$$k_{l,s}^2 = \frac{m_0}{\hbar^2 (\gamma_1 - 2\gamma)(\gamma_1 + 4\gamma)} \left(2E(\gamma_1 + \gamma) - \Delta_{so}(\gamma_1 + 2\gamma) \pm \left\{ [2E(\gamma_1 + \gamma) - \Delta_{so}(\gamma_1 + 2\gamma)]^2 - 4E(E - \Delta_{so})(\gamma_1 - 2\gamma)(\gamma_1 + 4\gamma) \right\}^{1/2} \right) \quad (2.49)$$

$$k_h^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2 (\gamma_1 - 2\gamma)} \quad (2.50)$$

Die Bedingung, daß die Radialfunktionen an der Oberfläche des Quantum Dot gegen null gehen, welches einer unendlich hohen Potentialbarriere entspricht, führt zu den Dispersionsgleichungen für die quantisierten Lochniveaus. Die Gleichung für ungerade Zustände hat die Form [26]:

$$(2F - 1) \frac{2m_0 E^-}{\hbar^2} \left(\frac{1}{k_s^2} - \frac{1}{k_l^2} \right) j_{F-1/2}(k_l R) j_{F+3/2}(k_h R) j_{F-1/2}(k_s R) + 3(2F + 3) \left[\frac{(\gamma_1 + 2\gamma)k_l^2 - 2m_0 E^- / \hbar^2}{k_l^2} j_{F+3/2}(k_s R) j_{F-1/2}(k_l R) j_{F-1/2}(k_h R) - \frac{(\gamma_1 + 2\gamma)k_s^2 - 2m_0 E^- / \hbar^2}{k_s^2} j_{F+3/2}(k_l R) j_{F-1/2}(k_s R) j_{F-1/2}(k_h R) \right] = 0 \quad (2.51)$$

Für gerade Zustände ergibt sich:

$$(2F + 3) \frac{2m_0 E^+}{\hbar^2} \left(\frac{1}{k_s^2} - \frac{1}{k_l^2} \right) j_{F+1/2}(k_l R) j_{F-3/2}(k_h R) j_{F+1/2}(k_s R) + 3(2F - 1) \left[\frac{(\gamma_1 + 2\gamma)k_s^2 - 2m_0 E^+ / \hbar^2}{k_s^2} j_{F+1/2}(k_s R) j_{F-3/2}(k_l R) j_{F+1/2}(k_h R) - \frac{(\gamma_1 + 2\gamma)k_l^2 - 2m_0 E^+ / \hbar^2}{k_l^2} j_{F+1/2}(k_l R) j_{F-3/2}(k_s R) j_{F+1/2}(k_h R) \right] = 0 \quad (2.52)$$

Zur praktischen Berechnung müssen Fallunterscheidungen gemacht werden, wenn die Argumente der sphärischen Besselfunktionen komplex werden. Aus den impliziten Dispersionsrelationen können schließlich die radiusabhängigen Energieverläufe gewonnen werden. Nähere Einzelheiten hierzu siehe [32]. Auf der Grundlage dieser Beziehungen wurden von Gindele und Tsitsishvili die Größenabhängigkeit vieler Elektronen- und Lochniveaus berechnet [33].

Die verwendeten Parameter sind: $\gamma_1 = 2.1$, $\gamma = 0.55$, $E_p = 17.5 \text{ eV}$, $E_g = 1.84 \text{ eV}$, $\Delta_{so} = 0.42 \text{ eV}$ und $f = -0.42$.

Nach Efros [18] werden die Lochzustände mit nQ_F benannt. F ist der Gesamtdrehimpuls des Zustands ($F = 1/2, 3/2, \dots$), $Q(S, P, D, F, \dots)$ ist der kleinste Bahndrehimpuls L , der in der Lochwellenfunktion enthalten ist (der andere Anteil ist $L + 2$). n ist der Laufindex der Zustände mit gleicher Symmetrie, der Grund- und angeregte Zustände unterscheidet. Somit beinhaltet der Grundzustand des Lochs (der gerade Zustand mit $F = 3/2$) die Bahndrehimpulse $L = 0$ und $L = 2$ und wird mit $1S_{3/2}$ bezeichnet. Jedoch für Zustände mit $F = 1/2$ muß eine spezielle Notation eingeführt werden, nämlich $nP_{1/2}^1$ für Zustände, die von den leichten Löchern herrühren und $nP_{1/2}^{so}$ für Zustände von Löchern im Spin-Bahn-abgespaltenen Band.

2.4.4 Erlaubte Übergänge

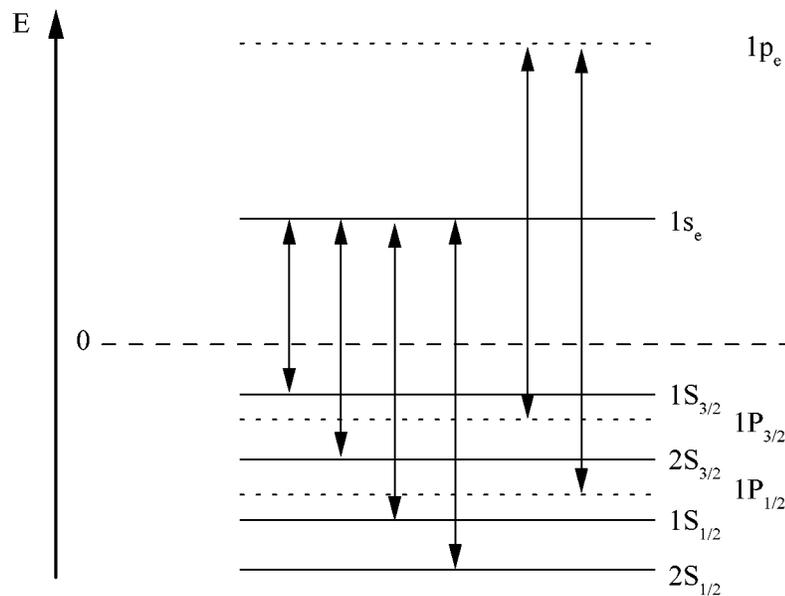


Abbildung 2.6: Schema der Elektronen- und Lochzustände sowie der dipolerlaubten optischen Übergänge bei Berücksichtigung des Mischens der Valenzbandzustände.

Die Strukturen von Absorptionsspektren sind durch die Übergänge zwischen quantisierten Niveaus von Elektronen und Löchern bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit dipolerlaubter

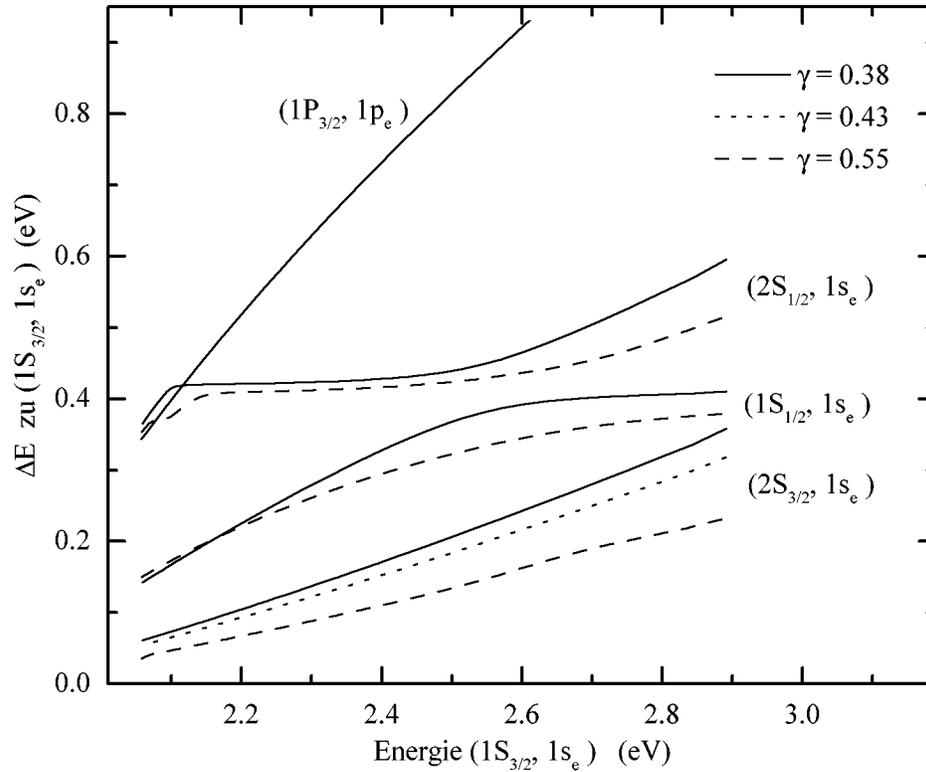


Abbildung 2.7: Energiedifferenz ΔE zwischen den niedersten optischen Übergängen, berechnet für verschiedene Werte des Parameters γ . Die anderen Parameter sind im Text beschrieben.

Übergänge ist durch das Betragsquadrat des Überlappintegrals zwischen Elektron- und Lochwellenfunktion gegeben [10,26,29]. Durch Untersuchung der Winkelabhängigkeiten der Wellenfunktionen kann man die Auswahlregeln für Interband-Übergänge erhalten [26]: Übergänge zum $1s_e$ Elektronenniveau sind möglich von den $S_{3/2}$ und $S_{1/2}$ Lochniveaus, da nur Wellenfunktionen dieser Lochzustände die Kugelflächenfunktion Y_{00} beinhalten. Ähnliche Überlegungen zeigen, daß Übergänge zum $1p_e$ Elektronenniveau von den $P_{3/2}$, $P_{1/2}^{\uparrow}$, $P_{1/2}^{\text{so}}$ und $P_{5/2}$ Lochniveaus und zum $1d_e$ Niveau von den $S_{3/2}$, $S_{1/2}$, $D_{7/2}$ und $D_{5/2}$ Niveaus möglich sind. Übergänge von Lochniveaus zu Elektronenniveaus mit $n_e \neq n_h$ sind ebenfalls möglich, im Gegensatz zur einfachen parabolischen Bandnäherung.

Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Übergänge zwischen den niedrigsten Elektronen- und Lochniveaus.

Die Ergebnisse der Berechnungen für die fünf niedersten Übergänge sind in Abb. 2.7 gezeigt. Um eine Darstellung zu erhalten, bei der man die theoretischen Ergebnisse mit gemessenen Daten vergleichen kann, wird in Abb. 2.7 der energetische Abstand ΔE der höheren Zustände relativ zum niedrigsten Ein-Paar-Zustand ($1S_{3/2}, 1s_e$) dargestellt und nicht die absolute Energie des entsprechenden Zustands. Eine solche Darstellung wurde in [2] eingeführt, um den Beitrag der Elektronen auf die optischen Übergangsenergien zu

normieren. Ferner wurde als x -Achse die Energie des niedrigsten Ein-Paar-Übergangs anstelle des Dotradius benutzt, um die Ungenauigkeit aufgrund der experimentellen Bestimmung der Größen weiter zu reduzieren. Diese Energie ist im Experiment leicht zugänglich, z.B. als Pumpenergie in nichtlinearen Absorptionsexperimenten oder als Detektionsenergie in der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (PLE).

Die publizierten Ergebnisse zeigen, daß die Energien der Lochzustände sehr stark von der Wahl des Parameters μ zur Beschreibung der Valenzbandkopplung abhängen.

Um die linearen Spektren in [18] zu erklären, wurde die Werte $\gamma_1 = 2.1$ und $\gamma = 0.55$ benutzt, womit man $\mu = 0.52$ erhält. Um magnetooptische Eigenschaften zu erklären, wurden die Werte $\gamma_1 = 1.27$ und $\gamma = 0.34$ mit $\mu = 0.538$ in [27] verwendet. Um Biexzitonen-Bindungsenergien zu berechnen, wurde der Wert $\mu = 0.7$ in numerischen Berechnungen [28] eingeführt.

Um die Empfindlichkeit der niedrigsten Elektron-Loch-Paarübergänge gegen Änderungen in der Valenzbandkopplungsstärke zu testen, wurden die verschiedenen Übergangsenergien für verschiedene Kopplungsstärken berechnet und in Abb. 2.7 dargestellt. Um diese zu erhalten, wurden die impliziten Gleichungen aus [18] für die Elektron- und Lochzustände numerisch gelöst. Bei den Ergebnissen in Abb. 2.7 wurde der Parameter γ mit den Werten $\gamma = 0.55, 0.43$ und 0.38 variiert, welches den Werten $\mu = 0.52, 0.41$ und 0.36 entspricht. Die anderen Parameter sind $\gamma_1 = 2.1$, $m_e = 0.11 m_0$ für die Elektronenmasse, $E_g = 1.84$ eV für die Bandlücke und $\Delta_{SO} = 0.42$ eV für die Spin-Bahn-Aufspaltungsenergie. Aus den Kurven in Abb. 2.7 kann man folgendes ableiten:

- Die Radiusabhängigkeit der Energiezustände ist stark von dem Parameter γ beeinflusst.
- Für den gesamten Größenbereich sind die niedrigsten Übergänge diejenigen in den $(1S_{3/2}, 1s_e)$ und $(2S_{3/2}, 1s_e)$ Zustand, d.h. der nächste angeregte Zustand ist derjenige mit einem $2S_{3/2}$ Loch und einem $1s_e$ Elektronenzustand.
- Die Übergänge in den $(1P_{3/2}, 1p_e)$ Zustand erscheinen in den Berechnungen immer oberhalb des $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Zustands. Jedoch ist die Behandlung des p-Elektrons sehr ungenau in dieser Näherung und die Übergangsenergie hat den größten Fehler. Wie sich weiter unten zeigen wird, ist die sehr große Aufspaltung des $(1P_{3/2}, 1p_e)$ Zustands zum $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Zustand nicht sehr wahrscheinlich für kleine Dotgrößen.
- Eine Entartung an Überkreuzungspunkten zwischen den $(1S_{1/2}, 1s_e)$ und $(2S_{1/2}, 1s_e)$ Zuständen wird vermieden (avoided level crossing). Die Vermeidung der Überkreuzung ist ein wichtiges Ergebnis und hängt zusammen mit dem Mischen der L und $L + 2$ Zustände in den Lochwellenfunktionen. Für die $S_{1/2}$ Lochzustände kann sich der Gesamtdrehimpuls $F = 1/2$ aus d-artigen Zuständen mit $J = 3/2, L = 2$ und aus s-artigen mit $J = 1/2, L = 0$ zusammensetzen. In jedem Fall stammen die s- und d-artigen Bestandteile von verschiedenen Valenzbändern. Wenn die Effekte des Valenzbandmischens fehlen, haben der Übergang vom $J = 3/2$ Lochzustand und der $J = 1/2$ Lochzustand vom Spin-Bahn-abgespaltenen Valenzband keinen

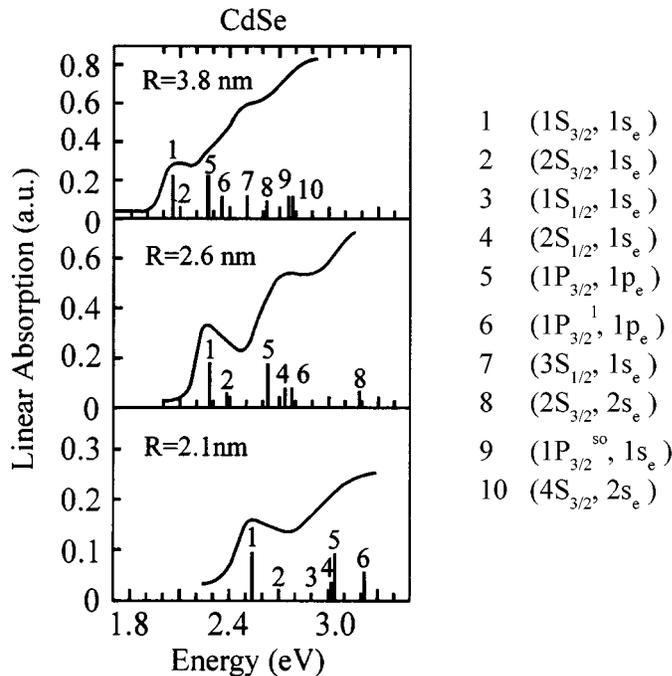


Abbildung 2.8: Vergleich experimenteller Absorptionsspektren von CdSe Quantum Dots mit berechneten Übergängen; die Linienhöhen entsprechen den relativen Übergangswahrscheinlichkeiten. Aus [18].

gemeinsamen Satz von Basisfunktionen und somit können sich beide Kurven in ihrer Größenabhängigkeit schneiden. Jedoch unter Berücksichtigung der Valenzbandmischeffekte haben beide Zustände Anteile sowohl von s- als auch von d-artigen Wellenfunktionen und unterscheiden sich allein durch das relative Gewicht der beiden Wellenfunktionen. Dadurch sind Kreuzungen verboten und eine Entartung an Überkreuzungspunkten in den Spektren wird vermieden. Die Oszillatorstärken der Übergänge, die von $S_{1/2}$ Lochzuständen ausgehen, kann sehr stark variieren, wenn sich die Größe der Dots ändert. In jedem Fall ist die Übergangsstärke geringer als beim benachbarten und stark erlaubten Übergang in den $(1P_{3/2}, 1p_e)$ Zustand.

Die mit diesem Modell berechneten Übergänge sind in Abb. 2.8 mit experimentell gemessenen linearen Absorptionsspektren von CdSe Quantum Dots verglichen [18]. Die Höhen der Linien entsprechen hierbei den berechneten Oszillatorstärken. Dies zeigt, wie sich bei einer entsprechenden Größenverteilung der Kristallite um den mittleren Radius die Absorptionsspektren von Quantum Dots aus einer Vielzahl von Übergängen zusammensetzen.

2.5 Feinstruktur und Austauschwechselwirkung

Durch die bisher gemachten Annahmen ist jeder Quantum Dot Zustand mehrfach entartet. Wenn man jedoch einen noch realistischeren Hamilton-Operator berücksichtigt, wird jeder der bisher betrachteten angeregten Zustände in ein Multiplett von Niveaus aufgespal-

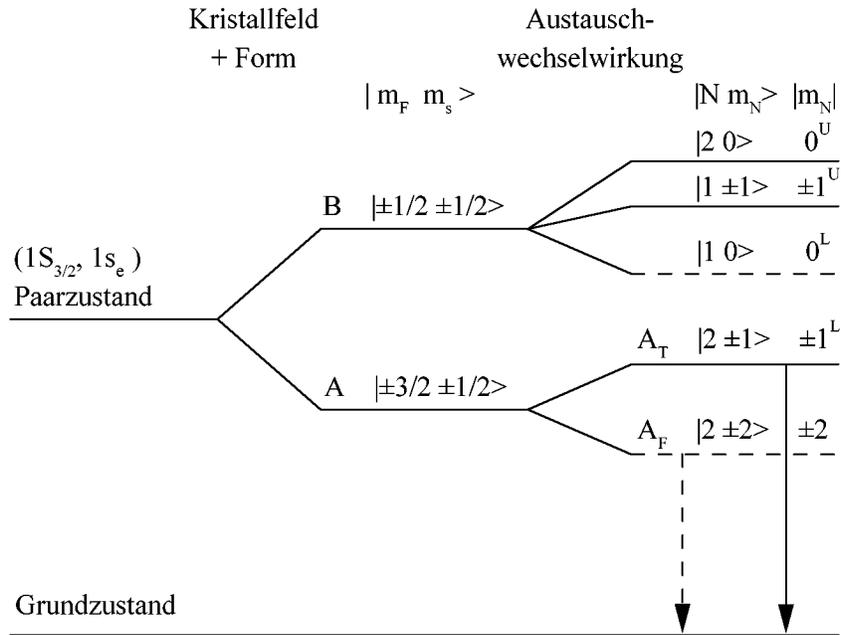


Abbildung 2.9: Schema zur Aufhebung der Entartung des $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Paarzustandes durch nichtsphärische Form, Kristallfeldaufspaltung und Austauschwechselwirkung. Gestrichelte Linien kennzeichnen optisch passive Zustände.

ten. Während beispielsweise bisher ideal sphärische Dots mit einem kubischen Zinkblende-Kristallgitter zugrunde gelegt wurden, können reale Kristallite eine eher elliptische Form besitzen und weisen ein hexagonales Wurtzitgitter auf (siehe Abschnitt 3.3). Diese Eigenschaften heben die Entartungen teilweise auf.

Das Wurtzitgitter spaltet Zustände durch das Kristallfeldes des hexagonalen Gitters auf (entsprechend der A–B-Aufspaltung im Volumenmaterial) [34], während eine nichtsphärische Form der Kristallite Zustände durch die Veränderung des Confinements entlang der kurzen und langen Achsen des Ellipsoids aufspaltet [35].

Zusätzlich zu diesen Effekten kann die Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch ebenfalls die Entartung aufheben. In Volumenhalbleitern erzeugt sie eine innere Struktur des Exzitonenzustandes mit optisch erlaubten und verbotenen Übergängen. Die Austauschwechselwirkung umfaßt einen kurzreichweitigen Anteil, zu dem im wesentlichen die exzitonischen Wellenfunktionen einer Einheitszelle beitragen, und einen langreichweitigen Anteil, in den die Dipolwechselwirkungen mehrerer Gitterzellen im Bereich des Bohr-Radius eingehen [36,37]. Die Größe beider Anteile ist proportional zum räumlichen Überlapp von Elektron und Loch. Der langreichweitige Anteil erzeugt in Volumenhalbleitern die Longitudinal-Transversal-Aufspaltung der Exzitonenergie (dies spielt z.B. bei CuBr eine Rolle, siehe dazu Abschnitt 5.1). Die Aufspaltungsenergie $\hbar\omega_{LT}$ ist proportional zur Kopplungsstärke zwischen Exziton und Photon.

Der Ursprung des kurzreichweitigen Anteils ist analog zur Singulett-Triplett-Aufspaltung im Zwei-Elektronen-System. Fermionen mit gleicher Spinquantenzahl müssen sich in den

Raumkoordinaten unterscheiden, um das Ausschließungsprinzip nach Pauli zu erfüllen. Wenn beide Teilchen den gleichen Platz einnehmen müssen, reagiert das System mit einer Energieaufspaltung. Wenn der energetisch niederste Zustand ein Triplett ist, sind optische Übergänge verboten und die Lumineszenz ist durch eine lange Lebensdauer charakterisiert. Da beide Anteile mit dem räumlichen Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron und Loch zunehmen, sollte die Austauschwechselwirkung in niedrigdimensionalen Systemen durch die Einschränkung der Bewegung der Ladungsträger deutlich vergrößert sein. Dies wurde z.B. in GaAs/GaAlAs Quantum Wells auch beobachtet [38]. Eine weitere Verstärkung wird für Quantum Dots aufgrund des dreidimensionalen Confinements von Elektron und Loch vorhergesagt [39].

Der Austausch-Hamilton-Operator in Bulk CdSe ist [40]:

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{exch}} = -\frac{2}{3} E_{\text{exch}} (a_0)^3 \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) (\hat{\sigma} \cdot \hat{J}) \quad (2.53)$$

wobei $\hat{\sigma}$ der Pauli-Spinoperator und \hat{J} der Drehimpulsoperator für das Loch mit Drehimpuls $3/2$ ist. a_0 ist die Gitterkonstante und E_{exch} die Austauschkonstante, welche in CdSe einen Wert von 320 meV hat. Die Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung mischt Elektronen-Spinzustände und Loch-Spinzustände. In CdSe Volumenmaterial wird das vierfach entartete A-Exziton durch den kurzreichweitigen Anteil in ein optisch aktives Singulett und ein optisch passives Triplett mit der Energiedifferenz

$$\hbar\omega_{\text{ST}} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{a_0}{a_{\text{B}}} \right)^3 E_{\text{exch}} = 0.13 \text{ meV} \quad (2.54)$$

aufgespalten, während der langreichweitige Anteil eine Aufspaltung von $\hbar\omega_{\text{LT}} = 0.9 \text{ meV}$ bewirkt [41].

In Quantum Dots wird hauptsächlich der kurzreichweitige Anteil betrachtet, da der langreichweitige stark von der Kristallitform abhängt und für isotrope, sphärische Dots verschwindet [39].

In Nanokristalliten ist die Größe der Austauschwechselwirkung gegeben durch:

$$\eta = \chi \left(\frac{a_0}{R} \right)^3 \hbar\omega_{\text{ST}} \sim \frac{1}{R^3} \quad (2.55)$$

wobei die dimensionslose Konstante in CdSe den Wert $\chi = 0.78$ hat [42].

Für CdSe Quantum Dots können die Anisotropie und der Austauschterm im Rahmen der Störungstheorie eingeschlossen werden.

Die für die Austauschwechselwirkung wesentliche Quantenzahl ist der Gesamtdrehimpuls $N = F + S$, wobei F der Lochdrehimpuls und S der Drehimpuls des Elektrons, also sein Spin, ist. Wenn das Kristallfeld und die nichtsphärische Form berücksichtigt werden, kommt die Projektion von N in Richtung der ausgezeichneten Kristallachse, m_N , hinzu. Die fünf Unterniveaus werden dann durch m_N beschrieben: ein Unterniveau mit $m_N = \pm 2$, zwei mit $m_N = \pm 1$ und zwei mit $m_N = 0$. Die Niveaus mit $|m_N| > 0$ sind zweifach entartet. Nach der Notation in [5] werden Unterniveaus mit gleichem $|m_N|$ durch ein hochgestelltes U (upper) für das höhere, bzw. ein L (lower) für das tiefere Niveau unterschieden. Die Unterniveaus $m_N = \pm 2$ und 0^{L} sind in elektrischer Dipolnäherung optisch verboten. Nur drei Unterniveaus sind optisch aktiv.

2.6 Zwei-Paar-Zustände

Wenn in einem Quantum Dot schon ein Elektron-Loch-Paar existiert und noch ein zweites angeregt wird, dann bildet sich aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung entsprechend dem Biexziton in Volumenmaterial ein gebundener Zustand aus zwei Elektronen und zwei Löchern heraus. Der Hamilton-Operator des Zwei-Paar-Systems ist:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_h + V_{ee} + V_{hh} + V_{eh} + \delta V(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + V_{e,h}^{\text{conf}} \quad (2.56)$$

wobei \hat{H}_e und \hat{H}_h die kinetischen Energien von Elektronen bzw. Löchern sind und V_{ee} , V_{hh} und V_{eh} die Coulomb-Wechselwirkungsterme, welche die Elektron-Elektron, die Loch-Loch und die Elektron-Loch Wechselwirkung mit der Hintergrund-Dielektrizitätskonstanten des Volumenhalbleiters beschreiben. $\delta V(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ ist die Korrektur des Coulomb-Potentials, die sich aus dem Unterschied der Dielektrizitätskonstanten von Halbleiter und Matrixmaterial ergibt und $V_{e,h}^{\text{conf}}$ ist das Barrierenpotential [28,43].

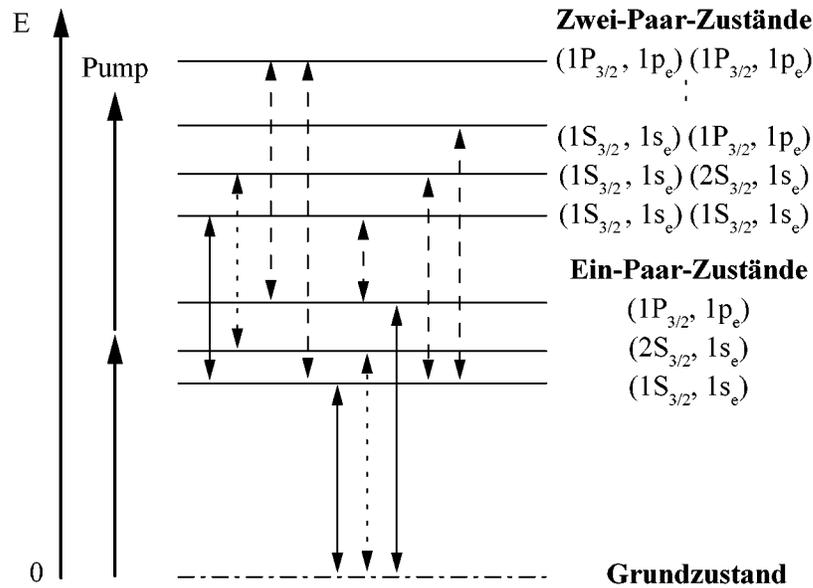


Abbildung 2.10: *Optische Übergänge im Zwei-Paar-System von Quantum Dots.*

Zwei-Paar-Zustände sind stabil, wenn ihre Bindungsenergie positiv ist. Die Biexziton-Bindungsenergie δE_2 ist definiert als

$$\delta E_2 = 2E_1 - E_2 \quad (2.57)$$

wobei E_1 die Energie des Ein-Paar-Zustands und E_2 die Energie des Zwei-Paar-Zustands darstellt.

Die Begriffe Exziton und Biexziton bezeichnen im Volumenhalbleiter Zustände, welche sich aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung ausbilden. Sie werden oft auch für Ein- bzw. Zwei-

Paar-Zustände in Quantum Dots gebraucht, besonders im Bereich des schwachen Confinement (wie auch in Kapitel 5), da diese für große Dotradien gegen das Volumen-Exziton bzw. Biexziton konvergieren. In Quantum Dots ist jedoch die Energie $2E_1$ keine korrekte Eigenenergie, da das Biexziton aufgrund der Potentialbarriere nicht in freie Elektronen und Löcher zerfallen kann. Somit ist Gleichung 2.57 nur als Näherung zu verstehen.

Abbildung 2.10 zeigt ein Schema einiger optisch erlaubter Übergänge im Ein- und Zwei-Paar-System von CdSe Quantum Dots. Die durchgezogenen Pfeile bezeichnen dipolerlaubte Übergänge im einfachen Quantisierungsmodell ohne Coulomb-Wechselwirkung. Die gestrichelten Pfeile stellen Übergänge bei Berücksichtigung des Valenzbandmischens dar und die gepunkteten Pfeile solche bei Einschluß der Coulomb-Wechselwirkung. Der niedrigste Zwei-Paar-Zustand setzt sich aus zwei Elektron-Loch-Paaren im $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Zustand zusammen und erscheint in der Lumineszenz bei Zerfall in einen $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Ein-Paar-Zustand und ein Photon energetisch um eine Biexziton-Bindungsenergie niedriger als der $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Zustand. Gleichzeitig ist jedoch eine Vielzahl von Übergänge aus angeregten Zwei-Paar-Zuständen und in angeregte Ein-Paar-Zustände möglich, die energetisch sowohl unter- als auch oberhalb des $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Zustandes erscheinen können. Deshalb erwartet man für CdSe Quantum Dots eine spektral breite Biexziton-Lumineszenz.

Kapitel 3

Herstellung von Nanokristalliten

Halbleiterdotierte Gläser sind Materialien, bei denen Halbleiterkügelchen z.B. von CdSe mit Abmessungen im Nanometer-Bereich in eine Matrix aus Glas eingebettet sind.

In diesem Abschnitt soll der Wachstumsprozeß von Nanokristalliten in Glas dargestellt werden, da hierdurch auch die späteren optischen Eigenschaften des Materials begründet werden. Dazu werden neben dem Herstellungsprozeß selbst auch die Wachstumsmechanismen, nämlich die Kondensation aus einer übersättigten viskosen Lösung, und die sich daraus ergebenden Größen und Größenverteilungen skizziert.

Glas ist ein Isolator mit einer Bandlücke von etwa 4 eV. Damit ist es transparent im ganzen sichtbaren Bereich des optischen Spektrums und somit ein ideales Wirtsmaterial für spektroskopische Untersuchungen des eingelagerten Halbleitermaterials mit entsprechend kleinerer Bandlücke. Gleichzeitig stellt das Glas durch die größere Bandlücke den Potentialtopf dar, in dem die im Halbleiter erzeugten Ladungsträger eingeschlossen sind. Weiterhin hat Glas den Vorteil, daß es chemisch nahezu inert ist und die eingeschlossenen Kristallite auch über viele Jahre stabil aufbewahrt. Die als Proben verwendeten Glasplättchen lassen sich sehr einfach handhaben und hervorragend spektroskopieren.

3.1 Wachstum von CdSe Nanokristalliten

Bereits im Jahre 1932 wurden von H.P. Rooksby in sog. Selenrubinglas mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen winzige Mischkristalle aus CdS und CdSe entdeckt, die je nach Zusammensetzung dem Glas die charakteristische gelbe bis rote Farbe verleihen [44]. Später wurden auch optische Untersuchungen angestellt, insbesondere wurden die Absorption und Lumineszenz gemessen, um Kenntnisse über die Kristallitbildung zu erhalten [45]. Solche Materialien werden seitdem industriell gefertigt, nämlich als optische Kantenfilter. Die Mikrokristallite in diesen Gläsern sind meistens Mischkristalle wie $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ oder $\text{CdZn}_{1-x}\text{S}_x$. Die Absorptionskante läßt sich dann je nach Herstellungsprozeß über einen weiten Bereich des optischen Spektrums variabel einstellen, insbesondere durch Änderung des Mischungsverhältnisses x der Mischkristalle.

Ekimov und Efros [46] wiesen als erste nach, daß hier auch ein „quantum size“-Effekt auftreten kann, d.h., daß die Lage der Absorptionskante auch aufgrund der geringen Größe der Halbleiterkristallite verschoben werden kann. Eine Energieverschiebung zu höheren Energien bei abnehmender Größe zeigte sich nicht nur bei Mischkristallen, sondern auch bei reinen Halbleitern wie z.B. CdS, CdSe, CuBr oder CuCl.

Zur Herstellung halbleiterdotierter Gläser werden im Prinzip dieselben Grundbestandteile wie bei normalen optischen Gläsern verwendet. Dieses sind hauptsächlich Borsilikatgläser. Der Hauptbestandteil von Glas ist Siliziumdioxid (SiO_2). Wird eine Siliziumdioxid-Schmelze extrem langsam abgekühlt, so entstehen Quarzkristalle. Kühlt man die Schmelze hingegen rascher ab, wird die Kristallbildung verhindert, denn die Zähigkeit steigt mit fallender Temperatur so schnell an, daß die Kristallbausteine sich nicht über große Bereiche regelmäßig anordnen können. So entsteht ein Glas, d.h. ein Material, das beim Abkühlen aus der Schmelze nicht auskristallisiert ist.

Während beim kristallinen Quarz die konstituierenden SiO_4 -Tetraeder völlig regelmäßig angeordnet sind, können im Silikatglas die Bindungslängen und -winkel in einem gewissen Bereich variieren, so daß sich ein irreguläres amorphes Netzwerk ergibt. Dem Siliziumdioxid kann man auch andere Substanzen zufügen, z.B. Alkalioxide, Erdalkalioxide und Oxide vieler weiterer Elemente, um die physikalischen Eigenschaften des Glases wie Dichte, Brechzahl und thermische Ausdehnung zu verändern. Dabei müssen jedoch Glasbildner, d.h. Stoffe, die das Kristallisieren beim Abkühlen verhindern, in hinreichenden Konzentration darunter sein (außer SiO_2 z.B. auch B_2O_3).

Die Grundbestandteile eines Borsilikatglases sind z.B. (nach Ref. [47]):

Bestandteil	Gewichts-%
SiO_2	54
K_2O	20
B_2O_3	6
ZnO	20

Die Details der Glasherstellung mit Hinblick auf die Produktion halbleiterdotierter Gläser sind in [48] genau beschrieben.

Den Glasrohstoffen werden dann einige Gewichtsprozent des gewünschten Halbleitermaterials in Pulverform zugesetzt. Für den Fall von Cadmiumselenid nimmt man entweder direkt CdSe oder aber Cadmiumoxid und Selen.

Die Mischung wird wie ein normales Glas in einem Temperaturbereich zwischen 1250 °C und 1400 °C geschmolzen und dann einige Zeit auf dieser Temperatur gehalten, um es zu „läutern“, das heißt gasförmige Bestandteile aus der Schmelze aufsteigen zu lassen. Außerdem erfolgt dies unter ständigem Rühren, um eine homogene Durchmischung aller Bestandteile zu erreichen. Da bei so hohen Temperaturen die Halbleiterbestandteile aus der Schmelze teilweise abdampfen, müssen sie den Ausgangsmaterialien in entsprechend höherer Konzentration zugesetzt worden sein. Die Schmelze wird schließlich durch Ausgießen auf eine Kupferplatte schnell abgekühlt.

Nach dem Erstarren der Schmelze liegen die Halbleitermaterialien als übersättigte Lösung vor und sind zum großen Teil noch atomar- oder molekulardispers in der Matrix verteilt. Das Glas ist dann noch völlig transparent. Die Herstellung der Mikrokristallite erfolgt erst anschließend durch kontrolliertes Tempern kleiner Glasstücke bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C, also oberhalb der Temperatur des Glasübergangs, aber weit unterhalb der Schmelztemperatur des Glases.

Während des Temperns finden Keimbildung (Nukleation) und diffusionsbestimmtes Wachstum der Halbleiterkristallite statt. Dabei beginnt sich das Glas einzufärben und erhält schließlich eine intensivere Farbe, wodurch die Veränderung der Größen der entstehenden Halbleiter-Mikrokristallite angezeigt wird. Die Größe der Dots hängt von der Konzentration des Grundmaterials sowie von der Temperatur und Zeitdauer der Temperphase ab. Mit diesem Verfahren können Quantum Dots jedoch selbst unter idealen Bedingungen nicht monodispers gewachsen werden. Durch die Kinetik der Wachstumsprozesse bedingt erhält man immer eine Größenverteilung der Dotradien, die jedoch in ihrer Form und Breite von den Details des Herstellungsprozesses abhängt.

3.1.1 Nukleation

Bei der Nukleation bilden sich Wachstumskeime. Die Konzentration des Halbleitermaterials im Glas ist überall gleich hoch. Aus der klassischen Nukleationstheorie erhält man für die Keimbildungsrate [49]:

$$N = A \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{4\pi\sigma R_{cr}^2}{3 k_B T}\right) \quad (3.1)$$

Hierbei ist ΔG_a die Aktivierungsenergie für Atome, die Grenze zwischen Keim und Matrix zu überspringen, σ ist die freie Oberflächenenergie und R_{cr} der kritische Keimradius, welcher als

$$R_{cr} = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (3.2)$$

definiert ist. Hierbei ist ΔG_V die freie Volumenenergie.

Die Radiusverteilung $P(R)$ gehorcht einer Gaußverteilung:

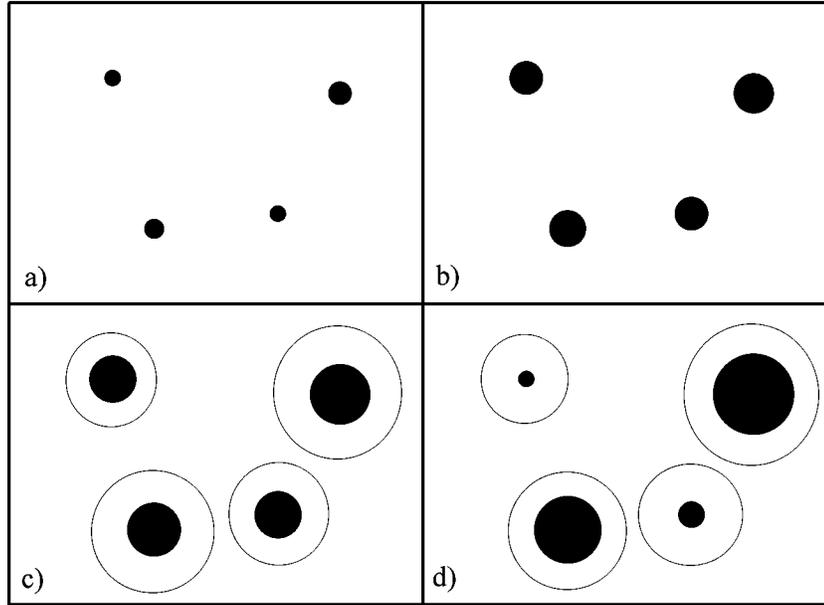


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Prozesse beim Wachstum von Halbleiterkristalliten in Glas: a) Nukleation, b) und c) normales Wachstum und d) konkurrierendes Wachstum. In den grauen Bereichen sind die Halbleitermaterialien gleichmäßig verteilt, die weißen Bereiche stellen Verarmungsbereiche der Halbleitermaterialien dar.

$$P(r) = P_0 \exp\left(-\frac{4\pi\sigma(R - R_{\text{cr}})^2}{3 k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.3)$$

Interessant ist nun außer dem kritischen Radius R_{cr} die Anzahl n der Keime im System. Nach der Nukleationstheorie wird die Keimbildung durch die Bedingung der Minimierung der freien Energie getrieben. Im Gleichgewicht kann die Keimzahl durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.4)$$

ΔF ist hierbei die freie Energie, die notwendig ist, um einen Keim zu bilden. Damit ein Kristallit stabil ist, muß beim Keimbildungsprozeß mehr Energie freigesetzt werden als benötigt wird. Die freie Energie ist durch folgenden Ausdruck gegeben [50]:

$$\Delta F = 4\pi R^2\sigma - \frac{4\pi R^3}{3 v} k_{\text{B}}T \ln \frac{p}{p_{\infty}} \quad (3.5)$$

Der erste Term hiervon ist die freie Oberflächenenergie, während der zweite den Beitrag durch die Änderung der freien Volumenenergie beschreibt. p/p_{∞} ist die Übersättigung. Die Anzahl der Keime hängt damit von der Übersättigung ab.

Aus der Bedingung $d\Delta F/dR = 0$ kann der kritische Radius abgeleitet werden:

$$R_{\text{cr}} = 2\sigma v \left(k_{\text{B}} T \ln \frac{p}{p_{\infty}} \right) \quad (3.6)$$

Je größer die Übersättigung ist, um so kleiner ist der kritische Radius, und selbst kleine Kristallite können wachsen.

3.1.2 Normales Wachstum

Durch die Zufuhr von thermischer Energie sind die dispers verteilten Halbleitermaterialien in der Lage, entsprechend des Konzentrationsgradienten zu den Keimen hin zu diffundieren und sich dort anzulagern. Dies nennt man das normale oder diffusionsbestimmte Wachstum. In diesem Stadium wird die Anzahl der Keime als konstant betrachtet, während die Ionenkonzentration stetig abnimmt.

Die Zeitabhängigkeit der Kristallitradien ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$R^2 = R_0^2 + \text{const} * t \quad (3.7)$$

wobei der Anfangsradius R_0 gleich dem kritischen Radius R_{cr} zu setzen ist [49]. Für große Zeiten t ist R_0 zu vernachlässigen, wodurch der Kristallitradius wurzelförmig von der Zeit abhängt.

Dieser normale Wachstumsprozeß endet, wenn sich um den gewachsenen Kristallit eine Verarmungszone des Halbleitermaterials gebildet hat. Gleich ist für die Nukleation und das normale Wachstum die Eigenschaft, daß der Anteil des Halbleitermaterials in den Kristalliten zunimmt.

3.1.3 Konkurrierendes Wachstum

In einem weiteren Wachstumsabschnitt der wahlweise konkurrierendes Wachstum, Coaleszenz oder auch Ostwald-Reifung genannt wird, geht die Übersättigung der Ionen in der Matrix gegen null und die Gesamtmasse der Kristallite bleibt konstant.

Unter diesen Bedingungen wird die Oberflächenspannung wichtig. Eine Zunahme des mittleren Radius der Kristallite findet nun aufgrund eines Massentransfers von kleineren zu größeren Kristalliten statt, weil durch eine Reduzierung der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Glasmatrix die freie Energie weiter minimiert werden kann. Dies erfordert jedoch eine größere Zufuhr von thermischer Energie.

Nach dem Modell von Lifshitz und Slezov [51] wird der Transport von Monomeren zur Kristallitoberfläche durch eine Diffusion in einer übersättigten Lösung angetrieben. Aus der Diffusionsgleichung erhält man dann für die zeitliche Änderung des Kristallitradius:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{D} \left(\delta - \frac{\alpha}{R} \right) \quad (3.8)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D , der Übersättigung Δ :

$$\Delta = \bar{C} - C_{\infty} \quad (3.9)$$

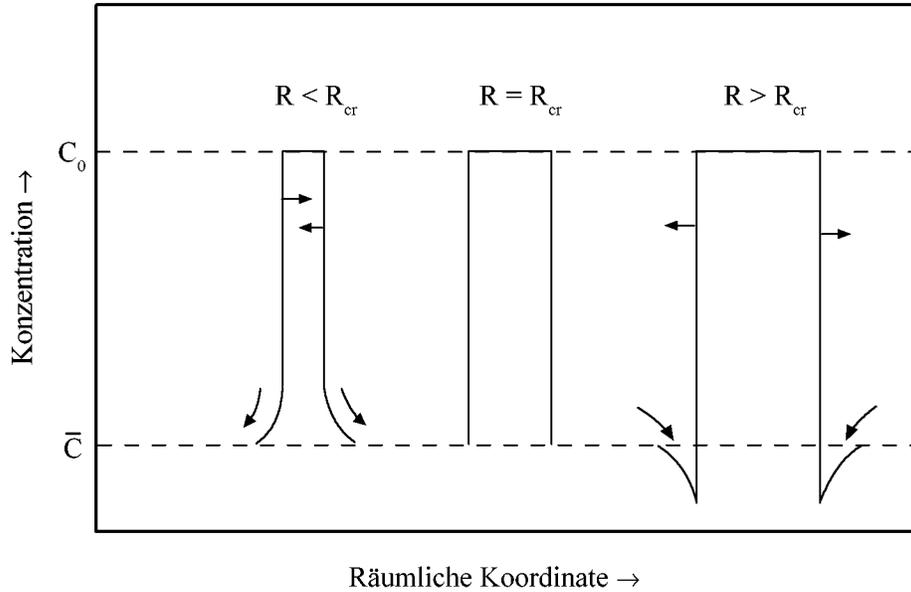


Abbildung 3.2: Konzentration um Halbleiterkristallite während des Wachstums. \bar{C} ist die Durchschnittskonzentration in der übersättigten Lösung, C_0 die Konzentration innerhalb der Kristallite.

und

$$\alpha = \frac{2\sigma}{k_B T} v C_\infty \quad (3.10)$$

C_∞ ist die Konzentration der übersättigten Lösung im Gleichgewicht, \bar{C} die Durchschnittskonzentration der übersättigten Lösung, v ist das Volumen eines Monomers in der Lösung und σ die Oberflächenenergie.

Entscheidend für die Kristallite ist nun der kritische Radius R_{cr} :

$$R_{cr} = \frac{\alpha}{\Delta} \quad (3.11)$$

Für jeden Wert der zeitabhängigen Übersättigung Δ gibt es einen Kristallitradius R_{cr} , bei dem die Konzentration direkt an der Oberfläche gleich der Durchschnittskonzentration in der Matrix ist. Kleinere Kristallite mit $R < R_{cr}$ jedoch lösen sich wieder auf, ihr Material lagert sich an größere Dots an, d.h. Kristallite mit $R > R_{cr}$ wachsen auf Kosten der kleineren. Die kleinen Kristallite sind instabil, weil die Konzentration um sie herum zu groß ist, während die großen Kristallite instabil sind, weil sie eine Verarmungszone mit niedriger Konzentration umgibt. Die Monomere spüren somit einen Konzentrationsgradienten, der die Diffusion von kleineren zu größeren Kristalliten antreibt. Das Ergebnis ist ein diffusionskontrolliertes konkurrierendes Wachstum der Nanocluster.

Im asymptotischen Limit für längere Zeiten erhält man eine Größenverteilung mit der von Lifshitz und Slezov gefundenen Form [51]:

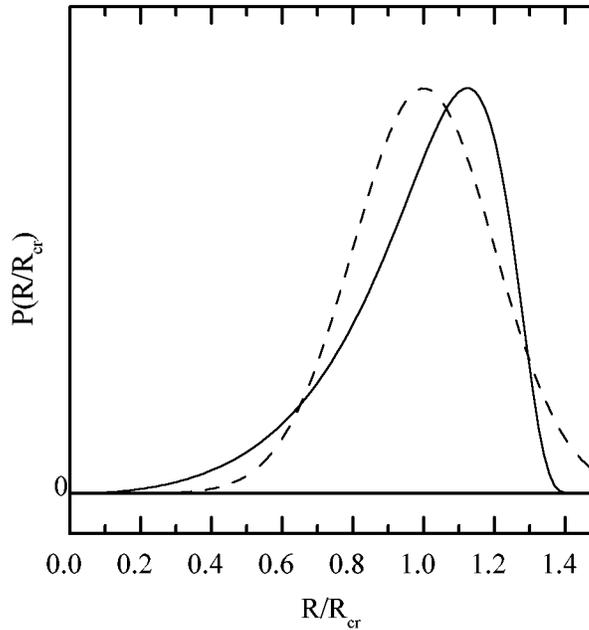


Abbildung 3.3: Vergleich der verschiedenen Größenverteilungen: Lifshitz-Slezov-Verteilung (durchgezogen) und Gaußverteilung (gestrichelt).

$$P(u) = \begin{cases} 3^4 2^{-\frac{5}{3}} e u^2 \exp\left[\left(\frac{2}{3}u - 1\right)^{-1}\right] (u + 3)^{-\frac{7}{3}} \left(\frac{3}{2} - u\right)^{-\frac{13}{3}} & \text{für } u < \frac{3}{2} \\ 0 & \text{für } u > \frac{3}{2} \end{cases} \quad (3.12)$$

mit $u = R/R_{cr}$. Diese Verteilung ist stark asymmetrisch mit einem langen Ausläufer zu kleinen Radien und einem starken Abfall zu größeren Radien. Abb. 3.3 zeigt eine Lifshitz-Slezov-Verteilung im Vergleich mit einer Gauß-Verteilung gleicher Breite. Das Maximum der Verteilung ist zu Radien größer als der kritische Radius verschoben.

Der mittlere Radius der Kristallite nach diesem Modell ist dann:

$$R_{av} = \left(\frac{4}{9}\alpha D t\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.13)$$

Er hängt also vom Diffusionskoeffizienten und über α (nach Formel 3.10) von der Temperatur und Oberflächenspannung ab.

Die $t^{1/3}$ -Abhängigkeit des Größenwachstums der Kristallite bei fest eingestellter Temperatur konnte von Ekimov *et al.* [46] auch experimentell nachgewiesen werden (siehe Abb. 3.4).

3.2 Wachstum von I–VII Kristalliten

Gläser mit Kristalliten von I–VII-Halbleitern wie z.B. den Kupferhalogeniden Kupferbromid und Kupferchlorid können prinzipiell auf die gleiche Weise hergestellt werden wie

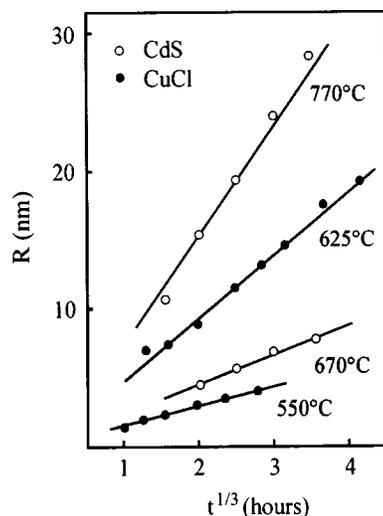


Abbildung 3.4: Beispiel für die Abhängigkeit des mittleren Radius von der Temperzeit für verschiedene Temperaturen für CdS und CuCl Nanokristallite. Aus [46].

solche mit II–VI-Halbleitern. Auch finden ähnliche Zusammensetzungen der Glasrohstoffe Verwendung [52,53].

Es liegt jedoch ein gravierender Unterschied beim Herstellungsprozeß vor. Während II–VI-Materialien Schmelzpunkte von über 1000 °C haben, schmelzen I–VII-Kristalle bei Temperaturen unter 500 °C (CuCl bei 422 °C und CuBr bei 487 °C [8]) und der Schmelzpunkt kann für kleine Kristallite sogar noch abnehmen. Da jedoch die Temperaturen für den Temperprozeß aufgrund der Matriceigenschaften ebenso wie bei den II–VI-Kristalliten zwischen 550 °C und 600 °C liegen, ist der I–VII-Halbleiter während des Wachstums kein kleiner Kristall, sondern ein flüssiges Tröpfchen im Glas. Außerdem ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Kristalls α_{krist} größer als derjenige des Glases. Also bleibt nach dem Abkühlen von der Wachstumstemperatur auf Zimmertemperatur jeder Kristallit in einer Pore zurück, die größer ist als das Volumen des Kristalliten. Dieser Effekt wird durch Untersuchungen der Auswirkungen von hydrostatischem Druck auf die Lage der Exzitonlinien bestätigt. Im Gegensatz zu II–VI-Kristalliten verschieben sich die Exzitonlinien in CuBr und CuCl nicht, wenn Druck auf die Matrix ausgeübt wird [54,55].

Nanokristallite von CuCl, CuBr und CuI können auch beim Wachstum von Alkalihalogenidkristallen, die stark mit Kupfer dotiert sind, realisiert werden [56,57]. Dazu wird ein Einkristall von NaCl, KBr oder KI nach der Bridgman-Methode gewachsen, wobei der Schmelze das entsprechende hochreine Kupferhalogenid in Pulverform beigegeben wird. So wachsen z.B. CuCl Kristallite in einem NaCl Einkristall durch ein kompliziertes Zusammenspiel von Diffusion und Koagulation der Kupferionen im NaCl Kristallgitter. Ein Vorteil dieser Methode ist, daß die Kristallitoberflächen aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zum Wirtsmaterial gut definiert sind, ein Nachteil ist, daß sich die Dotgrößen nicht direkt durch Temperzeiten steuern lassen. Die Orientierung von CuCl Kristalliten in NaCl

Einkristallen wurde von Fröhlich *et al.* [58] untersucht. Aus der Polarisationsabhängigkeit der Zwei-Photonen-Absorption (TPA) konnten sie folgern, daß die Kristallachsen der CuCl Kristallite und der NaCl Matrix parallel zueinander sind.

3.3 Strukturelle Charakterisierung von Nanokristalliten

Röntgenkleinwinkelstreuung

Eine Möglichkeit, die Kristallstruktur, die Größe und Größenverteilung von Kristalliten in Glas zu untersuchen, ist die Röntgenkleinwinkelstreuung (small angle X-ray scattering, SAXS). Hierbei wird das abgebeugte Röntgensignal für kleine Winkel nahe am durchgehenden Strahl untersucht. Abb. 3.5 zeigt zwei Beispiele für solche Messungen, bei denen über eine numerische Fitprozedur aus dem abgebeugten Röntgensignal Größenverteilungen von CdSe Kristalliten in Glas berechnet wurden [47].

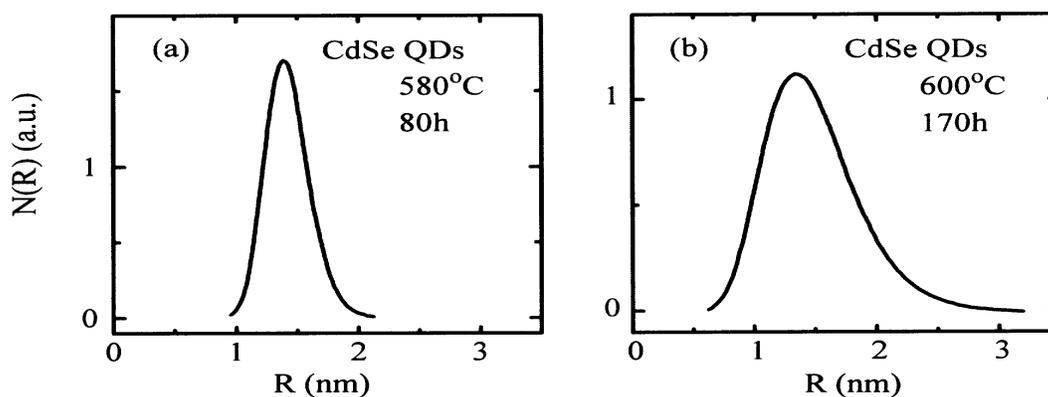


Abbildung 3.5: Größenverteilung von CdSe Kristalliten, die (a) bei $580^{\circ}\text{C}/80\text{h}$ und (b) bei $600^{\circ}\text{C}/170\text{h}$ gewachsen wurden, gemessen mit Röntgenkleinwinkelstreuung. Aus [47]

Transmissionselektronenmikroskopie

Eine sehr interessante Methode, QDs direkt in ihrer Größe und Struktur sichtbar zu machen, stellt die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dar. Um ein Glasplättchen im Elektronenmikroskop zu untersuchen, muß zunächst durch mechanisches Schleifen und Ionensputtern ein Bereich erzeugt werden, der hinreichend dünn ist, um mit Elektronen durchstrahlt werden zu können. Das so behandelte Plättchen wird zwischen Kupfernetzen eingeklemmt und in das Mikroskop eingebracht. Eine andere Möglichkeit der Präparation ist, das Glas fein zu zermahlen und das Pulver auf eine Kupfernetz oder einen gelochten Kohlenstofffilm aufzubringen, um entsprechend dünne Bereiche zu erhalten. Ein Problem stellt in beiden Fällen die statische Aufladung des nichtleitenden Matrixmaterials dar.

Aus solchen Bildern läßt sich dann die Größenverteilung und mittlere Größe der Kristallite bestimmen. Bei der Verwendung eines hochauflösenden TEMs lassen sich noch weitere

Informationen, wie Kristallstruktur, Gitterabstände, Kristallitform u.ä. herausfinden.

Die Auswertbarkeit von Bildern, die mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) erhalten wurden, kann noch verbessert werden, wenn die Bilder mit digitalen Filtern nachbearbeitet werden [59]. Die Technik basiert auf einer individuellen Bragg-Filterung der Gitterstreifen im Bild. Entscheidend ist, daß die Amplitude und Phase der Streifen jeweils getrennt als Funktionen des Ortes berechnet werden.

Ricolleau *et al.* [60] fanden für $\text{CdS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ Kristallite in Glas eine hexagonale Wurtzitstruktur von frühesten Wachstumsstadien an. Die einzelnen untersuchten Kristallite zeigen ein perfektes Kristallgitter. Während die kleinsten Kristallite eine nahezu sphärische Form zeigen, kann man bei etwas größeren bei einer Ansicht entlang der c -Achse die sechszählige Symmetrie hexagonaler Prismen erkennen (s. Abb. 3.6).

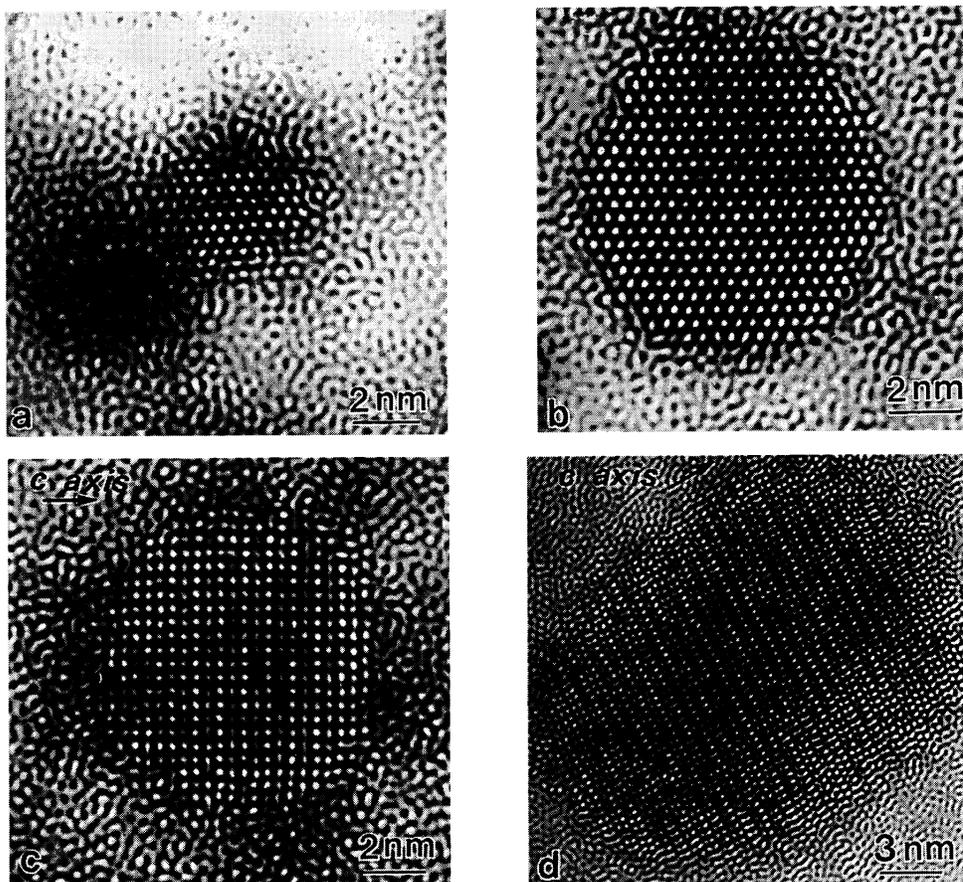


Abbildung 3.6: HRTEM-Bilder von $\text{CdS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ Nanokristalliten verschiedener Größen in Wurtzitstruktur. (a) Projektion entlang der c -Achse ($675^\circ\text{C} / 48\text{h}$). (b) Projektion entlang der c -Achse ($675^\circ\text{C} / 96\text{h}$). (c) Projektion entlang einer Richtung nahe der a -Achse ($675^\circ\text{C} / 96\text{h}$). (d) (0002) Gitterstreifen ($700^\circ\text{C} / 96\text{h}$). Aus [60].

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

Die spektroskopischen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in mehreren Labors durchgeführt, um mit verschiedenen Aufbauten unterschiedliche experimentelle Fragestellungen untersuchen zu können. Die verwendeten experimentellen Methoden und die entsprechenden Versuchsaufbauten sollen nun vorgestellt werden. Es sind dies im Einzelnen:

- ein Meßplatz für lineare Absorptions-, Lumineszenz- und Lumineszenzanregungsmessungen.
- ein Meßplatz, an dem mit Hilfe von Nanosekunden-Laserpulsen Hochanregungs-Lumineszenz- und differentielle Absorptionsmessungen (Pump-Probe-Methode) unternommen werden können.
- schließlich ein Labor, in dem mit Pikosekunden-Laserpulsen zeitaufgelöste Lumineszenz- und Pump-Probe-Experimente erfolgen können.

4.1 Lineare Spektroskopie

Lineare Absorption

Ein grundlegendes Meßverfahren ist die Bestimmung der linearen Absorption. Dies ist bei den verwendeten Quantum Dot Proben gut möglich, da diese in einem Teil des sichtbaren Spektralbereichs transparent sind. Außerdem verwendet man typischerweise Plättchen, die auf eine Dicke von etwa $200\ \mu\text{m}$ heruntergeschliffen wurden, so daß die Absorption im Bereich der niedrigsten quantisierten Übergänge nicht zu groß und damit noch gut meßbar ist. Bei einer Transmissionsmessung wird ein spektral breitbandiger Probestrahl durch das Plättchen geschickt und detektiert. Als Referenz dient derselbe Strahlengang, aus dem das Plättchen dann entfernt wurde. Um die Verluste durch Reflexion im transparenten Bereich auszugleichen, kann auch in den Referenz-Strahlengang ein normales Glasplättchen (z.B. ein Mikroskopie-Deckglas) eingebracht werden. Der Quotient beider Spektren ist die Transmission, logarithmieren ergibt die Absorption.

Als Anregungsquelle dient im Falle von CdSe Quantum Dots eine Halogenlampe, im Falle von CuBr eine Xenonlampe, die im blauen Teil des Spektrums eine intensivere Emission zeigt. Eine davon beleuchtete kleine Blende (Pinhole) wird auf die Probe abgebildet. Diese befindet sich in einem heliumgekühlten Badkryostaten, wodurch die Spektren bei Temperaturen zwischen 4.2 K und Raumtemperatur gemessen werden können. Das transmittierte Licht wird weiter auf den Eingangsspalt eines Spektrometers abgebildet, wo es spektral zerlegt wird. Die Detektion erfolgt in der Ausgangsebene des Spektrometers mit einem optischen Vielkanalanalysator (optical multichannel analyzer, OMA).

Dauerstrich-Lumineszenz

Bei einer Lumineszenzmessung wird die Probe mit einem möglichst schmalbandigen Pumpstrahl energetisch oberhalb ihrer Absorptionskante angeregt. Das emittierte Licht wird teilweise gesammelt und wiederum auf das Spektrometer abgebildet, wo es spektral zerlegt detektiert werden kann. Zunächst soll die Dauerstrich-Lumineszenz behandelt werden, bei der eine Dauerstrich-Anregungsquelle verwendet wird. Dies kann eine Lampe sein, deren Licht durch einen Monochromator geschickt wird, oder ein Dauerstrich-Laser. Bei Proben mit einer guten Lumineszenzeffizienz reicht als Quelle ein spektral schmaler Bereich einer Halogen- oder Xenonlampe oder einzelne Linien einer Quecksilberdampfampe aus. War dies nicht der Fall, wurden Linien eines Argon-Ionen-Lasers oder ein vom Argon-Ionen-Laser gepumpter Farbstofflaser zur Anregung benutzt.

Beim Argon-Ionen-Laser bilden ionisierte Argonatome das Lasermedium. Im Laserrohr wird eine elektrische Gasentladung mit einer hohen Stromdichte in Argongas erzeugt. Durch Stoßprozesse werden zunächst Atome ionisiert und dann die Argonionen in höhere Zustände angeregt. Zwischen verschiedenen hochangeregten Zuständen der Ionen können schließlich Laserübergänge stattfinden. Ohne spektrale Selektion emittiert der Laserresonator gleichzeitig mehrere Linien (all lines) im blauen und grünen Spektralbereich und erzeugt eine optische Leistung von bis zu 5 Watt. Durch ein Prisma im Resonator kann man auch die Emission nur einer einzelnen Linie (single line) erhalten.

In den Fällen, in denen die Linien des Argon-Ionen-Lasers nicht für eine direkte Anregung der Proben geeignet waren, wurde ein Dauerstrich-Farbstofflaser eingesetzt. Damit ist es möglich, bei Quantum Dots in einem gewissen Energiebereich (nämlich jeweils im Durchstimmbereich eines Farbstoffs) eine gröÙenselektive Anregung der Lumineszenz zu verwirklichen. Näheres zum Funktionsprinzip siehe Abschnitt 4.2.1.

Photolumineszenz-Anregungsspektren

Bei der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (photoluminescence excitation, PLE) wird die emittierte Lumineszenz einer Probe gemessen, jedoch nicht das gesamte Spektrum, sondern nur ein energetisch schmaler Bereich davon. Variiert wird die Energie des anregenden Pumplichts und die Intensität der Lumineszenz bei der gewählten Detektionsenergie wird in Abhängigkeit von der Anregungsenergie registriert. Es werden damit alle Zustände erfaßt, die bei einer Energie emittieren. Somit wird die Absorption selektiv für diese Zustände abgefragt (überlagert von Relaxationsprozessen).

Die Variation des Pumplichts wird im Falle einer Anregung mit Lampe und Monochromator durch Verfahren der Gitterstellung des Monochromators erreicht, im Falle des Farbstofflasers durch durchstimmen der Wellenlänge innerhalb des Durchstimmbereichs des Farbstoffes.

4.2 Messungen mit Nanosekunden-Pulsen

Um sehr hohe Anregungsdichten auf der Probe zu erhalten, muß man von einer Dauerstrich-Anregung zu kurzen Laserpulsen als Pumplicht wechseln. Für Laserpulse im Nanosekundenbereich wurde ein Excimerlaser oder Stickstofflaser benutzt, um einen Farbstofflaser zu pumpen, welcher mit dem passenden Farbstoff ns-Pulse bei der gewünschten Wellenlänge für Lumineszenz- oder Pump-Probe -Messungen liefern kann.

4.2.1 Nanosekunden-Lasersysteme

Excimerlaser

Ein Excimerlaser ist ein Gaslaser, bei dem **excited dimers**, also angeregte zweiatomige Moleküle das Lasermedium bilden. Excimere besitzen bindende angeregte Zustände, während ihr elektronischer Grundzustand eine abstoßende Potentialkurve zeigt, die höchstens ein sehr flaches van-der-Waals Minimum haben kann. Dessen Topftiefe ist dann aber klein gegen die thermische Energie $k_B T$ bei Zimmertemperatur, so daß sich kein stabiler gebundener Zustand ausbilden kann (siehe Abbildung 4.1). Ein angeregtes Molekül wird also nach einem optischen Übergang in den Grundzustand schnell (in etwa 10^{-13} s) dissoziieren. Damit sind Excimere ideale Lasermedien, da sich nach einer Bevölkung des angeregten Zustands durch optische Anregung oder durch Stoßprozesse automatisch eine Besetzungsinversion einstellt [61].

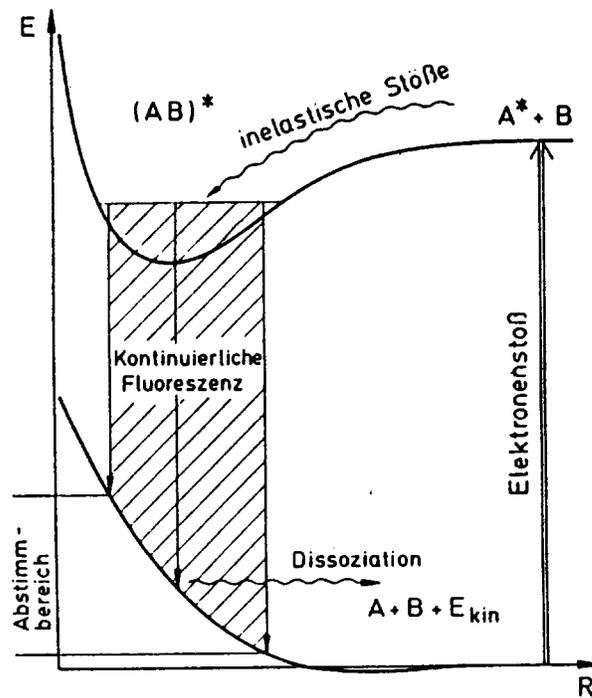


Abbildung 4.1: Potentialkurven eines Excimer-Moleküls. Aus [62].

Im Oszillatorrohr kommt XeCl^* zum Einsatz, das durch eine Hochspannungsentladung bei 24 kV Entladespannung entsteht.

Der Resonator besteht aus einem hochreflektierenden dielektrischen Spiegel und einem unvergüteten Etalon.

Der Laser liefert Pulse mit einer Wellenlänge $\lambda = 308 \text{ nm}$ mit Pulsenergien von typischerweise 100 mJ. Die Pulsdauer beträgt etwa 15 ns und die Repetitionsrate wird auf 10 Hz begrenzt, um den Farbstofflaser nicht thermisch zu überlasten.

Farbstofflaser

Beim Farbstofflaser wird das aktive Medium, eine Farbstofflösung, optisch gepumpt, und zwar z.B. durch einen Excimerlaser. Die Farbstoffe sind vielatomige Moleküle, deren elektronische Niveaus in dicht liegende Rotations- und Schwingungsniveaus aufgespalten sind (siehe Abbildung 4.2). Durch die Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen werden diese so stark stoßverbreitert, daß sich breite Absorptions- und Emissionsbanden ausbilden.

Bei einer optischer Anregung aus dem Singulett-Grundzustand S_0 in einen höheren Schwingungszustand des S_1 -Niveaus relaxiert das Molekül schnell und strahlungslos durch inelastische Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen in den niedrigsten Schwingungszustand dieses elektronischen Niveaus. Von dort kehrt es durch spontane Emission eines Photons in ein angeregtes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes zurück, von wo

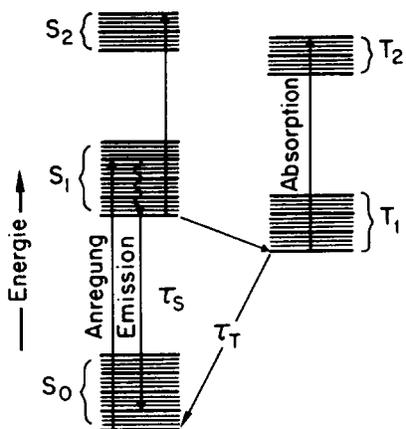


Abbildung 4.2: Energieniveaus eines organischen Farbstoffmoleküls. Aus [63].

es wiederum strahlungslos in den niedrigsten Schwingungszustand relaxiert. Zwischen dem niedrigsten Schwingungszustand des S_1 -Niveaus und den höheren Schwingungszuständen des S_0 -Niveaus kann durch starkes Pumpen eine Besetzungsinversion aufgebaut werden, so daß ein Laserprozeß stattfindet.

Dabei treten Verluste z.B. dadurch auf, daß Photonen von angeregten Triplettzuständen T_i reabsorbiert werden. Ferner hat man eine starke Erwärmung aufgrund der strahlungslosen Übergänge, die zur thermischen Zersetzung der Farbstoffmoleküle führen kann. Um beide Effekte zu reduzieren, benutzt man Küvetten, durch die Farbstofflösung aus einem größeren, gekühlten Reservoir gepumpt wird.

Diese Küvetten werden im Falle der Anregung durch einen Excimerlaser transversal gepumpt, d.h. der Excimerstrahl wird durch eine Zylinderlinse auf einen strichförmigen Bereich innerhalb der Farbstoffküvette fokussiert.

4.2.2 Pump-Probe-Messungen

Eine wichtige experimentelle Methode, die verwendet wurde, um insbesondere die Lage quantisierter Zustände in dem inhomogen verbreiterten System von Quantum Dots in Glas, sowie ferner den optischen Gain (Gewinn) in diesem System zu untersuchen, ist die differentielle Absorption. Hierbei wird die Änderung der Absorption einer Probe bei einer starken (im nichtlinearen Bereich) und monochromatischen Anregung der Probe untersucht. Daher auch die Bezeichnung nichtlineare Absorption. Eine weitere Bezeichnung, nämlich Pump-Probe-Spektroskopie beschreibt die experimentelle Durchführung, nämlich daß die Absorption durch einen schwachen, spektral breitbandigen Probestrahl abgefragt („geprobt“) wird, bevor und während das Material durch eine starke Anregung (durch den Pumpstrahl) „gepumpt“ wird, d.h., daß viele Ladungsträger erzeugt werden bzw. viele Zustände besetzt werden. Der deutsche Begriff Anregungs-Abfrage-Spektroskopie hat sich bisher nicht so durchgesetzt.

Zur praktischen Durchführung dieser Methode werden jeweils vier Spektren gemessen.

Dieses sind:

- der Probestrahl alleine zur Bestimmung der Transmission des nichtangeregten Materials
- der Pumpstrahl alleine zur Erfassung der Lumineszenz sowie des Pump-Streulichts
- Pump- und Probestrahl gemeinsam zur Bestimmung der Transmission des angeregten Materials
- ein Spektrum ohne Pump- und ohne Probestrahl zur Erfassung von Streulicht sowie des Detektoruntergrundes

Durch Differenz- und Quotientenbildung erhält man zunächst die differentielle Transmission, also die Änderung derselben, durch Logarithmieren schließlich die differentielle Absorption:

$$\Delta\alpha d = -\ln \frac{I_{\text{Pump+Probe}} - I_{\text{Pump}}}{I_{\text{Probe}} - I_{\text{Rausch}}} \quad (4.1)$$

Abb. 4.3 zeigt schematisch den Aufbau eines Meßplatzes für Pump-Probe-Messungen mit ns-Pulsen. Kernstück des Labors ist ein Excimerlaser, der bei 20 Hz bis zu 100 mJ starke Pulse von etwa 10 ns Länge bei $\lambda = 308$ nm zum Pumpen eines Farbstofflasers und einer Probeküvette liefert. Wahlweise wurden auch Messungen in einem Labor durchgeführt, in dem bei prinzipiell gleichem Aufbau der Excimerlaser durch einen Stickstofflaser ersetzt war. Der Pumpstrahl des Experiments wird in einem Farbstofflaser erzeugt. Dieser produziert Pulse mit etwa der gleichen Länge wie der Puls des Excimerlasers. Die Wellenlänge ist innerhalb des Abstimmereichs des jeweiligen Farbstoffs über einen vom PC angesteuerten Schrittmotorantrieb des Gitters geeicht verstellbar, sodaß die Pumpwellenlänge im Meßprozeß automatisch durchgeföhren werden kann. Die Intensität des Pumpstrahls kann durch eine nachgeschaltete Abschwächereinheit bestehend aus zwei Polaristatoren und einer Pockelszelle geregelt werden. Das Hochspannungsnetzteil der Pockelszelle ist ebenfalls über den PC regelbar, sodaß eine automatisierte Wahl der Intensität möglich ist.

Der Probestrahl wird erzeugt durch Pumpen einer Farbstofflösung in einer kleinen Küvette, wozu etwa 5% des Excimerstrahls abgezweigt werden. Da diese Küvette kein Resonator umgibt, erhält man die spontane Emission des Farbstoffes, die unterhalb der Laserschwelle spektral recht breit ist (je nach Farbstoff und Anregungsbedingungen zwischen 50 und 100 nm). Dieses Kontinuum kann direkt als Probestrahl genutzt werden. Wenn die Emission eines Farbstoffs nicht spektral breit genug ist, um den gesamten interessanten Bereich der Absorption abzudecken, ist es auch möglich, verschiedene Farbstoffe in der Küvette zu mischen und gleichzeitig zu pumpen. Die Emissionen überlagern sich dann und bilden insgesamt ein noch breiteres Kontinuum. Hierbei muß jedoch beachtet werden, daß die Absorptionsbanden des eines Farbstoffes die Emission eines anderen schlucken können.

Sowohl der Pump- als auch der Probestrahl werden jeweils noch durch einen optischen Aufbau bestehend aus Linse – Pinhole – Linse – Raumblyende (in Abb. 4.3 aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt) geschickt, um eine Verbesserung des Strahlprofils durch eine räumliche Filterung zu erreichen. Um die sehr wichtige zeitliche Koinzidenz der beiden Strahlen auf der Probe zu gewährleisten, ist ferner eine variable Verzögerungsstrecke

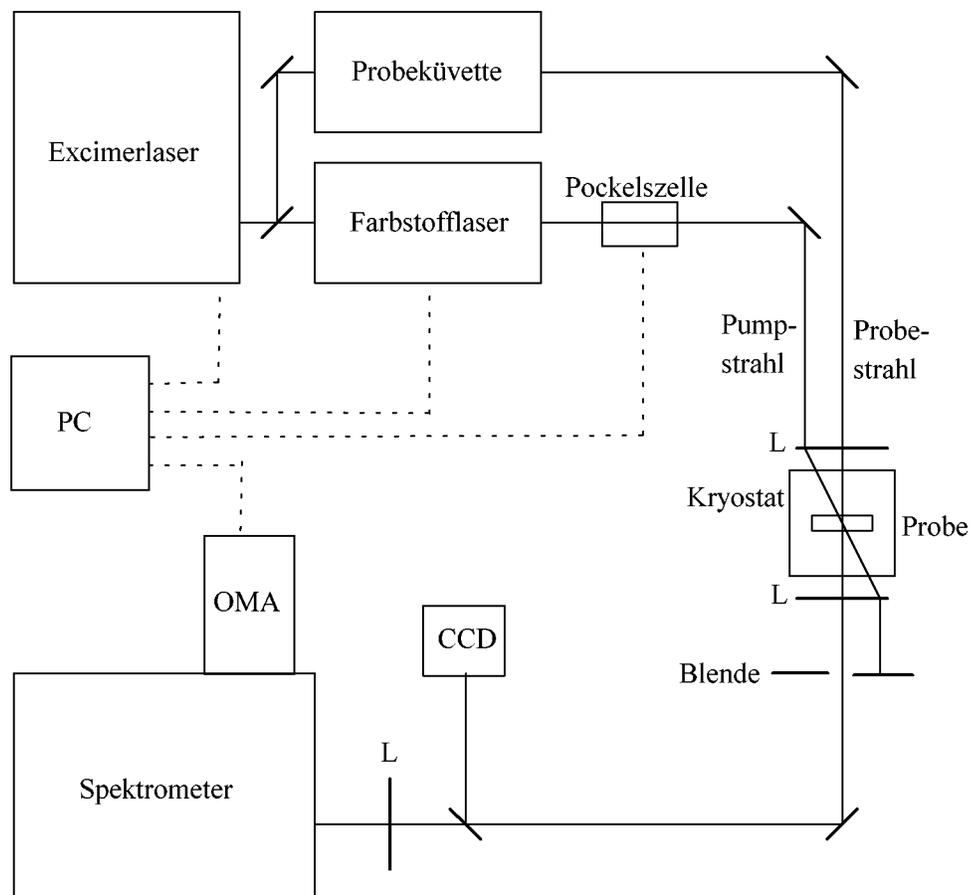


Abbildung 4.3: Schema des Aufbaus für Pump-Probe-Messungen mit ns-Laserpulsen.

vorgesehen. Durch parallele Messung der beiden Pulse mit einem schnellen (350 MHz Bandbreite) Mehrkanal-Oszilloskop und zwei Photodioden mit sehr kurzer Anstiegszeit, kann ein optimaler zeitlicher Überlapp eingestellt werden.

Die beiden Strahlen werden dann parallel zueinander herangeführt und durch Abbildung mit einer gemeinsamen Linse auf der Probe überlagert. Die Probe befindet sich in einem Helium-gekühlten Kryostaten, bei dem sich über eine computergesteuerte Regelung Temperaturen zwischen 4.2K und Raumtemperatur einstellen lassen.

Um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, ist es experimentell sehr wichtig, unter anderem folgende Punkte zu beachten (siehe auch [64]):

Der Probestrahl muß möglichst schwach sein, um selbst noch keine nichtlinearen Effekte zu induzieren. Da Streulicht des viel stärkeren Pumpstrahl muß möglichst vermieden werden muß, wählt man eine nicht-kolineare Geometrie von Pump- und Probestrahl, die ein räumliches Ausblenden des Pumpstrahls im parallelen Strahlengang nach einer weiteren Linse durch eine Blende ermöglicht. Ferner kann man beide Strahlen senkrecht zueinander polarisieren und durch einen Analysator vor der Detektion nur die Polarisation des Probestrahls auswählen.

Weiterhin muß das vom Pumpstrahl angeregte Gebiet größer sein als das geprobte, um sicherzustellen, daß nur angeregte Bereiche durch den Probestrahl abgefragt werden. Außerdem ist im Zentrum des angeregten Gebiets am ehesten eine räumlich homogene Anregung zu finden. Die räumliche Koinzidenz und die Abmessungen der beiden Spots sind über eine CCD-Kontrollkamera durch Öffnen der der Blende feststellbar, wofür ein Strahlteiler im Detektionsstrahlengang angebracht ist.

Schließlich wird der Probestrahl auf den Eingangsspalt eines Spektrometers (Modell HR640 der Firma Jobin-Yvon) fokussiert. Das spektral zerlegte Signal wird mit einem optischen Vielkanalanalysator (OMA, optical multichannel analyser) ausgelesen und auf dem PC weiterverarbeitet. Als Detektor dient hierbei ein Silizium-Diodenarray mit 1024 Kanälen, dem eine Photokathode mit einem Elektronenvervielfacher (MCP, multi channel plate) als Verstärker vorgeschaltet ist. Damit lassen sich auch sehr kleine optische Signale empfindlich detektieren.

Um mit einem solchen Aufbau auch Lumineszenzmessungen durchführen zu können, sind nur kleinere Änderungen notwendig. Im wesentlichen entfällt der Probestrahl und die Optik auf der Detektionsseite wird so verändert, daß sie einen möglichst großen Raumwinkel der emittierten Lumineszenz auffängt, ohne jedoch zuviel Streulicht des Pumpasers einzusammeln.

4.3 Messungen mit Pikosekunden-Pulsen

Wenn man Laserpulse zu Verfügung hat, deren Dauer kürzer ist als die Lebensdauern der Zustände, die man damit anregt, dann kann man den Zerfall der Zustände mit einer Zeitauflösung verfolgen. Dies ist sowohl in der Lumineszenz als auch der differentiellen Absorption möglich. Die zeitaufgelösten Lumineszenz- und Pump-Probe-Messungen erfolgten in einem Labor, dessen Kernstück das Pikosekunden-Lasersystem PSL 4000/T der Firma Lambda-Physik ist. Es handelt sich dabei um einen Farbstofflaser, der von einem Exzimerlaser gepumpt wird und in dem typischerweise 70 ps (volle Halbwertsbreite) lange Pulse nach dem Prinzip des *quenched transient dye laser* (QTDL) erzeugt werden. Die Pikosekundenpulse liegen je nach gewähltem Farbstoff im sichtbaren Spektralbereich und haben Pulsenergien von einigen μJ . Für eine feste Wellenlänge ist es jedoch auch möglich, die Puls in einem optisch nichtlinearen Kristall frequenzverdoppeln und in einem zweiten Rohr des Excimerlasers nachzuverstärken, womit Pulse von einigen mJ Energie im ultravioletten Bereich bei 248 nm erzeugt werden können.

Die Detektion des Lumineszenz- bzw. Pump-Probe-Signals erfolgt mit einem Auslesesystem bestehend aus Spektrometer, Streakkamera und CCD-Kamera, das ein simultanes Aufzeichnen des Zeit- und Wellenlängenbereichs erlaubt.

4.3.1 Das Pikosekunden-Lasersystem

Zur Erzeugung der Pikosekundenpulse im Farbstofflaser wird zweimal das QTDL-Prinzip angewandt [65]. Dieses beruht darauf, daß man den Bereich der optischen Verstärkung mit zwei konkurrierenden Resonatoren unterschiedlicher Güte und Länge umgibt. Man hat zunächst einen inneren Resonator geringer Länge, der einfach von den Wänden der Durchflußküvette gebildet wird. Dieser hat nur eine geringe Güte. Der äußere, längere

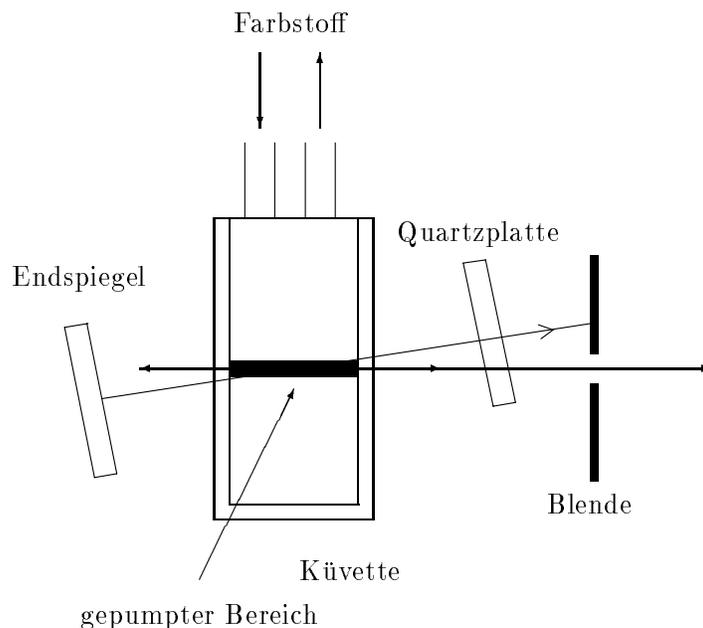


Abbildung 4.4: Aufbau des QTD-Lasers

Resonator setzt sich aus einem hochreflektierenden Endspiegel und einem unvergüteten Etalon als Auskoppler zusammen und hat somit eine deutlich höhere Güte. Wird die Küvette nun transversal gepumpt, so daß das angeregte Gebiet senkrecht zu den Küvettenwänden steht, dann beginnt der QTDL längs dieses Bereiches zu lasern, indem zunächst der kürzere, innere Resonator anschwingt. Nach kurzer Zeit schwingt auch der Äußere an und tritt dadurch in Konkurrenz mit dem inneren Resonator. Der äußere Resonator dominiert dann aufgrund seiner höheren Güte den Laserprozeß, die Laseremission des inneren hört auf, sie wird „gequencht“.

Wenn man die Emission des äußeren Resonators von der des inneren räumlich separiert, indem man die beiden Resonatoren um einige Winkelgrade gegeneinander verkippt, erhält man zwei verschieden gerichtete Laserpulse. Die Emission des äußeren Resonators kann man durch eine Blende abblocken, die Emission des inneren stellt den gewünschten kurzen Puls dar. Seine Anstiegsflanke wird durch das Anschwingen des kurzen, inneren Resonators bestimmt, die abfallende Flanke durch das Anschwingen des äußeren, das den Puls quencht. Dieser Aufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Para-Terphenyl (kurz PTP) ist ein Laserfarbstoff, der nach Anregung durch den Excimerlaserstrahl breitbandig im UV mit einem Maximum bei $\lambda = 343 \text{ nm}$ emittiert. In der PTP-Oszillator-Küvette findet die erste Pulsverkürzung nach dem QTDL-Prinzip statt. Der äußere Resonator wird hier von einer Küvettenwand und einem hochreflektierenden Endspiegel gebildet. Der gequenchte Puls hat eine deutlich steilere Anstiegsflanke als der Pumpimpuls und seine Dauer ist auf etwa 1 ns gegenüber den 15 ns des Excimerpulses reduziert. Allerdings wird durch die Verkürzung auch die Pulsenergie stark reduziert, so daß eine Nachverstärkung in einer zweiten, mit PTP betriebenen Küvette erforderlich ist. In der Verstärkerküvette ändert sich die Pulslänge nicht wesentlich. Mit diesem verkürzten und

verstärkten UV-Puls kann nun in einem zweiten Schritt die entscheidende Pulsverkürzung im eigentlichen QTD-Laser erfolgen.

Mit Hilfe von 2 Zylinderlinsen wird der UV-Puls des PTP-Lasers strichförmig auf eine im Inneren nur 7 mm breite Küvette fokussiert, die eine Lösung des Farbstoffs Coumarin 307 (C307) enthält. Die Küvette ist von einem äußeren Resonator entsprechend Abbildung 4.4 umgeben. Dadurch erhält man eine zweite Pulsverkürzung nach dem oben vorgestellten QTDL-Prinzip, die zu einer Pulslänge von 50–100 ps Halbwertsbreite führt. Die erreichbare Verkürzung des gequenchten Pulses hängt sehr kritisch von der zeitlichen Form des Pumpulses, von der Länge des äußeren Resonators und dem Winkel der Verkippung ab. Verkürzt man den äußeren Resonator, so nimmt die Pulslänge ab, gleichzeitig aber auch die Pulsenergie. Dies geht bis hin zu einer unteren Grenze, ab der nur noch die Pulsenergie abnimmt und die Pulslänge konstant bleibt. Auch durch Verkleinern des Verkippungswinkel der beiden Resonatoren läßt sich der Puls weiter verkürzen, allerdings müssen beide Strahlen separierbar bleiben.

Hier muß man bei der Justierung einen Kompromiß zwischen beiden Größen erreichen, auch deshalb, weil bei geringer Pulsenergie die relativen Schwankungen zunehmen. Eine bezüglich der Pulsstabilität optimierte Justierung führte zu typischen Pulslängen (FWHM) von etwa 70 ps. Da die ansteigende Flanke vom Anschwingen des inneren Resonators bestimmt ist, die abfallende Flanke dagegen vom Anschwingen des äußeren, ist die Pulsform etwas asymmetrisch mit einem Ausläufer zu längeren Zeiten.

Der längere Puls wird in diesem Versuchsaufbau nicht durch eine Blende abgeblockt, sondern aus dem Farbstofflaser heraus auf eine Photodiode geführt, die ein Triggersignal für die Streackkamera erzeugt.

Die Emission des Farbstoffs C307 ist spektral breitbandig (im Bereich 480–550 nm) mit einem Maximum bei etwa 500 nm. Daher wird der gequenchte Puls des QTDL zur Wellenlängenselektion auf ein Gitter mit 2400 Linien/mm geschickt. Dadurch kann die Wellenlänge über eine Abstimmerschraube mit nm-Einteilung durchgestimmt werden. Im Strahlengang befindet sich ferner ein Polarisator-Kristall sowie eine sphärische Linse, die den divergenten Strahl auf die erste Verstärkerküvette fokussiert. Die Pulsenergien betragen nach der ersten Verstärkerküvette etwa $1 \mu\text{J}$, nach der zweiten etwa $20 \mu\text{J}$ und nach der dritten schließlich etwa $300 \mu\text{J}$. Die Schwankungen der Energie von Puls zu Puls sind dabei beträchtlich und führen zu einer Verteilung der Pulsenergien mit einer Standardabweichung von über 10% vom Mittelwert.

Frequenzverdopplung und Nachverstärkung

Benötigt man höhere Photonenenergien, z.B. zur Anregung von Materialien mit großer Bandlücke, so bietet das System die Möglichkeit, die erhaltenen Pikosekundenpulse zur Frequenzverdopplung durch einen Kristall aus Kaliumpentaborat (KBP) zu schicken. Durch Drehung des Kristalls kann die Frequenzverdopplung (*second harmonic generation*) in einem Wellenlängenbereich von 217 nm bis 315 nm durchgestimmt werden. Die Effizienz hierfür liegt bei etwa 1–2%, so daß man UV-Pulse mit Energien von etwa $5 \mu\text{J}$ erhält.

Stimmt man den Farbstofflaser auf eine Wellenlänge von 496 nm ab, so daß die frequenzverdoppelten Pulse genau die Wellenlänge des KrF^* -Übergangs bei 248 nm besitzen, dann kann man diese in einem zweiten, mit KrF betriebenen Entladungsrohr des Excimerlasers nachverstärken. Dieses Rohr besitzt keine Resonatorspiegel. Um die Inversion in diesem Verstärkerrohr optimal abzubauen, durchläuft der UV-Puls es zunächst diagonal, wird dann durch ein Teleskopsystem auf die Größe der Apertur des Rohrs aufgeweitet und schließlich ein zweites mal hindurch geschickt. Beide Entladungsrohre werden über den selben Schaltkreis gezündet, jedoch ist der Hochspannungspuls für den Verstärker gegenüber dem Oszillator verzögert, um zu gewährleisten daß die Entladung im Verstärkerrohr stattfindet, wenn der Puls das Rohr passiert. Man kommt so zu Pulsenergien bis zu 10 mJ bei Photonenenergien von 5 eV. Diese Option wurde für die zeitaufgelösten Messungen an CuBr-Proben benötigt.

4.3.2 Zeitaufgelöste Detektion

Zur zeitaufgelösten Detektion diente eine Streackamera vom Typ *Imacon 500* der Firma *Hadland Photonics*. Es handelt sich hierbei um eine *single-shot*-Streackamera, d.h. ein Gerät, das einzelne Pulse mit einer niedrigen Repetitionsrate (maximal einige hundert Hz) aufnehmen kann.

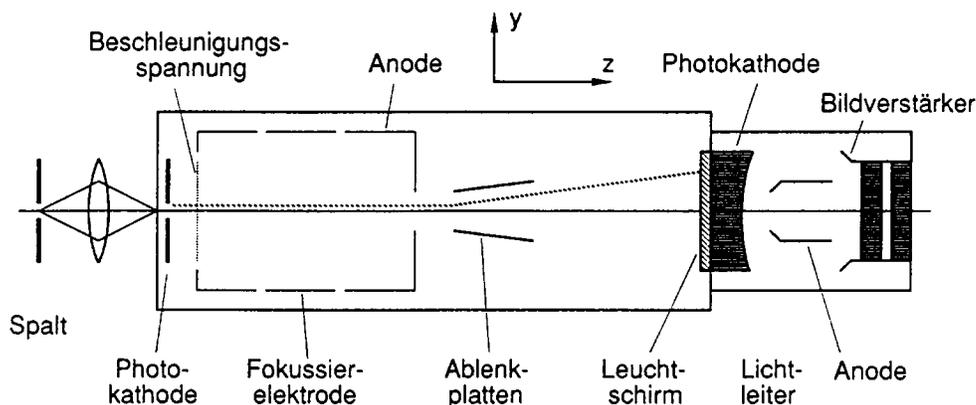


Abbildung 4.5: Prinzipieller Aufbau einer Streackamera. Aus [62].

Der prinzipielle Aufbau einer Streackamera ist in Abbildung 4.5 dargestellt [62]. Der auf einen Eingangsspalt fokussierte Lichtpuls mit der Intensität $I_L(t)$ wird über ein Linsensystem auf die Photokathode der Streackamera abgebildet. Dort erzeugt er einen Photoelektronenpuls $N_{PE}(t)$ proportional zu $I_L(t)$. Durch ein ebenes Netz mit einer hohen Beschleunigungsspannung werden die Photoelektronen abgezogen und in z -Richtung beschleunigt. Sie durchfliegen einen Ablenkcondensator und treffen schließlich auf einen Leuchtschirm in der Ebene $z = z_s$. Wenn man an die Kondensatorplatten eine Sägezahnspannung $V_y(t) = V_0(t - t_0)$ anlegt, so hängt der Auftreffpunkt $(y_s(t), z_s)$ auf dem Schirm vom Zeitpunkt t des Eintretens in den Ablenkcondensator ab. Die räumliche Verteilung $N_{PE}(y_s)$ spiegelt die zeitliche Intensitätsverteilung $I_L(t)$ des Lichtpulses wider.

In x -Richtung befindet sich der Eingangsspalt, dessen Bild durch die in z -Richtung fliegenden Photoelektronen auf den Leuchtschirm übertragen wird. Da die Lumineszenz vorher durch ein Spektrometer geschickt wird, dessen Austrittsebene auf den Eingangsspalt abgebildet wird, kann die Verteilung $N_{PE}(x_s, y_s)$ der Photoelektronen auf dem Schirm einer wellenlängenabhängigen Zeitverteilung $I(\lambda, t)$ des einfallenden Signals zugeordnet werden. Das zweidimensionale Bild auf dem Leuchtschirm wird zunächst noch verstärkt. Auf einer Photokathode ausgelöste Elektronen werden in einem *micro channel plate* (MCP) vervielfacht und auf einem zweiten Phosphorschirm sichtbar gemacht.

Die Streackkamera besitzt acht verschiedene Zeitbereiche von minimal 400 ps bis maximal 80 ns Gesamtlänge. Die Werte für die Ablenkgeschwindigkeiten sind jedoch nur nominell angegeben und zudem nicht ganz über den ganzen Bereich konstant, so daß hier eine Eichung erfolgen muß. Ebenso sollte eine Korrektur der kissenförmigen Intensitätsverzerrung, des sogenannten *shadings*, erfolgen. Beides ist in [66] ausführlich beschrieben.

Der Sägezahngenerator der Streackkamera benötigt eine Ansprechzeit von bis zu 60 ns. Deshalb muß der Zeitpunkt des Eintreffens des Laserpulses gegenüber dem Triggersignal durch eine etwa 20 m lange optische Wegstrecke verzögert werden, damit die Rampenspannung gerade dann anliegt, wenn das Signal eintrifft.

Die erreichbare zeitliche Auflösung der Streackkamera hängt vom eingestellten Zeitbereich, von der Breite des Eingangsspalts (25 μm oder 100 μm), von der Güte der internen Abbildung der Elektronen, sowie vor allem vom Jitter ab, d.h. von Verschiebungen des Triggerzeitpunkts aufgrund von Intensitätsschwankungen. Sie beträgt typischerweise etwa 1% des Zeitfensters, womit man für das kürzeste Fenster von 400 ps eine Auflösung von wenigen ps erhält. Bei einer Länge des Laserpulses von 70 ps begrenzt also dieser — und nicht die Streackkamera — die Auflösung.

Die zweidimensionale Intensitätsverteilung auf dem Schirm des Bildverstärkers wird mit einem computergestützten CCD-Kamera-System ausgelesen. Der Leuchtschirm wird mit Hilfe von zwei hintereinandergesetzten Kameraobjektiven auf einen CCD-Chip abgebildet.

4.3.3 Zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen

In Abbildung 4.6 wird ein schematischer Überblick über den gesamten Versuchsaufbau für zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen gegeben. Am Ende der Verzögerungsstrecke wird ein homogener Bereich des Strahlprofils selektiert, das eine starke Modenstruktur zeigt. Dazu wird der Strahl durch die Linse L1 auf ein Pinhole mit 50 μm Durchmesser fokussiert. In der Fokalebene kann dann ein homogener Bereich der zentralen Mode selektiert werden. Durch die Linse L2 wird der Strahl wieder parallelisiert sowie durch den Polarisator P nachpolarisiert. Durch einen Umlenkspiegel wird der Laserstrahl auf die Probe gerichtet, die er unter einem Winkel von ungefähr 45° trifft. Dabei fokussiert die Linse L3 den Strahl auf eine Ebene nahe der Probenoberfläche. Durch Variation der Stellung der Linse kann die Größe des Spotdurchmessers auf der Probe verändert werden. Üblicherweise wurden Spotgrößen von etwa 100 bis 200 μm Durchmesser gewählt. Die Probe befindet sich in einem Kryostat, der Messungen bei tiefen Temperaturen ermöglicht.

Die von der Probenoberfläche emittierte Lumineszenz wird von einer Achromat-Linse L4 der Brennweite $f = 80$ mm und dem Durchmesser $d = 50$ mm gesammelt und parallelisiert. Dadurch wird die Lumineszenz aus einem großen Raumwinkel erfaßt. Über eine

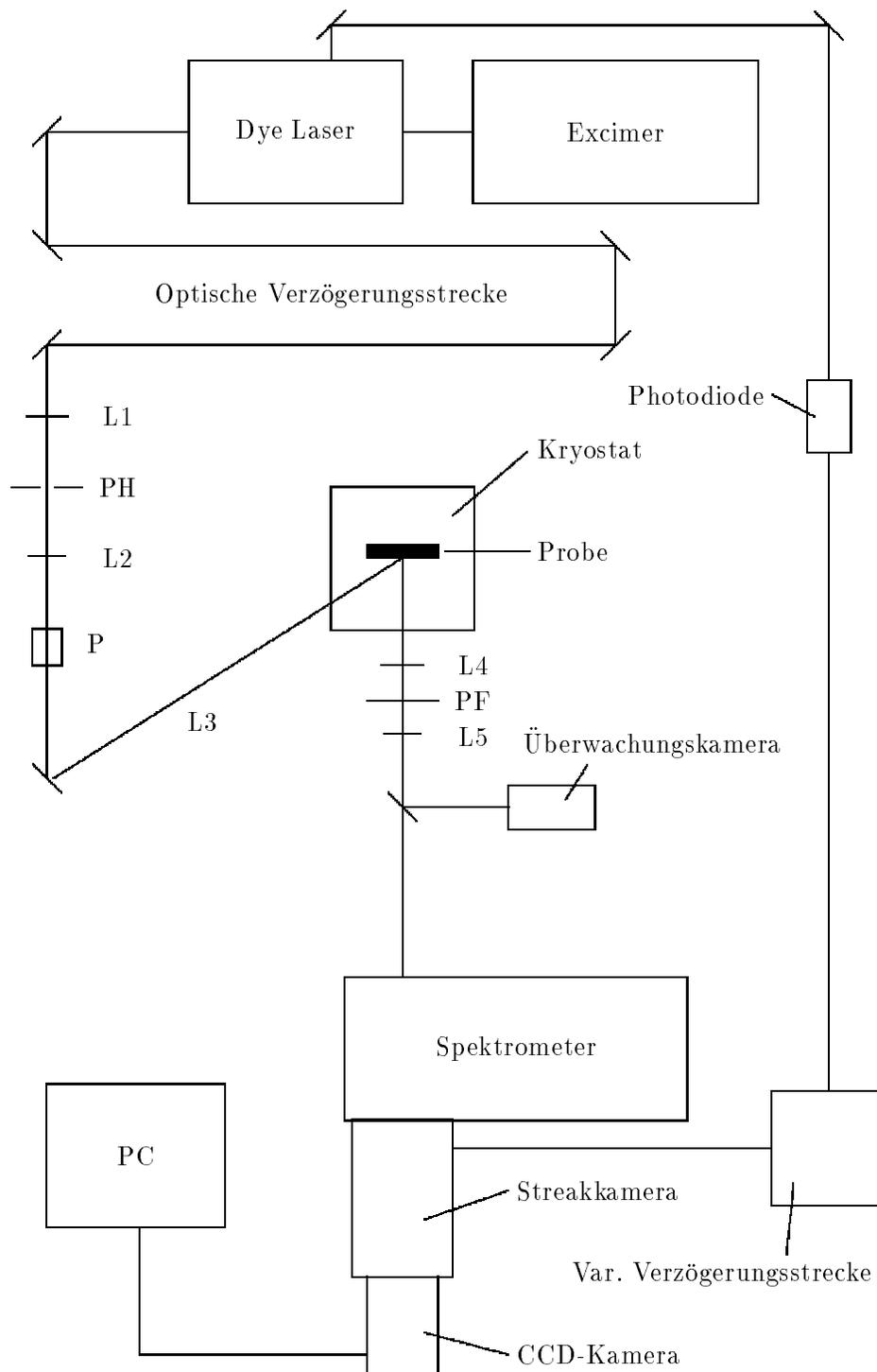


Abbildung 4.6: Versuchsaufbau für zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen.

zweite, gleichgroße Linse L5 der Brennweite $f = 300 \text{ mm}$ wird das Lumineszenzlicht auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet. Das Verhältnis der Brennweiten ist so gewählt, um eine Anpassung auf den Öffnungswinkel des Spektrometers zu gewährleisten. Durch eine Polarisationsfolie im Strahlengang kann das Verhältnis zwischen Lumineszenz

und Laserstreulicht verbessert werden.

4.3.4 Zeitaufgelöste Pump-Probe-Messungen

Die Pump-Probe-Methode zur Messung der nichtlinearen Absorption läßt sich auch zu einer zeitaufgelösten Messung erweitern. Unter Verwendung von ps-Laserpulsen als Pump-pulse und entsprechend längerer Probepulse (im ns-Bereich) läßt sich die Dynamik des Ausbleichens über einige ns mit einer Auflösung von etwa 100 ps verfolgen.

Als Pumpquelle dient wiederum der Pikosekundenpuls. Der Pumpstrahlengang entspricht dem Aufbau für zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen (siehe Abschnitt 4.3.3). Neu hinzu kommt nun ein Aufbau zur Erzeugung eines breitbandigen Probepulses mit einer Dauer von etwa 10 ns. Dazu wird ein kleiner Anteil des Excimerlaserstrahls, der auch den Pikosekundenlaser pumpt, ausgekoppelt und auf eine Farbstoffküvette ohne äußeren Resonator fokussiert (entsprechend wie in Abschnitt 4.2.2). Die spontane Emission der Farbstofflösung (oder eines Farbstoffgemischs) ist spektral breitbandig und entspricht in der Pulslänge dem Excimerlaser (~ 10 ns). Die Emission aus dieser Küvette wird durch ein Objektiv in eine Glasfaser eingekoppelt, die hier die Verzögerungsstrecke des Pikosekundenpulses ersetzt. Über die Wahl der Länge der Faser kann auch die Synchronizität des Pump- und Probepulses erreicht werden. Dies bedeutet, daß der Anfang von Pump- und Probepuls am Ort der Probe zusammenfallen. Am Ende der Glasfaser wird der Probestrahl ausgekoppelt und auf die Probe abgebildet. Die Geometrie der Anordnung ist im wesentlichen dieselbe wie im Falle der Nanosekunden-Anregung. Auch die Unterdrückung des Streulichts des Pumppulses erfolgt analog.

Detektiert wird schließlich mit Hilfe von Spektrometer, Streakkamera und CCD-Kamera das spektral und zeitlich aufgelöste Spektrum des durch die Probe transmittierten Probestrahls mit und ohne Pumpstrahl, sowie Lumineszenz, Pumpstreulicht und Rauschen alleine. Die Berechnung von $\Delta\alpha$ aus diesen vier Spektren erfolgt entsprechend wie in Abschnitt 4.2.2, nur daß es sich jetzt um ein zweidimensionales Feld an Werten handelt, jeweils für eine gewisse Photonenenergie und eine Zeit nach dem Pumpimpuls.

Kapitel 5

Untersuchungen an CuBr Nanokristalliten

5.1 Der Halbleiter CuBr

CuBr gehört zu der Gruppe von Halbleitern mit großer Bandlücke und einer großen Bindungsenergie der Exzitonen und Biexzitonen. Diese Halbleiter waren und sind das Objekt intensiver Untersuchungen.

Schon seit den siebziger Jahren stellt CuBr ein Modellsystem, beispielsweise für die Beschreibung der starken Exziton-Photon-Kopplung einschließlich des Polaritonen-Konzepts, dar [67]. Mit Hilfe der Lumineszenz [68], der Zwei-Photonen-Absorption [69,70] und von Streuexperimenten [71,72] wurden die Eigenschaften der Exzitonen und Biexzitonen untersucht und es wurde eine genaue Kenntnis der Energiezustände erreicht. Der Halbleiter CuBr kristallisiert in Zinkblendestruktur mit dem niedrigsten Leitungsband in γ_6 -Symmetrie und den beiden obersten Valenzbänder in γ_8 und γ_7 -Symmetrie. Exzitonen, die auf diese beiden Valenzbänder zurückgehen, werden als $Z_{1,2}$ und Z_3 -Exzitonen bezeichnet. In CuBr ist aufgrund der Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch die Entartung des Exzitonen-Zustandes aufgehoben (siehe dazu Abschnitt 2.5). Die resultierenden niedrigsten Exzitonen-Energien betragen $E(\gamma_5L) = 2.9766 \text{ eV}$, $E(\gamma_5T) = 2.9644 \text{ eV}$ und $E(\gamma_{3,4}) = 2.9627 \text{ eV}$ [67]. Nur das transversale Exziton ist optisch aktiv. Für dieses Exziton beträgt die Bindungsenergie $E_{\text{ex}} = 108 \text{ meV}$ und der Bohr-Radius $a_B = 1.25 \text{ nm}$.

Die Frage des Einflusses der Polaritonen-Dispersion auf die Biexzitonen-Übergänge wurde heftig diskutiert. Die Aufhebung der Entartung ist auch bei den Biexzitonen-Zuständen erhalten und liefert für die Biexziton-Exziton-Übergänge verschiedene mögliche Energien. Für CuBr wurde eine M_T und eine M_L -Bande in der Lumineszenz gefunden, die jeweils dem

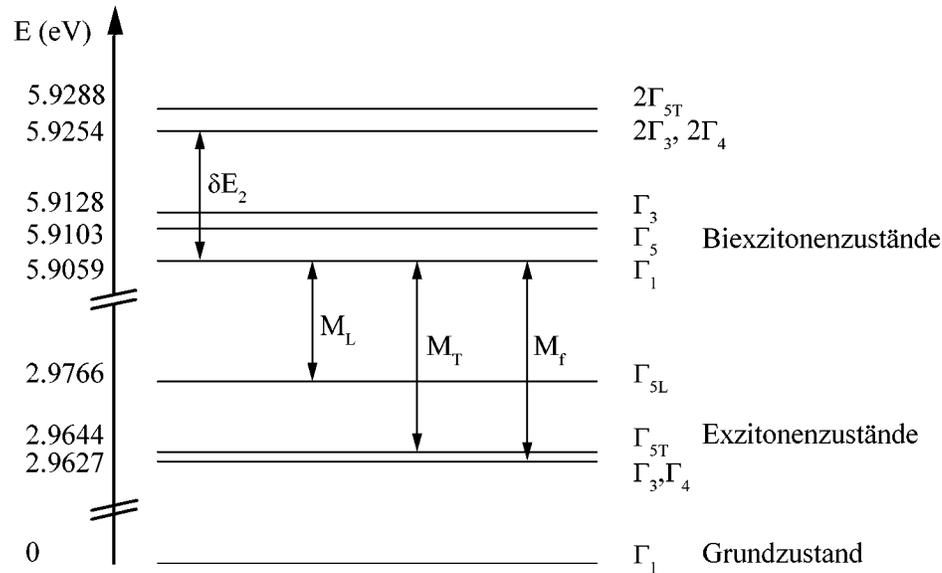


Abbildung 5.1: *Exziton- und Biexzitonenniveaus und die wichtigsten Biexzitonenniveausübergänge in CuBr Volumenmaterial. Daten aus [67].*

Zerfall in ein transversales bzw. ein longitudinales Exziton entsprechen. Außerdem gibt es ein M_f -Band, das zu einem Biexziton-Exziton-Übergang gehört, bei dem der Endzustand das $\Gamma_{3,4}$ -Exziton ist. In seinem Grundzustand von Γ_1 -Symmetrie hat das Biexziton eine Bindungsenergie von 19.5 meV relativ zum Kontinuum von zwei Exzitonen mit $\Gamma_{3,4}$ -Symmetrie [67]. In Abbildung 5.1 sind die Exziton- und Biexzitonenniveaus mit den wichtigsten Biexzitonenniveausübergängen dargestellt.

Die Analyse der Zwei-Photonen-Absorption hat die Existenz von Biexzitonen bestätigt und ferner eine Aufspaltung ihres Grundzustands in Γ_1, Γ_5 und Γ_3 , ihre Dispersion und ihr Verhalten im magnetischen Feld ergeben [67,69].

Der übliche Weg, um quasi-nulldimensionale Strukturen in diesen I–VII-Materialien herzustellen, ist das Wachstum von Mikrokristalliten in einer Glasmatrix (siehe Abschnitt 3.2). Die Größen der so erhaltenen Mikrokristallite liegen zwischen $R = 1$ und 20 nm. Dies entspricht bei einem Bulkwert des Bohr-Radius des Exzitons von $a_B = 1.25$ nm einem Regime des schwachen Confinements der Exziton-Zustände [10,73–75], wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Interessante nichtlinear-optische Eigenschaften und große $\chi^{(3)}$ -Werte aufgrund der Änderung der Bindungsenergie, der Oszillatorstärken und der Mechanismen der Exziton-Exziton-Wechselwirkung beim Einsetzen des Confinements wurden gefunden [76–82]. Auch über den Nachweis von optischem Gewinn in CuCl Quantum Dots wurde berichtet [57,80].

Theoretische Arbeiten [29,83–87] sagen für Biexzitonen in nulldimensionalen Systemen eine Zunahme der Bindungsenergie voraus, besonders für kleine Quantum Dots. Eine rein numerische Behandlung der Ein-Elektron-Loch-Paar und Zwei-Paar-Zustände für verschiedene Verhältnisse der effektiven Massen von Elektronen und Löchern und unter Berück-

sichtigung des dielektrischen Confinements durch die unterschiedlichen dielektrischen Konstanten von Halbleiter und umgebender Matrix wurde in [28,29] durchgeführt. Durch die kleine Größe der Quantum Dots sind die Polariton-artigen Eigenschaften weniger wichtig und deshalb werden die Exzitonen- und Biexzitonen-Zustände in den Dots im Rahmen der schwachen Exziton-Photon-Kopplung behandelt.

Die Beobachtung von Biexzitonen-Lumineszenz in CuCl Quantum Dots wurde in Ref. [83,84] berichtet. Dies stützt die theoretischen Ergebnisse der Zunahme der Biexzitonen-Bindungsenergie mit dem Confinement. Für CuBr Quantum Dots wurden die Parameter der optischen Nichtlinearität bestimmt, die Eigenschaften der Exzitonen im Confinement wurden analysiert und bei hohen Anregungsintensitäten wurden Viel-Exzitonen-Effekte untersucht [76]. Experimentelle Ergebnisse zu Biexzitonen gibt es jedoch bisher wenige. Die Zwei-Photonen-Absorption, welche gut geeignet ist um Biexzitonen in Bulk CuBr zu entdecken, mißlingt bisher in CuBr und CuCl Quantum Dots. Dies liegt wahrscheinlich an der großen Anzahl von zusätzlichen Zuständen, die resonant zur Biexzitonen-Energie liegen und die durch Traps oder durch Dots anderer Größen kommen, als auch am niedrigen Füllfaktor der Quantum Dots in der Matrix.

Deshalb bleiben die Untersuchung der Lumineszenz oder die Analyse der Intensitätsabhängigkeit der Absorptionssättigung die wichtigsten experimentellen Methoden zur Untersuchung der Biexzitonen.

Das Ziel der Untersuchungen war die Suche nach Biexzitonen-Zuständen in CuBr Quantum Dots. Dazu wurde neben der linearen Absorption die Lumineszenz in Abhängigkeit vom Wachstumsprozeß, von der Größe, bei verschiedenen Temperaturen und Anregungsintensitäten analysiert. Entsprechend der Analyse und Identifizierung von Biexzitonen in 3D-Material wurde Wert auf die energetische Lage, die Intensitätsabhängigkeit und das Zeitverhalten der Lumineszenz gelegt. Insbesondere wurden zeitaufgelöste Messungen im Pikosekundenbereich durchgeführt, um eine tiefere Einsicht in den Prozeß der Bildung von Biexzitonen aus Exzitonen zu gewinnen.

5.2 Charakterisierung der Proben

Wenn Halbleiter Quantum Dots in einer Glasmatrix gewachsen werden, können wenigstens drei verschiedene Wachstumsprozesse realisiert werden (siehe Abschnitt 3.1), nämlich Nukleation, normales Wachstum und Koaleszenz, welche jeweils verschiedene mittlere Größen, Größenverteilungen und Oberflächeneigenschaften ergeben [49,88–90]. Das umgebende Matrixmaterial bestimmt die quantisierten Energiezustände nicht nur durch die Höhe und Form der Potentialbarriere. Es hat auch starken Einfluß auf die Interfacekonfiguration, welche die Ursache für den Einfang (Trapping) von Ladungsträgern und Lokalisierung ist.

Deshalb wurden zwei absichtlich unterschiedliche Serien von Proben untersucht, die von O. Gogolin, Tblissi, bzw. von M. Müller, Jena, hergestellt worden waren [53]. Das Ziel war, die intrinsischen elektronischen Eigenschaften der Quantum Dots herauszufinden, die ja unabhängig von der Wahl des Wachstumsprozesses sein sollten. Die Probeneigenschaften sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Die Glasmatrizen sind nur leicht verschiedene Natriumaluminiumborsilikatgläser. Jedoch

Temperatur	Zeitdauer	R (nm)
Serie 1		
550 °C	1h	1.4
550 °C	3.2h	2.0
550 °C	8h	3.0
550 °C	27h	4.4
550 °C	43h	5.2
Serie 2		
475 °C	1h	1.8
540 °C	1h	3.8
580 °C	1h	6.75

Tabelle 5.1: *Wachstumsparameter der beiden Serien von CuBr Quantum Dots.*

wurde der Wachstumsprozeß in verschiedener Weise kontrolliert, zum einen in Hinblick auf die Verdampfungverluste der Halbleiterbestandteile während des Schmelzens und zum anderen in Hinblick auf den Diffusionsprozeß der Ionen während der Temperprozedur.

Den Glasbestandteilen der Serie 1 wurde ein Gewichtsprozent des Halbleiters CuBr zugesetzt. Bei Serie 2 hingegen wurden die Komponenten, nämlich 0.3 Gewichtsprozent CuO und, um die Verdampfungsverluste zu kompensieren, 3.5 Gewichtsprozent NaBr zugefügt. Diese Mischungen wurden bei einer Temperatur von 1300 °C geschmolzen und dann durch Ausgießen der Schmelze auf eine Kupferplatte schnell abgekühlt. Der Temperprozeß für die Proben der Serie 1 wurde bei einer konstanten Temperatur von 550 °C für verschiedene Zeiten von 1 bis 43 Stunden durchgeführt. Die Proben der Serie 2 wurden hingegen bei verschiedenen Temperaturen von 475 bis 580 °C für eine konstante Zeit von einer Stunde getempert. Als Folge dieser zwei verschiedenen Wachstumsbedingungen sind Unterschiede in der Interfaceregion, z.B. in der Konzentration von offenen Bindungen (dangling bonds) und Traps zu erwarten.

Für jeden Satz von Proben waren die Größen durch Röntgenanalyse an ausgewählten Proben bestimmt worden [47], wodurch man eine Eichkurve für die Größenbestimmung aller Proben erhält. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit der Röntgenanalyse ergibt der Wachstumsprozeß ähnliche Größen von Quantum Dots unabhängig von der Matrixzusammensetzung und für vergleichbare Temperregime. Die Größenverteilung beträgt etwa 15% der mittleren Größe. Zur Messung der Absorption und Lumineszenz wurden dünne Plättchen mit einer Dicke von 100 μm durch Schneiden und Polieren des Glases hergestellt.

5.3 Biexzitonen in der Lumineszenz

Für die hier untersuchten CuBr Quantum Dots muß man zuerst den Exzitonübergang in der Lumineszenz durch Vergleich mit dem entsprechenden Absorptionsspektrum bestimmen, bevor man die Lumineszenzspektren in Hinblick auf die Biexziton analysieren kann.

In Abbildung 5.2 werden die Absorptionsspektren von CuBr Quantum Dots für verschiedene Proben mit unterschiedlichen Radien, nämlich $R = 6.75, 3.8$ und 1.8 nm gezeigt. Die Position des energetisch höchsten Peaks in Lumineszenz jeder Probe wird durch einen Pfeil angedeutet. Der Vergleich der Maxima von Absorption und Lumineszenz für den untersuchten Größenbereich führt zu einer Einteilung der Proben in zwei Gruppen abhängig von der Größe. Wenn der Radius von 6.75 auf 3 nm abnimmt, folgt die Verschiebung des höchsten Lumineszenzpeaks genau der Confinement-induzierten Verschiebung des Absorptionsmaximums des $Z_{1,2}$ -Exzitons. Für diese Proben im Größenbereich zwischen 6.75 und 3.0 nm wird die energetisch höchste Lumineszenzbande immer etwa 20 meV unterhalb des Absorptionspeaks gefunden (vgl. Kurven 1 und 2 in Abbildung 5.2). Wenn jedoch die Größe der Dots noch weiter abnimmt, folgt die Lumineszenz nicht mehr entsprechend nach und ähnelt nunmehr der Lumineszenz der Glasmatrix vor dem Temperprozeß (vgl. Abbildung 5.3(d)). Hingegen schiebt der Absorptionspeak durch das Confinement weiter zu höheren Energien (vgl. Kurve 3 in Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3(d) und 5.4(b)). Für beide Wachstumsprozesse der Serien 1 und 2 gibt es jeweils ein unteres Limit für die spektrale Verschiebung der Lumineszenz. Dies sieht man an der spektralen Position der Lumineszenzbanden, wenn man die Größe zwischen 2 und 1.4 nm verändert, eine

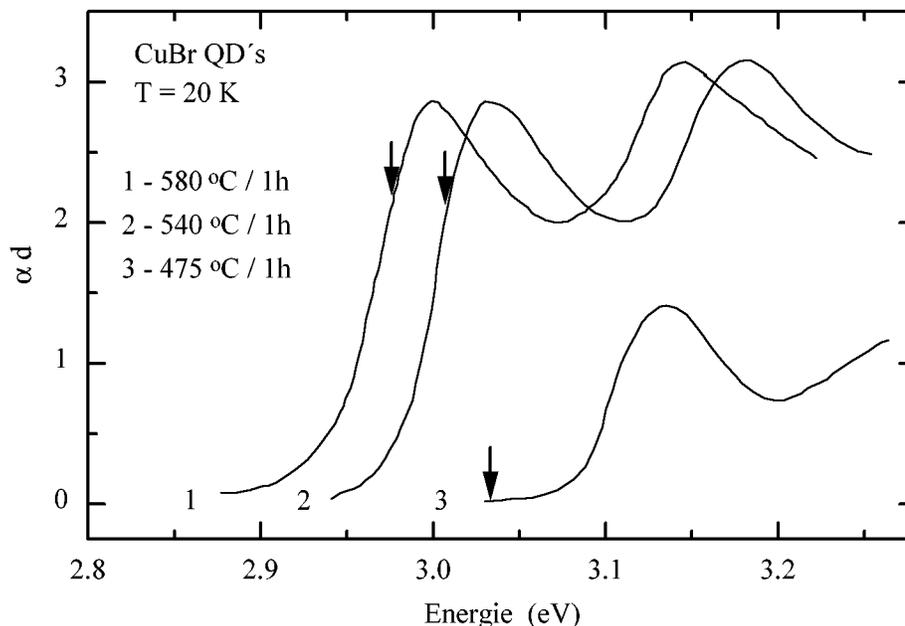


Abbildung 5.2: Absorptionsspektren von CuBr Quantum Dots mit unterschiedlichen Radien: (1) $R = 6.75$, (2) 3.8 und (3) 1.8 nm; die Energie des höchsten Lumineszenzpeaks wird jeweils durch einen Pfeil angezeigt.

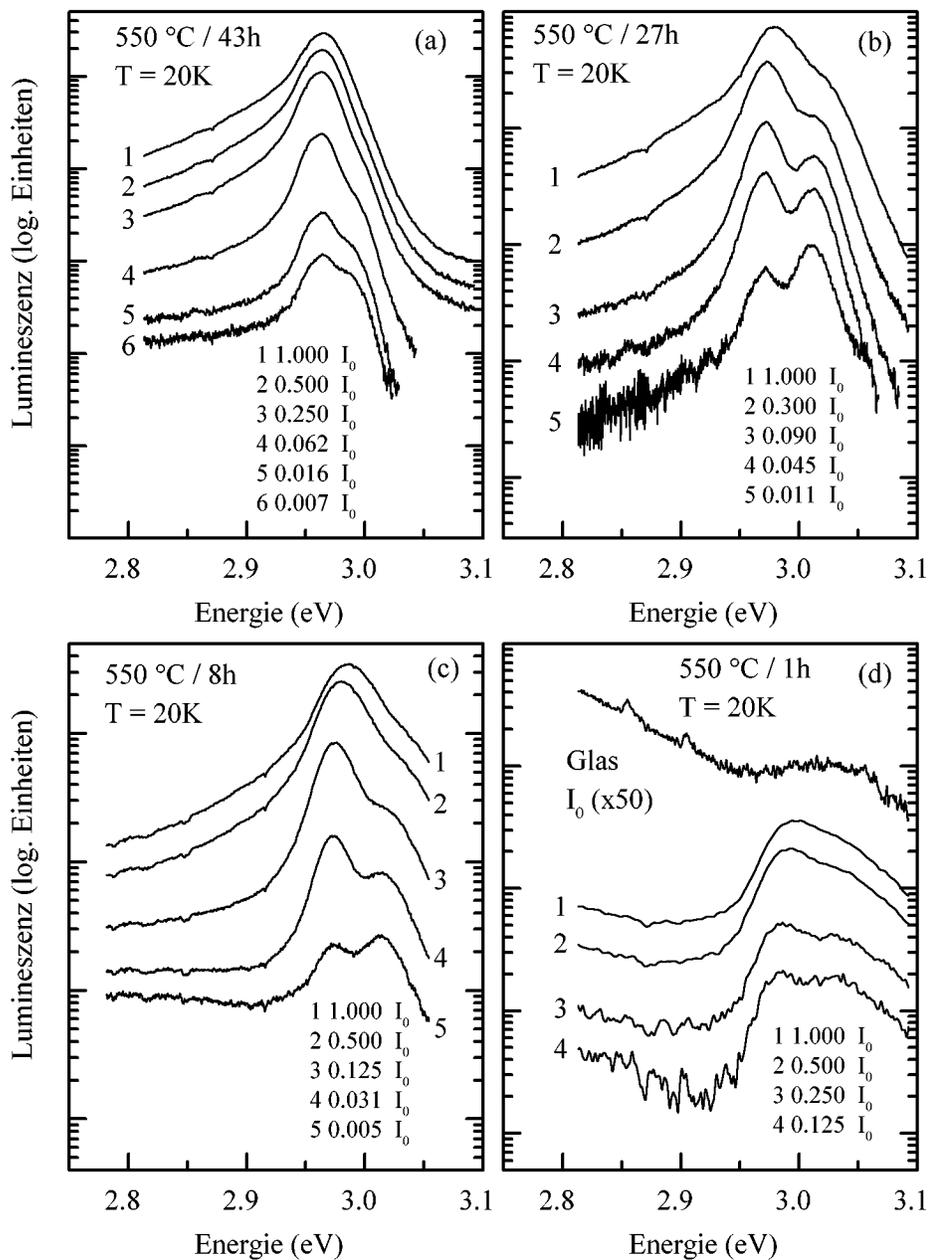


Abbildung 5.3: Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz verschiedener Proben der Serie 1, getempert bei 550°C für (a) 43 h, (b) 27 h, (c) 8 h und (d) 1 h. Die maximale Anregungsintensität ist immer $I_0 = 1\text{ MW/cm}^2$.

Größenänderung, die normalerweise eine große Spektralverschiebung erwarten läßt. Offensichtlich gibt es für diese zweite Gruppe von Proben mit Größen $R \leq 3\text{ nm}$, bei denen ein beträchtlicher Anteil von Atomen an der Oberfläche angeordnet ist, eine hohe Dichte von Anfangs- und Endzuständen für optische Übergänge, die nicht von Größenveränderungen

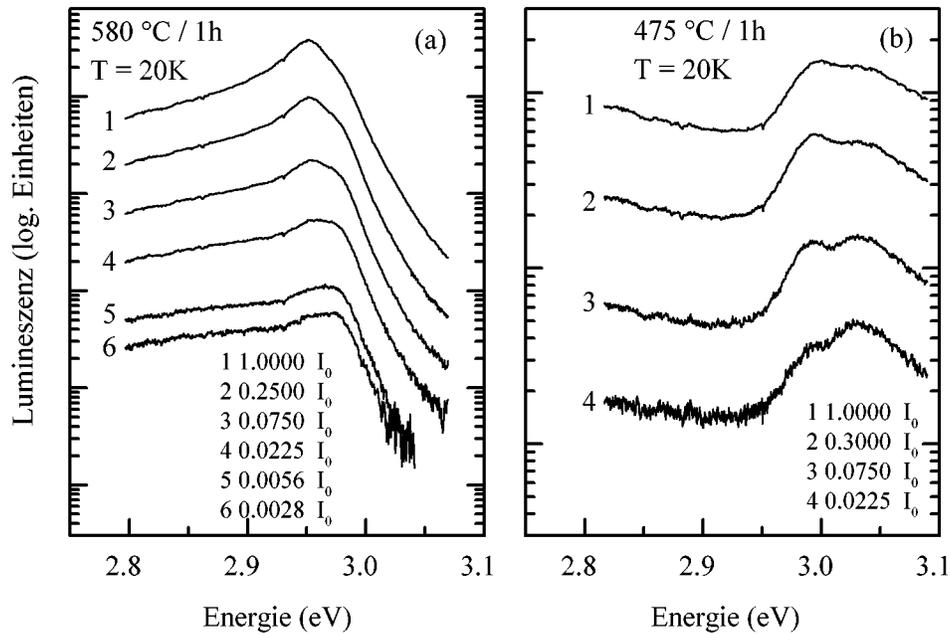


Abbildung 5.4: Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz verschiedener Proben der Serie 2, getempert bei für 1h bei (a) 580 °C und (b) 475 °C. Die maximale Anregungsintensität ist immer $I_0 = 1 \text{ MW/cm}^2$.

und Confinement beeinflusst werden.

Die quasi-stationären Lumineszenzmessungen wurden mit Hilfe eines Stickstofflasers als Anregungsquelle durchgeführt, mit einem Einfallswinkel von 45° und bei Detektion der Emission von der Vorderseite, um eine Reabsorption zu vermeiden. Die etwa 5 ns langen Laserpulse sind viel länger als die Rekombinationszeiten der Lumineszenz (wie in Abschnitt 5.3.3 zu sehen sein wird) und somit entsprechen die Anregungsbedingungen einem Dauerstrich-Experiment, allerdings mit viel höheren erreichbaren Intensitäten.

Abbildung 5.3 und 5.4 zeigen die Lumineszenzspektren der Proben, die in Tabelle 5.1 charakterisiert sind, für verschiedene Anregungsintensitäten. Die Spektren bestehen aus zwei ausgeprägten Lumineszenzpeaks, speziell bei Proben der Serie 1, aber auch erkennbar bei Proben der Serie 2. Die Existenz zweier verschiedener Peaks und die Bestimmung der energetischen Position ihrer Maxima wurden mit Hilfe einer sorgfältigen Linienformanalyse durchgeführt. Eine gute Übereinstimmung kann erreicht werden, wenn man die Lumineszenzspektren bei niedrigen Intensitäten mit zwei Lorentzkurven fitted. Die entsprechenden Energiemaxima sind in Tabelle 5.2 in Abschnitt 5.4 gegeben.

Bezüglich des Einflusses der verschiedenen benutzten Wachstumsprozesse können schon zwei Bemerkungen gemacht werden: Die beiden Peaks (im folgenden genannt H für der höherenergetischen und L für der niederenergetischen Peak) erscheinen unabhängig vom Wachstumsprozeß in allen Proben. Die Absorptionsspektren zeigen keinen deutlichen Einfluß des Unterschieds des Wachstumsprozesses. Die verschiedenen Schmelz- und Temperprozeduren ergeben für die Proben der Serie 2 ein zusätzliches breites Lumineszenzband, das zu niederen Energien verschoben ist und das einen Ausläufer hat, der die H- und

L-Peaks teilweise bedeckt (Abbildung 5.4(a) und 5.4(b)). Die Lumineszenzeffizienz von Peak L und H ist sehr nieder in diesen Proben und nimmt unter Bestrahlung schnell ab. Diese Unterschiede können verschiedenen Trapzuständen zugeschrieben werden, die beim Wachstum entstehen.

5.3.1 Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz

Um diese beiden Peaks L und H zu identifizieren, wurde die Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenzspektren und die Größenabhängigkeit der Energien untersucht. In Abbildung 5.5 ist die Höhe der Lumineszenzmaxima in doppellogarithmischer Darstellung über der Anregungsintensität aufgetragen. Die Werte für den H-Peak liegen auf einer Geraden mit einer Steigung von 1, zeigen also eine lineare Abhängigkeit von der Intensität, wie man es von einem Ein-Paar-Zustand erwartet. Der L-Peak hat dagegen eine superlineare Abhängigkeit von der Intensität. Für Intensitäten bis 250 kW/cm^2 wird der Verlauf durch eine Gerade mit einer Steigung von 1.6 beschrieben, darüber knickt die Kurve ab. Der ideale Biexziton-Exziton-Übergang ergibt eine I^2 -Abhängigkeit des Biexziton-Lumineszenzpeaks, würde also eine Steigung von 2 besitzen. Dieser Wert wird jedoch im Experiment nie erreicht, da immer auch Verlustmechanismen in Form von nichtstrahlenden Rekombinationskanälen vorhanden sind. Bei den höchsten Anregungsintensitäten erkennt man das Einsetzen der Vielteilchenwechselwirkung (mehr als zwei Elektron-Loch-Paare) durch eine kleinere Steigung begleitet von einer Verbreiterung beider Lumineszenzpeaks und ihrer Verschiebung zu höheren Energien. Insgesamt gesehen stellt die Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz

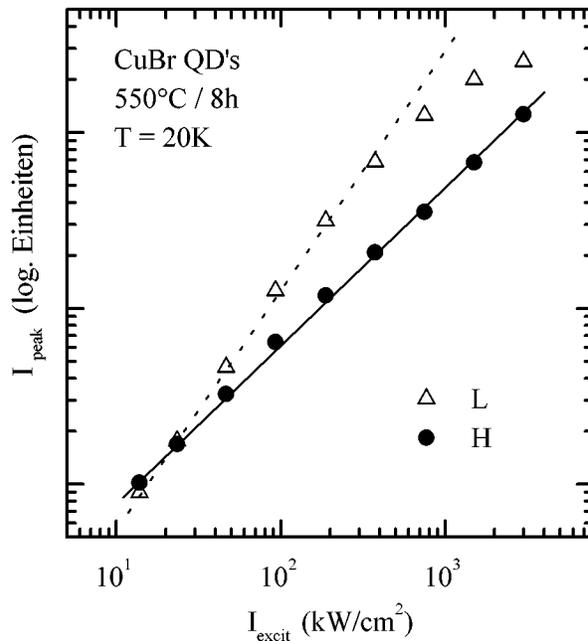


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Lumineszenzintensität des H- und L-Peaks von der Anregungsintensität für die Probe mit $R = 3 \text{ nm}$ ($T = 20 \text{ K}$). Die Steigung für den H-Peak ist 1, diejenige für den L-Peak ist 1.6.

einen ersten Hinweis auf den biexzitonischen Ursprung des L-Peaks dar.

5.3.2 Größenabhängige Verschiebung der Peaks

Die Verschiebung der Energien der Maxima der beiden Lumineszenzpeaks ist in Abbildung 5.6 über $1/R^2$ für Proben mit $R \geq 3 \text{ nm} \approx 3a_B$ geplottet. Für große Dots streben beide Kurven der Energie des transversalen Exzitons bzw. der Biexzitonenergie für Bulk CuBr [67,69] zu. Wenn man eine Abschätzung zur Charakterisierung des vorherrschenden Confinementregimes durchführt, indem man die Steigung für den H-Peak entsprechend der Gleichung

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m_{\text{eff}}} R^{-2} \quad (5.1)$$

bestimmt, dann erhält man für größere Dots einen Wert für die effektive Masse von $0.4 m_0$. Dieser ist größer als die Elektronenmasse in Bulk CuBr ($m_e = 0.23 m_0$, $M_{\text{ex}} = 1.4 m_0$ [91]). Aus dieser einfachen Abschätzung kann man schließen, daß für den Bereich von Radien bis hinunter zu ca. 3 nm das Ladungsträgerconfinement nicht auf die Elektronenbewegung allein beschränkt ist, sondern auf das Exziton als Ganzes. Somit ist die Zuordnung zum schwachen Confinement gerechtfertigt. Deshalb kann ein starker Einfluß der Coulomb-Wechselwirkung angenommen werden.

Für Dotradien $R \leq 3 \text{ nm}$ zeigt die Lumineszenzverschiebung nicht das erwartete Verhalten für Confinement von kleinen Quantum Dots (Abbildung 5.6). Die abnehmende Steigung der Kurven würde bedeuten, daß die Masse unendlich wird. Tatsächlich aber kann die-

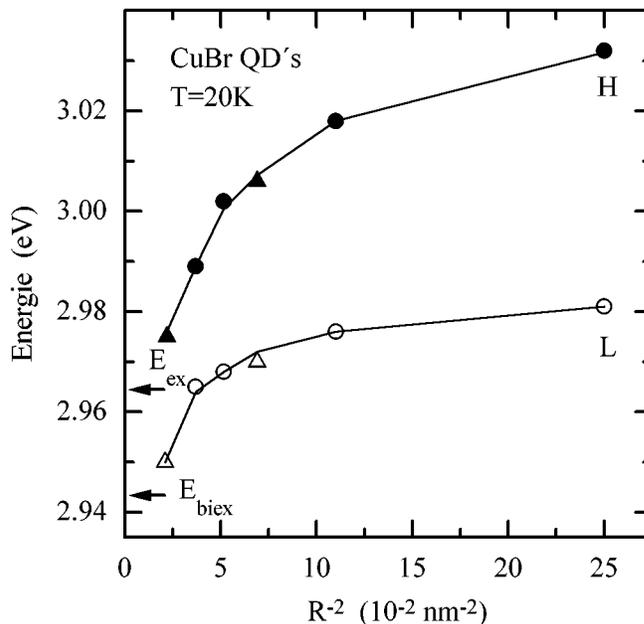


Abbildung 5.6: Energetische Verschiebung der Maxima der L- und H-Peaks mit dem mittleren Dotradius (Dreiecke: Serie2, Kreise: Serie1). Alle Werte wurden bei einer Anregungsintensität von 250 kW/cm^2 und bei $T = 20 \text{ K}$ gemessen.

se Abweichung durch die schon bei der Diskussion der Absorption angeführten Gründe erklärt werden, nämlich durch eine Lokalisierung, durch Trappprozesse oder durch eine kontinuierliche Veränderung der Potentialbarriere in Verbindung mit dem Wachstum.

Wie in Abbildung 5.6 zu sehen ist, konvergiert die Energie des L-Peaks für große Dotradien zum Bulkwert der Biexzitonenergie, die in [67,69] aus Lumineszenzexperimenten bestimmt wurde. Wegen der großen Bindungsenergie der Biexzitononen in Bulk CuBr ist es offensichtlich, daß das Biexziton auch in den Quantum Dots eine wesentliche elementare Anregung bleibt. Die in Abschnitt 5.1 erwähnte Aufspaltung des Biexzitononen-Grundzustands kann aufgrund der Verbreiterung der spektralen Strukturen in den Dots jedoch nicht aufgelöst werden. Um den biexzitonischen Ursprung des L-Lumineszenzpeaks zu bestätigen, wurden ferner zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen durchgeführt, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

5.3.3 Biexzitononen-Dynamik

Bei den zeitaufgelösten Experimente wurde die zweite Harmonische eines Exzimerlaser-gepumpten QTDL in einem KrF-Verstärker nachverstärkt und als Anregungsquelle benutzt (siehe Abschnitt 4.3). Dieser Aufbau liefert Pulse mit einer Länge von 70 ps FWHM bei einer Photonenenergie von 5 eV. Die Repetitionsrate war 10 Hz und die maximale Energiedichte auf der Probe war etwa 10 mJ/cm^2 . Die Proben wurden in Rückstreugeometrie angeregt und die Lumineszenz, die von der Oberfläche emittiert wurde, wurde mit einer Kombination aus einem Spektrometer und einer Streackamera mit einem zweidimensionalen CCD-Auslesesystem detektiert. Dieser Aufbau leistet eine zeitliche Auflösung des Detektionssystems von 2 ps. Mit Hilfe einer Entfaltungsprozedur mit dem 70 ps Anregungspuls können Anstiegszeiten von etwa 10 ps und Zerfallszeiten von etwa 100 ps deutlich aufgelöst werden.

Abbildung 5.7 zeigt die zeitaufgelöste Lumineszenz bei der schwachen Anregungsintensität von 1 J/cm^2 für die Probe, die bei $500^\circ\text{C}/27\text{h}$ getempert wurde, Abbildung 5.8 die dazugehörigen Zerfallskurven und Abbildung 5.9 sowie 5.10 die Zerfallskurven bei verschiedenen Anregungsintensitäten für die Probe, die bei $500^\circ\text{C}/8\text{h}$ getempert wurde. Das zeitliche Verhalten, das sich in beiden Experimenten zeigt, steht in guter Übereinstimmung mit den oben angestellten Überlegungen. Der verzögerte Anstieg der Biexzitonolumineszenz ist deutlich durch die zeitliche Verschiebung des Maximums des L-Peaks in Abbildung 5.7 und 5.9 erkennbar. Der Zerfall des L-Peaks ist schneller als der des H-Peaks.

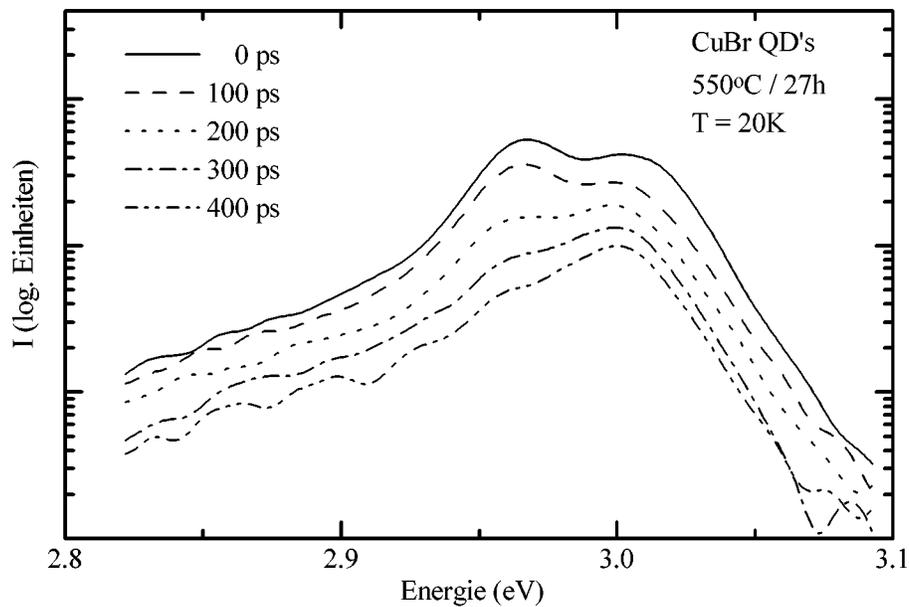


Abbildung 5.7: Zeitaufgelöste Lumineszenz der Probe mit $R = 4.4 \text{ nm}$ in jeweils 200 ps breiten zeitlichen Fenstern zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung. Die Energiedichte der Anregung betrug 1 mJ/cm^2 .

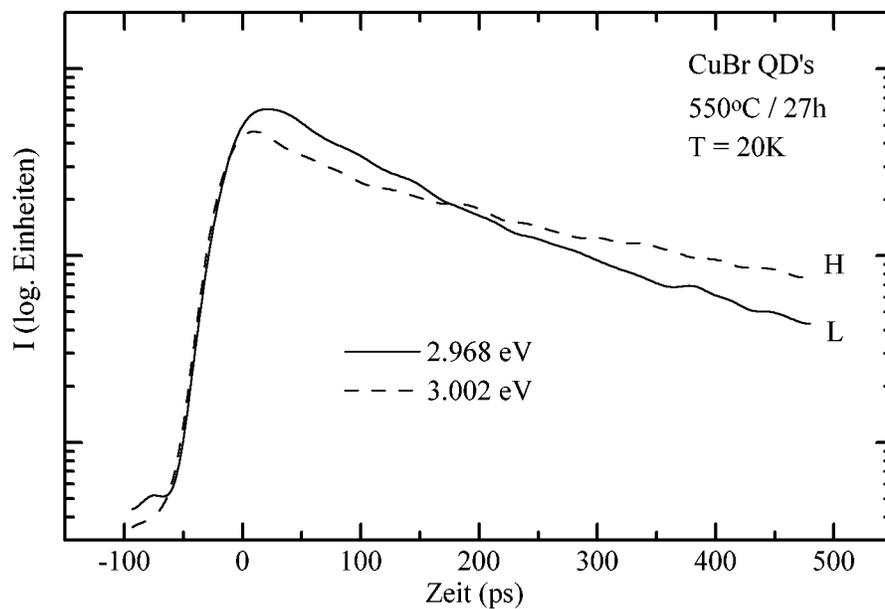


Abbildung 5.8: Zerfallskurven der Exziton- (gestrichelt) und Biexzitonlumineszenz (durchgezogen) der Probe mit $R = 4.4 \text{ nm}$ unter gleichen Anregungsbedingungen wie in 5.7.

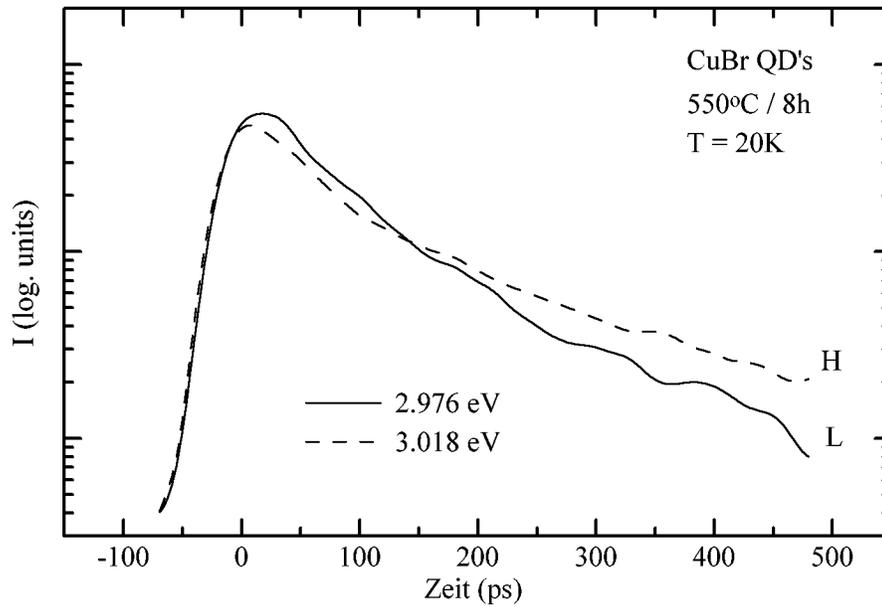


Abbildung 5.9: Lumineszenzzerfall der Probe mit $R = 3$ nm für Exzitonen- (gestrichelt) und Biexzitonen (durchgezogen) bei einer Energiedichte von 1 mJ/cm^2 .

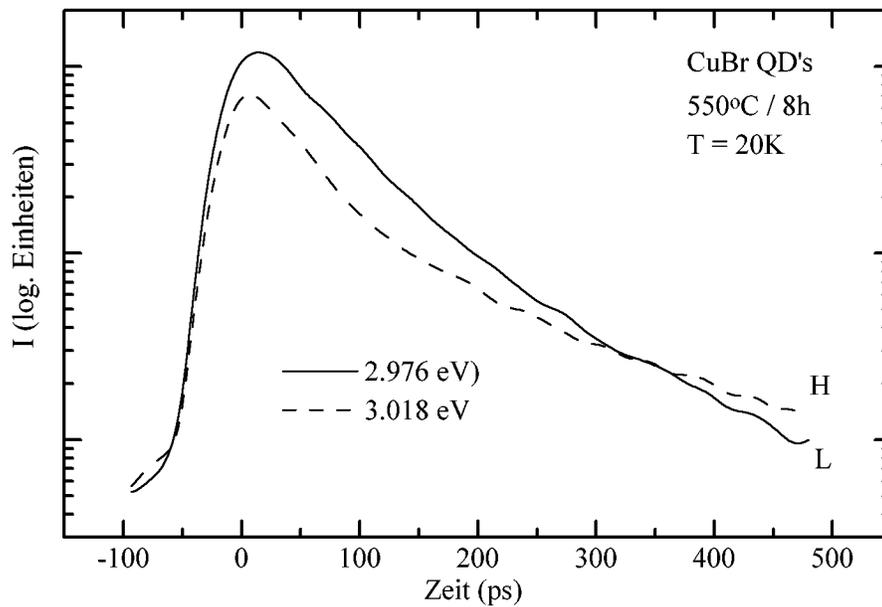


Abbildung 5.10: Lumineszenzzerfall wie in 5.9 bei einer Energiedichte von 10 mJ/cm^2 .

Erhöht man die Anregungsintensität auf 10 mJ/cm^2 (siehe Abbildung 5.10), dann nehmen die Zerfallszeiten der Peaks H und L ab und das zeitliche Verhalten beider Peaks wird ähnlich. Erst nachdem die Dichte der angeregten Ladungsträger um zwei Größenordnungen abgenommen hat, erreicht die Lumineszenz des H-Peaks ihr früheres Zerfallsverhalten (Abbildung 5.9). Wegen der Verkürzung aller Zeitkonstanten kann die Anstiegszeit auch für das Biexzitonensystem nicht aufgelöst werden.

Biexzitonen sind das einfachste Viel-Exzitonen-System. Für Systeme mit einer hohen Dichte von angeregten Ladungsträgern, die durch Relaxationsprozesse aus freien Paaren gebildet werden, wird ein typisches Verhalten in den Zerfallskurven erwartet. Vorausgesetzt, daß es nach der Bildung von Exzitonen durch optische Absorption eine Relaxation in den Biexzitonen-Zustand gibt, dann koexistieren schließlich Exzitonen und Biexzitonen im Quantum Dot bei mittleren Anregungsintensitäten. Deshalb wird für das Biexzitonensystem wegen seiner endlichen Bildungszeit und bei Berücksichtigung des Relaxationsprozesses von Exzitonen in den Biexzitonenzustand eine langsamere Anstiegszeit erwartet. Wenn der Zerfall der Lumineszenz nur durch die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeiten der Exzitonen und Biexzitonen bestimmt wird, dann sollte die Biexzitonendauer kürzer sein als diejenige von Exzitonen. Erhöht man die Anregungsintensität, dann werden dichteabhängige Rekombinationskanäle geöffnet, z.B. durch Stoßprozesse, die die Ladungsträgerlebensdauer sowohl des Exzitonen- als auch des Biexzitonensystems erniedrigen.

Aufgrund dieser Überlegungen geht man davon aus, daß bei niedrigeren Anregungsintensitäten das Exzitonen-Biexzitonen-System für die Exzitonenlumineszenz einen instantanen Anstieg der Lumineszenz zeigt. Dann zerfällt ein Teil der Exzitonen in den Grundzustand und ein anderer bildet Biexzitonen, so daß sich eine Besetzung entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht ergibt.

Das Biexzitonensystem zeigt dann entsprechend eine langsamere Anstiegszeit, die ihr Maximum nach dem Maximum der Exzitonenlumineszenz erreicht, und eine schnellere Zerfallszeit, die durch die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt wird. Wenn man die Anregungsintensität erhöht, dann nimmt die Dichte der Biexzitonen und Exzitonen zu, neue (z.B. Auger-artige) Rekombinationsprozesse erscheinen und der Zerfall wird schneller und gleicht sich für Exzitonen und Biexzitonen an.

Für Bulk CuBr wurde von Masumoto et al. [92,93] die zeitaufgelöste Lumineszenz der Biexzitonen nach Band-Band-Anregung gemessen, um die hohe Übergangswahrscheinlichkeit und erhöhte Oszillatorstärke, die von der Quantenmechanik vorhergesagt wird, experimentell zu bestätigen. Das Zerfallsverhalten des Exzitonen- und Biexzitonensystems entspricht den oben angestellten Überlegungen und liefert im Experiment die verzögerte Anstiegszeit des Biexzitonensystems genauso wie die kürzere Zerfallszeit im Vergleich zu den Exzitonen. Der Peak der Biexzitonenlumineszenz ist dabei um etwa 40 ps gegenüber dem Maximum der Exzitonenlumineszenz verzögert, wie in Abbildung 5.11 ersichtlich ist. Eine Analyse der Zerfallskurven durch Ratengleichungen in CuBr Volumenmaterial ergibt Lebensdauern der Exzitonen von 150 ps und der Biexzitonen von 60 ps bei einer Temperatur von 4.2K. Die Ergebnisse der Experimente sind somit im Hinblick auf das Zeitverhalten der Exzitonen- und Biexzitonenlumineszenz sehr ähnlich mit den Arbeiten über Bulk CuBr.

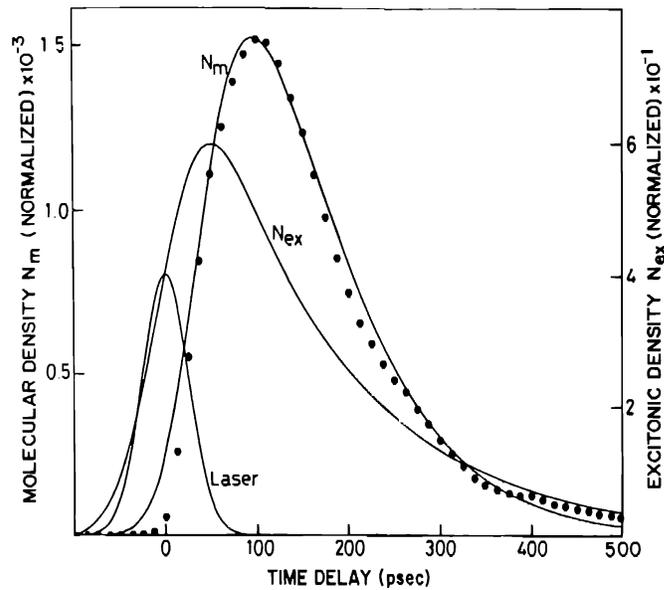


Abbildung 5.11: Zeitabhängigkeit der Intensität der Biexzitonolumineszenz (volle Kreise) von CuBr Volumenmaterial bei Band-Band-Anregung bei 4.2 K. Die Kurven zeigen die berechneten normierten Dichten von Exzitonen (N_{ex}) und Biexzitonen (N_m). Aus [93].

5.4 Confinement von Biexziton-Zuständen

In der weiteren Diskussion sollen zunächst Argumente gesammelt werden, die es erlauben, den biexzitonischen Ursprung des L-Peaks zu verifizieren und alternative Erklärungen auszuschließen. Dann sollen die neuen Erkenntnisse über Biexzitonen, die man aus den Experimenten erhalten kann, mit theoretischen Ergebnissen verglichen werden.

Im folgenden werden nur die Proben mit größeren Dotradien behandelt, da es nicht sinnvoll ist, das Confinementkonzept auf die Lumineszenzverschiebung der Quantum Dots mit Radien kleiner als 3 nm anzuwenden (vgl. Abbildung 5.2). Ein wichtiges Argument für einen Biexzitonenzustand ist die Konvergenz der L-Peaks-Kurve in Abbildung 5.6 für $R^{-2} \rightarrow 0$ zum Energiewert des Biexzitons in Volumenmaterial. Eine alternative Erklärung wäre eine Lumineszenz aus Störstellen im Dot, in der Interfaceregion oder in der umgebenden Matrix, die durch Tunnelprozesse besetzt werden. Diese Möglichkeit jedoch wäre inkonsistent mit der Intensitätsabhängigkeit, die in Abbildung 5.3 und 5.4 gezeigt wurde, und mit dem zeitlichen Verhalten. Störstellenlumineszenz sollte für höhere Anregungen sättigbar und mit einer längeren Zerfallszeit verbunden sein. Dies steht im Gegensatz zum schnellen Zerfall des L-Peaks und der superlinearen Intensitätsabhängigkeit und somit zur Dominanz (und nicht Sättigung) bei höheren Anregungen.

Eine Erklärung durch einen Phononenwiederholer ist durch die energetische Lage des L-Peaks leicht von der Hand zu weisen. Die LO-Phonon-Energie in CuBr ist 19.8 meV [94] und stimmt mit dem energetischen Abstand zwischen L- und H-Peak nicht überein (vgl. Tabelle 5.2). Ein Elektron-Exziton-Streuprozess, wie er in Ref. [91] bei hoher Anregungsintensität untersucht wird, steht aufgrund der Temperaturunabhängigkeit des energetischen Abstands des L- und H-Peaks nicht zur Debatte. Dieses Ergebnis wurde aus temperatu-

abhängigen Messungen der Lumineszenzspektren der Probe, die bei 550 °C/27h getempert wurde, im Bereich von 20 bis 200 K abgeleitet.

Ferner ist das zeitliche Verhalten des L- und H-Peaks typisch für Systeme bei hoher Dichte, bei denen die Koexistenz einer kondensierten Phase mit freien Exzitonen möglich ist. Deshalb erscheint eine Erklärung im Rahmen von Viel-Exzitonen-Komplexen (dh. mehr als zwei) auch möglich und zur Erklärung der nichtlinearen Absorption ist ein Modell der Exzitonenpopulation allgemein akzeptiert, sowohl experimentell als auch theoretisch [76–80,82]. Jedoch ist in CuBr die Biexzitonenbindungsenergie hoch, weshalb eine hohe Anregungsdichte benötigt wird, um die Coulomb-Wechselwirkung im Vierteilchensystem abzuschirmen. Deshalb ist bei den mittleren Anregungsintensitäten, die im Lumineszenzexperiment angewendet werden, der Vierteilchenzustand als der einfachste Vierteilchenzustand am wahrscheinlichsten.

Insgesamt kann man aus der quasistationären und der zeitaufgelösten Lumineszenz schließen, daß die Lumineszenz des L-Peaks aus dem Zerfall von Biexzitonen in den Exzitonen-Grundzustand stammt, jedenfalls für Quantum Dots mit Radien größer als 3 nm.

Nun soll die Abhängigkeit der Biexzitonenenergie vom zunehmenden Confinement betrachtet werden. In Bulk CuBr hat der Biexzitonen Grundzustand Γ_1 -Symmetrie und kann Übergänge in Exzitonenzustände mit den Symmetrien Γ_3 , Γ_4 , Γ_{5T} und Γ_{5L} machen. Zur Klassifikation siehe z.B. Ref. [67,68].

Wenn die Polariton-Effekte in Quantum Dots erhalten bleiben, welche im Volumenmaterial eine Verteilung der Biexzitonen über einen Bereich verschiedener Energien ergeben, sollte die Entartung des Exzitonenzustandes als asymmetrische Linienform in der Lumineszenz erkennbar sein, wie es in Ref. [83] diskutiert wurde. In den hier vorgestellten Experimenten, besonders in den zeitaufgelösten Messungen, wurde ein ähnliches Ergebnis beobachtet, nämlich eine Konstanz der Linienform der Lumineszenz über einen weiten Bereich der Intensität und Zeit. Dies scheint die Aussage von Ref. [83] zu bestätigen. Die geringere Bedeutung der Polaritonen effekte für die Linienform der Lumineszenz rechtfertigt es im folgenden, die Maxima der Lumineszenzpeaks zur Bestimmung der Exzitonen- und Biexzitonenenergien zu benutzen.

Für die höchsten untersuchten Anregungsintensitäten zeigt die Blauverschiebung des gesamten Spektrums (vgl. Abbildung 5.3) das Erscheinen nichtlinearer optischer Effekte. Diese gehen im wesentlichen auf eine Blauverschiebung des $Z_{1,2}$ -Absorptionspeaks im entsprechenden Absorptionsspektrum bei hoher Anregung zurück (vgl. Ref. [76]). Um diesen Einfluß zu vermeiden, werden im folgenden die Lumineszenzspektren bei Anregungsintensitäten von 250 kW/cm² verglichen.

Die Biexzitonenbindungsenergie ist definiert durch die Gleichung (siehe dazu Abschnitt 2.6):

$$\delta E_2 = 2E_1 - E_2$$

wenn man eine strahlende Rekombination des Biexzitons aus seinem Grundzustand (mit Energie E_2) in einen Exzitonen-Grundzustand (mit Energie E_1) unter Emission eines Photons annimmt. Die Biexzitonenbindungsenergie für verschiedene Dotradien erhält man aus der energetischen Distanz Δ des L- und H-Peaks in der Lumineszenz (siehe Tabelle 5.2).

R (nm)	R/a_B	E_H (eV)	E_L (eV)	Δ (meV)
Serie 1				
1.4	1.12	3.042	2.985	57
2.0	1.6	3.032	2.981	51
3.0	2.4	3.018	2.976	42
4.4	3.52	3.002	2.968	34
5.2	4.16	2.989	2.965	24
Serie 2				
1.8	1.44	3.038	2.988	50
3.8	3.04	3.006	2.970	36
6.75	5.4	2.975	2.950	25

Tabelle 5.2: *Energetischer Abstand des L- und H-Peaks für die beiden Wachstumsserien von CuBr Quantum Dots*

Δ wird aus einer Fitprozedur der Lumineszenzspektren unter Benutzung von zwei Lorentzkurven gewonnen. Für beide Wachstumsserien wurde eine Zunahme der Bindungsenergie mit abnehmendem Radius gefunden.

Angefangen mit einem einfachen Modell zur Erklärung der Biexzitonenbindungsenergie (gültig wenigstens für große Radien), wird eine Abnahme von δE_2 mit dem Confinement aufgrund der Beziehung der Energieverschiebung beider Resonanzen zu ihren effektiven Massen erwartet:

$$\Delta E \sim \frac{1}{m_i R^2}$$

Hierbei ist die Biexzitonenmasse zweimal die Exzitonenmasse. Aus den experimentellen Ergebnissen ergibt sich, daß die Erklärung in diesem einfachen Modell versagt.

Eine voll numerische Behandlung des Hamiltonoperators unter Einschluß der Ein- und Zwei-Paar-Zustände der Quantum Dots wurden in Refs. [28,95] durchgeführt. Aus ihren Berechnungen wird die Bedeutung der Coulomb-Wechselwirkung für die Biexzitonen-Bindungsenergie im Bereich der Dotradien zwischen 0.1 und $5 a_B$ ersichtlich. Diese Ergebnisse sind für einen weiten Bereich von Halbleitermaterialien anwendbar, speziell für Dotgrößen mit $R/a_B \geq 1$. Die Autoren von Refs. [28,95] benutzen Verhältnisse von effektiven Massen m_e/m_h zwischen 0.1 und 1. Das in den Rechnungen verwendete Verhältnis der dielektrischen Konstanten war $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 1$. Nach Angaben der Autoren haben andere Werte hierfür, also ein dielektrisches Confinement, keine großen Auswirkungen auf die Bindungsenergien. Abbildung 5.12 zeigt die berechneten Werte der Biexzitonenbindungsenergie (in Einheiten

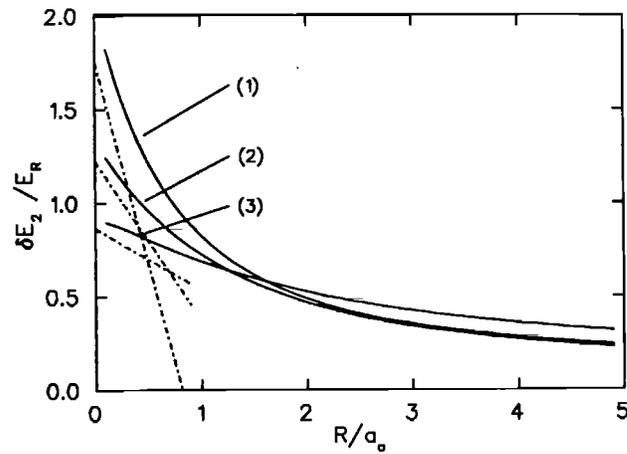


Abbildung 5.12: Biexziton-Bindungsenergie δE_2 als Funktion des Dotradius. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse der numerischen Matrixdiagonalisierung für verschiedene Verhältnisse der effektiven Massen $m_e/m_h = 0.1$ (Kurve 1), 0.2 (Kurve 2) und 1 (Kurve 3). Die gestrichelten Linien sind mit Störungstheorie dritter Ordnung berechnet. Aus [28].

der exzitonischen Rydbergenergie) in Abhängigkeit von der Dotgröße (in Einheiten des Bohr-Radius) für verschiedene Massenverhältnisse. Die Bindungsenergie ist immer positiv und nimmt mit dem Confinement zu. Ausgeprägte Unterschiede in der Abhängigkeit der Biexziton-Bindungsenergie vom Dotradius für verschiedene Verhältnisse von effektiven Massen erhält man für den Bereich $R/a_B \leq 1$. Dieser Bereich ist jedoch bei CuBr Quantum Dots aufgrund des kleinen Bohr-Radius experimentell nicht zugänglich.

Abbildung 5.13 zeigt einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse aus den Lumineszenzexperimenten, die hier vorgestellt werden (Tabelle 5.2) und der Theorie aus Refs. [28]. Es wird eine sehr gute Übereinstimmung erzielt. Die Abweichung bei den kleinsten Radien von Quantum Dots (gekennzeichnet durch einen gestrichelten Kasten) wird dem Zusammenbruch des Confinement-Konzepts für die Lumineszenz der kleinsten Kristallite zugeschrieben. Dies war schon in Zusammenhang mit Abbildung 5.2 diskutiert worden, da die Lumineszenz für Radien $R < 3$ nm nicht mehr der Verschiebung der Absorption mit dem Confinement folgt.

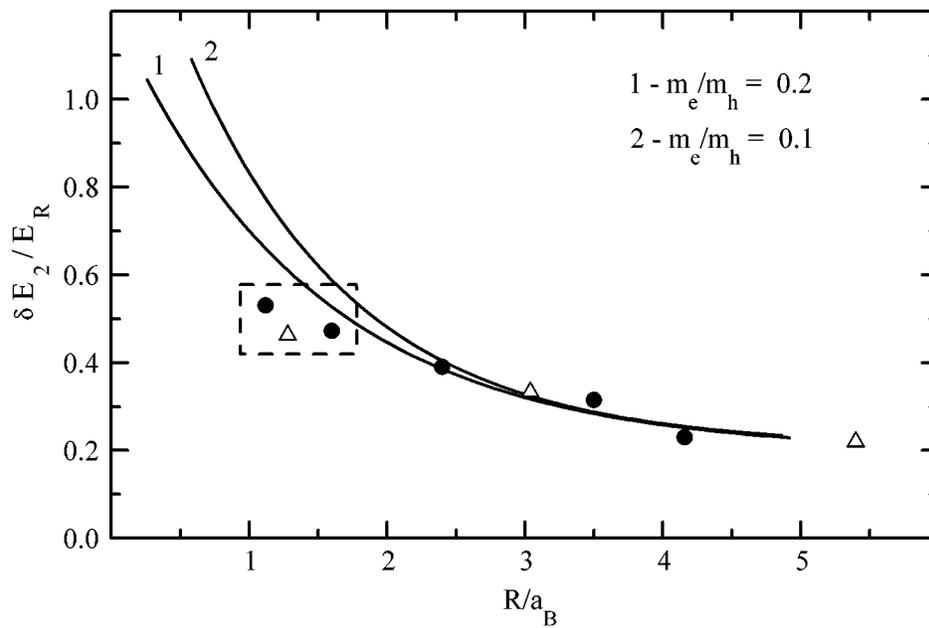


Abbildung 5.13: Vergleich der Biexziton-Bindungsenergie von CuBr Quantum Dots aus Lumineszenz-Experimenten (Kreise: Serie 1, Dreiecke: Serie 2) mit der Theorie aus [28] für zwei verschiedene Verhältnisse der effektiven Massen. Die Abweichung bei den kleinsten Dotradien (gestrichelter Kasten) ist durch den Zusammenbruch des Confinement-Konzepts zu erklären

Kapitel 6

Untersuchungen an CdSe Nanokristalliten

6.1 Der Halbleiter CdSe

Cadmiumselenid (CdSe) gehört zu den II-VI-Halbleitern, da Cadmium der II. Nebengruppe und Selen der VI. Hauptgruppe des Periodensystems zuzuordnen sind.

Diese Halbleiterverbindung kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur (Punktgruppe C_{6v}) und besitzt damit eine kristallographische Hauptachse (genannt c -Achse) mit sechszähliger Symmetrie. Dabei ist jedes Atom einer Komponente von je vier Atomen der jeweils anderen Komponente tetraedrisch umgeben, zwei benachbarte Ebenen des Kristalls sind gegenüber der Diamantstruktur um 60° gegeneinander verdreht (Abbildung 6.1).

Die Bindung der Atome hat aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz einen ionischen Anteil. Dies hat Auswirkungen auf die Ankopplung an optische Phononen und damit auf die phononenbedingte homogene Linienverbreiterung optischer Übergänge. Durch die ionische Bindung können optische Phononen, also Gitterschwingungen, bei denen benachbarte Atome gegenphasig schwingen, lokale und temporäre elektrische Dipole ausbilden, die mit Exzitonen wechselwirken können.

CdSe ist ein direkter Halbleiter. Die unbesetzten 5s-Niveaus des Cadmiums bilden das Leitungsband, die 4p-Niveaus des Selens das Valenzband. Aufgrund des uniaxialen Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet das Valenzband in 3 mit A, B und C bezeichnete Subbänder auf (siehe Abbildung 2.5). Dabei ergeben sich als Werte für die Kristallfeldaufspaltung Δ_{cf} 39 meV in CdSe sowie für die Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} 418 meV [8]. Die Valenzbänder haben Symmetrien gemäß Γ_9 , Γ_7 bzw. Γ_7 . Das Leitungsband hat Γ_7 -Symmetrie und spaltet nicht auf.

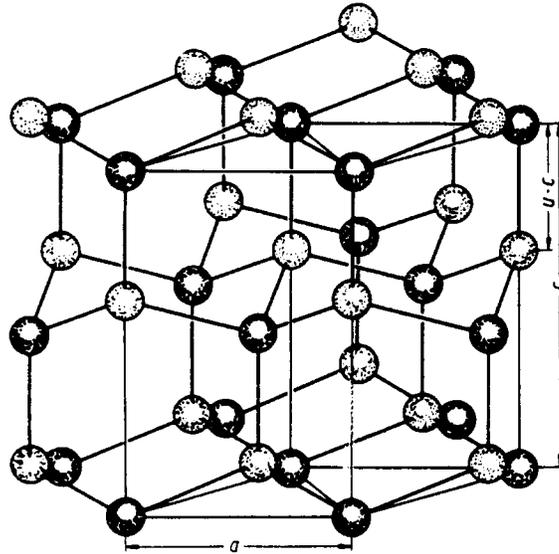


Abbildung 6.1: *Aufbau eines Kristallgitters mit Wurtzitstruktur*

Diese Bandsymmetrien bedingen Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge, je nachdem, wie die den Übergang induzierende einfallende Lichtwelle \mathbf{E} relativ zur \mathbf{c} -Achse polarisiert ist. Aus gruppentheoretischen Betrachtungen ergibt sich, daß Übergänge vom A-Valenzband ins Leitungsband nur für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ dipolerlaubt sind, während Übergänge vom B- oder C-Valenzband auch für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ stattfinden können [96]. Da bei den im weiteren behandelten Mikrokristalliten in einer Matrix die Lage der \mathbf{c} -Achse im Raum für jeden einzelnen Kristalliten beliebig ist, muß dort dieser Effekt jedoch nicht berücksichtigt werden.

6.2 Identifizierung der Ein-Paar-Zustände

In den folgenden Experimenten steht die Bestimmung des Energieabstands ΔE zwischen den Ein-Paar-Zuständen ($1S_{3/2}, 1s_e$) und ($2S_{3/2}, 1s_e$) im Vordergrund und zwar für eine große Anzahl von Proben aus verschiedenen Quellen und Herstellungsprozessen.

Um Informationen über die Quantum Dot Energiezustände zu erhalten, wurden Photolumineszenz (PL), differentielle Absorption (Pump-Probe, PP) und Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (PLE) angewandt. In allen drei Experimenten wurde Größenselektivität durch Verwendung eines spektral schmalen Pumpstrahls als Anregungsquelle erreicht. Ferner wurde in PLE eine schmalbandige Detektion im niederenergetischen Ausläufer des Absorptionsspektrums angewandt.

In Abbildung 6.2 werden die Daten aus PL, PP und PLE für eine Probe von CdSe Quantum Dots mit einem mittleren Radius von $\bar{R} = 2.5$ nm und einer Größenverteilung $\Delta R = \pm 10\%$ dargestellt. Die Detektionsenergie in den PLE-Messungen und die Pumpenergie in PL und

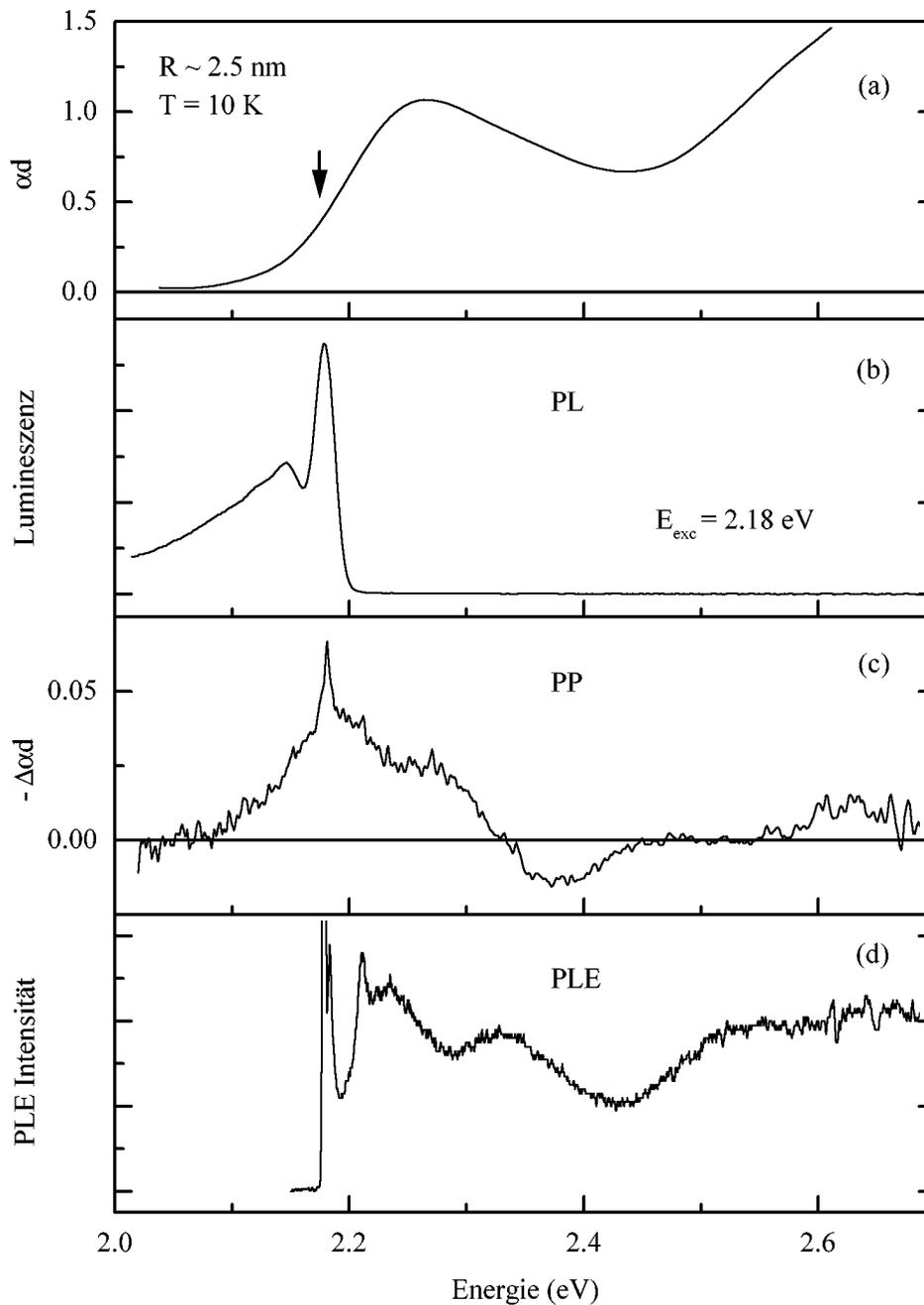


Abbildung 6.2: (a) lineare Absorption, (b) Photolumineszenz (PL) (der höchste Peak zeigt die Anregungsenergie infolge von gestreutem Pumplicht an), (c) differentielle Absorption (PP) und (d) Photolumineszenzanregung (PLE) Spektren von CdSe Quantum Dots ($R \sim 2.5$ nm). Die Pump- bzw. Detektionsenergie ist 2.18 eV.

PP-Experimenten wurden zu 2.18 eV im Ausläufer der Absorption gewählt. Bei dieser Energie werden hauptsächlich Nanokristallite mit Größen oberhalb des mittleren Radius \bar{R} getestet. Aus Abbildung 6.2 kann man erkennen, daß die Photolumineszenz noch

durch eine Überlagerung von Zuständen charakterisiert ist, die ein breites Lumineszenzband bilden, das niederenergetisch zur Anregung verschoben ist. Die Information über die Zustände ist noch gering, weil sowohl einzelne lumineszierende Zustände als auch eventuelle Phononenwiederholer nicht aufgelöst sind.

Im Falle von Pump-Probe regt der Pumpstrahl resonant einen Übergang einer einzelnen Dotgröße an, während der schwache und spektral breite Probestrahl das gesamte Absorptionsspektrum gleichzeitig abtestet. Durch dieses sogenannte spektrale Lochbrennen, d.h. die Messung der spektral aufgelösten Änderung des Absorptionskoeffizienten $\Delta\alpha d$ bei selektiver Laseranregung, können die elektronischen Zustände einer einzelnen Dotgröße innerhalb eines stark homogen verbreiterten Absorptionsbandes aufgelöst werden.

Wenn ein Quantum Dot angeregte Zustände hat und wenn Übergänge mit gemeinsamen Anfangs- oder Endzuständen erlaubt sind, erwartet man unter selektiver Anregung ein Vielband-Ausbleichen. Das PP-Spektrum von Abbildung 6.2 zeigt das Ausbleichen der Absorption für die dominante Anregung resonant in den $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Ein-Paar-Grundzustand. Alle s-artigen angeregten Lochzustände tragen zur nichtlinearen Absorption bei, nachdem der $1s_e$ -Elektronenzustand optisch bevölkert ist.

Die zwei Strukturen im Ausbleichspektrum bei 2.19 eV und 2.28 eV werden deshalb Übergängen zu den beiden Zuständen $(1S_{3/2}, 1s_e)$ und $(2S_{3/2}, 1s_e)$ zugeordnet. Das $\Delta\alpha d$ -Signal bei 2.61 eV wurde einem Übergang mit dominanter $S_{1/2}$ -Symmetrie vom Spin-Bahn-abgespaltenen Valenzband zugeordnet. Der Nachteil der Pump-Probe-Messung besteht im Erscheinen einer induzierten Absorption (z.B. um 2.37 eV). Diese wird durch die Absorption eines Pump- und eines Probe-Photons und anschließender Bildung eines Zwei-Paar-Zustandes verursacht. Dieser Prozeß muß berücksichtigt werden, wenn man die richtigen Linienpositionen fittet.

Die schmale Komponente um den Pumpuls herum ist kein Artefakt, z.B. von gestreutem Pumplicht. Über sie wurde zuerst in Ref. [97] für differentielle Absorptionsspektren von CdSe Quantum Dots berichtet. Das schmale Ausbleichsignal folgt dem Durchfahren des Pumpsignals und sitzt im $\Delta\alpha d$ -Spektrum auf einem breiteren Ausbleichband. Wenn man aus dem $\Delta\alpha d$ -Spektrum die Absorption einer einzelnen Größe ableitet, kann man Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Linienform des gebrannten Loches nur erhalten, wenn eine Feinstruktur im niedrigsten $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Paarzustand eingeführt wird [97].

Im PLE-Experiment wird die Zustandsdichte geprobt, indem die Anregung durch das gesamte Absorptionsspektrum gefahren wird und — eine schnelle Relaxation vorausgesetzt — das Emissionssignal bei niedrigerer Energie gemessen wird. Das PLE-Signal ist beispielsweise ein Indikator für diskrete, absorbierende Elektron-Loch-Paarzustände. Eine Voraussetzung für dieses Experiment ist eine effiziente, bandkantennahe Lumineszenz, wie sie beispielsweise in [2,98,99] beobachtet wurde.

Meistens ist die Lumineszenz von Quantum Dots in Glas recht ineffizient und die Identifikation der Elektron-Loch-Paar-Energien kann nur durch nichtlineare Absorptionsexperimente erreicht werden. Die PLE-Experimente in Abbildung 6.2 zeigen die höchste Auflösung beim Auflösen von Substrukturen im niedrigsten Elektron-Loch-Paar-Zustand, wie man am schmalen Peak direkt neben der Detektionsenergie und dem Peak, der eine LO-

Phononenenergie wegliegt, erkennen kann. Die beiden Hauptstrukturen können wiederum den beiden niedrigsten Zustände ($1S_{3/2}, 1s_e$) und ($2S_{3/2}, 1s_e$) zugeordnet werden. Jedoch setzt sich bei höheren Energien das PLE-Signal aus allen s-, p- und d-artigen Übergängen zusammen und somit wird die Information über die einzelnen Übergangsenergien verdeckt. In diesem Energiebereich des Spektrums hat das PP-Signal einen größeren Informationsgehalt. Das Verschwinden des $\Delta\alpha d$ -Signals in PP um eine Energie von 2.5 eV, während das PLE-Signal bei dieser Energie deutlich nicht verschwindet, ist ein klarer Hinweis auf den p-artigen Charakter dieses Übergangs.

In Abbildung 6.3 bis 6.5 werden die PL, PP und PLE-Spektren gezeigt, bei denen die Pump- bzw. die Detektionsenergie durch das Absorptionsspektrum von CdSe Quantum Dots verschiedener Größen gefahren wird. Die Ergebnisse spiegeln die unterliegende Größenverteilung in den Spektren wider. Durch Änderung der Pump- bzw. Detektionsenergie werden Quantum Dots verschiedener Größen untersucht und ihre jeweiligen Eigenschaften dargestellt. Die Stärke der Peaks ist proportional zur Anzahl der angeregten Kristallite und zur Oszillatorstärke der einzelnen Übergänge.

6.2.1 Größenselektive Lumineszenz

In Abbildung 6.3 wird die Photolumineszenz gezeigt. Der Einschub zeigt, wie sich die lineare Absorption in diesem Bereich aus quantisierten Zuständen zusammensetzt, wobei wenigstens die drei niedrigsten Paarzustände notwendig sind, um das Spektrum zu erhalten (vgl. Abbildung 2.8). Die Linienpositionen wurden aus den Rechnungen von Abbildung 2.7 angenähert. Bei einer Anregung bei 2.18 eV im Ausläufer der Absorption werden die Quantum Dots resonant in ihren niedrigsten Ein-Paar-Zustand angeregt. Das Maximum der Lumineszenz ist rotverschoben relativ zur Anregung. Die Rotverschiebung kann sowohl durch einen Stokes-Shift als auch durch ein Aufspalten von Zuständen in einen optisch erlaubten, stark absorbierenden und in einen optisch verbotenen, schwach emittierenden Zustand erklärt werden [3,42,97]. Wenn man den Pumplaser weiter zu höheren Energien verfährt, erhält man die Situation, in der zwei verschiedene Größen zur Lumineszenz beitragen. Eine davon zeigt Lumineszenz nach Anregung in den ($2S_{3/2}, 1s_e$) Zustand und Energiorelaxation in den niedrigsten Zustand ($1S_{3/2}, 1s_e$) (Peak (2) in Abbildung 6.3), die andere zeigt Lumineszenz vom verschobenen niedrigsten Übergang ($1S_{3/2}, 1s_e$) (Peak (1)). Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen in Lumineszenz stellt eine ungefähre Abschätzung für die Energiedifferenz zwischen den beiden niedrigsten Zuständen dar.

Jedoch kann aufgrund der Größenabhängigkeit der Rotverschiebung keine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Größe von Kristalliten erfolgen. Wenn man die Pumpenergie zu noch höheren Energien verfährt, fängt eine dritte Größe von Kristalliten an, zur Lumineszenz beizutragen (Peak (3) in Abbildung 6.3). Das Spektrum mit der Pumpenergie bei 2.425 eV ist aus den Signalen von Quantum Dots mit drei verschiedenen Größen zusammengesetzt. Erstens wird bei sehr kleinen Dots resonant der niedrigste Zustand ($1S_{3/2}, 1s_e$) angeregt, von dem man die rotverschobene Lumineszenz detektiert (Peak (1)). Zweitens hat man Quantum Dots mit größerem Radius, bei denen man in den nächsten angeregten Übergang (mit dem Loch im $2S_{3/2}$ Zustand) anregt und die Lumineszenz nach Energiorelaxation in den $1S_{3/2}$ Lochzustand detektiert (Peak (2)). Drittens erhält man Lumineszenz von Quantum Dots mit sehr großem Radius, bei denen man in irgend einen höheren Zu-

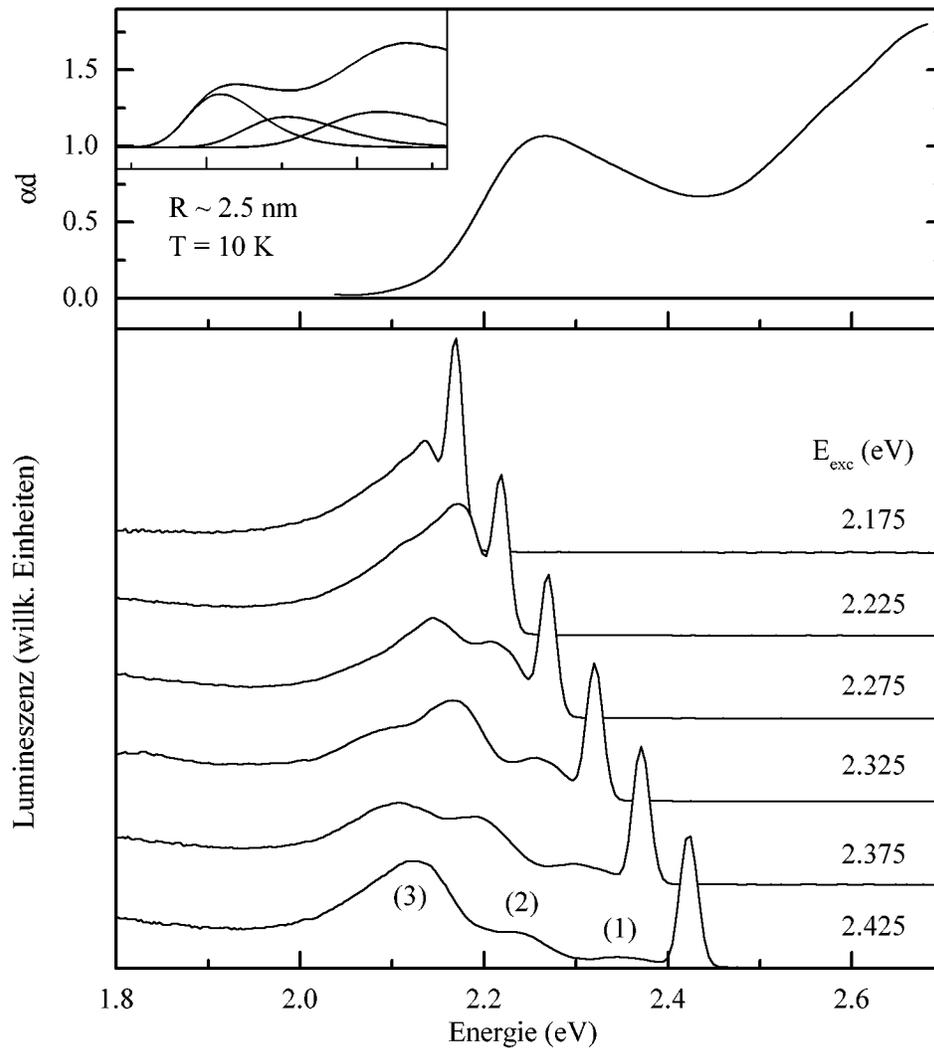


Abbildung 6.3: Lineare Absorption und gröÙenselektive Photolumineszenz-Spektren von CdSe Quantum Dots ($R \sim 2.5$ nm). Der höchste Peak entspricht dem gestreuten Pumplicht. Der Einschub zeigt ein Schema der niedrigsten Ein-Paar-Übergänge, aus denen sich die lineare Absorption zusammensetzt.

stand anregt und die Lumineszenz wiederum nach Relaxation in den $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Zustand detektiert (Peak (3)). Der Peak (3) behält seine Position im Spektrum bei, auch wenn man die Anregungsenergie zu noch höheren Werten verfährt. Dies zeigt an, daß die höheren angeregten Zustände eine größere homogene Linienbreite haben bzw. spektral dichter liegen. Bei Peak (1) nimmt der Energieabstand zum anregenden Pumplicht zu, wenn die Dotgröße abnimmt. Insgesamt spiegelt die Lumineszenz qualitativ die Energieaufspaltung zwischen den niedrigsten drei angeregten Zuständen wider, aber die Linien sind noch sehr breit und die genauen Linienpositionen sind überdeckt von der gröÙenabhängigen Energieverschiebung zwischen Absorption und Lumineszenz und von der LO-Phononenlinie.

6.2.2 Ein-Paar-Zustände in der differentiellen Absorption

Nun soll das entsprechende Experiment behandelt werden, das nichtlineare Optik benutzt. Abbildung 6.4 zeigt die differentielle Absorption $-\Delta\alpha d$ von CdSe Quantum Dots mit einer mittleren Größe von $\bar{R} = 2.3$ nm, d.h. mit einer kleineren Größe als die Probe in Abbildung 6.3. Wenn man die Pumpenergie in den niederenergetischen Ausläufer der Absorption verfährt, beobachtet man ein Drei-Band Ausbleichsignal mit Maxima um 2.24, 2.4 und 2.65 eV, die durch ein kleines induziertes Absorptionssignal bei 2.48 eV unterbrochen sind. Das sehr kleine Ausbleichsignal unter der Pumpenergie zeigt an, daß hauptsächlich eine Größe der Kristallite untersucht wird. Es gibt keinen Beitrag zum Ausbleichspektrum von Dotgrößen, bei denen die angeregten Zustände mit der Pumpenergie zusammenfallen. Wenn man den anregenden Laser in das Maximum der linearen Absorption fährt, findet man ein Ausbleichen sowohl hoch- als auch niederenergetisch zur Pumpenergie. In diesem Fall werden wieder zwei Größen von Dots angeregt, eine resonant in ihren Grundzustand (das Ausbleichen erscheint hochenergetisch) und die andere resonant in den angeregten

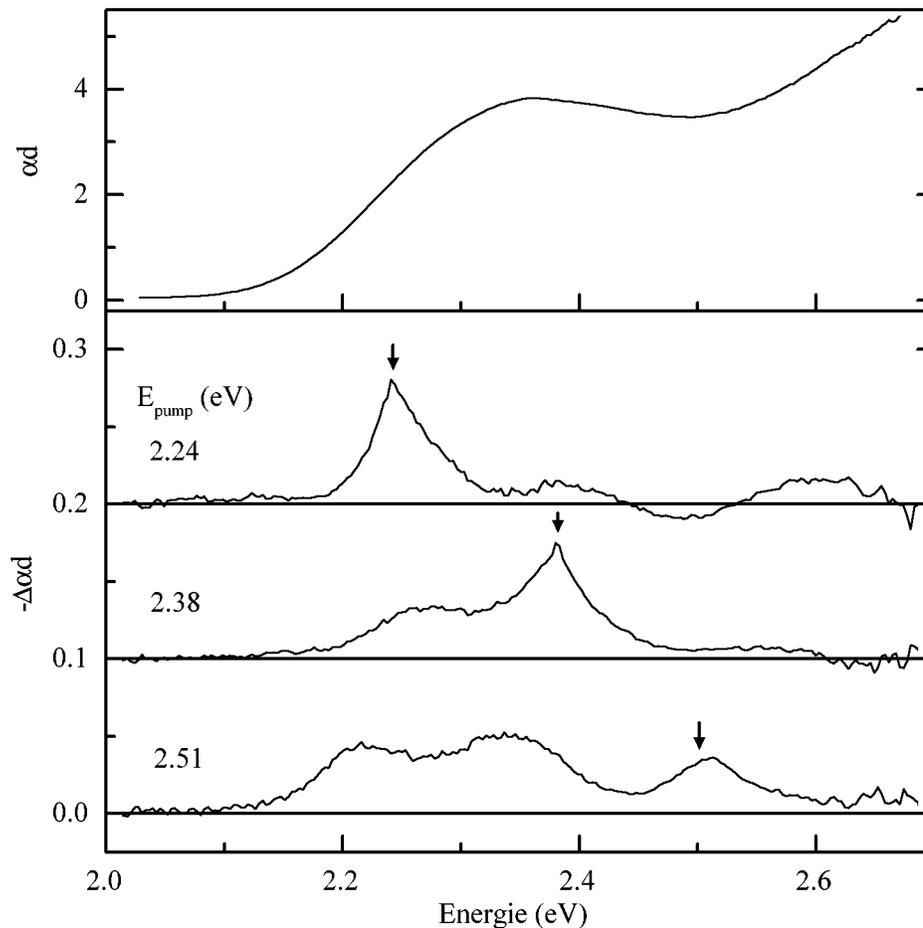


Abbildung 6.4: Lineare Absorption und größenabhängige differentielle Absorption von CdSe Quantum Dots ($R \sim 2.3$ nm). Die Anregungsintensität ist 2 kW/cm^2 .

Zustand (das Ausbleichen erscheint auf der niederenergetischen Seite).

Hier ist die induzierte Absorption nahezu überdeckt vom Ausbleichsignal. Wenn man die Energieaufspaltung zwischen dem ersten und zweiten Loch in der differentiellen Absorption für die beiden Pumpenergien 2.24 eV und 2.38 eV vergleicht, findet man ähnliche Werte für die Energien und daraus kann man schließen, daß die induzierte Absorption das Ausbleichmaximum des zweiten Lochs stark beeinflußt hatte. Wenn man schließlich die Pumpenergie auf 2.51 eV fährt, ist kein hochenergetisches Ausbleichen mehr zu beobachten. Dies bedeutet, daß nun das obere Ende der Größenverteilung erreicht ist oder, daß die angeregten Zustände in ihrer Energie so weit wegliegen, daß sie nicht mehr zum $\Delta\alpha d$ -Spektrum beitragen. In diesen Messungen kann die Energie des niedrigsten Ein-Paar-Übergangs mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die PP-Methode ist gut geeignet, um die Energiezustände von Quantum Dots in Glas zu bestimmen, auch wenn sie keine effiziente Lumineszenz zeigen oder für kleine Dotgrößen mit deutlich aufgespaltenen Energiezuständen.

6.2.3 Feinstruktur in der Lumineszenzanregung

Typische PLE-Spektren werden in Abbildung 6.5 gezeigt. Die Energiezustände von Quantum Dots mit verschiedenen Größen wurden untersucht, indem die Detektionswellenlänge durch den Ausläufer der Absorption gefahren wurde. Die PLE-Spektren sind charakterisiert durch Übergänge zu den beiden niedrigsten Paarzuständen ($1S_{3/2}, 1s_e$) (resonant zur Detektionsenergie) und ($2S_{3/2}, 1s_e$) (die zweite breite Schulter bei höheren Energien). Der niedrigste Paarzustand zeigt zusätzlich eine Feinstruktur und einen Phononenwiederholer. Wenn man die Energieaufspaltung zwischen dem ($1S_{3/2}, 1s_e$) und dem ($2S_{3/2}, 1s_e$)-Zustand für die Spektren bei den Detektionsenergien 2.24 eV und 2.15 eV vergleicht, ist die Größenabhängigkeit deutlich sichtbar. Weiterhin wurde eine Größenabhängigkeit für die Feinstruktur nahe der Detektionsenergie gefunden. Der energetische Abstand dieses schmalen Peaks relativ zur Detektion nimmt mit abnehmender Größe der Quantum Dots zu.

In qualitativ hochwertigen CdSe Quantum Dots, die in organischer Umgebung hergestellt wurden, konnten die höheren angeregten Zustände oberhalb 2.4 eV in PLE in Refs. [2, 97] untersucht werden und eine Zuordnung entsprechend der Theorie in Ref. [18] wurde erreicht.

Ein experimenteller Beweis für die Aufspaltung der Elektron-Loch-Paarzustände in Quantum Dots wurde in Ref. [3,100] für CdSe Quantum Dots im starken Confinement gefunden. Die Autoren beobachten eine größenabhängige Energielücke zwischen Absorption und Lumineszenz mit einer Größe zwischen 1 und 10 meV. Sie erklären die Verschiebung zwischen Absorption und Lumineszenzpeak durch eine Austauschaufspaltung des ($1S_{3/2}, 1s_e$) Paarzustandes, wobei der niedrigste Zustand ein verbotener Zustand ist. In diesem Zusammenhang kann die größenabhängige Rotverschiebung der Lumineszenz verstanden werden, wenn die Größenabhängigkeit der Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung berücksichtigt wird.

Fünf Exzitonenzustände, die durch die Austauschwechselwirkung und nichtsphärische Symmetrie erzeugt werden, wurden in Ref. [42] für den aufgespaltenen niedrigsten Paarzustand in CdSe Quantum Dots eingeführt. In Experimenten im Magnetfeld kann die Übergangs-

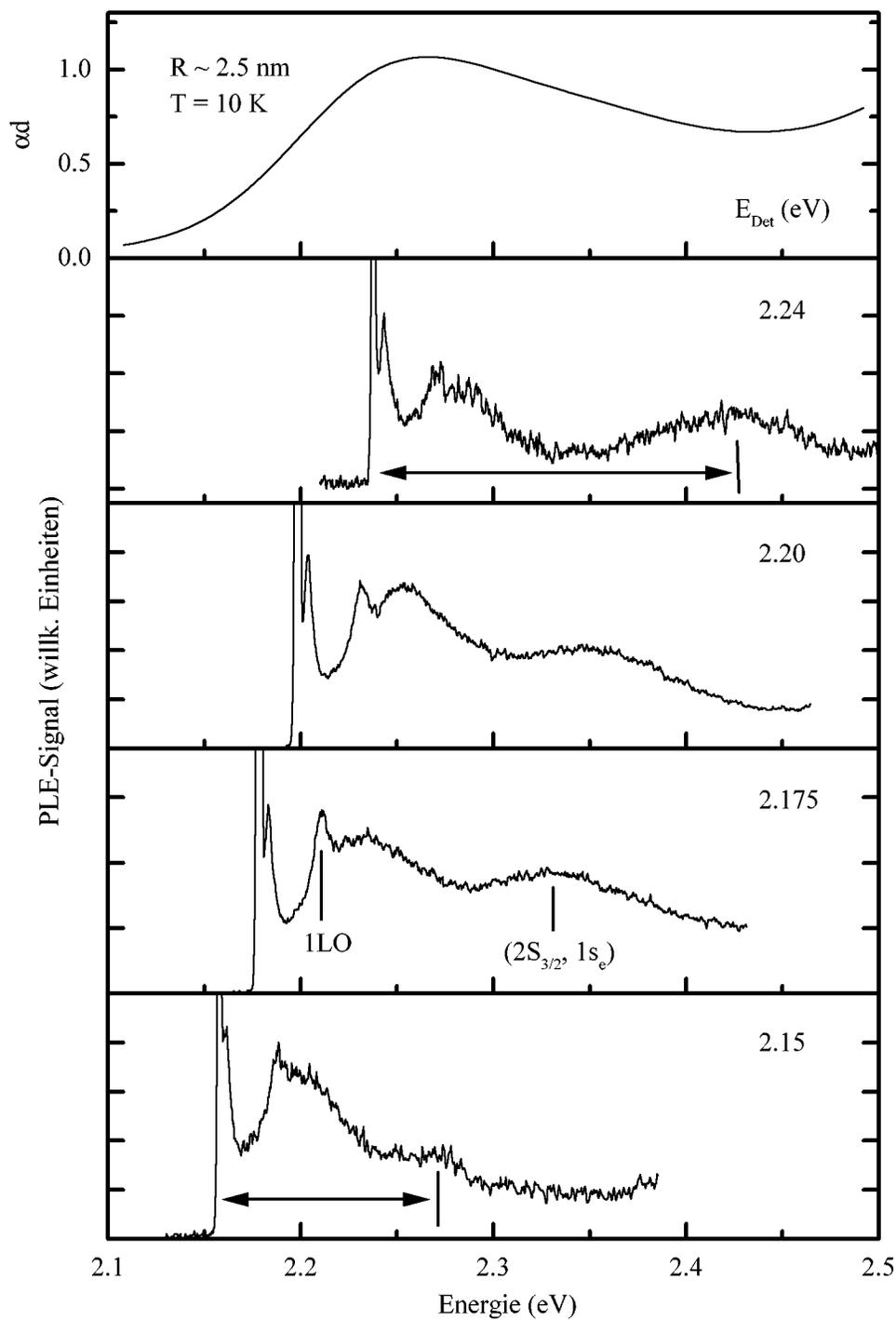


Abbildung 6.5: Photolumineszenz-Anregungs-Spektren von CdSe Quantum Dots ($R \sim 2.5 \text{ nm}$) aufgenommen im Ausläufer der linearen Absorption.

wahrscheinlichkeit zwischen den erlaubten Übergängen mit einem Gesamtdrehimpuls von eins und den energetisch niedrigeren verbotenen Übergängen mit einem Gesamtdrehim-

puls von zwei durchgeföhren werden. Die Abhängigkeit vom magnetischen Feld zeigt, daß diese Eigenschaft vom Spinanteil der Wellenfunktion ausgelöst wird [42].

Die Feinstruktur, die für Quantum Dots mit $\bar{R} = 2.5$ nm in PLE gefunden wurde, wurde ebenso als Funktion der Größe untersucht.

6.3 Größenabhängigkeit höherer quantisierter Zustände

Alle Experimente bestätigen, daß der zweite angeregte Zustand von CdSe Quantum Dots mit Radien unterhalb $0.5 a_B$ ein Zustand ist, bei dem das Loch im Zustand $2S_{3/2}$ ist. Seine Oszillatorstärke ist groß und kann etwa die Hälfte des Wertes des niedrigsten Zustandes ($1S_{3/2}, 1s_e$) erreichen. Die nächsten höheren angeregten Ein-Paar-Übergänge mit s-artiger Symmetrie sind sehr schwach. Der ($1P_{3/2}, 1p_e$) Zustand scheint eine viel kleinere Energie verglichen mit theoretischen Berechnungen zu haben und dominiert in manchen Experimenten die optischen Eigenschaften bei Energien oberhalb des ($2S_{3/2}, 1s_e$) Zustandes.

Im folgenden wird nur noch der interessanteste, nämlich der erste angeregte Zustand ($2S_{3/2}, 1s_e$) betrachtet. Zum Vergleich mit theoretischen Daten, wie sie in Abbildung 2.7 dargestellt sind, kann die Genauigkeit und Zuverlässigkeit des Wertes von $\Delta E = (2S_{3/2}, 1s_e) - (1S_{3/2}, 1s_e)$ überprüft werden. Durch Vergleich der Daten aus PL, PP und PLE kann der experimentelle Fehler verringert werden, um den Beitrag von Zwei-Paar-Zuständen zu eliminieren und um die Zustände s- und p-artigen Übergängen zuzuordnen. Bei der Diskussion des allgemeinen Verhaltens der niedrigsten Paarübergänge ist die Existenz einer Feinstruktur eine inhärente Quelle von Unsicherheit. Da bei den meisten Experimenten aufgrund der Probenqualität die Feinstruktur maskiert ist, haben die Energiepositionen eine unvermeidliche Standardabweichung in der Größenordnung der Aufspaltungsenergie. In Abbildung 6.6 sind die Daten aus PL, PP und PLE-Experimenten dargestellt. Die Experimente wurden für eine große Zahl von Proben mit CdSe Quantum Dots in Borsilikatglasmatrix durchgeführt, wobei der Prozentsatz der Netzwerkbildner SiO_2 und B_2O_3 sowie der Anteil der Netzwerkmodifizierer K_2O und ZnO variiert wurden [90]. Diese Abbildung kann als ein Überblick der experimentellen Daten den Energien von CdSe Quantum Dots verstanden werden. Die Achsen sind wie in Abbildung 2.7 gewählt. Die Dotradien können wie folgt abgeschätzt werden: eine Energie von 2 eV entspricht einer Größe $R \sim 3.5$ nm, 2.4 eV entsprechen 1.8 nm und 2.8 eV entsprechen 1.3 eV. Das Modell versagt für Radien unter ~ 1.2 nm (≈ 3.0 eV), da in diesem Bereich die Effektivmassennäherung fraglich wird. Daher ist der Plot auf Energien unterhalb dieses Wertes beschränkt.

Aus Abbildung 6.6 kann geschlossen werden, daß eine systematische Größenabhängigkeit für die niedrigsten Elektron-Loch-Paarzustände existiert, die unabhängig vom Herstellungsprozeß und der Matrixzusammensetzung ist, und zwar trotz der großen Fluktuationen der experimentellen Werte. Um dieses Ergebnis zu stützen, wurden die Daten aus den beschriebenen Experimenten für CdSe Quantum Dots in Glasmatrix zusammen mit Daten aus der Literatur für CdSe Quantum Dots in organischer Matrix [2] geplottet. Die Übereinstimmung ist sehr gut. In diesen qualitativ hochwertigen CdSe Quantum Dots in organischer Umgebung wurde die Größenabhängigkeit der Ein-Paar-Zustände in Refs. [2,97] sowohl in PLE als auch in PP-Spektroskopie untersucht. Optische Übergänge wurden aufgelöst und den verschiedenen angeregten Zuständen zugeordnet. Die größenabhängi-

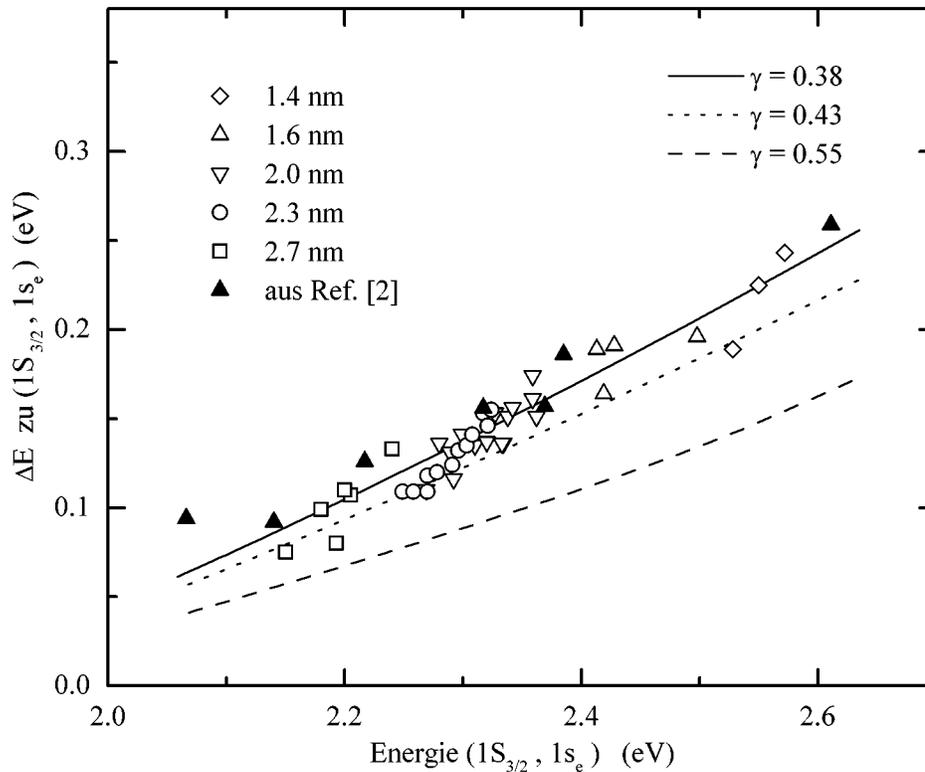


Abbildung 6.6: *Experimentell bestimmte Energiedifferenz zwischen den niedrigsten optischen Übergängen, gemessen an Proben aus verschiedenen Quellen und mit den verschiedenen experimentellen Methoden. Die mittleren Radien der verschiedenen Proben sind zusammen mit den entsprechenden Symbolen dargestellt. Zum Vergleich sind die theoretischen Kurven aus Abbildung 2.7 eingezeichnet.*

gen Energieverschiebungen wurden über einen Bereich von Dottdurchmessern zwischen 1.9 und 11.5 nm verfolgt. Diese Ergebnisse bestätigen ebenso, daß eine einfache Näherung mit parabolischen Bändern die beobachteten Abstände der Energieniveaus nicht erklären kann. Weiterhin wurde ein vermiedener Überkreuzungspunkt (avoided level crossing) in Ref. [101] bei einer Quantum Dot Größe von etwa $R \sim 3.3$ nm beobachtet, der eng mit dem Mischen der Wellenfunktionen mit L und $L + 2$ verknüpft ist. Die Linien in Abbildung 6.6 sind theoretische Kurven, die nach [18] berechnet wurden, aber mit variierten Parametern für die Kopplung der Valenzbänder (wie in Abbildung 2.7). Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wird erreicht, wenn man $\gamma = 0.38$ wählt. Das theoretische Modell spiegelt die Tendenz der experimentellen Größenabhängigkeit wider. Abweichungen könnten von der Verwendung unendlicher Barrieren für die Löcher, der kubischen Kristallsymmetrie, der ideal sphärischen Form und der Vernachlässigung der dielektrischen Effekte herrühren. Die relativ großen Fluktuationen der experimentellen Daten kann man auf die Tatsache zurückführen, daß die Zustände eine interne Feinstruktur haben und die meisten Experimente nur die Einhüllende der betroffenen Substrukturen zeigen.

6.4 Zwei-Paar-Zustände und Gain

6.4.1 Differentielle Absorption und Lumineszenz unter hoher Anregung

Bis jetzt wurden nur niedrige Anregungsdichten betrachtet. Wenn man aber die Intensität der anregende Lichtquelle erhöht, d.h. wenn man starke Laserpulse im Nanosekunden- oder Pikosekunden-Bereich verwendet, kann man einige neue Effekte sowohl in Lumineszenz als auch in der differentiellen Absorption erzeugen, indem man die Niveaus der Quantum Dots mit mehr als einem Elektron-Loch-Paar bevölkert.

Der starke Einfluß der Coulomb-Wechselwirkung und die Bildung von stabilen Zwei-Paar-Zuständen (oder Biexzitonen) in Quantum Dots ist gut untersucht, sowohl experimentell [53,102,103] als auch theoretisch [28]. Die Bildung von Zwei-Paar-Zuständen hat sich schon als induzierte Absorption gezeigt, und zwar bei einer Energie, die höher ist als diejenige des ausgebleichten Übergangs in den differentiellen Absorptionsspektren, wie es bei Abbildung 6.2 und 6.4 diskutiert wurde. Dies wird sich auch als ein wichtiger Punkt bei der Suche nach dem Mechanismus für den optischen Gewinn in Quantum Dots herausstellen. In diesem Abschnitt werden die Gainspektren analysiert, die mit ns differentieller Absorption für CdSe Quantum Dots im starken Confinement erhalten wurden. Um den physikalischen Ursprung zu finden werden die Gain- und Ausbleichspektren mit den entsprechenden Lumineszenzspektren und mit ps zeitaufgelöster Lumineszenz unter sehr hoher Anregung verglichen.

Gain in CdSe Nanokristalliten mit Größen oberhalb des Bohr-Radius wurde vor einigen Jahren von Dneprovskii *et al.* [104–106] berichtet. Für Quantum Dots im starken Confinement Regime, konnte optischer Gain bisher nur in fs differentieller Absorption entdeckt werden [107–109]. Möglicherweise beeinflussen die Unterschiede im Wachstumsprozeß die Gainbildung stark, z.B. durch konkurrierende nichtstrahlende Rekombinationskanäle.

Abbildung 6.7 zeigt Gainspektren von CdSe Quantum Dots im Bereich des starken Confinements. Der mittlere Radius der ausgesuchten Probe ist etwa $R \sim 2.7$ nm. Dies ist etwa die Hälfte des exzitonen Bohr-Radius von 5.8 nm in bulk CdSe. In den differentiellen Absorptionsexperimenten wurden die Änderungen der Absorption gemessen, wenn die Probe oberhalb der Absorptionskante bei 2.48 eV mit ns Pulsen gepumpt wurde. Für hohe Intensitäten übersteigt das Signal der differentiellen Absorption die lineare Absorption und liefert das Gainspektrum. Der Gain ist spektral breit (fast 200 meV) mit einem steilen Abfall auf der hochenergetischen Seite und einem langen Ausläufer zu niedrigen Energien. Entsprechend Abbildung 2.10 in Abschnitt 2.6 erwartet man für Quantum Dots im starken Confinement eine ganze Reihe von Übergängen bei hoher Anregung. Neben dem Übergang zwischen dem niedrigsten Ein-Paar-Zustand ($1S_{3/2}, 1s_e$) und dem Quantum Dot Grundzustand werden eine Reihe von Übergängen von höheren Ein-Paar-Zuständen mit angeregten Lochzuständen durch Relaxation der Übergangsauswahlregeln, z.B. durch Coulomb-Wechselwirkung und Effekte des Valenzbandmischens, erlaubt. Aus dem gleichen Grunde können sich auch Zwei-Paar-Zustände mit großer Wahrscheinlichkeit bilden. Folglich treten auch Übergänge zwischen diesen Zwei-Paar-Zuständen, in ihrem niedrigsten Niveau als auch in verschiedenen angeregten Niveaus, und den Ein-Paar-Zuständen auf. Diese können daher als nieder- und hochenergetische Übergänge relativ zu den Ein-Paar-Übergängen im Spektrum auftreten. Die spektrale Form des Gains in Quantum Dots wird deutlich durch

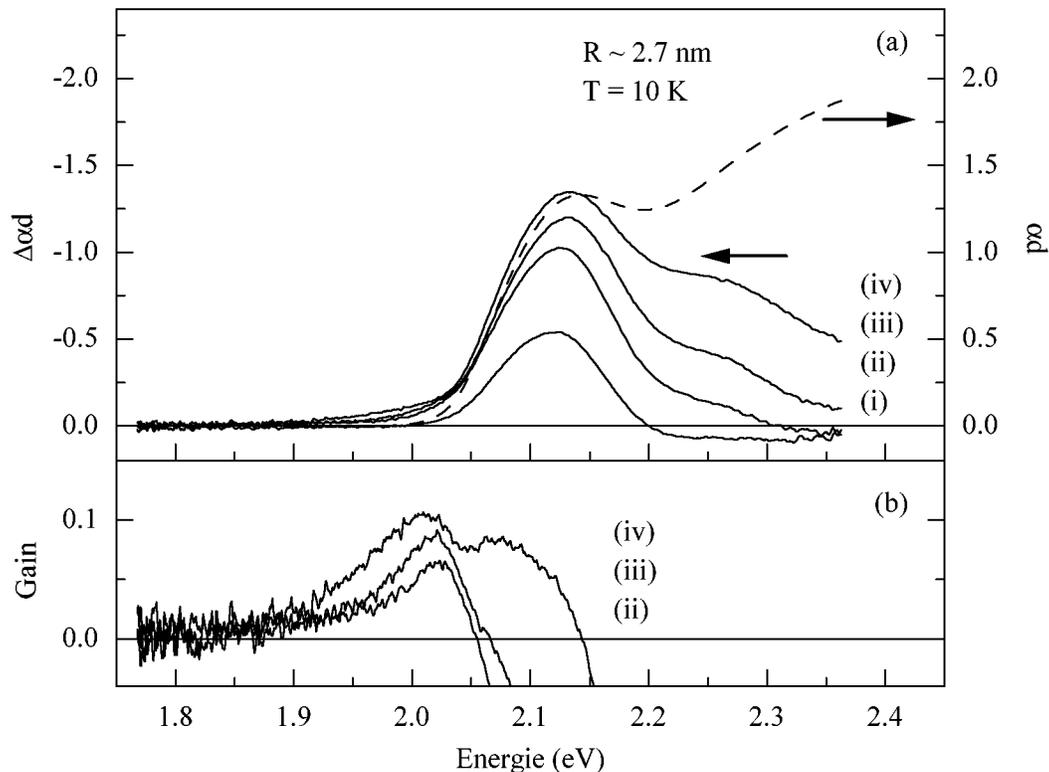


Abbildung 6.7: (a) Lineare Absorption $\rho\alpha d$ (gestrichelte Linie) und differentielle Absorption $\Delta\alpha d$ (durchgehende Linien) für die Pumpintensitäten (i) 10, (ii) 100, (iii) 400 und (iv) 1400 kW/cm² ($R \sim 2.7$ nm). (b) Gain-Spektren in Einheiten von $\Delta\alpha d$ für die gleichen Intensitäten wie in (a).

die Vielzahl der stimulierten Übergänge aufgrund der Zwei-Paar-Zustände verändert. Anstelle von scharfen Linien sollte ein breites Gainspektrum als typische Eigenschaft der Stimulierung in nulldimensionalen Systemen erscheinen. Diese qualitative Vorstellung, die in Abbildung 2.10 veranschaulicht ist, wurde kürzlich von Hu *et al.* theoretisch mit einer voll numerischen Methode behandelt, die genau das sehr breite Gainspektrum liefert [110].

Um dieses Modell eines biexzitonischen Ursprungs des Gains weiter zu stützen, wird in der weiteren Diskussion das intensitätsabhängige Ausbleichen der Absorption mit der Lumineszenz verglichen. Zur klaren Identifizierung des Gainmechanismus wurde großer Wert darauf gelegt, die Gain- und Lumineszenzspektren unter exakt gleichen experimentellen Bedingungen zu erhalten.

Abbildung 6.8(a) zeigt, neben dem linearen Absorptionsspektrum αd , die Entwicklung der differentiellen Absorption $\Delta\alpha d$ mit zunehmender Pumpintensität. Die Energie der Pump-Photonen wurden mit 2.48 eV oberhalb der Absorptionskante gewählt, um die gesamte Größenverteilung der Quantum Dots anzuregen. Um optischen Gain in Quantum Dots zu erhalten, ist es notwendig, die gesamte Größenverteilung auszubleichen. Dies ist möglich, wenn man in dicht liegende höhere Zustände mit großer homogener Linienbreite anregt.

Ansonsten (bei größenselektiver Anregung) würde die stimulierte Emission von Dots einer Größe reabsorbiert werden von Dots anderer Größe, wenn deren entsprechende Übergänge nicht ausgebleicht wären. Für die niedrigste Pumpintensität von 10 kW/cm^2 (i) wird die Absorption bei 2.0 eV ausgebleicht, wodurch die Relaxation von angeregten Elektron-Loch-Paaren in den niedrigsten Zustand ($1S_{3/2}, 1s_e$) angezeigt wird. Die anderen Lochniveaus, die zum selben Elektronenniveau $1s_e$ gehören, werden gleichzeitig ausgebleicht.

Für höhere Pumpintensitäten (Kurven (ii) bis (iv)) wächst das Ausbleichsignal bis hinauf zum gleichen Wert wie das Maximum der linearen Absorption. Es wurde also tatsächlich die gesamte Größenverteilung angeregt. Gleichzeitig überschreitet unterhalb des niedrigsten Ein-Paar-Übergangs die differentielle Absorption $\Delta\alpha d$ die lineare Absorption αd der nichtangeregten Probe. Dies läßt auf optischen Gain in einem spektralen Bereich schließen, in dem vorher keine Zustände existierten. Um die spektrale Form des Gains aufzuzeigen, ist in Abbildung 6.8(b) die Differenz zwischen der linearen und der differentiellen Absorption für verschiedene Pumpintensitäten dargestellt. Mit zunehmender Intensität nimmt der Gain zu und wird spektral breiter. Das Maximum des Gains für die höchste Intensität beträgt etwa 6.5 cm^{-1} , das ist mehr als 10% des Absorptionspeaks.

Die Gainspektren werden nun mit der Lumineszenz verglichen, die unter identischen Anregungsbedingungen aufgenommen wurde und in Abbildung 6.8(c) dargestellt ist. Bei der niedrigsten Anregungsintensität (i) ist nur ein Lumineszenzpeak (1) in der Nähe der Absorptionskante vorhanden. Dieser kann der strahlenden Rekombination der Elektron-Loch-Paare nach Relaxation in das niedrigste Quantum Dot Niveau zugeordnet werden. Bei höheren Pumpintensitäten (Kurven (i) bis (iv)) wächst dieser Peak und gleichzeitig entwickelt sich etwa 80 meV oberhalb ein zweiter Peak (2), welcher schließlich sogar größer wird als der erste. Er stammt vom Zerfall eines Ein-Paar-Zustands mit dem Loch im $2S_{3/2}$ Niveau. Zusätzlich wächst ein dritter Peak (3) etwa 180 meV oberhalb des ersten heraus (klar zu erkennen in Kurve (iv) von Abbildung 6.8(c)). Da dieser dritte Peak (3) hochenergetisch zu den anderen beiden und nur bei den höchsten Anregungsintensitäten auftritt, können Beiträge zu dieser Linie von höheren Zwei-Paar-Zuständen (Biexzitonen mit Löchern, die angeregte Zustände besetzen) und von p-p-artigen Übergängen erwartet werden.

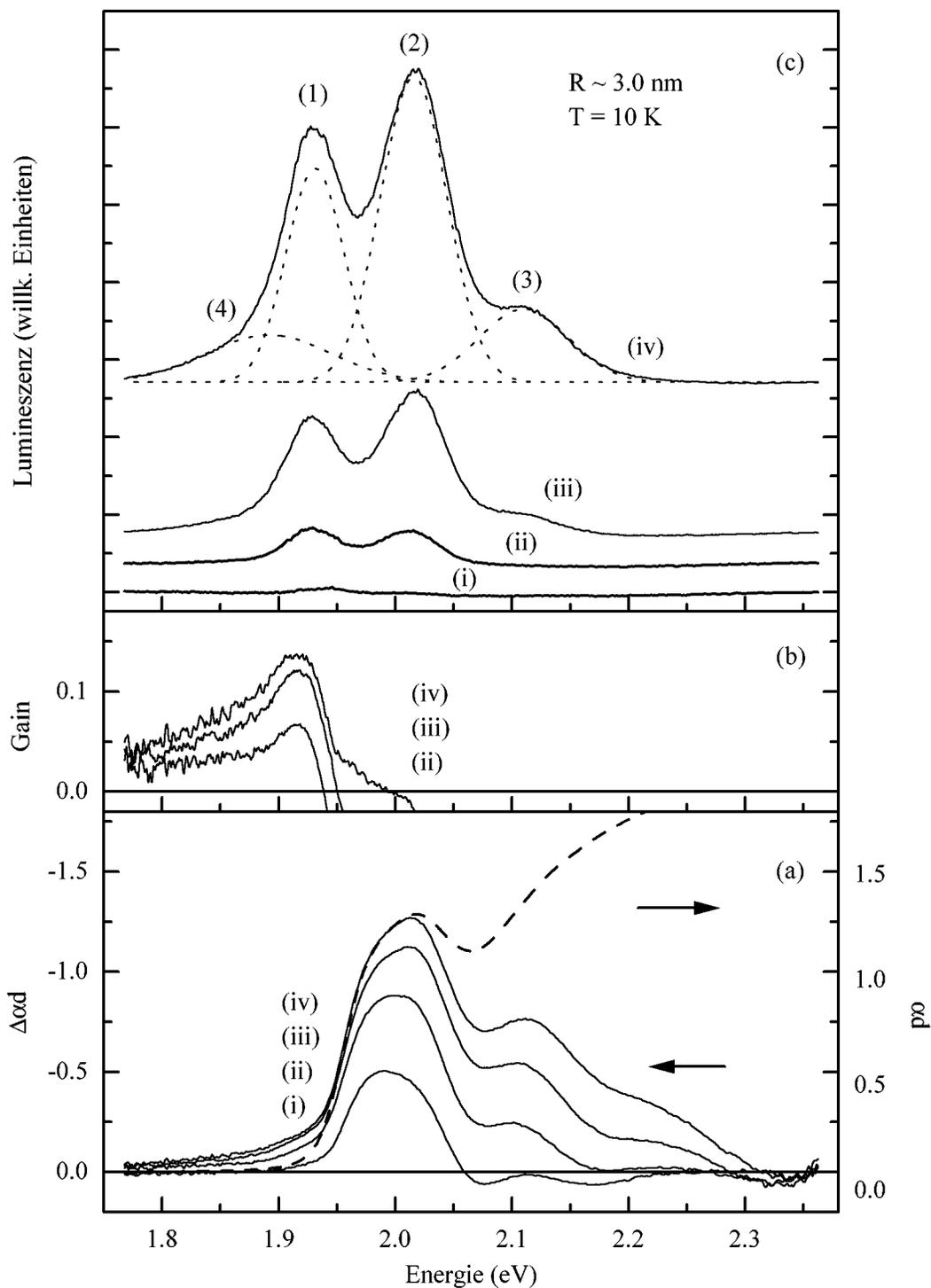


Abbildung 6.8: (a) Lineare Absorption α_d (gestrichelt) und differentielle Absorption $\Delta\alpha_d$ (durchgehend) für die Pumpintensitäten (i) 10, (ii) 100, (iii) 400 und (iv) 1400 kW/cm² ($R \sim 2.5$ nm). (b) Gain-Spektren in Einheiten von $\Delta\alpha_d$ für die gleichen Intensitäten. (c) Entwicklung der Lumineszenzspektren (durchgehend), gleiche Intensitäten. Die gestrichelte Linie zeigt eine Entfaltung von Kurve (iv) mit vier Peaks.

Ferner erscheint eine Schulter (4) niederenergetisch zum ersten Peak (1) im Bereich des Spektrum, in dem der Gain auftritt. Eine sorgfältige Entfaltung des Lumineszenzspektrums für die höchste Pumpintensität zeigt, daß das Spektrum sehr gut mit der Überlagerung von 4 Gaußkurven gefittet werden kann (gepunktete Linien in Abbildung 6.8(c)) und daß die niederenergetische Schulter von einem Peak stammt, der etwa 40 meV unterhalb des ersten Übergangs (1) zentriert ist.

Dieser Peak zeigt eine viel größere Halbwertsbreite (etwa 100 meV) verglichen mit Peak (1) (50 meV) und Peak (2) (60 meV). Aus der spektralen Position seines Erscheinens unter hoher Anregung, aus der Übereinstimmung seiner energetischen Position mit dem Gain und seiner großen Breite, kann geschlossen werden, daß dieser neue Lumineszenzpeak (4) vom Zerfall von Zwei-Paar-Zuständen (Biexzitonen) in ein Photon und ein Exziton herrührt.

In CdSe Volumenmaterial hat CdSe eine Biexzitonen-Bindungsenergie von etwa 5 meV [111]. Für große Dotradien fällt somit die Biexzitonenlumineszenz praktisch mit dem Exzitonenübergang zusammen. Für Dots mit einem Radius von der Hälfte des exzitonen Bohr-Radius jedoch wurde eine Erhöhung der Biexzitonenbindungsenergie bis um einen Faktor fünf theoretisch vorhergesagt [28]. Ferner kann der Zerfall eines Zwei-Paar-Zustands in ein Photon und einen Ein-Paar-Zustand den Ein-Paar-Zustand nicht nur in seinem Grundzustand hinterlassen, sondern auch in verschiedenen angeregten Niveaus, wodurch es zur Aussendung eines Photons niedrigerer Energie kommt. Dies kann die Breite des Peaks (4) in Lumineszenz sowie den langen Ausläufer des Gainspektrums erklären. Argumente, die die Annahmen eines Zerfalls von Biexzitonen stützen, können auch aus der zeitaufgelösten Lumineszenz erhalten werden.

6.4.2 Lumineszenz-Dynamik

In den zeitaufgelösten Experimenten wurde die Lumineszenz mit 70 ps langen Pulsen von einem QTD Laser mit der gleichen Photonenenergie von 2.48 eV angeregt. Zur Detektion wurde eine Kombination von Spektrometer und Streackkamera benutzt. Abbildung 6.9 zeigt die Lumineszenzspektren in 200 ps breiten zeitlichen Fenstern für verschiedene Verzögerungszeiten und für zwei verschieden Pump-Energiedichten.

Bei einer Energiedichte von $0.03 I_0$ ist die Anregung vergleichbar mit Kurve (ii) in Abbildung 6.8(c) mit den beiden Peaks von den Zuständen $(1S_{3/2}, 1s_e)$ und $(2S_{3/2}, 1s_e)$. Der Zerfall von beiden Peaks ist nahezu identisch, wie man auch in den Zerfallskurven von Abbildung 6.10(a) erkennen kann. Aber bei der höchsten Energiedichte I_0 von 5 mJ/cm^2 in Abbildung 6.9(b) zeigen sich wiederum ein starker hochenergetischer Peak (3), welcher jetzt sogar Peak (2) übersteigt, und eine niederenergetische Schulter (4), beides genauso wie in Abbildung 6.8(c). Dies kann man deutlich machen, indem man in Abbildung 6.9(c) die Lumineszenzspektren in den ersten 200 ps nach der Anregung für beide Energiedichten normalisiert auf ihre jeweiligen Maxima darstellt. Den sehr schnellen und nichtexponentiellen Zerfall des hochenergetischen Peaks (3) kann man in den Lumineszenzzerfallskurven von Abbildung 6.10(b) sehen, die deutlich machen, daß diese Emission gänzlich verschieden von den beiden Peaks bei niedriger Energiedichte ist. Dies stützt die Annahme, daß diese Peak entweder auf p-p-artige Übergänge oder auf angeregte Zwei-Paar-Zustände zurückgeht. Der neue Peak (4) auf der niederenergetischen Seite hat ebenfalls einen schnelleren

Zerfall als der $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Übergang (1).

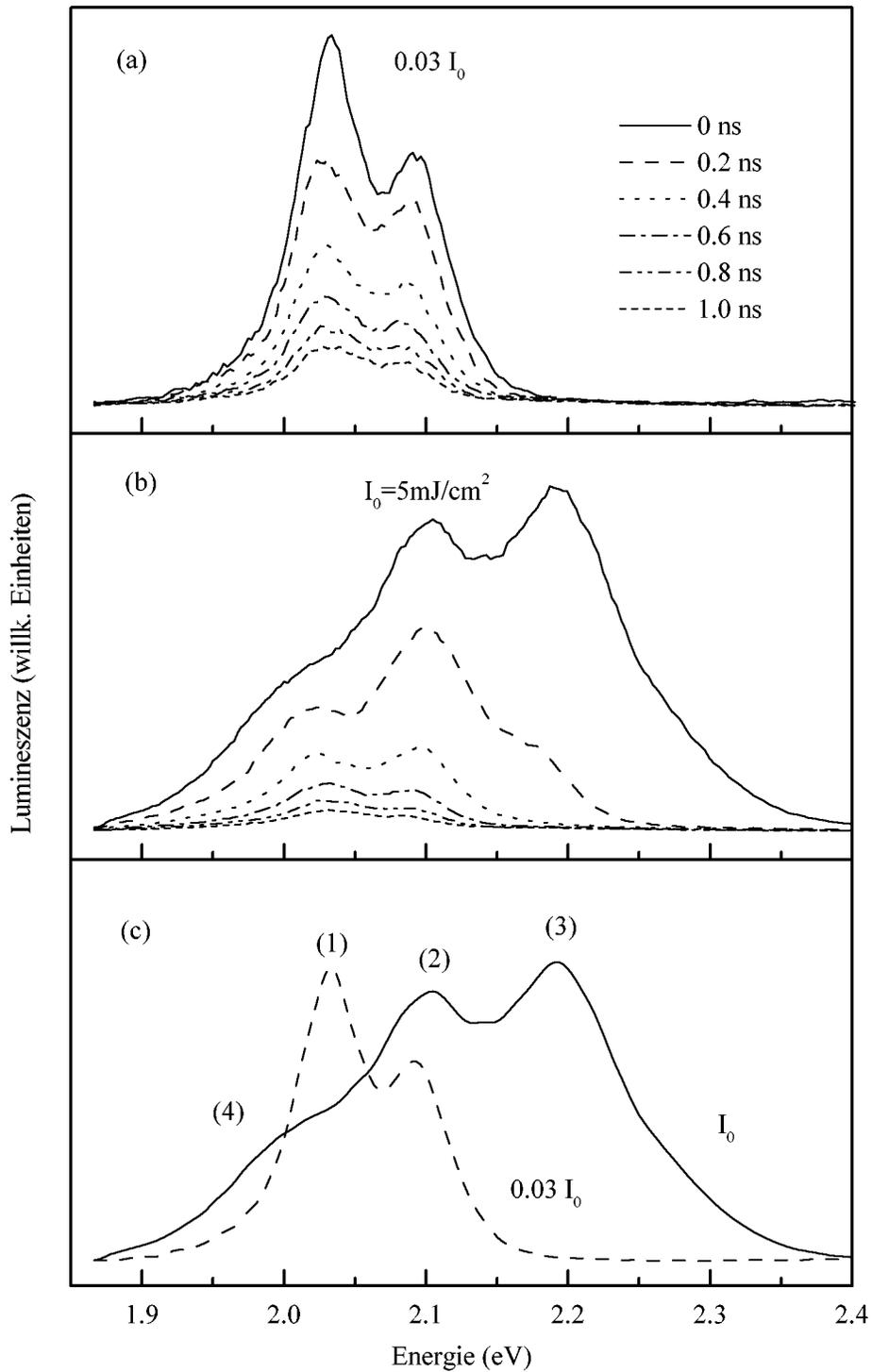


Abbildung 6.9: Zeitaufgelöste Lumineszenzspektren einer Probe mit $R \sim 2.7 \text{ nm}$ in 200 ps breiten zeitlichen Fenstern angeregt (a) mit Energiedichten von $0.03 I_0$ und (b) mit $I_0 = 5 \text{ mJ/cm}^2$ bei Verzögerungen in Schritten von 200 ps . (c) Vergleich der beiden Spektren mit 0 ns Verzögerung normalisiert auf ihre jeweiligen Maxima.

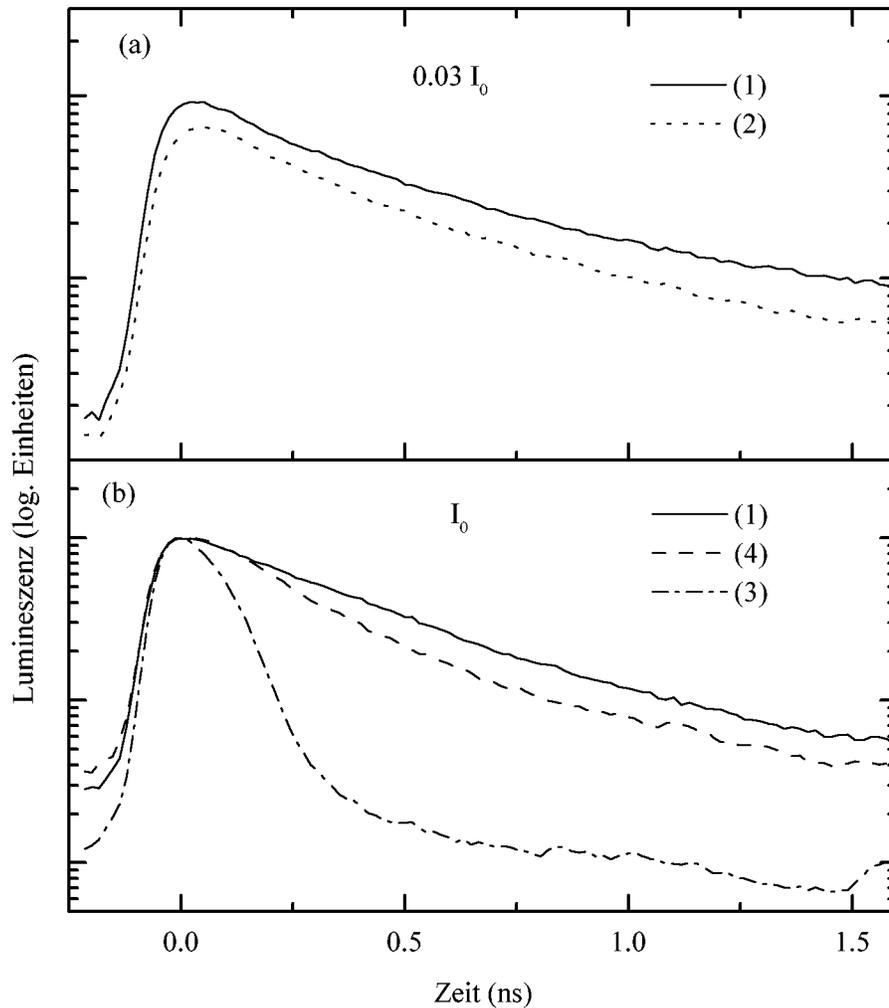


Abbildung 6.10: Zerfallskurven der Lumineszenz der Probe mit $R \sim 2.7$ nm gemessen bei den spektralen Positionen der Lumineszenzpeaks markiert in Abbildung 6.9(c) für die Energiedichten (a) $0.03 I_0$ und (b) I_0 .

Dies wird verständlich, wenn man die Bildung von Biexzitonen bei starker Anregung und ihren Zerfall mit Emissionsenergien, die um die Biexzitonenbindungsenergie verschoben sind, annimmt. Ein ähnliches Verhalten wurde für die Biexzitonenemission in CuBr Quantum Dots [53] und CuCl Quantum Dots [57,80,112] beschrieben. Somit sind die Emissionsspektren unter hoher Anregung charakterisiert durch strahlende Prozesse, die mit dem Biexzitonenemissionssystem verbunden sind und die hoch- und niederenergetisch zu den Exzitonenzuständen ($1S_{3/2}, 1s_e$) und ($2S_{3/2}, 1s_e$) erscheinen. Diese Ergebnisse stützen die Erklärung, die für den Gain in der differentiellen Absorption gegeben wurde.

6.5 Dynamik der differentiellen Absorption

Ein Schwerpunkt soll hierbei auf den Vergleich von zwei Arten von Proben gelegt werden, die sich im Hinblick auf ihr Ausbleichverhalten deutlich unterscheiden. Dieser Unterschied führt dazu, daß sich bei der einen Art von Proben ein Gain nachweisen läßt, bei der anderen Art nicht. Dieses Verhalten kann durch die Ergebnisse von zeitaufgelösten Pump-Probe-Messungen erklärt werden. Zu diesem Zweck wurde der in Abschnitt 4.2 beschriebene Aufbau benutzt.

Die Probe wird hierbei mit einem etwa 10 ns langen, spektral breitbandigen Probestrahl durchleuchtet, der im Spektrometer spektral zerlegt und anschließend in der Streakkamera zeitlich aufgelöst detektiert wird. Wenn man nun ein solches Spektrum aufnimmt und anschließend eines bei Anregung der Probe durch einen etwa 70 ps langen, starken und monochromatischen Pumpstrahl, der zeitlich etwa auf den Anfang des Probestrahles synchronisiert ist, dann erhält man aus der Differenz der beiden Spektren die Änderung der Transmission und kann daraus die Änderung der Absorption berechnen. Die zeitliche Auflösung ist in etwa durch die Länge des Pumpimpulses gegeben.

Die Photonenenergie des Pumpimpulses ist aufgrund des geringen Durchstimmbereichs des Pikosekunden-Farbstofflasersystems (siehe Abschnitt 4.3.1) praktisch fest gegeben und liegt bei 2.48 eV, d.h. beim gleichen Wert, der für die zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen verwendet wurde. Die Anregung erfolgt also energetisch hoch oberhalb der Absorptionskante, d.h. in höher angeregte Zustände. In Abbildung 6.11 ist unter der Absorption einer Probe mit $R \approx 3.0$ nm die differentielle Absorption bei oben beschriebener Anregung für 100 ps breite zeitliche Fenster während der Anregung und für verschiedene Zeiten danach gezeigt. Die zeitliche Entwicklung des Ausbleichens sieht ähnlich aus wie die Intensitätsabhängigkeit im ns-Pump-Probe-Experiment. Während des Pumpimpulses (Zeitdelay 0 ns) sind nicht nur die niedrigsten Zustände (bei 2.0 eV) ausgebleicht, sondern ebenso noch höhere Zustände (Peak bei 2.1 eV und Ausläufer bis 2.3 eV). Für längere Zeiten nach der Anregung fällt jedoch dieser Anteil des Ausbleichens schnell ab, indem die Ladungsträger in die niedrigsten Zustände relaxieren. Dies ist auch aus dem zeitlichen Verlauf des Ausbleichens in Abbildung 6.12 erkennbar, da das $-\Delta\alpha d$ -Signal bei 2.1 eV nach 1 ns fast schon wieder auf null abgefallen ist. Bei 2.0 eV hingegen zeigt sich zunächst auch ein schneller Abfall, dann jedoch flacht der Abfall ab und nach 8 ns ist noch etwa die Hälfte des Ausbleichensignal verglichen mit dem Zeitpunkt der Anregung erhalten.

Durch direkten Vergleich mit der linearen Absorption läßt sich im Ausläufer der Absorption und am Rand des Ausbleichens bei 1.9 eV wiederum ein Bereich mit $\alpha d < 0$, d.h. mit optischem Gain, feststellen. Eine exakte Bestimmung der Größe des Gains in diesem Experiment ist schwierig, da hier die Nulllinie nicht ganz eindeutig festzulegen ist.

Wenn man dieses Verhalten nun mit der Probe für $R \sim 2.3$ nm vergleicht, dann stellt man zunächst fest, daß der Betrag des Maximums des Ausbleichensignal bei gleichen Anregungsbedingungen viel geringer ist. Die gesamte Ausbleichbande geht recht schnell und über den gesamten Bereich etwa einheitlich zurück. Die Doppelstruktur, die im Spektralbereich bei 2.2 und 2.3 eV stehenbleibt, ist nur sehr schwach ausgeprägt.

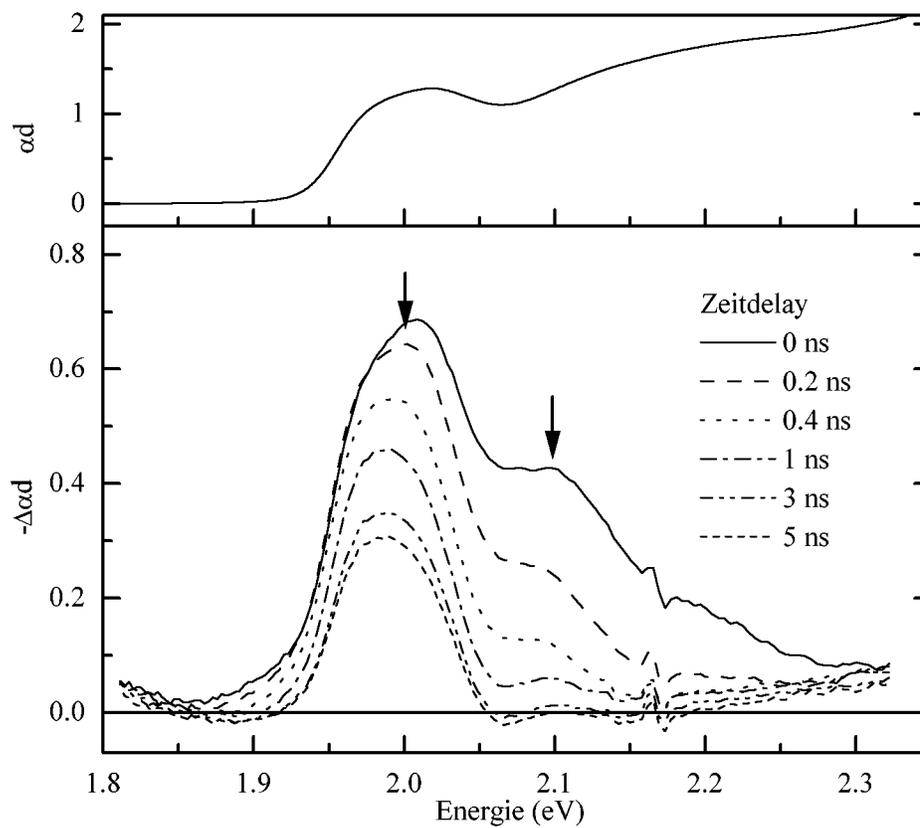


Abbildung 6.11: (oben) Lineare Absorption und (unten) Änderung der Absorption $\Delta\alpha_d$ für verschiedene Zeiten nach dem Pumpimpuls für eine Probe CdSe QDs mit $R \sim 3.0$ nm.

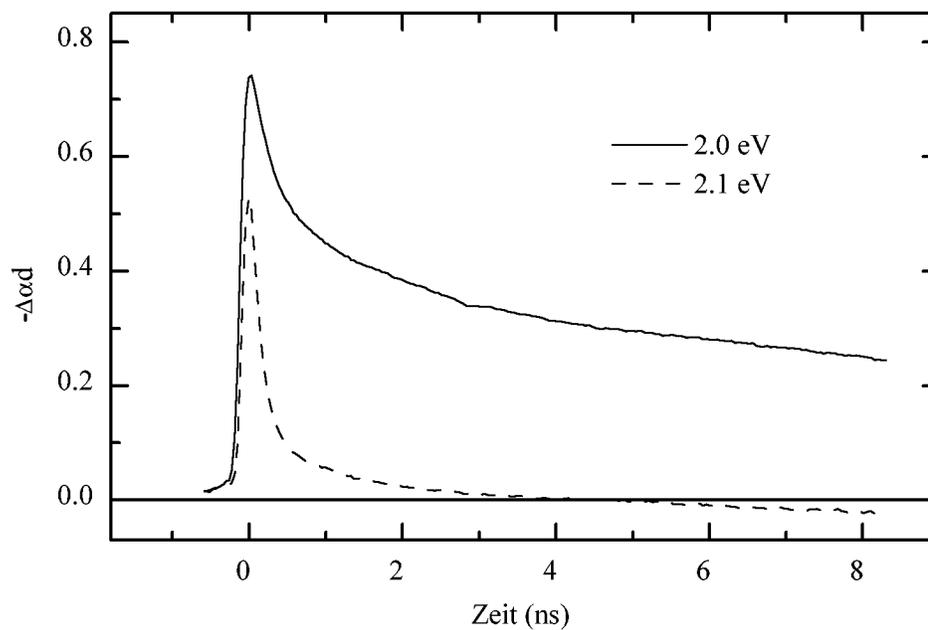


Abbildung 6.12: Zeitliche Entwicklung des Ausbleichsignals $\Delta\alpha_d$ für die beiden, in Abbildung 6.11 durch Pfeile markierten Energien

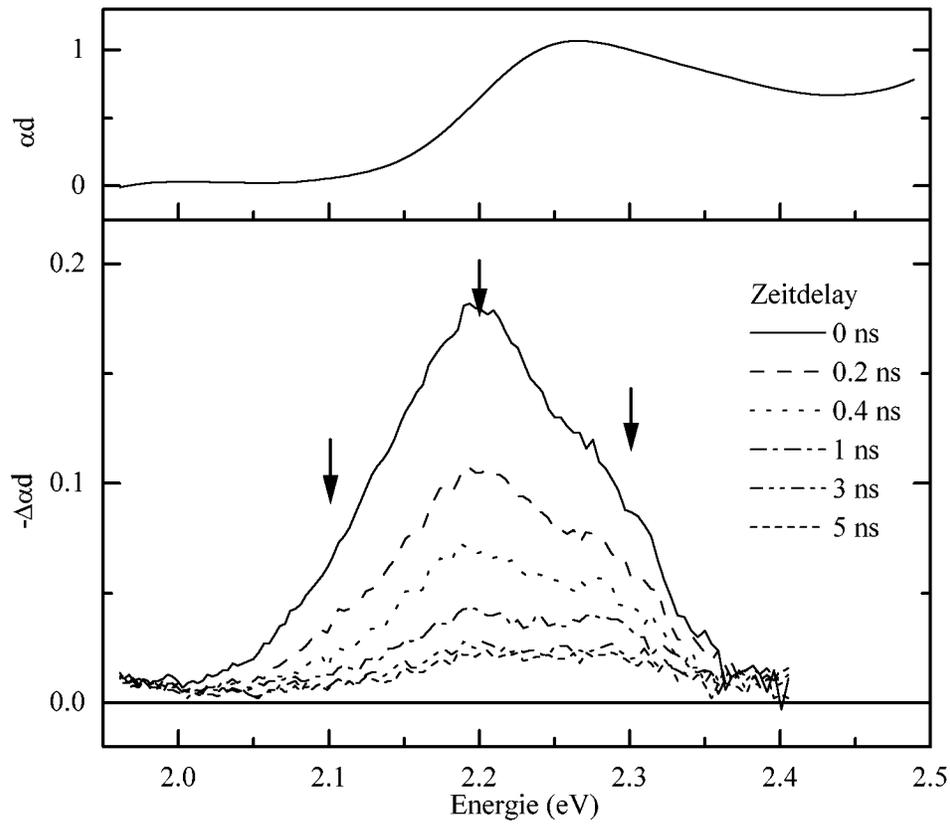


Abbildung 6.13: (oben) Lineare Absorption und (unten) Änderung der Absorption $\Delta\alpha_d$ für verschiedene Zeiten nach dem Pumpimpuls für eine Probe CdSe QDs mit $R \sim 2.3$ nm.

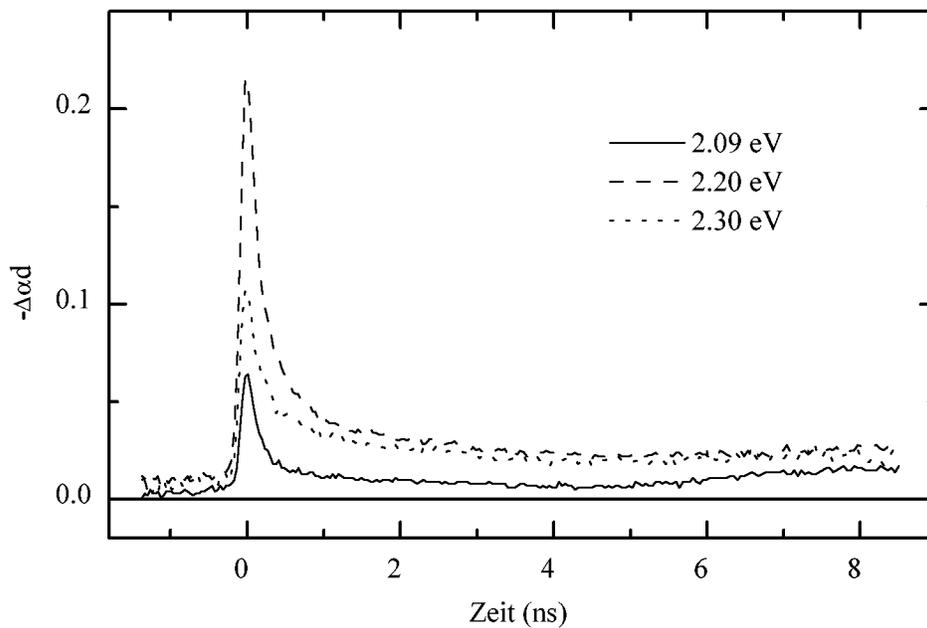


Abbildung 6.14: Zeitliche Entwicklung des Ausbleichsignals $\Delta\alpha_d$ für die drei, in Abbildung 6.13 durch Pfeile markierten Energien

Entsprechend zeigt sich auch im Zeitverlauf des Ausbleichens vor allem der schnelle Rückgang des Signals bei allen ausgewählten Energien und nur ein sehr kleiner Anteil des Signals bleibt zwischen 2.2 und 2.3 eV nach einigen ns noch stehen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die quantisierten Ein- und Zwei-Paar-Zustände zweier Halbleitermaterialien im dreidimensionalen Confinement untersucht. Die Proben mit sphärischen Kristalliten im Nanometer-Bereich zum einen aus CuBr, zum anderen aus CdSe, eingebettet in eine Glasmatrix waren durch diffusionskontrolliertes Wachstum während einer Temperprozedur hergestellt worden.

Der Halbleiter CuBr mit einem kleinen Bohr-Radius (klein gegenüber dem Kristallradius) und einer großen Exzitonen-Bindungsenergie steht modellhaft für ein System im schwachen Confinement, bei dem exzitonsche Eigenschaften noch weitgehend erhalten sind. Allerdings ist die Schwerpunktsbewegung des Elektron-Loch-Paars durch den Potentialtopf eingeschränkt und damit die Energie quantisiert. Entsprechendes gilt für Zwei-Paar-Zustände, die den Biexzitonen im Volumenmaterial entsprechen.

Der Einfluß eines größenabhängigen dreidimensionalen Confinements auf die Ein- und Zwei-Paar-Zustände kann über die Lumineszenz beobachtet werden. Dazu wurde die quasi-stationäre und die zeitaufgelöste Lumineszenz von CuBr Quantum Dots, die mit verschiedenen Wachstumsprozessen hergestellt worden waren, über einen weiten Größenbereich (mittlere Radien zwischen dem ein- und sechsfachen des Bohr-Radius) untersucht.

Ein strahlender Übergang energetisch unterhalb der Exzitonen-Lumineszenz wurde beobachtet und aufgrund seiner Lage und Intensitätsabhängigkeit einem Biexzitonen-Zustand zugeordnet. Beide Zustände verschieben ihre energetische Lage für abnehmende Dotgrößen. Eine mit dem Confinement zunehmende Biexzitonen-Bindungsenergie wurde bestätigt. In zeitaufgelösten Experimenten bei mittleren Anregungsdichten von 1 mJ/cm^2 zeigt die Lumineszenz des Biexzitonenzustands eine langsamere Anstiegszeit und einen schnelleren Zerfall im Vergleich zur Exzitonenlumineszenz. Die Zerfallszeit nimmt mit wachsender Dichte der angeregten Paare ab, was eine Zunahme dichteabhängiger Rekombinationkanäle anzeigt.

Die Experimente bestätigen die theoretisch erhaltenen Ergebnisse [28,95] über die Zunahme Biexzitonen-Bindungsenergie und entsprechende Experimente über die Biexzitonenlumineszenz in CuCl Quantum Dots, die in Refs. [83,84] vorgestellt worden waren. Es ist wichtig anzumerken, daß der Absolutwert der Biexzitonenbindungsenergie um mehr als einen Faktor zwei zunimmt, wenn der Dotradius auf den Wert des Exzitonenradius abnimmt.

Im Gegensatz dazu ist CdSe mit einem größerem Bohr-Radius (so daß sich Nanokristallite herstellen lassen, die kleiner sind) und kleinerer Exzitonen-Bindungsenergie ein Material, mit dem man sehr gut Quantum Dots im Bereich des starken Confinements untersuchen kann. Die Elektronen und Löcher sind hier getrennt quantisiert und die Coulomb-Wechselwirkung wird als Störung behandelt. Berücksichtigt werden muß jedoch die Valenzbandstruktur des Halbleiters auf die Lochzustände, da das Confinement zu einem Mischen der Valenzbandzustände führt. Dies hat eine starke Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten und der größenabhängigen Lagen der Zustände zur Folge. Es sind sowohl Übergänge von angeregten Lochzuständen zum Elektronengrundzustand als auch die Bildung von Zwei-Paar-Zuständen mit Löchern in verschiedenen angeregten Zuständen erlaubt.

Eine zuverlässige Zuordnung der Ein-Paar-Zustände braucht Informationen von verschiedenen experimentellen Methoden, welche eine Größenselektivität ermöglichen. Durch Vergleich der Ergebnisse von PL, PP und PLE-Experimenten konnte für die Energien der niedrigsten Ein-Paar-Zustände eine allgemeine Größenabhängigkeit in den Experimenten — unabhängig vom Herstellungsprozeß — aufgestellt werden. Ein inhärenter experimenteller Fehler existiert durch eine Feinstruktur des $(1S_{3/2}, 1s_e)$ Zustands hervorgerufen durch die Austauschwechselwirkung. In der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie konnte diese Feinstruktur bei einer sehr kleinen Linienbreite von einigen meV für den niedrigsten Paarzustand aufgelöst werden. Für Quantum Dot Größen unter $R < a_B$ erscheint der $(1P_{3/2}, 1p_e)$ Zustand energetisch viel näher als von der Theorie vorhergesagt. Die Ordnung der optischen Übergänge wird wie folgt vorgeschlagen: $(1S_{3/2}, 1s_e)$, $(2S_{3/2}, 1s_e)$ und $(1P_{3/2}, 1p_e)$. Der $(1S_{1/2}, 1s_e)$ Übergang ist schwach und erscheint wahrscheinlich oberhalb des $(1P_{3/2}, 1p_e)$ Zustands für kleine Radien.

Zwei-Paar-Zustände konnten in der quasi-stationären und der zeitaufgelösten Lumineszenz unter hoher Anregung identifiziert werden. Der Zwei-Paar-Zustand kann leicht in ein Photon und einen Ein-Paar-Zustand zerfallen. Aus dem Vergleich der Gain- und Lumineszenzspektren kann der Gain durch einen Übergang aus Zwei-Paar-Zuständen erklärt werden. In differentieller Absorption können die stimulierten Übergänge aus diesem System als Gain sichtbar gemacht werden, wenn die Besetzung der Zustände invertiert ist. Durch die Vielzahl neuer erlaubter Übergänge wird im Experiment ein breites, quasikontinuierliches Gainspektrum gefunden.

Literaturverzeichnis

- [1] *V.L. Colvin, M.C. Schlamp, A.P. Alivisatos*, Nature **370**, 354 (1994).
- [2] *D.J. Norris, A. Sacra, C.B. Murray, M.G. Bawendi*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2612 (1994).
- [3] *M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, A.I. Ekimov*, Phys. Rev. B **53**, 1336 (1996).
- [4] *U. Woggon, F. Gindele, O. Wind, C. Klingshirn*, Phys. Rev. B **54**, 1506 (1996).
- [5] *Al.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, M. Bawendi*, Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996).
- [6] *U. Woggon*, Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1996).
- [7] *S.V. Gaponenko, E.P. Petrov, U. Woggon, O. Wind, C. Klingshirn, Y.H. Xie, I.N. Germanenko, A.P. Stupak*, J. Lumin. **70**, 280 (1996).
- [8] *Landolt-Börnstein*, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, New Series **III/17b**, ed. O. Madelung, Springer Verlag, Berlin (1982).
- [9] *C. Klingshirn*, Excited States in Semiconductors, in: Optical Properties of Excited States in Solids, ed. B. Di Bartolo, NATO ASI Series B **301** (1991).
- [10] *Al.L. Efros, A.L. Efros*, Sov. Phys. Semicond. **16**, 772 (1982).
- [11] *L.E. Brus*, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- [12] *L. Banyai, Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch*, Phys. Rev. B **38**, 8142 (1988).
- [13] *H. Weller, H.M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Dieman*, Chem. Phys. Lett. **129**, 615 (1986).
- [14] *D.B. Tran Thoai, Y.Z. Hu, S.W. Koch*, Phys. Rev. B **42**, 11261 (1990).
- [15] *L. Banyai, P. Gilliot, Y.Z. Hu, S.W. Koch*, Phys. Rev. B **45**, 14136 (1992).
- [16] *Al.L. Efros*, Superlattices and Microstruct. **11**, 167 (1992).
- [17] *S. Nomura, T. Kobayashi*, Solid State Commun. **78**, 680 (1991).

- [18] *A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina, Al.L. Efros*, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 100 (1993).
- [19] *S.W. Koch, Y.Z. Hu, B. Fluegel, N. Peyghambarian*, J. Cryst. Growth **117**, 592 (1992).
- [20] *J.M. Luttinger, W. Kohn*, Phys. Rev. **97**, 869 (1955).
- [21] *J.M. Luttinger*, Phys. Rev. **102**, 1030 (1956).
- [22] *N. Peyghambarian, S.W. Koch, A. Mysyrowicz*, Introduction to semiconductor optics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1993).
- [23] *A. Baldereschi, N.O. Lipari*, Phys. Rev. B **3**, 439 (1971).
- [24] *A. Baldereschi, N.O. Lipari*, Phys. Rev. B **8**, 2697 (1973).
- [25] *Jian-Bai Xia*, Phys. Rev. B **40**, 8500 (1989).
- [26] *B. Grigoryan, E.M. Kazaryan, Al.L. Efros, T.V. Yazeva*, Sov. Phys. Solid State **32**, 1031 (1990).
- [27] *S. Nomura, Y. Segawa, T. Kobayashi*, Phys. Rev. B **49**, 13571 (1994).
- [28] *Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch*, Phys. Rev. B **42**, 1713 (1990).
- [29] *Al.L. Efros, A.V. Rodina*, Solid State Commun. **72**, 645 (1989).
- [30] *E.O. Kane*, J. Phys. Chem. Solids **1**, 249 (1957).
- [31] *R.L. Aggarwal*, in Semiconductors and Semimetals, R.K. Willardson and A.C. Beer, eds. (Academic, New York) **9**, 151 (1972).
- [32] *F. Gindele*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1995).
- [33] *U. Woggon, O. Wind, F. Gindele, E. Tsitsishvili, M. Müller*, J. Lumin. **70**, 269 (1996).
- [34] *Al.L. Efros*, Phys. Rev. B **46**, 7448 (1992).
- [35] *Al.L. Efros, A.V. Rodina*, Phys. Rev. B **47**, 10005 (1993).
- [36] *U. Rössler, H.R. Trebbin*, Phys. Rev. B **23**, 1961 (1981).
- [37] *L.C. Andreani, F. Bassani*, Phys. Rev. B **41**, 7536 (1990).
- [38] *M. Potemski, J.C. Maan, A. Fasolino, K. Ploog, G. Weimann*, Surf. Sci. **229**, 151 (1990).
- [39] *T. Takagahara*, Phys. Rev. B **47**, 4569 (1993).
- [40] *G.L. Bir, G.E. Pikus*, Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors, Wiley, New York (1975).

- [41] *V.P. Kochereshko, G.V. Mikhailov, I.N. Ural'tsev*, Sov. Phys. Solid State **25**, 439 (1983).
- [42] *M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, M.G. Bawendi, Al.L. Efros, M. Rosen*, Phys. Rev. Lett **75**, 3728 (1995).
- [43] *S.H. Park, R.A. Morgan, Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch, N. Peyghambarian*, J. Opt. Soc. Am. B **7**, 2097 (1990).
- [44] *H.P. Rooksby*, J. Soc. Glass. Techn. **16**, 171 (1932).
- [45] *G. Schmidt*, Silikattechn. **14**, 12 (1963).
- [46] *A.I. Ekimov, Al.L. Efros, A.A. Onushchenko*, Solid State Commun. **56**, 921 (1985).
- [47] *U. Woggon, M. Müller, U. Lembke, I. Rückmann, J. Cesnulevicius*, Superlattices and Microstruct. **9**, 245 (1991).
- [48] *M. Saleh*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1993).
- [49] *Li-Chi Liu, S.H. Risbud*, J. Appl. Phys. **68**, 28 (1990).
- [50] *F.F. Abraham*, Homogeneous Nucleation Theory, Academic Press, New York (1974).
- [51] *I.M. Lifshitz, V.V. Slezov*, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [52] *P. Gilliot, J.C. Merle, R. Levy, M. Robino, B. Hönerlage*, phys. stat. sol. (b) **153**, 403 (1989).
- [53] *U. Woggon, O. Wind, W. Langbein, O. Gogolin, C. Klingshirn*, J. Lumin. **59**, 135 (1994).
- [54] *B.S. Kulinkin, V.A. Petrovskii, V.A. Tsekhomskii, M.F. Shchanov*, Phys. Chem. Glasses **14**, 470 (1988).
- [55] *M.I. Vasilev, N.A. Grigorev, B.S. Kulinkin, V.A. Tsekhomskii*, Phys. Chem. Glasses **17**, 594 (1991).
- [56] *T. Itoh, Y. Iwabuchi, M. Kataoka*, phys. stat. sol. (b) **145**, 567 (1988).
- [57] *Y. Masumoto, T. Kawamura*, Appl. Phys. Lett. **62**, 225 (1993).
- [58] *D. Fröhlich, M. Haselhoff, K. Reimann, T. Itoh*, Solid State Commun. **94**, 189 (1995).
- [59] *M.J. Hytch, M. Gandais*, Phil. Mag. A **72**, 619 (1995).
- [60] *C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoïn, J.-P. Boilot, M. Chamarro*, J. Cryst. Growth **159**, 861 (1996).
- [61] *Ch.K. Rhodes*, Excimer Lasers, Topics Appl. Phys. **30**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1984).

- [62] *W. Demtröder*, Laserspektroskopie, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1991).
- [63] *F.K. Kneubühl, M.W. Sgrist*, Laser, Teubner, Stuttgart (1989).
- [64] *C. Klingshirn*, Semiconductor Optics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1995).
- [65] *S. Szatmari, F.P. Schäfer*, Opt. Commun. **48**, 279 (1983).
- [66] *O. Wind*, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1993).
- [67] *B. Hönerlage, R. Levy, J.B. Grun, C. Klingshirn, K. Bohnert*, Physics Reports **124**, 161 (1985).
- [68] *J.B. Grun, C. Comte, R. Levy, E. Ostertag*, J. Lumin. **12&13**, 587 (1976).
- [69] *N. Nagasawa, S. Koizumi, T. Mita, M. Ueta*, J. Lumin. **12&13**, 587 (1976).
- [70] *Y. Nozue*, J. Phys. Soc. Japan **51**, 1840 (1982).
- [71] *B. Hönerlage, U. Rössler, Vu Duy Phach, A. Bivas, J.B. Grun*, Phys. Rev. B **22**, 797 (1980).
- [72] *N. Nagasawa, M. Kuwata, E. Hanamura, T. Itoh, A. Mysyrowicz*, Appl. Phys. Lett. **55**, 1999 (1989).
- [73] *A.I. Ekimov, A.A. Onushchenko, M.E. Raikh, A.L. Efros*, Sov. Phys. JETP **63**, 1054 (1986).
- [74] *T. Itoh, Y. Iwabuchi, T. Kirihara*, phys. stat. sol. (b) **146**, 531 (1988).
- [75] *E. Hanamura*, Phys. Rev. B **37**, 1273 (1988).
- [76] *U. Woggon, F. Henneberger, M. Müller*, phys. stat. sol. (b) **150**, 641 (1988).
- [77] *L.G. Zimin, S.V. Gaponenko, V.Yu. Lebed, I.E. Malinovskii, I.N. Germanenko*, J. Lumin. **46**, 101 (1990).
- [78] *L. Belleguie, L. Banyai*, Phys. Rev. B **44**, 8785 (1991).
- [79] *B. Kippelen, R. Levy, P. Faller, P. Gilliot, L. Belleguie*, Appl. Phys. Lett. **59**, 3378 (1991).
- [80] *P. Faller, B. Kippelen, B. Hönerlage, R. Levy*, Opt. Mat. **2**, 39 (1993).
- [81] *Y. Masumoto, M. Yamazaki, H. Sugawara*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1527 (1989).
- [82] *P. Gilliot, B. Hönerlage, R. Levy, J.B. Grun*, phys. stat. sol. (b) **159**, 259 (1990).
- [83] *R. Levy, L. Mager, P. Gilliot, B. Hönerlage*, Phys. Rev. B **44**, 11286 (1991).
- [84] *T. Itoh, F. Jin, Y. Iwabuchi, T. Ikehara*, Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, ed. by T. Kobayashi, Springer, Berlin (1989).

- [85] *L. Banyai*, Habilitationsschrift, Universität Frankfurt/Main (1992).
- [86] *L. Banyai*, Phys. Rev. B **39**, 8022 (1989).
- [87] *T. Takagahara*, Phys. Rev. B **36**, 9293 (1989).
- [88] *B.G. Potter, J.H. Simmons*, Phys. Rev. B **37**, 10838 (1988).
- [89] *F. Yan, J.M. Parker*, J. Noncryst. Solids **112**, 277 (1989).
- [90] *M.P.A. Müller, U. Lembke, U. Woggon, I. Rückmann*, J. Noncryst. Solids **144**, 240 (1992).
- [91] *B. Hönerlage, C. Klingshirn, J.B. Grun*, phys. stat. sol. (b) **78**, 599 (1976).
- [92] *Y. Masumoto, Y. Unuma, S. Shionoya*, Semiconductors Probed by Ultrafast Spectroscopy **1**, 307 (1984).
- [93] *Y. Unuma, Y. Masumoto, S. Shionoya*, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1200 (1982).
- [94] *S. Lewonczuk, J. Ringeissen, S. Nikitine*, J. de Physique **32**, 941 (1971).
- [95] *Y.Z. Hu, S.W. Koch, M. Lindberg, N. Peyghambarian, E.L. Pollock, F.F. Abraham*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1805 (1990).
- [96] *M. Aven, J.S. Prenner*, Physics and Chemistry of II–VI Compounds, North Holland Publ. Comp. (1967).
- [97] *D.J. Norris, M.G. Bawendi*, J. Chem. Phys. **103**, 5260 (1995).
- [98] *W. Hoheisel, V.L. Colvin, C.S. Johnson, A.P. Alivisatos*, J. Chem. Phys. **101**, 8455 (1994).
- [99] *P.A.M. Rodrigues, G. Tamulaitis, P.Y. Yu, S.H. Risbud*, Solid State Commun. **94**, 583 (1995).
- [100] *M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, A.I. Ekimov*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, Suppl. 34-1, 12 (1995).
- [101] *M. Nirmal, C.B. Murray, M.G. Bawendi*, Phys. Rev. B **50**, 2293 (1994).
- [102] *K.I. Kang, A.D. Kepner, S.V. Gaponenko, S.W. Koch, Y.Z. Hu, N. Peyghambarian*, Phys. Rev. B **48**, 15449 (1993).
- [103] *V. Klimov, S. Hunsche, H. Kurz*, Phys. Rev. B **50**, 8110 (1994).
- [104] *V.S. Dneprovskii, V.I. Klimov, D.K. Okorokov, Yu.V. Vandyshev*, phys. stat. sol. (b) **173**, 405 (1992).
- [105] *V.S. Dneprovskii, V.I. Klimov, D.K. Okorokov, Yu.V. Vandyshev*, Solid State Commun. **81**, 227 (1992).
- [106] *Yu.V. Vandyshev, V.S. Dneprovskii, V.I. Klimov*, Sov. Phys. JETP **74**, 144 (1992).

- [107] *H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, Y.Z. Hu, N. Peyghambarian, U. Woggon*, Proc. Conf. Nonlinear Optics, Hawai (1994), Postdeadline Paper PD3.
- [108] *H. Giessen*, Dissertation, University of Arizona, USA (1995).
- [109] *U. Woggon, O. Wind, C. Klingshirn, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian*, Mat. Sci. Forum **182-184**, 93 (1995).
- [110] *Y.Z. Hu, H. Giessen, N. Peyghambarian, S.W. Koch*, Phys. Rev. B **96**, 4814 (1996).
- [111] *H. Schwab, C. Dörfeld, E.O. Göbel, J.M. Hvam, C. Klingshirn, J. Kuhl, V.G. Lyssenko, F.A. Majumder, G. Noll, J. Nunnenkamp, K.H. Pantke, R. Renner, A. Rezitsky, U. Siegner, H.E. Swoboda, Ch. Weber*, phys. stat. sol. (b) **172**, 479 (1992).
- [112] *R. Leonelli, A. Manar, J.B. Grun, B. Hönerlage*, Phys. Rev. B **45**, 4141 (1992).

Abbildungsverzeichnis

2.1	<i>Dispersion der Exzitonenserien und Absorptionsspektrum bei schwacher und bei starker Dämpfung.</i>	10
2.2	<i>Elektron und Loch in einer Halbleiter-Kugel mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 umgeben von einem Matrixmaterial mit ϵ_1.</i>	12
2.3	<i>Schema der dipolerlaubten optischen Übergänge in der Näherung nicht wechselwirkender Teilchen.</i>	15
2.4	<i>Radiusabhängige Confinement-Energie für verschiedene dipolerlaubte Übergänge.</i>	15
2.5	<i>Bandstruktur von Halbleitern mit (kubischer) Zinkblende- und (hexagonaler) Wurtzit-Struktur.</i>	18
2.6	<i>Schema der Elektronen- und Lochzustände sowie der dipolerlaubten optischen Übergänge bei Berücksichtigung des Mischens der Valenzbandzustände.</i>	23
2.7	<i>Energiedifferenz zwischen den niedersten optischen Übergängen.</i>	24
2.8	<i>Vergleich experimenteller Absorptionsspektren von CdSe Quantum Dots mit berechneten Übergängen.</i>	26
2.9	<i>Schema zur Aufhebung der Entartung des ($1S_{3/2}$, $1s_e$) Paarzustandes durch nichtsphärische Form, Kristallfeldaufspaltung und Austauschwechselwirkung.</i>	27
2.10	<i>Optische Übergänge im Zwei-Paar-System von Quantum Dots.</i>	29
3.1	<i>Schematische Darstellung der verschiedenen Prozesse beim Wachstum von Halbleiterkristalliten in Glas: a) Nukleation, b) und c) normales Wachstum und d) konkurrierendes Wachstum.</i>	34
3.2	<i>Konzentration um Halbleiterkristallite während des Wachstums. \bar{C} ist die Durchschnittskonzentration in der übersättigten Lösung, C_0 die Konzentration innerhalb der Kristallite.</i>	36
3.3	<i>Vergleich der verschiedenen Größenverteilungen: Lifshitz-Slezov-Verteilung (durchgezogen) und Gaußverteilung (gestrichelt).</i>	37
3.4	<i>Beispiel für die Abhängigkeit des Dotradius von der Temperzeit.</i>	38
3.5	<i>Größenverteilung von CdSe Kristalliten, die (a) bei $580^\circ\text{C}/80\text{h}$ und (b) bei $600^\circ\text{C}/170\text{h}$ gewachsen wurden, gemessen mit Röntgenkleinwinkelstreuung.</i>	39
3.6	<i>HRTEM-Bilder von $\text{CdS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ Nanokristalliten verschiedener Größen in Wurtzitstruktur. (a) Projektion entlang der c-Achse ($675^\circ\text{C} / 48\text{h}$). (b) Projektion entlang der c-Achse ($675^\circ\text{C} / 96\text{h}$). (c) Projektion entlang einer Richtung nahe der a-Achse ($675^\circ\text{C} / 96\text{h}$). (d) (0002) Gitterstreifen ($700^\circ\text{C} / 96\text{h}$).</i>	40

4.1	<i>Potentialkurven eines Excimer-Moleküls</i>	44
4.2	<i>Energieniveaus eines Farbstoffmoleküls</i>	45
4.3	<i>Schema des Aufbaus für Pump-Probe-Messungen mit ns-Laserpulslen.</i>	47
4.4	<i>Aufbau des QTD-Lasers</i>	49
4.5	<i>Prinzipieller Aufbau einer Streakkamera</i>	51
4.6	<i>Versuchsaufbau für zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen.</i>	53
5.1	<i>Exzitonen- und Biexzitonnenniveaus und die wichtigsten Biexzitonenübergänge in CuBr Volumenmaterial.</i>	56
5.2	<i>Absorptionsspektren von CuBr Quantum Dots mit unterschiedlichen Radien: (1) $R = 6.75$, (2) 3.8 und (3) 1.8 nm.</i>	59
5.3	<i>Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz verschiedener Proben der Serie 1, getempert bei 550°C/ für (a) 43 h, (b) 27 h, (c) 8 h und (d) 1 h.</i>	60
5.4	<i>Intensitätsabhängigkeit der Lumineszenz verschiedener Proben der Serie 2, getempert bei für 1 h bei (a) 580°C und (b) 475°C.</i>	61
5.5	<i>Abhängigkeit der Lumineszenzintensität des H- und L-Peaks von der Anregungsintensität für die Probe mit $R = 3$ nm.</i>	62
5.6	<i>Energetische Verschiebung der Maxima der L- und H-Peaks mit dem mittleren Dotradius.</i>	63
5.7	<i>Zeitaufgelöste Lumineszenz der Probe mit $R = 4.4$ nm in jeweils 200 ps breiten zeitlichen Fenstern zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung.</i>	65
5.8	<i>Zerfallskurven der Exzitonen- und Biexzitonenlumineszenz der Probe mit $R = 4.4$ nm unter gleichen Anregungsbedingungen wie in 5.7.</i>	65
5.9	<i>Lumineszenzzerfall der Probe mit $R = 3$ nm für Exzitonen- und Biexzitonen bei einer Energiedichte von 1 mJ/cm².</i>	66
5.10	<i>Lumineszenzzerfall wie in 5.9 bei einer Energiedichte von 10 mJ/cm².</i>	66
5.11	<i>Zeitabhängigkeit der Intensität der Biexzitonenlumineszenz (volle Kreise) von CuBr Volumenmaterial bei Band-Band-Anregung.</i>	68
5.12	<i>Biexzitonenbindungsenergie δE_2 als Funktion des Dotradius.</i>	71
5.13	<i>Vergleich der Biexzitonen-Bindungsenergie von CuBr Quantum Dots aus Lumineszenz-Experimenten mit der Theorie für zwei verschiedene Verhältnisse der effektiven Massen.</i>	72
6.1	<i>Aufbau eines Kristallgitters mit Wurtzitstruktur</i>	74
6.2	<i>Lineare Absorption, Photolumineszenz, differentielle Absorption und Photolumineszenz-Anregungs-Spektren von CdSe Quantum Dots ($R \sim 2.5$ nm).</i>	75
6.3	<i>Lineare Absorption und größen selektive Photolumineszenz-Spektren von CdSe Quantum Dots ($R \sim 2.5$ nm).</i>	78
6.4	<i>Lineare Absorption und größenabhängige differentielle Absorption von CdSe Quantum Dots ($R \sim 2.3$ nm).</i>	79
6.5	<i>Photolumineszenz-Anregungs-Spektren von CdSe Quantum Dots ($R \sim 2.5$ nm).</i>	81
6.6	<i>Experimentell bestimmte Energiedifferenz zwischen den niedrigsten optischen Übergängen.</i>	83
6.7	<i>Lineare Absorption und differentielle Absorption für verschiedene Pumpintensitäten ($R \sim 2.7$ nm). Gain-Spektren in Einheiten von $\Delta\alpha d$.</i>	85

6.8	(a) Lineare Absorption αd und differentielle Absorption $\Delta\alpha d$ für die Pumpintensitäten (i) 10, (ii) 100, (iii) 400 und (iv) 1400 kW/cm ² ($R \sim 2.5$ nm). (b) Gain-Spektren in Einheiten von $\Delta\alpha d$ für die gleichen Intensitäten. (c) Entwicklung der Lumineszenzspektren (durchgehend), gleiche Intensitäten. Die gestrichelte Linie zeigt eine Entfaltung von Kurve (iv) mit vier Peaks. .	87
6.9	Zeitaufgelöste Lumineszenzspektren einer Probe mit $R \sim 2.7$ nm in 200 ps breiten zeitlichen Fenstern.	90
6.10	Zerfallskurven der Lumineszenz der Probe mit $R \sim 2.7$ nm.	91
6.11	Lineare Absorption und Änderung der Absorption $\Delta\alpha d$ für verschiedene Zeiten nach dem Pumpimpuls für eine Probe CdSe QDs mit $R \sim 3.0$ nm. . . .	93
6.12	Zeitliche Entwicklung des Ausbleichsignals der Probe aus 6.11.	93
6.13	Lineare Absorption und Änderung der Absorption $\Delta\alpha d$ für verschiedene Zeiten nach dem Pumpimpuls für eine Probe CdSe QDs mit $R \sim 2.3$ nm. . . .	94
6.14	Zeitliche Entwicklung des Ausbleichsignals der Probe aus 6.13.	94

Danksagung

Auf diesem Wege möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke ganz herzlich

- Prof. Dr. Claus Klingshirn für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und wertvolle Anregungen
- Dr. habil. Ulrike Woggon für die interessante Themenstellung, die ausgezeichnete Betreuung der Arbeit sowie stetige Unterstützung
- Prof. Dr. Heinz Kalt und Dr. Farid A. Majumder für viele Anregungen
- Dr. Wolfgang Langbein für viele gute Ideen zur Realisierung des experimentellen Aufbaus und zur Auswertung der Messungen
- Alexander Hepting und den Werkstätten des Instituts für die Hilfe bei der Bewältigung vieler technischer Probleme
- unseren Rechnergurus Dietrich Luerßen, Alexander Jolk und Michael Portuné für die ständige Unterstützung im Kampf mit Hard- und Software
- meinen Diplomanden Frank Gindele und Jochen Bitzer für die gute Zusammenarbeit und die Überlassung von Meßdaten
- Dr. Helena Tsitsishvili, Tblissi, und Frank Gindele für die Rechnungen zu Energieniveaus in Quantum Dots
- den Damen vom Institutssekretariat Frau Helfen, Frau Weißenburger und Frau Brenkman für ständige und freundliche Beseitigung aller bürokratischer Widernisse
- der ganzen Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre, dauernde Hilfsbereitschaft, anregende Diskussionen auf allen Gebieten und für viele gesellige Stunden
- Dr. M. Müller, Jena, und Dr. O. Gogolin, Tblissi, für die hochwertigen Proben
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der Arbeit
- meinen Eltern für ihre dauernde Unterstützung und Förderung
- Christine für viel Ansporn und den ganzen Rest

Vielen Dank!

Lebenslauf

Oliver Wind

geboren am 13.02.1966 in Pirmasens

- | | |
|-------------|--|
| 1972 - 1976 | Grundschule in Pirmasens |
| 1976 - 1985 | Staatliches Immanuel Kant-Gymnasium in Pirmasens |
| 1985 - 1986 | Wehrdienst in Kusel |
| 1986 - 1993 | Studium der Physik an der Universität Kaiserslautern
Vertiefungsrichtung Experimentalphysik, Nebenfach Informatik |
| 28.05.1993 | Abschluß der Diplomhauptprüfung |
| 1993 | Beginn der Doktorarbeit am Fachbereich Physik der
Universität Kaiserslautern
Betreuer: Prof. Dr. C. Klingshirn |
| 1994 - 1997 | Weiterführung der Arbeit am Institut für Angewandte Physik
der Universität Karlsruhe
Betreuer: Prof. Dr. C. Klingshirn |