

---

# Prinzipien der Energiekonversion in gezielt optimierten Heteronanostrukturen

---

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

Vorgelegt beim Fachbereich  
Biochemie, Chemie und Pharmazie  
der Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von

**Phuong Thao Trinh**

aus Marburg

Frankfurt am Main 2023  
(D30)

Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der Goethe-Universität  
Frankfurt am Main als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Clemens Glaubitz  
1. Gutachter: Prof. Dr. Josef Wachtveitl  
2. Gutachter: Prof. Dr. Nina Morgner  
Datum der Disputation: \_\_\_\_\_





---

## Publikationen

- **Ultrafast Separation of Multiexcitons within Core/Shell Quantum Dot Hybrid Systems**  
Trinh, P. T., Hasenstab, S., Braun, M. and Wachtveitl, J., *Nanoscale* 2022, 14, 3561-3567.
- **Two-Photon Absorption Enhancement for Organic Acceptor Molecules with QD Antennas**  
Roth, S., Trinh, P. T. and Wachtveitl, J., *Nanoscale* 2021, 13, 9808-9815.
- **Photodynamics at the CdSe Quantum Dot - Perylene Diimide Interface: Unravelling Excitation Energy and Electron Transfer Pathways**  
Dworak, L., Bottin, A., Roth, S., Trinh, P. T., Müllen, K., Basché, T. and Wachtveitl, J., *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 3277-3284.

## Konferenzbeiträge

- **Poster: Multiexciton Separation in CdSe/CdTe Quantum Dot Hybrid Systems**  
*PhotoIUPAC 2022*, Amsterdam, Netherlands.
- **Vortrag: Ultrafast Separation of Multiexcitons within Core/Shell Quantum Dot Hybrid Systems**  
*IPTC Seminar 2022*, Hirschegg, Austria.
- **Poster: Quantum Dot Based Two-Photon Antenna Systems – Ultrafast Studies on Energy Transfer Processes in Quantum Dot Hybrid Systems**  
*Quantum Dot Conference 2020*, München, Germany.
- **Poster: Morphology Based Investigations of Core/Shell Quantum Dots – Ultrafast Studies on Electron Transfer Processes in Quantum Dot Hybrid Systems**  
*Quantum Dot Conference 2020*, München, Germany.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Quantenpunkte . . . . .	5
2.1.1	Elektronische Eigenschaften . . . . .	5
2.1.2	Photodynamik angeregter Quantenpunkte . . . . .	9
2.1.3	Kern-Schale-Partikel . . . . .	11
2.2	Diarylethen . . . . .	12
2.3	Elektronentransfer . . . . .	16
2.4	Förster-Resonanzenergietransfer . . . . .	18
2.5	Grätzelzelle . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>21</b>
3.1	Photochemische Relaxationsprozesse . . . . .	21
3.2	Statische UV/Vis Spektroskopie . . . . .	23
3.3	Zeitaufgelöste UV/Vis Spektroskopie . . . . .	25
3.3.1	Generierung von ultrakurzen Laserpulsen . . . . .	27
3.3.2	Erzeugung von Abtastpulsen . . . . .	28
3.3.3	Erzeugung von Anregpulsen . . . . .	29
3.3.4	Anreg-Abtast-Experiment . . . . .	33
3.3.5	Aufnahme und Auswertung der Messdaten . . . . .	34
3.4	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Synthese der Quantenpunkte</b>	<b>37</b>
4.1	Chemikalien . . . . .	38
4.2	CdTe/CdSe . . . . .	39
4.2.1	CdTe . . . . .	39
4.2.2	CdTe/CdSe . . . . .	39
4.2.3	Probenpräparation . . . . .	40
4.3	CdSe/ZnS . . . . .	41
4.3.1	CdSe . . . . .	42
4.3.2	CdSe/ZnS . . . . .	42

4.3.3	Probenpräparation . . . . .	42
4.4	CdSe Nanoplatelets . . . . .	43
4.4.1	Probenpräparation . . . . .	43
4.5	CdSe/ZnS/CdTe . . . . .	43
4.5.1	CdSe . . . . .	44
4.5.2	CdSe/ZnS . . . . .	44
4.5.3	CdSe/ZnS/CdTe . . . . .	44
4.5.4	CdSe/CdTe . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Separation von Multiexzitonen</b>	<b>47</b>
5.1	Morphologie . . . . .	48
5.2	Statische Charakterisierung . . . . .	50
5.3	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	56
5.4	Multiexzitonen . . . . .	61
5.5	Fazit . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Elektronentransfer innerhalb Kern/Schale-Partikel</b>	<b>67</b>
6.1	Statische Charakterisierung . . . . .	68
6.2	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	70
6.3	Fazit . . . . .	72
<b>7</b>	<b>Transferprozesse in CdSe/PDI Hybridssystemen</b>	<b>75</b>
7.1	CdSe Quantenpunkt . . . . .	76
7.2	CdSe Nanoplatelet . . . . .	79
7.2.1	Statische Charakterisierung . . . . .	79
7.2.2	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	83
7.3	Fazit . . . . .	89
<b>8</b>	<b>Optimierung photomodulierbarer Fluoreszenz</b>	<b>91</b>
8.1	Vorangegangene Studien . . . . .	92
8.2	BODIPY-DTE Dyade . . . . .	93
8.2.1	Statische Charakterisierung . . . . .	93
8.2.2	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	95
8.3	Quantenpunkt/Dyaden Komplex . . . . .	99
8.3.1	Statische Charakterisierung . . . . .	99
8.3.2	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	103
8.4	Fazit . . . . .	109
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>



<b>Appendix</b>	<b>115</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>125</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>139</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>Danksagung</b>	<b>157</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>159</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>161</b>



Energie ist eine der grundlegenden physikalischen Größen. Ohne Energie könnten keine Prozesse ablaufen, keine Veränderungen stattfinden und keine Materie existieren. Sie kann in verschiedenen Formen wie Licht, Wärme, elektrischer oder chemischer Energie auftreten und ineinander umgewandelt werden. Doch Energie ist nicht nur ein Konzept der Physik, sondern stellt auch einen zentralen Bestandteil im täglichen Leben dar. Der Bedarf an Energie ist enorm und wird voraussichtlich weiter ansteigen, wohingegen die Ressourcen begrenzt sind und der Klimawandel eine zunehmende Bedrohung darstellt.<sup>1</sup> In Bezug auf den Energieverbrauch in privaten Haushalten hat sich in den vergangenen Jahren eine deutliche Entwicklung gezeigt. Während zwischen 2003 und 2013 ein leichter Rückgang um 5,5 % beobachtet werden konnte, nahm der Verbrauch ab 2013 wieder spürbar zu und stieg bis 2018 um 8,9 % an.<sup>2</sup> Angesichts dieser Entwicklung ist davon auszugehen, dass der Verbrauch auch zukünftig weiter zunehmen wird. Um die benötigte Energie bereitzustellen, wird auf begrenzte Ressourcen wie Kohle, Gas und Öl zurückgegriffen. Diese Energiewirtschaft hat jedoch erhebliche Auswirkungen auf das Klima und trägt zur Beschleunigung des Klimawandels bei. Daher ist die ressourcenschonende Umwandlung und Speicherung von Energie von entscheidender Bedeutung für eine nachhaltige Energieversorgung. Die Herausforderung liegt vor allem darin, die Energiegewinnung kostengünstig und effizient zu gestalten.

Im Zusammenhang mit der hocheffizienten Energieumwandlung von Sonnenlicht zu elektrischem Strom haben Quantenpunkte (QDs) sich als eine vielversprechende Materialklasse erwiesen. Die Halbleiternanopartikel zeichnen sich durch ihre einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften aus. Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung ihrer Struktur im Nanometerbereich sind die Ladungsträger dreidimensional eingeschränkt, wodurch der Größenquantisierungseffekt zum Tragen kommt. Durch diesen Effekt entstehen diskrete Energiezustände, deren energetische Lage nicht mehr ausschließlich vom Material, sondern auch von der Größe des Nanopartikels abhängt.<sup>3</sup> Dies erlaubt es, die optischen Eigenschaften des QD spektral bis auf den Nanometer genau an die gewünschte Applikation anzupassen.

Das Alleinstellungsmerkmal der QDs - die breitbandige Absorption mit einem hohen Absorptionseingangsquerschnitt in Kombination mit einer schmalen Fluoreszenzbande - hebt sie als hervorragende Kandidaten für Antennensysteme hervor. Sie bieten die Möglichkeit einer effizienten und selektiven Übertragung der aufgenommenen Energie auf einen Akzeptor und werden daher nicht nur in der Photovoltaikforschung, sondern auch insbesondere als Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)-Donoren eingesetzt.<sup>4-8</sup> Auf diese Weise können die herausragenden Eigenschaften der QDs genutzt werden, um Moleküle durch Verbesserung ihrer photochemischen Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen zugänglich zu machen.<sup>9-11</sup>

Die Optimierung der QDs kann einerseits durch Anpassung der Morphologie erreicht werden, wobei bereits u.a. von Nanorods,<sup>12</sup> Tetrapoden<sup>13</sup> und Nanoplatelets (NPLs)<sup>14</sup> in der Literatur berichtet wurde. Andererseits gibt es die Möglichkeit Heteronanopartikel herzustellen, deren Kern und Schale aus verschiedenen Halbleitern bestehen. Durch geschickte Wahl der Materialien lassen sich unterschiedliche Typen von Kern-Schale-Partikeln herstellen, deren Eigenschaften für den Anwendungszweck optimiert werden können.<sup>15</sup> So ist es möglich Ladungstransferprozesse zu Gunsten von Energietransferprozessen (EET-Prozessen, engl. *excitation energy transfer*) zu unterdrücken, die Fluoreszenzquantenausbeute signifikant zu erhöhen oder die räumliche Trennung der Ladungsträger zu bewirken. Dementsprechend können Halbleiternanokristalle vielseitig in Leuchtdioden,<sup>16,17</sup> Lasern,<sup>18</sup> als biologische Marker,<sup>19</sup> in der Mikroskopie<sup>20</sup> und in der Photovoltaik<sup>11</sup> eingesetzt werden. Das enorme Potential der Halbleiternanopartikel für die Entwicklung effizienter Energiekonversionstechnologien ist unverkennbar.

Aus diesem Grund richtet sich der Fokus in dieser Dissertation auf die Optimierung der Ladungs- und Energietransferdynamik verschiedenster QDs. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf das Design der Heteronanostrukturen gelegt, insbesondere in Bezug auf deren Morphologie und die gezielte Verwendung bestimmter Kern-Schale-Partikel. Diese Strategie ermöglicht es, die Dynamik der Transferprozesse für die jeweilige Anwendung kontrolliert anzupassen.

Es wurde der Elektronentransfer (ET) von CdTe und verschiedenen CdTe/CdSe QDs zum Akzeptormolekül Methylenblau (MB) untersucht. Dabei spielt der Einfluss der CdSe-Schalendicke auf die Geschwindigkeit des Ladungstransferprozesses eine wichtige Rolle. In diesem Zusammenhang wurde weiter überprüft, ob die Separation und somit Verwendung von Multiexzitonen durch die Beschleunigung des ET ermöglicht wird.

Allerdings kann auch die Verlangsamung des ET von Vorteil sein, wenn dadurch die Rekombination der Ladungsträger verhindert wird. Deshalb wurde für

---

CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe QDs der ET im Zusammenhang mit der inerten ZnS-Zwischenschale erforscht. Der Fokus lag auf den Auswirkungen der ZnS-Zwischenschale auf die Geschwindigkeit des Transferprozesses innerhalb der QDs.

Ein weiterer interessanter Aspekt war die Verwendung heißer Elektronen, da auch hierbei enorme Energieverluste vermieden werden können. Dies wurde für CdSe/Perylendiimid (PDI) Hybridsysteme erforscht, indem sowohl die Dynamik des EET als auch die darauffolgenden Prozesse untersucht wurden. Besonders die Unterschiede zwischen CdSe QDs und CdSe NPLs als Energiedonor wurden im Detail betrachtet, da die unterschiedlichen Kristallformen zu Änderungen der elektronischen Struktur führen.

Zusätzlich wurde eine molekulare Dyade, bestehend aus Farbstoff und Photoschalter, charakterisiert, welche sich zur Fluoreszenzmodulation eignet. Für dieses System wurde ein spezifisch angepasster CdSe/ZnS QD als Antenne verwendet. Von besonderem Interesse dabei war die Frage, ob die Optimierung des Systems mittels einer QD-Antenne erreicht werden kann.

Alle hier aufgeführten Systeme wurden unter der Zufuhr von Energie in Form von Licht untersucht. Das übergeordnete Ziel dabei war die maßgeschneiderte Anpassung der QDs, so dass eine möglichst effiziente Nutzung dieser Energie erreicht wird. Die Optimierung der Systeme eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für das Design zukünftiger Energiekonversionstechnologien.



# Theoretische Grundlagen

# 2

## 2.1 Quantenpunkte

QDs sind Nanokristalle aus Halbleitermaterialien, die aufgrund ihrer Größe besondere optische Eigenschaften aufweisen.<sup>15,21,22</sup> Im Rahmen intensiver Forschungsarbeiten in den vergangenen Jahrzehnten wurde die gezielte Beeinflussung dieser Eigenschaften durch chemische Synthesen möglich. Dies eröffnet eine hohe Flexibilität bei der Entwicklung von QDs.<sup>23</sup> Insbesondere lässt sich durch die Variation der Partikelgröße das Absorptionsverhalten und somit auch die Farbe der QDs gezielt steuern. Im Folgenden sollen die einzigartigen Qualitäten von QDs näher betrachtet werden.

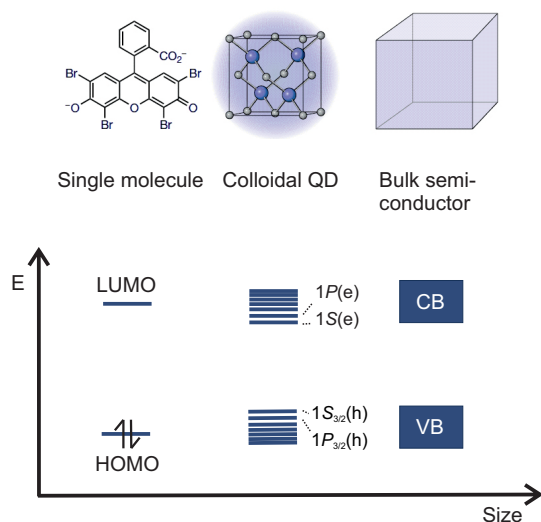
### 2.1.1 Elektronische Eigenschaften

Das Bändermodell ist ein grundlegendes quantenmechanisches Modell, das zur Beschreibung der Energieniveaus von Halbleitern herangezogen wird. Halbleiter weisen Energieniveaus auf, die so dicht beieinander liegen, dass sie als ein Kontinuum (Energieband) betrachtet werden können. Diese Energiebänder werden in das Leitungsband (CB, engl. *conduction band*) und das Valenzband (VB, engl. *valence band*) unterteilt, welche durch eine Bandlücke voneinander getrennt sind. Im Grundzustand ist das VB vollständig besetzt, während das CB leer ist.

Die Energiebänder können mit dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, engl. *highest occupied molecule orbital*) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO, engl. *lowest unoccupied molecule orbital*) eines Moleküls verglichen werden, wobei das VB analog zum HOMO und das CB analog zum LUMO ist. Wie auch bei Molekülen, können bei Halbleitern Elektronen durch Energiezufuhr in Form von Wärme oder Licht in angeregte Zustände überführt werden. Da die Bandlücke die verbotenen Energien darstellt, gibt sie das Mindestmaß der benötigten Energie für die Anregung vor.<sup>24</sup> Es können nur Photonen absorbiert werden, die eine höhere Energie als die Bandlücke aufweisen. Durch die Anregung kann ein Elektron aus dem VB ins CB angehoben werden, wodurch ein Loch im VB hinterlassen wird. Das Elektron und das Loch treten in Coulomb-Wechselwirkung

miteinander und bilden ein Elektron-Loch-Paar, welches auch als Exziton bezeichnet wird.

Die Exzitonen können sich innerhalb eines Volumenhalbleiters frei im Kristallgitter bewegen, wobei der Abstand zwischen Elektron und Loch durch den Bohr-Exziton-Radius gegeben ist. Der Bohr-Exziton-Radius ist materialabhängig und liegt im Bereich zwischen 2-50 nm.<sup>21</sup> Da QDs kleinere Dimensionen als deren Bohr-Exziton-Radius annehmen können, ist die Ausdehnung der Exzitonen räumlich eingeschränkt, wodurch der Größenquantisierungseffekt zum Tragen kommt.<sup>25</sup> Als Folge des Effekts ist der Bohr-Exziton-Radius nicht mehr ausschließlich vom Material abhängig, sondern auch von der Größe des QD. Dabei verschiebt sich die Anregungsenergie für Exzitonen bei abnehmender Größe des QD zu höheren Energien. Weiterhin führt dieser Effekt zu einer Quantisierung der elektronischen Energieniveaus, so dass QDs diskrete Energieniveaus aufweisen. Folglich kann die elektronische Struktur der QDs zwischen denen von Molekülen und Halbleitern eingeordnet werden (Abb. 2.1).



**Abbildung 2.1** Vergleich der elektronischen Struktur von Molekülen, QDs und Volumenhalbleitern. Der Durchmesser des QD ist kleiner als der Bohr-Exziton-Radius, während der Volumenhalbleiter deutlich größer ist. Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung<sup>26</sup> übernommen und angepasst.

Die diskreten Energieniveaus von QDs werden durch drei Quantenzahlen beschrieben: die Drehimpulsquantenzahl  $L$ , die Hauptquantenzahl  $n$  und die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $F$ .<sup>27</sup> Die Drehimpulsquantenzahl  $L$  gibt Auskunft über den Drehimpuls und die Symmetrie der Wellenfunktion, die die Ladungsträrgbewegung in dem Einschlusspotential des QD beschreibt. Die Kennzeichnung von  $L$  erfolgt mit den Buchstaben S, P, D, wobei jeder Buchstabe einen anderen Wert von  $L$  wiedergibt. So steht S für  $L = 0$ , P für  $L = 1$  und D für  $L = 2$ . Die Haupt-



quantenzahl  $n$  beschreibt einen Energiezustand bei gegebener Symmetrie und ist auf ganze Zahlen ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) beschränkt. Diese beiden Quantenzahlen genügen um die Elektronenniveaus zu beschreiben. Allerdings verlangt die komplexe Struktur des VB eine weitere Quantenzahl zur vollständigen Beschreibung der Lochniveaus, die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $F$ .<sup>27</sup>

Zur Unterscheidung von Elektronen- und Lochzuständen werden die Notationen (e) und (h) verwendet. Die Elektronenzustände werden durch die Ausdrucksweise  $nL$  und die Lochzustände durch  $nLF$  beschrieben. Somit sind die drei niedrigsten Energieniveaus der Elektronen  $1S(e)$ ,  $1P(e)$  und  $1D(e)$ . Ekimov *et al.* berechneten die niedrigsten Lochniveaus als  $1S_{3/2}(h)$ ,  $1P_{3/2}(h)$  und  $2S_{3/2}(h)$ .<sup>28</sup>

Bei QDs ergibt sich das Absorptionsspektrum aus den erlaubten Übergängen zwischen den Energieniveaus der Elektronen und Löcher. Die Überlagerung der verschiedenen Absorptionsbanden erklärt die breite Absorption der QDs im UV-Bereich (Abb. 2.2a). Die scharfe Absorptionsbande im höheren Wellenlängenbereich kann dem niedrigsten exzitonischen  $1S(e)$ - $1S_{3/2}(h)$ -Übergang zugeordnet werden. Die Bandlückenenergie der QDs ergibt sich aus dem  $1S(e)$ - $1S_{3/2}(h)$ -Übergang und kann aus der Summe der Bandlücke des entsprechenden Volumenhalbleiters  $E_{g,0}$  und der Energie des Elektrons und Lochs berechnet werden.<sup>29</sup> Da für die Ladungsträger der QDs ein *Teilchen im Kasten* Modell angenommen wird,<sup>22,30</sup> bei dem die Länge des Kastens über den QD-Radius  $R$  gegeben ist und die Hauptquantenzahl des niedrigsten exzitonischen Übergangs 1 beträgt, ergibt sich folgende Formel:<sup>29</sup>

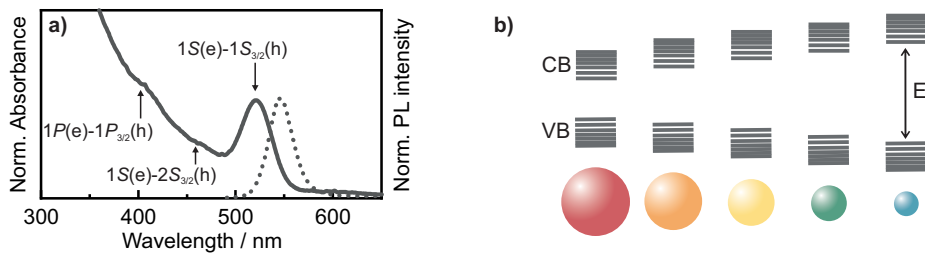
$$E_g = E_{g,0} + \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2m_{eh} \cdot R^2} \quad (2.1)$$

wobei die reduzierte Elektron-Loch-Masse  $m_{eh}$  definiert ist als:

$$m_{eh} = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h} \quad (2.2)$$

Aus der Formel 2.1 können die größenabhängigen Absorptions- und Emissionseigenschaften der QDs erklärt werden. Je kleiner der Radius ist, desto größer ist die Energie und desto kürzer die Wellenlänge des Absorptionsmaximums (Abb. 2.2b). Mit zunehmender Größe nähert sich der Halbleiternanokristall der Bandlücke des jeweiligen Volumenhalbleiters.

Im Gegensatz zu ihrer breiten Absorption, bedingt durch die zahlreichen spektralen Übergänge, ist die Photolumineszenz (PL) von QDs spektral schmal, da nur ein Übergang zum strahlenden Zerfall beiträgt. Um die PL-Eigenschaften von QDs vollständig erklären zu können, muss die Feinstruktur des  $1S(e)$ - $1S_{3/2}(h)$ -



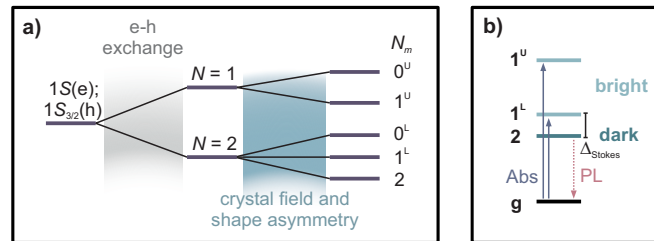
**Abbildung 2.2** a) Absorptions- (durchgezogene Linie) und PL-Spektrum (gestrichelte Linie) von CdTe. Die Pfeile markieren die optisch gut aufgelösten Übergänge. Aufgrund der Überlagerung der einzelnen Übergänge ergibt sich eine spektral sehr breite Absorption im UV-Bereich. b) Schematische Darstellung der Bandlückenenergie in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Über die Partikelgröße können verschiedene Absorptionsmaxima (Farben) eingestellt werden.

Übergangs betrachtet werden. Da die Feinstruktur für die verschiedenen Materialien und Formen variiert, soll sie anhand des intensiv erforschten CdSe QD erklärt werden.<sup>31,32</sup> Die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen und Löchern ist in QDs signifikant stärker im Vergleich zu den Volumenhalbleitern. Aus diesem Grund können das  $1S(e)$ -Niveau und das  $1S_{3/2}(h)$ -Niveau für den strahlenden Zerfall nicht separat betrachtet werden, sondern als zwei korrelierte Zustände mit einem Gesamtdrehimpuls  $N$ . Dabei ergibt sich  $N$  aus der Summe bzw. Differenz der Drehimpulse der einzelnen Niveaus ( $1/2$  für das  $1S(e)$ -Niveau und  $3/2$  für das  $1S_{3/2}(h)$ -Niveau). Die Austauschwechselwirkungen führen zur Aufspaltung der Zustände, wobei  $N = 1$  der optisch aktive und  $N = 2$  der optisch passive Zustand ist (Abb. 2.3a). Dies folgt gemäß der Auswahlregel für elektronische Übergänge durch elektrische Dipolstrahlung, bei der ein Photon bei der Emission oder Absorption nur den Drehimpuls  $\Delta l = \pm 1$  annehmen kann. Häufig werden diese Zustände auch jeweils als helles Exziton ( $N = 1$ ) und dunkles Exziton ( $N = 2$ ) bezeichnet.

Aufgrund der Einflüsse des internen Kristallfeldes und der nicht komplett sphärischen Form der QDs sind die  $N$ -Zustände in fünf weitere Zustände aufgespalten.<sup>29</sup> Die Zustände werden nach der Projektion des Gesamtdrehimpulses  $N_m$  entlang der  $c$ -Kristallachse bezeichnet, so dass sich die fünf exzitonischen Zustände  $0^U$ ,  $1^U$ ,  $0^L$ ,  $1^L$  und  $2$  aus der Aufspaltung ergeben.<sup>31</sup> Die hochgestellten Indizes U und L dienen der Unterscheidung der oberen (*upper*) und unteren (*lower*) Zustände mit der gleichen Drehimpulsprojektion.

Bei Anregung des QD wird das Photon von den hellen Zuständen ( $1^L$  und  $1^U$ ) absorbiert (Abb. 2.3b). Die Elektronen aus den hellen Zuständen relaxieren über die Phononenemission, was in einer hohen Besetzung des dunklen Zustands ( $2$ ) resultiert. Obwohl der dunkle Zustand optisch passiv ist, wird der strahlende Zerfall von dort aus durch Phononen ermöglicht.<sup>31</sup> Über Einzelkristall-PL-Messungen

und PLE-Messungen (engl. *photoluminescence excitation*) konnte nachgewiesen werden, dass die Energiedifferenz zwischen 2 und  $1^L$  mit der Stokes-Verschiebung aus statischen Messungen übereinstimmt.<sup>33–35</sup>



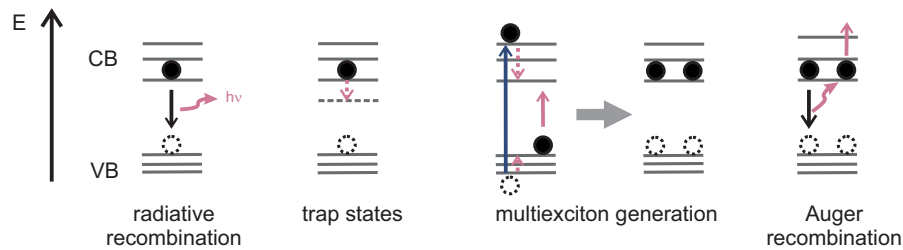
**Abbildung 2.3** a) Schematische Darstellung der Feinstrukturaufspaltung des  $1S(e)$ - $1S_{3/2}(h)$ -Übergangs bedingt durch die Austauschwechselwirkungen der Ladungsträger, des Kristallfeldes und der Formasymmetrie. b) Schematische Darstellung der Exzitonübergänge, die an der Absorption und Emission beteiligt sind. Der energetische Abstand zwischen  $1^L$  und 2 entspricht der Stokes-Verschiebung.

### 2.1.2 Photodynamik angeregter Quantenpunkte

Nach optischer Anregung des QD können verschiedene Prozesse stattfinden (Abb. 2.4). Eine der herausragenden Eigenschaften von QDs ist die starke und schmale PL-Bande, die durch die Rekombination von angeregten Elektronen und Löchern verursacht wird. Dieser Vorgang wird auch als strahlende Rekombination bezeichnet. Allerdings konkurriert diese strahlende Rekombination mit nicht-strahlenden Prozessen.

Eine Möglichkeit, die zu einer Abnahme der PL führen kann, ist der Übergang der Ladungsträger in *trap states*. Die Oberflächenatome eines QD weisen ungesättigte Bindungen auf, welche zu neuen Energieniveaus in der Bandlücke führen.<sup>21</sup> Dies beeinflusst insbesondere die PL-Quantenausbeute der Nanostrukturen, da die Relaxation der Ladungsträger in lokalisierte *trap states* den Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron und Loch verringert und somit die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination senkt.<sup>23</sup> Die Energiezustände, die durch Oberflächendefekte hervorgerufen werden, liegen energetisch noch niedriger als die Zustände, die durch ungesättigte Bindungen verursacht werden. Diese *trap states* tragen zu einer großen Ladungsträgerlokalisierung bei, wodurch der Überlapp der Ladungsträgerwellenfunktionen fast vollständig verschwindet. Folglich erfolgt die Relaxation von Exzitonen überwiegend über nicht-strahlende Wege.<sup>23</sup> Dieser Effekt kann durch die Verwendung von organischen Liganden oder durch das Aufwachsen einer Schale reduziert werden.

Aufgrund der geringen Größe von QDs kommt es zu starken Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern, welche das Phänomen der Multiexzitonengeneration begünstigen. Normalerweise führt die Absorption eines hochenergetischen



**Abbildung 2.4** Schematische Darstellung der möglichen Prozesse nach optischer Anregung eines QD. Durch Rekombination der Ladungsträger kommt es zur strahlenden Rekombination, der PL. Die PL wird durch die Relaxation des Elektrons in trap states geschwächt. Bei Absorption eines hochenergetischen Photons können Multiexzitonen generiert werden, welche über die Auger-Rekombination relaxieren.

Photons zu der Bildung eines „heißen“ Elektron-Loch-Paares, dessen überschüssige Energie in Form von Wärme bzw. über die Emission von Phononen verloren geht.<sup>27</sup> Die verstärkten Coulomb-Wechselwirkungen in QDs ermöglichen einen zusätzlichen Relaxationsweg für die heißen Elektronen. Anstatt der Phononemission führt die überschüssige Energie des Elektrons im CB zur Anregung eines weiteren Elektrons aus dem VB. Der Mechanismus der Multiexzitonengeneration ist jedoch noch nicht vollständig geklärt. Es gibt verschiedene Ansätze in denen das hoch angeregte Elektron entweder ein reelles oder virtuelles kurzlebige Niveau besetzt und von dort aus ein inkohärenter oder kohärenter Übergang zum endgültigen Multiexzitonenniveau erfolgt.<sup>36–40</sup> Schaller *et al.* schlagen vor, dass das heiße Elektron aufgrund der starken Ladungsträgerwechselwirkungen nicht stabil ist und deswegen nur als virtuelles Partikel existiert.<sup>39</sup> Dieses virtuelle Elektron transferiert seine überschüssige Energie über Coulomb-Wechselwirkungen zu einem VB-Elektron, welches dadurch ins CB angehoben wird. Auf diese Weise können über die Absorption eines Photons zwei Exzitonen erzeugt werden. Diese Eigenschaft macht Halbleiternanopartikel besonders interessant in der Entwicklung von Solarzellen. Bei effizienter Nutzung der Multiexzitonen können die Wirkungsgrade signifikant verbessert werden. Allerdings wird die Nutzung der Multiexzitonen durch die Auger-Rekombination erschwert.<sup>41–43</sup>

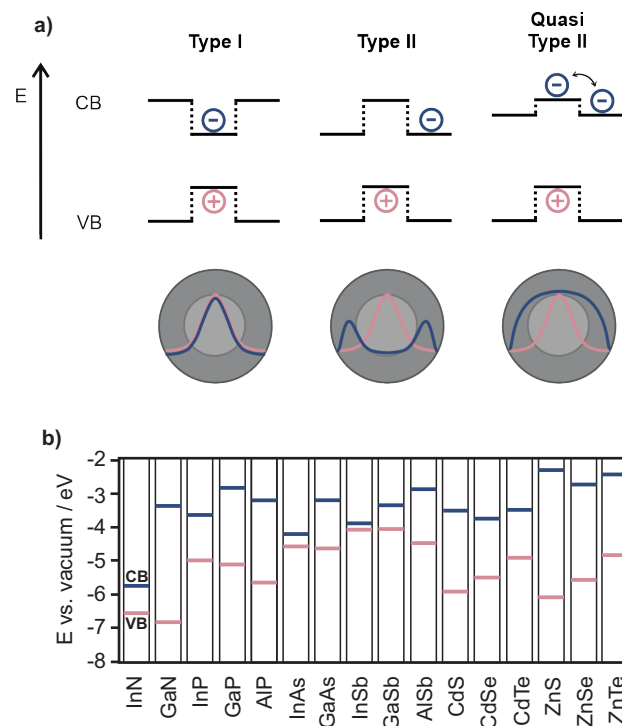
In Volumenhalbleitern ist die Auger-Rekombination sehr ineffizient und benötigt aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere die Zufuhr einer signifikanten Menge von Energie, um stattzufinden.<sup>44</sup> Allerdings ist die Auger-Rekombination in QDs signifikant erhöht, da keine Aktivierungsbarriere vorhanden ist.<sup>45</sup> Bei der Rekombination eines Elektron-Loch-Paares entsteht keine PL, sondern die frei gewordene Energie wird auf einen dritten Ladungsträger übertragen, wodurch dieser in höhere angeregte Zustände versetzt wird.<sup>44</sup> Dies bedeutet, dass die Auger-Rekombination nur in Präsenz von Multiexzitonen stattfindet. Durch die diskreten Energieniveaus in QDs ist die Auger-Rekombination ebenfalls quantisiert und fin-

det in sequentiellen Schritten statt. Dabei hat jeder Rekombinationsschritt seine eigene Zerfallsrate, wobei die Rate mit der Anzahl der angeregten Ladungsträger zunimmt.<sup>27</sup> Für die Nutzung von Multiexzitonen muss ihre Extraktion schneller erfolgen als die Auger-Rekombination.

### 2.1.3 Kern-Schale-Partikel

Die Oberflächenpassivierung ist ein wichtiges Werkzeug zur gezielten Anpassung der optischen Eigenschaften von QDs. Neben der Nutzung von organischen Liganden, ist die Konstruktion von Kern-Schale-Partikeln eine weitere wichtige Strategie zur Oberflächenpassivierung. Hierbei wird eine Schale aus einem zweiten Halbleitermaterial um den Kern gewachsen. Abhängig von den Bandlücken und den relativen Positionen der elektronischen Energieniveaus der beteiligten Halbleitermaterialien kann die Schale unterschiedliche Funktionen erfüllen. Je nach den verwendeten Materialien lassen sich die QDs in unterschiedliche Typen einteilen. Es wird hauptsächlich zwischen Typ I, Typ II und quasi Typ II unterschieden (Abb. 2.5).

Im Falle von Typ I QDs weist das Schalenmaterial eine größere Bandlücke auf als das Kernmaterial. Durch das energetisch niedriger liegende VB und das energie-



**Abbildung 2.5** a) Schematische Darstellung der energetischen Lage des CB und VB für Typ I, Typ II und quasi Typ II QDs. b) Vergleich der Bandlücken und der energetischen Lage des VB und CB verschiedener Halbleitermaterialien. Die Abbildung ist einer Publikation von Reiss et al. entnommen.<sup>15</sup>

tisch höher liegende CB der Schale im Vergleich zum Kern sind die Ladungsträger im Kern eingeschlossen. Dadurch schützt die Schale das System vor Photodegradation und dient als physikalische Barriere zwischen dem optisch aktiven Kern und äußeren Einflüssen.<sup>46</sup> Zusätzlich dazu wird die PL-Quantenausbeute durch die Absättigung der *trap states* deutlich erhöht. Bei Betrachtung der Energieniveaus sollte die Schale des Typ I QD keine Auswirkungen auf die spektrale Lage der Absorption und PL haben. Allerdings bedingen die endlichen Abstände der Energieniveaus beider Halbleitermaterialien die Ausdehnung der Wellenfunktionen in die Schale. Dieses sogenannte *exciton leakage* führt zu einer geringen Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden im Vergleich zum reinen Kern.<sup>15</sup>

Kern-Schale-Systeme des Typs II bestehen aus Schalenmaterialien, deren Bänder beide entweder energetisch tiefer oder höher liegen als die jeweiligen Bänder des Kerns. In diesem Fall ist es nur einem der beiden Ladungsträger möglich, vom Kern in die Schale überzugehen, wodurch Loch und Elektron räumlich voneinander getrennt sind. Allerdings ist eine vollständige räumliche Trennung der Ladungsträger nur im Falle eines unendlich hohen Energieunterschieds der Bänder möglich, wodurch eine Rekombination der Ladungsträger verhindert werden würde. In der Realität findet immer noch ein gewisser Überlapp der Wellenfunktionen statt, weshalb die Rekombinationszeit der Exzitonen deutlich verlängert ist. Die Anordnung der Energiebänder führt zu einer kleineren effektiven Bandlücke. So ist für Typ II QDs eine signifikante Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima vorzufinden, die für simple Kernpartikel nicht möglich wäre.

Bei quasi Typ II Kern-Schale-Partikel ist ein Ladungsträger lokalisiert im Kern oder in der Schale und der andere Ladungsträger über die gesamte Nanoheterostruktur delokalisiert.<sup>47</sup> Ein Beispiel für dieses System sind CdTe/CdSe-Nanopartikel. Aufgrund des geringen Energieunterschieds bei einer dünnen CdSe-Schale ist die Wellenfunktion der Elektronen über die gesamte Struktur ausgebreitet und nur das Loch ist im Kern eingedämmt. Bei einer dickeren Schale nimmt der Energieunterschied zu und CdTe/CdSe kann als Typ II QD klassifiziert werden.

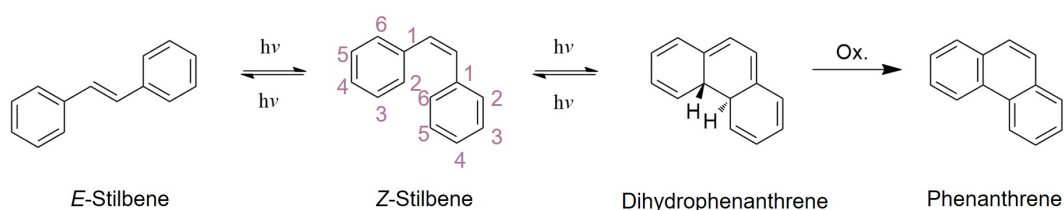
Im Laufe dieser Arbeit wurden alle genannten QD-Typen synthetisiert und untersucht. Dabei wurden die speziellen Eigenschaften der jeweiligen QDs gezielt ausgenutzt.

## 2.2 Diarylethen

Photoschalter sind Moleküle, die durch Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge ihre Struktur und damit ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften verändern können. Zu dieser Klasse der photochromen Moleküle gehört unter

anderem Dithienylethen (DTE). DTE gehört zu der Photoschaltergruppe der Diarylethene, die zwei unterschiedliche lichtinduzierte Isomerisierungsarten aufweisen.<sup>48</sup> Eine Art der photochemischen Isomerisierung erfolgt zwischen dem Schalten von E- und Z-Isomeren. Weiterhin gibt es eine Gruppe, deren Isomerisierung über Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen ablaufen. Zu dieser Gruppe zählt auch DTE.

Anhand des Stilbens, das beide Formen der Photoschaltung aufweist, lassen sich die strukturellen Modifikationen der DTE-basierten Photoschalter erklären. Stilben kann lichtinduziert von der E-Form in die Z-Form isomerisieren. In der Z-Form kann das Stilben weiterhin durch eine photozyklische Reaktion zum Dihydrophenanthren reagieren.<sup>49</sup> Bei den bisher genannten Isomerisierungen handelt es sich um reversible Photoreaktionen. Allerdings findet in Gegenwart von Sauerstoff eine irreversible Eliminierungsreaktion statt, wodurch Phenanthren entsteht (Abb. 2.6).<sup>48</sup>

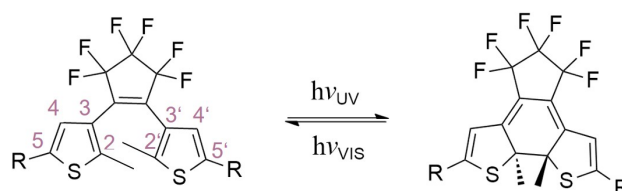


**Abbildung 2.6** Photoreaktionen des Stilbens mit anschließender Oxidation. Die E-Z-Isomerisierung sowie der Ringschluss zum Dihydrophenanthren sind lichtinduziert und reversibel. Bei Anwesenheit von Sauerstoff findet eine nicht-reversible Wasserstoff-Eliminierung zum Phenanthren statt.

Die Eliminierungsreaktion kann durch die Einführung von Methylgruppen an die 2- und 6-Position unterdrückt werden und die reversiblen Photoreaktionen können auch in Anwesenheit von Sauerstoff stattfinden. Jedoch weist dieses Molekül eine sehr geringe Lebenszeit auf ( $\tau_{1/2} = 1,5$  Min bei 20 °C), wodurch es als Photoschalter unbrauchbar ist.<sup>50</sup> Dies ist auf die Aufhebung der Aromatizität durch die Zyklisierungsreaktion zurückzuführen. Kellogg *et al.* konnten durch die Substitution der Phenylringe mit Thiophenringen die Aromatizität der Verbindung herabsetzen und somit die thermodynamische Stabilität der geschlossenen Form erhöhen. Auf diese Weise konnten Lebenszeiten von 12-15 Std in Abwesenheit von Sauerstoff erzielt werden.<sup>51</sup>

Weiterhin wurden verschiedene funktionelle Gruppen oder auch Ringsysteme an die Ethylen-Brücke angebracht, um die E-Z-Isomerisierung zu unterdrücken. Diarylperfluorocyclopenten (im weiteren Verlauf der Arbeit als DTE bezeichnet) etablierte sich als Photoschalter für Ringöffnung- und Ringschlussreaktionen.<sup>52,53</sup> DTE liegt in seiner offenen Form als farblose Verbindung vor. Durch den Ring-

schluss wird das konjugierte  $\pi$ -System erweitert, wodurch die Absorption des DTE in den sichtbaren Bereich verschoben wird. Des Weiteren erfüllen DTEs viele wichtige Bedingungen für einen Photoschalter: thermische Stabilität beider Isomere, geringe photobedingte Ermüdung, hohe Empfindlichkeit, schnelle Reaktionszeit und Anwendung als Photoschalter im Festkörper.<sup>54,55</sup>



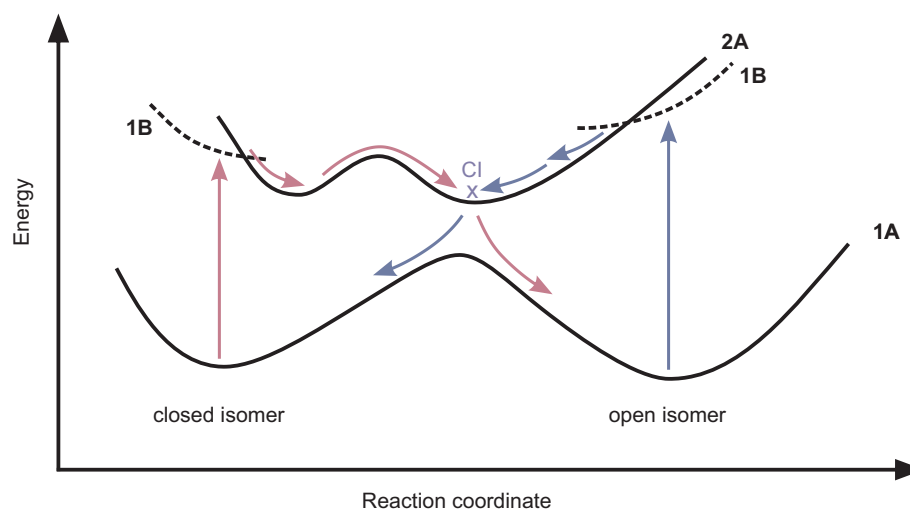
**Abbildung 2.7** Darstellung des offenen und des geschlossenen Isomers eines DTE-Grundgerüsts. Der Ringschluss wird mit UV-Licht und die Ringöffnung mit sichtbarem Licht induziert.

DTE hat in der offenen Form zwei verschiedene Konformationsisomere, die parallele Konformation und die anti-parallele Konformation. Die Konformationen unterscheiden sich in der Symmetrie der Arylringe, die in der Spiegelsymmetrie (parallel) und C<sub>2</sub>-Symmetrie (anti-parallel) vorliegen können.<sup>56</sup> Die zwei Konformationen befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht, allerdings ist die Photozyklisierung ausschließlich für die anti-parallele Konformation erlaubt.<sup>57</sup> Die photoinduzierte Ringschlussreaktion läuft nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>58</sup> konrotatorisch ab, da die Symmetrie der beteiligten  $\pi$ -Orbitale erhalten bleibt. Eine disrotatorische Reaktion kann nur durch die Zuführung von thermischer Energie ablaufen.<sup>59</sup> Die Konformere liegen normalerweise in einem 1:1 Verhältnis vor. Durch sterisch anspruchsvolle Reste an den aktiven Kohlenstoffatomen,<sup>60,61</sup> Verbrückungen zwischen den Thiophenringen<sup>62,63</sup> und vermehrten intramolekularen Wechselwirkungen<sup>64</sup> kann der Anteil der anti-parallelen Konformation aber erhöht werden.

Es wurden zahlreiche theoretische Berechnungen zu verschiedenen DTEs durchgeführt, um zu klären, wie die Ringöffnung und der Ringschluss ablaufen.<sup>65–68</sup> Beim Ringschluss erfolgt die Anregung der offenen Form in den erlaubten Franck-Condon Bereich (1B) (Abb.2.8). Anschließend findet eine schnelle interne Konversion zu 2A statt. Beim Erreichen der konischen Durchschneidung (CI, engl. *conical intersection*) relaxiert das System zum Grundzustand 1A der geschlossenen Form. Für die Ringöffnungsreaktion muss nach der Anregung und Verlassen des Franck-Condon Bereichs zunächst eine Barriere überwunden werden, bevor die CI erreicht werden kann. Dies erklärt, warum die Ringöffnungsquantenausbeute stark von der Anregungswellenlänge und Temperatur abhängt. Bei kürzeren Wellenlängen ist mehr überschüssige Energie vorhanden, wodurch die Barriere leichter über-



wunden und die CI leichter erreicht werden kann. Die Substituenten wirken sich auf die Energiebarriere vor der CI aus. Die Einführung elektronenziehender Gruppen an den aktiven C-Atomen führt zu einer verbesserten Ringöffnungsausbeute.<sup>69</sup> Durch die Substitution durch elektronenspendende Gruppen kann die Ringöffnungsquantenausbeute signifikant gesenkt werden.<sup>70</sup> Durch die Einführung von Methoxygruppen konnte die Ringöffnungsquantenausbeute auf unter 0,01 % gesenkt werden. Dadurch kann die offene Form vollständig in die geschlossene Form überführt werden, ohne dass ein Mischverhältnis im photostationären Zustand vorliegt.



**Abbildung 2.8** Schematische Darstellung des Energieniveauschemas für die photoinduzierte Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion von DTE. Beim Ringschluss (blau) wird das offene Isomer vom Grundzustand 1A in den Franck-Condon Zustand 1B angeregt, woraufhin ein sehr schneller Zerfall zum angeregten Zustand 2A erfolgt. Über die CI findet die Isomerisierung zum geschlossenen Schalter statt. Die Ringöffnungsreaktion (rosa) erfolgt auch erst über Anregung in 1B mit anschließendem Übergang zu 2A. Bevor die CI und das offene Isomer gebildet werden kann, muss zunächst eine Barriere überwunden werden. Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung<sup>54</sup> entnommen und entsprechend angepasst.

Die meisten Diarylethene sind nicht fluoreszent, es gibt aber einige die eine Fluoreszenz aufweisen. Für einige konnte auch eine *on/off* Fluoreszenz erreicht werden abhängig vom isomeren Zustand des Photoschalters.<sup>71</sup> Allerdings weisen fluoreszierende Diarylethene eine Konkurrenz zwischen dem Fluoreszenzprozess und der photochromen Reaktion auf. Wenn die Fluoreszenzquantenausbeute hoch ist, wird die Photoisomerisierungsreaktion unterdrückt. Eine mögliche Herangehensweise zur Herstellung eines Moleküls mit gleichzeitig hoher photochromer Reaktivität und hoher fluoreszierender Ausbeute besteht darin, photochrome und fluoreszierende Chromophore in einem Molekül zu kombinieren. Dabei werden FRET oder intramolekulare ET-Mechanismen eingesetzt, um die Fluoreszenz reversibel zu schalten.<sup>72-74</sup> DTE eignet sich dafür besonders gut, da es zwischen ei-

ner farbigen und einer farblosen Form schalten kann. Durch geeignete Wahl des Chromophors kann je nach isomerer Form des DTE ein Energietransfer stattfinden oder nicht, wodurch die Fluoreszenz vom Chromophor gelöscht wird. In den letzten Jahrzehnten wurde DTE in Kombination mit BODIPY in zahlreichen Substitutionsmustern untersucht.<sup>75-79</sup> Diese Dyade stellte sich als herausragende Kandidatin für Fluoreszenzmodulation heraus.

## 2.3 Elektronentransfer

Ein ET ist typischerweise ein Prozess, bei dem ein Elektron von einem Donor auf einen Akzeptor übertragen wird. Wenn für den ET die Zufuhr von Energie in Form von Licht benötigt wird, handelt es sich um den photoinduzierten ET. Durch Licht wird ein Elektron des Donors in den angeregten Zustand versetzt. Von dort aus wird das Elektron auf den Akzeptor übertragen, so dass der Donor einen Elektronenmangel und der Akzeptor einen Elektronenüberschuss aufweist. Der photoinduzierte ET spielt in sowohl in der Natur als auch in der Technologie eine zentrale Rolle, angefangen bei der Photosynthese bis hin zu Solarzellen. In der Chemie ist der ET vor allen bei Oxidations- und Reduktionsreaktionen präsent.

ET-Prozesse unterliegen den Einschränkungen, die durch das Franck-Condon Prinzip definiert sind. Das Prinzip besagt, dass sich die Elektronen, aufgrund ihrer geringen Masse im Vergleich zu den Kernen, deutlich schneller bewegen als die Kerne. Da die Kernkonfiguration während des sehr schnellen ET unverändert bleibt, wird der Ausdruck „vertikaler Übergang“ (in Bezug auf die Kernkoordinate) verwendet, um diese Situation zu beschreiben.

Auf der molekularen Ebene beinhaltet ein ET zum einen die *inner sphere* Reorganisation von Bindungen und Atomen des Donors und Akzeptors und zum anderen die *outer sphere* Reorganisation von Lösungsmittelmolekülen. Die Libby-Theorie geht davon aus, dass zuerst die *inner sphere* Reorganisation stattfindet und die *outer sphere* Reorganisation erst nach erfolgtem ET stattfindet.<sup>80</sup> Dies würde bedeuten, dass die Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  stets der Reorganisationsenergie  $\lambda$  entsprechen würde.

Das erste anerkannte Modell zu ET-Prozessen ist die klassische Marcus-Theorie, die eine konzertierte Reaktion vorschlägt, bei der sich die Lösungsmittelmoleküle mit dem transferierten Elektron bewegen (Abb. 2.9).<sup>81</sup> Auf diese Weise ist die Aktivierungsenergie deutlich niedriger als die vorhergesagte Aktivierungsenergie nach der Libby-Theorie. Unter der Annahme, dass es sich bei den Potentialflächen des Edukt- und Produktkomplexes um Parabeln handelt, ergibt sich für die Eduktparabel  $G_{DA}(x) = x^2$  und für die Produktparabel  $G_{D^+A^-}(x) = (x - \sqrt{\lambda})^2 + \Delta G$  im Falle

einer exergonischen Reaktion ( $\Delta G < 0$ ). Der Übergangszustand  $\ddagger$  entspricht dem Schnittpunkt der Parabeln, an dem das Franck-Condon Prinzip und das Energieerhaltungsprinzip erfüllt sind. Durch das Gleichsetzen beider Funktionen erhält man den Abszissenwert  $x^\ddagger$  mit dem der zugehörige Ordinatenwert und dementsprechend die Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  berechnet werden kann.

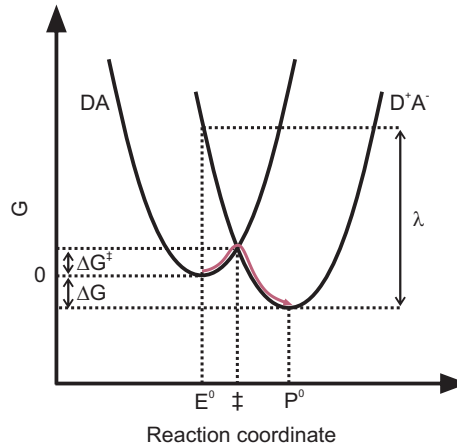


Abbildung 2.9 Darstellung des ET-Prozesses nach der klassischen Marcus-Theorie.

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda} \quad (2.3)$$

Mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes nach Eyring kann die Rate des ET beschrieben werden mit:<sup>82</sup>

$$k_{ET} = k_n \cdot \kappa_{el} \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (2.4)$$

Dabei ist  $k_n$  die Rate der Produktbildung ausgehend vom Übergangszustand,  $\kappa_{el}$  die elektronische Kopplung,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.

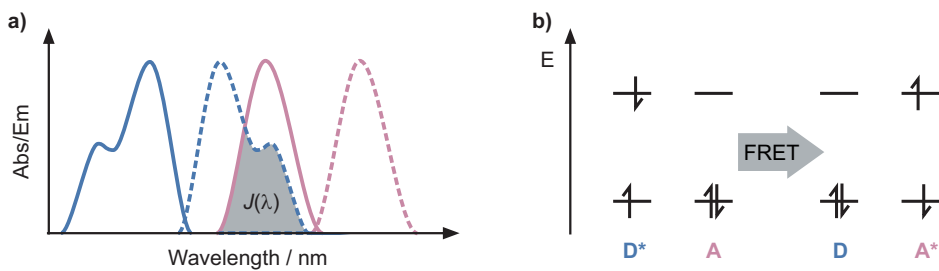
An der Formel 2.3 ist zu erkennen, dass  $\Delta G^\ddagger$  mit steigendem  $\Delta G$  abnimmt bis ein Minimum erreicht wird, wenn  $\Delta G = -\lambda$  ist. Für den Fall, dass  $\Delta G < -\lambda$  ist, nimmt  $\Delta G^\ddagger$  mit steigendem  $\Delta G$  zu, weshalb dieser Bereich auch als invertierter Marcus Bereich bezeichnet wird. Der invertierte Bereich spielt bei der Photosynthese eine wichtige Rolle und trägt zur effizienteren Energieumwandlung bei.<sup>83,84</sup>

1970 konnten Rehm und Weller keinen invertierten Bereich in ihren Studien zur ET-induzierten PL-Löschung in Lösung entdecken.<sup>85</sup> Der erste experimentelle Beweis für die invertierte Marcus Region konnte 1979 von Beitz und Miller erbracht werden, die den Abstand zwischen Donor und Akzeptor fixierten.<sup>86</sup> Dieser Methodik folgend, konnten viele weitere Nachweise erbracht werden, so dass die Marcus-

Theorie mittlerweile als etablierte Beschreibung des ET in Lösung gilt.<sup>87–91</sup>

## 2.4 Förster-Resonanzenergietransfer

FRET<sup>92</sup> ist ein bedeutsamer Prozess in der Spektroskopie, der bei der Untersuchung von Molekülen und Materialien von großer Relevanz ist. FRET beruht auf der Energieübertragung eines Donors auf einen Akzeptor über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Insgesamt kommt es dabei zu einer strahlungslosen Relaxation des Donors und einer Anregung des Akzeptors. Bei dem Prozess gilt die Energieerhaltung, weshalb der Donor und Akzeptor resonante Übergänge für die Relaxation und Emission teilen müssen. Dies äußert sich in einem spektralen Überlapp zwischen der Donoremission und Akzeptorabsorption (Abb. 2.10a). Da FRET auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen basiert, sind die räumliche Nähe des Donors und Akzeptors sowie die geeignete Orientierung derer Übergangsdipolmomente weitere wichtige Faktoren für einen effizienten FRET (Abb. 2.10b).



**Abbildung 2.10** a) Darstellung des spektralen Überlapps der Donoremission und Akzeptorabsorption sowie b) des FRET-Prozesses.

Die Energietransferrate  $k_{\text{FRET}}$  wird wie folgt definiert:

$$k_{\text{FRET}}(r) = \frac{1}{\tau_D} \cdot \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (2.5)$$

mit der Fluoreszenzlebensdauer des Donors in Abwesenheit eines Akzeptors  $\tau_D$ , dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor  $r$  und dem Försterradius  $R_0$ . Der Försterradius ist definiert als der Abstand zwischen Donor und Akzeptor, bei dem die Effizienz der Energieübertragung bei 50 % liegt und wird beschrieben mit:

$$R_0^6 = \frac{0,16 \cdot \Phi_D \cdot \kappa^2 \cdot J(\lambda)}{\pi^5 \cdot N_A \cdot n^4} \quad (2.6)$$

dabei ist  $\Phi_D$  die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors,  $\kappa^2$  die relative Orientierung der Dipolmomente von Donor und Akzeptor,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $n$  der Brechungsindex des Mediums.  $J$  ist das Überlappintegral, welches sich

aus dem molaren Extinktionskoeffizienten des Akzeptors und der flächennormierten Fluoreszenz des Donors ergibt. Beide Parameter sind abhängig von der Wellenlänge und werden über den relevanten spektralen Bereich integriert.

$$J(\lambda) = \frac{\int F_D(\lambda) \cdot \epsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda}{\int F_D(\lambda) d\lambda} \quad (2.7)$$

Die FRET-Effizienz  $E$  kann beschrieben werden als:

$$E = \frac{R_0^6}{r^6 + R_0^6} \quad (2.8)$$

Experimentell lässt sich die FRET-Effizienz  $E$  über die Änderung der Fluoreszenzintensität  $I$  oder der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  des Donors ( $D$ ) in Anwesenheit des Akzeptors ( $DA$ ) bestimmen.

$$E = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (2.9)$$

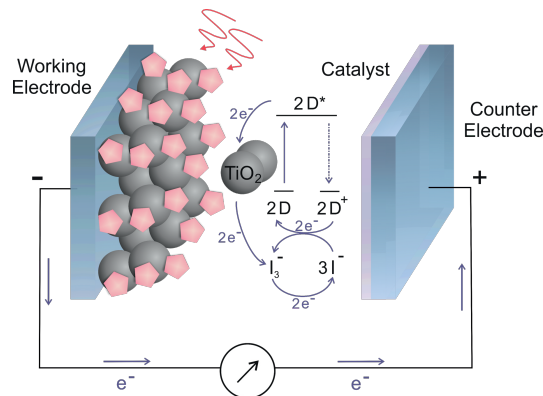
Im Falle eines fluoreszierenden Akzeptors kann zusätzlich zur verringerten Fluoreszenz des Donors eine erhöhte Akzeptorfluoreszenz beobachtet werden.

## 2.5 Grätzelzelle

Die Grätzelzelle ist eine Solarzelle, die Lichtenergie in elektrische Energie umwandelt, basierend auf der schnellen Ladungstrennung zwischen organischen Farbstoffen und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln.<sup>93</sup> Die Zelle besteht aus zwei Elektroden, wobei die erste Elektrode, auch Arbeitselektrode genannt, mit einer dünnen, porösen Schicht von nanokristallinem  $\text{TiO}_2$  benetzt ist. Die Porosität schafft eine große Adsorptionsfläche, so dass viele Farbstoffmoleküle an die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche adsorbieren können. Die zweite Elektrode, die Gegenelektrode, besteht in der Regel aus Platin. Die beiden Elektroden befinden sich in einer Elektrolytlösung aus Iod und Kaliumiodid, welche ein wichtiges Redoxsystem für die Regeneration des photooxidierten Farbstoffs in der Zelle bildet.

Durch das Auftreffen von Licht auf die Solarzelle wird der Farbstoff elektronisch angeregt. Der angeregte Farbstoff überträgt anschließend Elektronen in das CB des  $\text{TiO}_2$ , wodurch der Farbstoff nun oxidiert vorliegt. Die in der Elektrolytlösung enthaltenen Iod-Moleküle bilden mit dem Iodid Triiodid, welches der Regenerierung des Farbstoffs dient. Das Triiodid wird zu Iod oxidiert und die freiwerdenden Elektronen werden vom Farbstoff aufgenommen. Das gebildete Iod wird an der Kathode wieder zu Triiodid reduziert, und der Kreislauf beginnt von vorne (Abb. 2.11).

Die Effizienz der Grätzelzelle kann durch verschiedene Faktoren beeinträchtigt werden, wie z.B. die ineffiziente Ladungstrennung, den Rücktransfer der Elektronen aus dem  $\text{TiO}_2$ -CB zurück auf den Farbstoff, den Übergang der Halbleiter-Elektronen in  $\text{TiO}_2$ -Fallenzustände, das Bleichen des Farbstoffs und eine zu geringe Abdeckung des Spektralbereichs der Sonne. All diese Probleme können durch die gezielte Konstruktion von Kern-Schale-Partikeln adressiert werden, weshalb QDs ein hohes Potential für die Photovoltaikanwendung zeigen.



**Abbildung 2.11** Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise einer Grätzelzelle. Der angeregte Farbstoff (D) transferiert sein Elektron zum  $\text{TiO}_2$ . Durch die Leitung des Elektrons zur Gegenelektrode wird Strom erzeugt. Durch die Reduktion und Oxidation der Elektrolytlösung an der Gegenelektrode wird der Farbstoff regeneriert und der Kreislauf kann von vorne beginnen.

# Experimentelle Methoden

## 3.1 Photochemische Relaxationsprozesse

Licht, als elektromagnetische Strahlung, ist ein fundamentales Naturphänomen, das seit Jahrhunderten das Interesse vieler Wissenschaftler weckt. Insbesondere die Wechselwirkung von Materie mit Licht ist von großem Interesse. Beim Auftreffen eines Photons auf Materie kann es neben Effekten wie der Streuung und der Reflexion auch zur Absorption des Photons kommen. Ob ein Photon absorbiert wird oder nicht, hängt von seiner Energie ab, die sich durch die Planck-Einstein-Beziehung ausdrücken lässt als:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (3.1)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$ , der Wellenlänge  $\lambda$  und der Frequenz  $\nu$ . Wenn die Energie des einfallenden Photons mit der Energielücke eines erlaubten Übergangs des absorbierenden Materials übereinstimmt, wird der entsprechende Übergang induziert und die Absorption findet statt. Bei der Absorption des Photons wird ein Elektron vom elektronischen Grundzustand in einen angeregten elektronischen Zustand versetzt. Durch die Aufnahme der Photonenenergie kommt es zur Abschwächung des eingestrahlt Lichts, dessen Zusammenhang über das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben werden kann:<sup>94,95</sup>

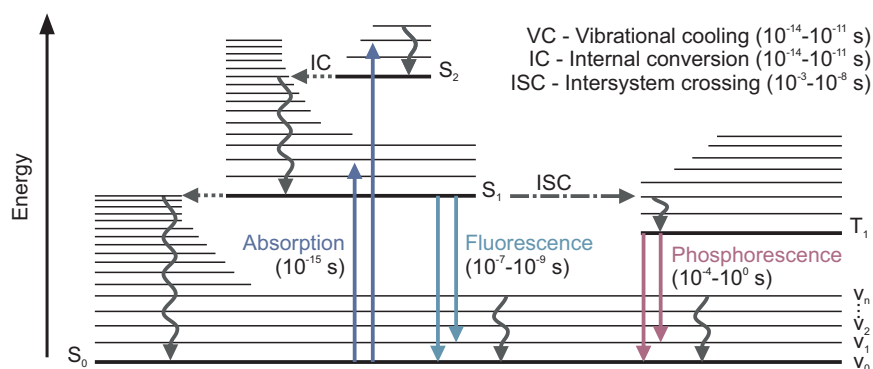
$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = c \cdot \epsilon \cdot d \quad (3.2)$$

Die Absorption ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Transmission  $T$ , welche durch den Quotienten des transmittierten Lichts  $I$  und des einfallenden Lichts  $I_0$  beschrieben werden kann. Das Lambert-Beer'sche Gesetz besagt, dass die Absorption von Licht durch eine Lösung direkt proportional zur Konzentration des absorbierenden Materials  $c$  und zur Länge des Lichtweges  $d$  durch die Lösung ist. Die Proportionalitätskonstante wird als molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  bezeichnet und gibt an, wie stark das Material bei einer bestimmten Wellenlän-

ge absorbiert. Das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt nur für Lösungen, in denen das absorbierende Material gleichmäßig verteilt ist und die Lichtabsorption linear mit der Konzentration des Materials zunimmt. Bei hohen Konzentrationen können intermolekulare Wechselwirkungen oder Lichtstreuung auftreten, die in der Gleichung nicht berücksichtigt werden.

Bei Molekülen führt die erfolgreiche Absorption von Photonen geeigneter Energie zur Anregung eines Elektrons aus dem elektronischen Grundzustand  $S_0$  in einen elektronisch angeregten Zustand  $S_n$ . Die absorbierte Energie kann durch verschiedene Relaxationsprozesse wieder freigesetzt werden, die in einem Jabłoński-Diagramm zusammengefasst werden können (Abb. 3.1).<sup>96,97</sup> Im Singulettzustand  $S_n$  befinden sich alle Elektronen in gepaarten Zuständen mit entgegengesetztem Spin, wodurch sich ein Gesamtspin von 0 ergibt. Im Gegensatz dazu befinden sich im Triplettzustand  $T_n$  mindestens zwei Elektronen in ungepaarten Zuständen mit gleichem Spin, was einem Gesamtspin von 1 entspricht. Jedes dieser elektronischen Niveaus besitzt zusätzlich noch vibronisch angeregte Zustände  $v_n$ .

Befindet sich das Molekül nach der Anregung im  $S_2$ -Zustand, so findet zunächst ein isoenergetischer, strahlungsloser Übergang in einen energetisch tieferen Singulettzustand statt, welcher auch als innere Umwandlung (IC, engl. *internal conversion*) bezeichnet wird. Anschließend erfolgt eine Schwingungsrelaxation (VC, engl. *vibrational cooling*) in den niedrigsten  $S_1$ -Zustand. Von dort relaxiert das Elektron z.B. über Fluoreszenz zurück in den Grundzustand. Da die Fluoreszenz deutlich langsamer als die IC und VC ist, ist sie unabhängig von der Anregungswellenlänge und findet immer vom niedrigsten angeregten Zustand aus statt. Dieses Phänomen wird auch Kasha-Regel genannt.<sup>98</sup> Die Kasha-Regel ist eine der Ursachen für die sogenannte Stokes-Verschiebung, welche die spektrale Differenz zwischen der Absorptions- und Fluoreszenzbande eines Moleküls beschreibt.<sup>97</sup>



**Abbildung 3.1** Jabłoński-Diagramm, das die Relaxationspfade nach Absorption eines Photons zusammenfasst. Strahlende Übergänge sind als durchgezogene farbige Pfeile und strahlungslose Übergänge als gewellte oder gestrichelte Pfeile dargestellt. S und T stellen die beteiligten elektronischen Singulett- und Triplettzustände dar, und  $v_n$  die angeregten Schwingungszustände.



Durch Änderung der Multiplizität kann ein strahlungsloser Übergang von einem Singulett- in einen Triplettzustand erfolgen. Dieser Vorgang wird auch als Interkombination (ISC, engl. *intersystem crossing*) bezeichnet. Solche Übergänge sind normalerweise aufgrund der Auswahlregeln verboten, welche ein Spinverbot und damit die Erhaltung der Multiplizität für einen Übergang vorschreiben. Durch die Anregung kann es jedoch zu einer Spininversion kommen, was zu einem Gesamtspin von 1 und somit zu einer Multiplizität von 3 führt. Für reale Moleküle müssen außerdem noch Effekte wie die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden, die insbesondere in Molekülen mit schweren Atomen auftritt.<sup>99</sup> Ausgehend vom Triplettzustand kann die Energie durch VC in den niedrigsten angeregten Triplettzustand relaxieren. Von dort aus kann der Singulett-Grundzustand entweder durch eine weitere ISC strahlungslos oder durch Phosphoreszenz unter Emission eines Photons erreicht werden. Auch im Falle der Phosphoreszenz gilt die Kasha-Regel.

## 3.2 Statische UV/Vis Spektroskopie

### Absorption

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurde eine 4x10 mm Quarzglasküvette verwendet. Die Belichtungsexperimente wurden in einer 10x10 mm Quarzglasküvette durchgeführt und die Proben wurden bei einer konstanten Temperatur (20 °C) kontinuierlich gerührt. Die Belichtung erfolgte mit LEDs der Firma *Thorlabs GmbH*.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die Absorptionsspektren im Bereich von 200 nm bis 1025 nm erfasst. Zur Messung im UV-Bereich (190 nm bis 350 nm) kam eine Deuteriumdampfampe zum Einsatz, während im sichtbaren Bereich (340 nm bis 1100 nm) eine Halogenlampe verwendet wurde. Sämtliche Messungen erfolgten mithilfe der Spektrometer *Specord S100* und *Specord S600* der Firma *Analytic Jena*. Zur Korrektur der Absorptionsspektren wurde ein *Offset* abgezogen. Der *Offset*-Wert ist die optische Dichte bei einer Wellenlänge, bei der keine Absorption der Probe mehr stattfinden sollte.

### Fluoreszenz

Die Fluoreszenzmessungen wurden am *FP-8500* Spektrofluorimeter der Firma *Jasco* durchgeführt. Für die Messungen wurden 4x10 mm Quarzglasküvetten verwendet, wobei die lange Seite entlang der Anregungsquelle und die kurze Seite entlang der Detektion ausgerichtet wurde. Die optische Dichte wurde im 10 mm Lichtweg auf ~0,1 eingestellt, um mögliche Reabsorptionseffekte zu minimieren. Die

Messungen erfolgten mit einer Anregungsbandweite von 5 nm, einer Emissionsbandweite von 5 nm, einer Zeitkonstante von 0,2 Sekunden, einer Wellenlängenauflösung von 1 nm und einer Scangeschwindigkeit von 200 nm/Min. Die Anregungswellenlänge variierte abhängig von der Probe und ist in den Abbildungsunterschriften angegeben. Weiterhin wurde auch die PMT-Spannung für die verschiedenen Proben angepasst. Falls die Fluoreszenzspektren verschiedener Proben miteinander verglichen wurden, erfolgten die Messungen bei den selben Bedingungen und wurden am gleichen Tag durchgeführt. Die Korrekturen für die Fluoreszenzmessungen wurden mit dem Programm *FluCy* durchgeführt, das im Wesentlichen die folgenden Korrekturschritte durchführt:

- **Basislinienkorrektur:** Zunächst erfolgte die Kalibrierung der Grundlinie bei sämtlichen Emissionsspektren durch Subtraktion eines spektralen Hintergrunds, welcher als *Offset* bezeichnet wird. Zur Bestimmung des *Offset*-Wertes  $F_{Offset}$  wurde ein Wellenlängenintervall identifiziert, in welchem keine Fluoreszenzsignale beobachtet wurden, und dieser Wert wurde vom experimentell ermittelten Fluoreszenzsignal  $F_{exp}$  subtrahiert.

$$F_1(\lambda) = F_{exp}(\lambda) - F_{Offset} \quad (3.3)$$

- **Absorption der Anregung:** Der Anregungsstrahl durchläuft innerhalb der Probe eine Strecke von 10 mm. Aufgrund der Absorption der Probe nimmt der Anregungsstrahl an Intensität ab. Das Ausmaß der Intensitätsabnahme hängt hierbei von der spezifischen Absorption der Probe bei der verwendeten Anregungswellenlänge ab. Um diese Einflüsse zu korrigieren, wird die basislinienkorrigierte Fluoreszenz  $F_1$  herangezogen. Die Absorption der Probe bei der Anregungswellenlänge wird durch  $A(\lambda_{exc})$  ausgedrückt, wobei  $x$  den Weg entlang des Anregungsstrahls zum Mittelpunkt der Küvette bezeichnet. Da in diesem Fall eine 4x10 mm Küvette eingesetzt wurde, beträgt  $x$  demnach 5 mm.

$$F_2(\lambda) = \frac{F_1(\lambda)}{10^{-A(\lambda_{exc}) \cdot x}} \quad (3.4)$$

- **Detektorempfindlichkeit:** Die Empfindlichkeit des Detektionssystems (Detektor und Monochromator) hängt von der Wellenlänge ab und muss daher bei der Korrekturrechnung berücksichtigt werden. Hierzu wird die korrigier-

te Fluoreszenz  $F_2$  durch eine Korrekturkurve  $D$  dividiert.

$$F_3(\lambda) = \frac{F_2(\lambda)}{D(\lambda)} \quad (3.5)$$

- **Reabsorption:** Es ist von hoher Relevanz, die Reabsorption der Fluoreszenz zu berücksichtigen. Um die Reabsorption auf ein Minimum zu reduzieren, wird die Probe über den langen Weg angeregt und die Emission über den kurzen Weg detektiert. Weiterhin wird vor der Messung die optische Dichte auf einen Wert von etwa 0,1 eingestellt, um sicherzustellen, dass der Überlapp zwischen Absorption und Emission gering genug ist, um vernachlässigbar zu sein. Dennoch sollte eine Korrektur für die Reabsorption durchgeführt werden. Die Absorption des Reabsorptionsbereichs wird durch  $A(\lambda_{em})$  dargestellt, während  $y$  die Wegmitte zum Detektor angibt (d.h.  $y = 2$  mm).

$$F_4(\lambda) = \frac{F_3(\lambda)}{10^{-A(\lambda_{em}) \cdot y}} \quad (3.6)$$

### 3.3 Zeitaufgelöste UV/Vis Spektroskopie

Die Dynamik von Dyaden und QDs spielt sich zum Teil auf sehr kurzen Zeitskalen ab, die mit herkömmlichen Methoden nicht mehr erfasst werden können. Um diese Ultrakurzzeitdynamiken zu untersuchen, wird die transiente Absorptions (TA)-Spektroskopie verwendet. Mit dem sogenannten Anregungs-Abfrage-Experiment können Prozesse im spektralen UV/Vis-Bereich auf der Femto- bis Nanosekundenzeitskala aufgelöst werden.

Abb. 3.2 zeigt den schematischen Messaufbau eines Anregungs-Abfrage-Experiments. Ein Laser erzeugt einen Laserpuls mit einer Zentralwellenlänge von 775 nm, der mittels eines Strahlteilers in einen Anregungs- und einen Abfragepuls aufgeteilt wird. Der Anregungspuls (auch Pumpimpuls genannt) durchläuft mehrere optische Elemente, bevor er auf die Probe trifft und den gewünschten Übergang optisch induziert. Der zweite Puls dient der Abfrage der Probe nach erfolgter Anregung. Eine zeitliche Verzögerung zwischen den beiden Pulsen wird durch die Einführung einer variablen Weglänge in einen der Pfade realisiert. Die Differenz der Weglänge korreliert direkt mit der relativen Zeitverzögerung zwischen den Pulsen am Probenort. Der zeitliche Versatz zwischen den beiden Pulsen ermöglicht eine zeitaufgelöste Messung, indem eine Reihe von Einzelspektren bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten aufgenommen wird. Der mathematische Zusammenhang zwischen der Verzögerungszeit  $\Delta t$  und der Weglängendifferenz  $\Delta s$  kann mit der

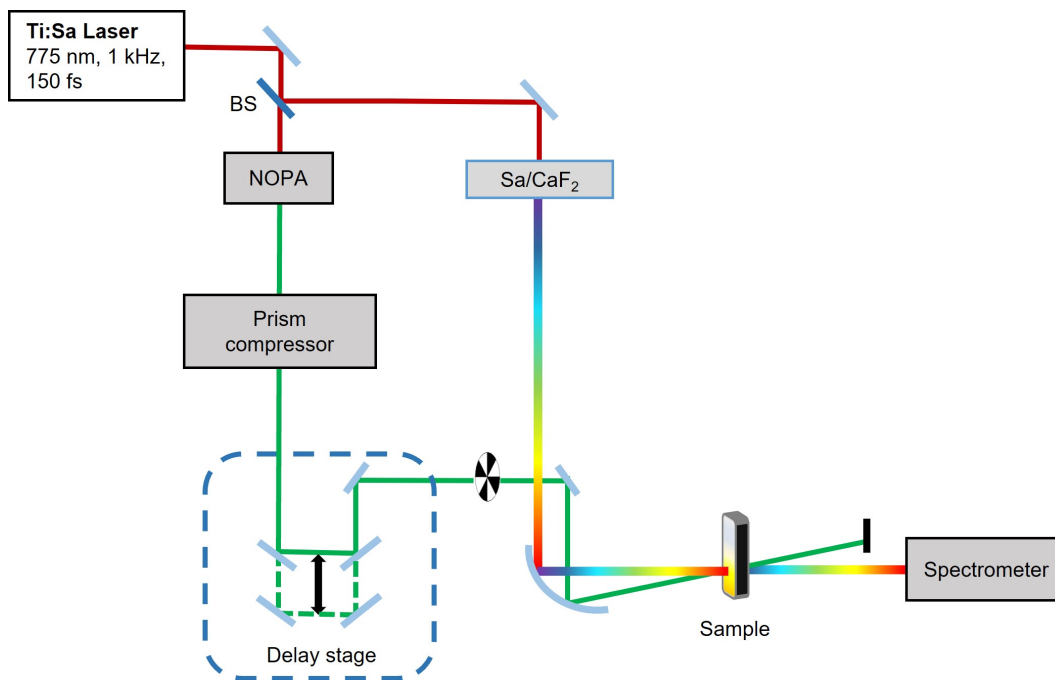


Abbildung 3.2 Schematischer Messaufbau eines Anregungs-Abfrage-Experiments.

Lichtgeschwindigkeit  $c$  wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta t = \frac{\Delta s}{c} \quad (3.7)$$

Bei dem verwendeten Aufbau können Weglängendifferenzen von  $1 \mu\text{m}$  -  $30 \text{ cm}$  über einen mechanischen Verschiebetisch eingestellt werden. Da der Pumpuls diese Strecke zweimal durchläuft beträgt die maximale Weglängendifferenz  $60 \text{ cm}$ . Mit der Gleichung 3.7 kann der maximale zeitliche Versatz von  $2 \text{ ns}$  für den Pump- und Abfragepuls berechnet werden.

Um den gewünschten Prozess zu induzieren, muss der Pumpuls spektral sehr schmal sein. Durch verschiedene nichtlineare Konversionsprozesse kann die gewünschte Wellenlänge des Pumpulses erzeugt werden. Im Gegensatz dazu muss der Abfragepuls spektral möglichst breit sein, um eine breitbandige Detektion der Photodynamik zu ermöglichen. Dazu wird durch nichtlineare Prozesse ein Superkontinuum erzeugt, das die Probe durchläuft und anschließend die Änderung der Absorption der angeregten und nicht-angeregten Probe detektiert.

Die zugrundeliegenden Prinzipien und die technische Umsetzung zur Durchführung eines Anregungs-Abfrage-Experiments werden im Folgenden näher erläutert.

### 3.3.1 Generierung von ultrakurzen Laserpulsen

Das verwendete Lasersystem in dieser Arbeit ist ein *Clark MXR CPA 2001*. Es besteht aus mehreren Komponenten, darunter ein Diodenlaser (InGaAs), ein Erbium-dotierter Glasfaseroszillator, ein Pulsstreckter, ein Nd:YAG-Laser, ein Ti:Sa-Verstärker und ein Kompressor.

Der Diodenlaser pumpt den Erbium-dotierten Glasfaseroszillator kontinuierlich mit einer Wellenlänge von 980 nm, um eine Besetzungsinversion im aktiven Medium zu erzeugen. Die Moden emittieren bei einer Wellenlänge von 1550 nm und werden anschließend durch passive Modenkopplung zu einem kurzen Puls geformt, so dass ein 100 fs breiter Puls mit einer Zentralwellenlänge von 1550 nm erzeugt wird.<sup>100</sup>

Die Pulsenergien des Erbium-Glasfaseroszillators reichen für die spektroskopischen Untersuchungen jedoch nicht aus. Daher werden die Laserpulse in einem *Chirped Pulse Amplification* (CPA) verstärkt.<sup>101,102</sup> Mit dieser Technik sind Verstärkungen von etwa sechs Größenordnungen möglich. Für diesen Prozess wird die Frequenz des Pulses des Erbium-Glasfaseroszillators zunächst an einem PPLN-Kristall ( $\text{LiNbO}_3$ ) verdoppelt, was in einer Wellenlänge von 775 nm resultiert. Um Schäden an den optischen Elementen zu vermeiden, wird der frequenzverdoppelte Puls, auch als zweite Harmonische (SHG, engl. second harmonic generation) bezeichnet, vor dem CPA-Prozess durch das Aufprägen eines positiven Chirps zeitlich auf ca. 200 ps gestreckt. Die zeitliche Dehnung wird durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion an einer Gitteranordnung, auch Stretcher genannt, erreicht. Dieser gestreckte Puls wird als Seed-Puls des regenerativen Verstärkers verwendet.

Das aktive Medium des Verstärkers ist ein Ti:Saphir-Kristall, der durch optisches Pumpen mit der SHG des Nd:YAG-Nanosekundenlasers eine Besetzungsinversion erfährt. Der Nd:YAG-Laser selbst wird kontinuierlich mit einer Hochdruck-Bogenlampe gepumpt. Die SHG des Nd:YAG-Lasers wird unter Verwendung eines Kaliumtitanylphosphat (KTP)-Kristalls erzeugt, wodurch die Emissionswellenlänge von 1064 nm auf 532 nm umgewandelt wird. Der frequenzverdoppelte und gechirpte Seedpuls des Erbium-Glasfaseroszillators wird in den Ti:Saphir-Kristall eingekoppelt und dort in mehreren Umläufen durch stimulierte Emission verstärkt und anschließend wieder ausgekoppelt. Die Ein- und Auskopplung in bzw. aus dem Resonator erfolgt über eine Pockelszelle und einen polarisationsabhängigen Strahlteiler. Nach der Verstärkung werden die Pulse komprimiert, so dass ausgekoppelte Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 775 nm, einer Pulsdauer von ca. 150 fs und Pulsenergien von ca. 800  $\mu\text{J}$  entstehen.

### 3.3.2 Erzeugung von Abtastpulsen

Die Anregungs-Abfrage-Spektroskopie verwendet polychromatisches Licht, auch Weißlicht genannt, zur Aufnahme des Signals. Idealerweise deckt das Weißlicht den gesamten UV/Vis-Bereich ab, um alle Signale nach Anregung der Probe zu erfassen. Die Abfragepulse werden durch nichtlineare optische Effekte erzeugt, die in transparenten Medien auftreten. Je nachdem, welcher Wellenlängenbereich abgedeckt werden muss, durchläuft der Laserstrahl entweder einen Saphir- oder einen  $\text{CaF}_2$ -Kristall. Der  $\text{CaF}_2$ -Kristall ermöglicht eine Erzeugung von Weißlicht mit höheren UV-Anteilen. Allerdings ist  $\text{CaF}_2$  nicht so stabil wie Saphir und hält die ihm ausgesetzten Pulsintensitäten auf Dauer nicht aus, weshalb er schnell Defekte aufweist. Folglich muss der  $\text{CaF}_2$ -Kristall während des Laserbetriebs kontinuierlich bewegt werden, was jedoch zu einer gewissen Instabilität des erzeugten Weißlichts führt. Saphir weist eine deutlich höhere Stabilität auf, so dass eine kontinuierliche Bewegung des Kristalls nicht erforderlich ist und ein stabileres Weißlicht erzeugt wird.

Die Erzeugung von Weißlicht wird hauptsächlich durch zwei nichtlineare Effekte verursacht: Selbstfokussierung (Kerr-Effekt)<sup>103–105</sup> und Selbstphasenmodulation.<sup>103,105–107</sup> Die Selbstfokussierung führt zu einer Bündelung der Strahlung, da es die intensivsten Teile am stärksten bricht und die Selbstphasenmodulation bewirkt die spektrale Verbreiterung des Strahls.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein dielektrisches Medium, so kommt es zu einer Verschiebung von Ladungen in den Atomen des Mediums, wodurch eine von der Feldstärke abhängige Polarisation erzeugt wird. Die Feldstärke  $\vec{E}$  der Welle mit der Frequenz  $\omega$  und der Ausbreitungsrichtung  $z$  kann wie folgt ausgedrückt werden:<sup>108</sup>

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega \cdot t - \vec{k} \cdot \vec{z}) \quad (3.8)$$

Dabei steht  $\vec{E}_0$  für die Amplitude der Welle,  $\vec{k}$  für den Wellenvektor und  $t$  für die Zeit. Die Polarisation  $\vec{P}$  des Mediums hängt von der Feldstärke  $\vec{E}$  ab und kann durch eine Taylorreihe ausgedrückt werden:<sup>108</sup>

$$\vec{P}(\vec{E}) = \epsilon_0 \cdot (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) \quad (3.9)$$

Dabei ist  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\chi^{(1)}$  die lineare Suszeptibilität und  $\chi^{(n)}$  die nichtlineare Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung.

Bei einer kontinuierlichen Lichtquelle, wie z.B. einer Lampe, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Feldstärke und der Polarisation des durchstrahlten

Mediums. Dies ist auf die hohen Feldstärken in den Atomen zurückzuführen, weshalb hier die Betrachtung der Polarisation erster Ordnung ausreicht. Im Gegensatz dazu führen die deutlich höheren Feldstärken gepulster Laser zu anharmonischen Bewegungen der Elektronen im durchstrahlten Medium, wodurch höhere Terme zur Polarisation beitragen können. Dies führt zu nichtlinearen optischen Effekten, bei denen die Polarisation des Mediums nicht mehr proportional zur Feldstärke ist. Stattdessen treten höhere Ordnungen in der Polarisation auf, die von der Intensität des Lasers abhängen. Typische nichtlineare Effekte sind z.B. die bereits erwähnte Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation, bei denen es sich um Effekte dritter Ordnung handelt. Die entscheidende Größe bei den genannten Prozessen ist der Brechungsindex  $n$  des durchstrahlten Mediums. Dieser ist frequenzabhängig und wird beschrieben durch:<sup>105</sup>

$$n(I, t) = n_0 + n_2 \cdot I(t) \quad (3.10)$$

dabei ist  $n_0$  der normale Brechungsindex und  $n_2$  der intensitätsabhängige Brechungsindex. Die räumliche und zeitliche Intensitätsverteilung der Laserpulse spielen hierbei eine entscheidende Rolle. Die Selbstfokussierung, auch Kerr-Effekt genannt, führt zu einer Verringerung des Durchmessers der Laserpulse. Dabei werden die intensivsten Anteile des Strahls am stärksten gebrochen, was zu einer Bündelung ähnlich wie bei einer konvexen Linse führt.

Die Selbstphasenmodulation bewirkt eine spektrale Verbreiterung der Laserpulse beim Durchgang durch das Medium. Dies ist auf eine Änderung des Brechungsindex durch die transiente Intensitätsänderung an der Pulsfront zurückzuführen. Typischerweise nimmt die Intensität an der Pulsfront zu, was zu einer Erhöhung des Brechungsindex im Medium und weiterhin zu einer Rotverschiebung der transmittierten Strahlung führt. Eine Abnahme der Intensität am Ende des Pulses führt dagegen zu einer Blauverschiebung.<sup>105</sup> Des Weiteren haben Untersuchungen an verschiedenen transparenten Medien gezeigt, dass auch Effekte wie Raman-Streuprozesse eine Auswirkung auf die spektralen Eigenschaften des Weißlichtkontinuums haben.<sup>103</sup> Außerdem hängt das Weißlichtkontinuum stark von der Bandlücke des erzeugenden Mediums ab.<sup>104</sup>

### 3.3.3 Erzeugung von Anrempulsen

Bei TA-Experimenten ist es wichtig, den Pumpimpuls gezielt einstellen zu können, um den gewünschten Prozess in der Probe zu induzieren. Das verwendete Lasersystem emittiert jedoch bei einer festen Zentralwellenlänge von 775 nm. Daher sind, wie bei der Erzeugung des Abtastpulses, nichtlineare optische Effekte zur

Erzeugung des Anregpulses notwendig. In den beschriebenen Experimenten wurden verschiedene Prozesse zur Erzeugung des spektral abstimmbaren Anregpulses verwendet - die SHG der Laserfundamentalen (388 nm), der nichtkollineare optisch parametrische Verstärker (NOPA, engl. *noncollinear optical parametric amplifier*; 520 - 680 nm, 980 nm) und die Summenfrequenzmischung von NOPA und Laserfundamentale (435 nm).

Um die zuvor genannten Prozesse zu erzeugen, werden zwei ebene, elektromagnetische Wellen mit den Ausbreitungsrichtungen  $\vec{k}_1, \vec{k}_2$  und den Frequenzen  $\omega_1, \omega_2$  überlagert, die im Medium ein neues elektrisches Feld erzeugen. Mit der Gleichung 3.8 ergibt sich:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (3.11)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_{01} \cdot \cos(\omega_1 \cdot t - \vec{k}_1 \cdot \vec{z}) + \vec{E}_{02} \cdot \cos(\omega_2 \cdot t - \vec{k}_2 \cdot \vec{z}) \quad (3.12)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 3.12 in den Term zweiter Ordnung von Gleichung 3.9 erhält man:

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \left[ \left( \vec{E}_{01} \cdot \cos(\omega_1 \cdot t - \vec{k}_1 \cdot \vec{z}) \right)^2 + \left( \vec{E}_{02} \cdot \cos(\omega_2 \cdot t - \vec{k}_2 \cdot \vec{z}) \right)^2 \right. \\ \left. + 2\vec{E}_{01}\vec{E}_{02} \cdot \cos(\omega_1 \cdot t - \vec{k}_1 \cdot \vec{z}) \cdot \cos(\omega_2 \cdot t - \vec{k}_2 \cdot \vec{z}) \right] \end{aligned} \quad (3.13)$$

Nach der Umformung mit den beiden Gleichungen

$$\cos^2(v) = \frac{1}{2}(1 + \cos(2v)) \quad (3.14)$$

$$\cos(x) \cdot \cos(y) = \frac{1}{2}[\cos(x+y) + \cos(x-y)] \quad (3.15)$$

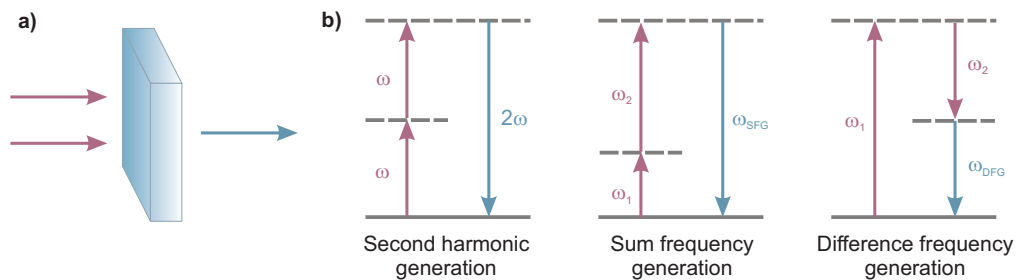
ergibt sich für die Polarisation der nichtlinearen Effekte zweiter Ordnung:

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \left[ \frac{1}{2}\vec{E}_{01}^2 + \frac{1}{2}\vec{E}_{02}^2 \right] \\ + \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \left[ \frac{1}{2}\vec{E}_{01}^2 \cdot \cos(2\omega_1 \cdot t - 2\vec{k}_1 \cdot \vec{z}) + \frac{1}{2}\vec{E}_{02}^2 \cdot \cos(2\omega_2 \cdot t - 2\vec{k}_2 \cdot \vec{z}) \right] \\ + \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \left[ \vec{E}_{01}\vec{E}_{02} \cos((\omega_1 + \omega_2)t - (\vec{k}_1 + \vec{k}_2)\vec{z}) \right] \\ + \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \left[ \vec{E}_{01}\vec{E}_{02} \cos((\omega_1 - \omega_2)t - (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)\vec{z}) \right] \end{aligned} \quad (3.16)$$

Wenn zwei verschiedene Pulse in einem nichtlinearen Kristall überlagert werden und die Phasenanpassungsbedingung erfüllt ist, so können ihre Frequenzen  $\omega$  in einem Prozess zweiter Ordnung zu einer dritten Ausgangsfrequenz kombiniert werden (Abb. 3.3). Dabei beschreiben die frequenzabhängigen Ausdrücke (Zei-



le 2-4) jeweils die Frequenzverdopplung, die Summenfrequenzerzeugung und die Differenzfrequenzerzeugung.



**Abbildung 3.3** Bei der a) Frequenzmischung werden die b) verschiedenen nichtlinearen Effekte zweiter Ordnung ausgenutzt. Dabei spielen vor allem die Frequenzverdopplung, Summenfrequenzerzeugung und Differenzfrequenzerzeugung eine große Rolle.

### Phasenanpassung

Die elektromagnetischen Wellen, die von den induzierten, schwingenden Dipolen ausgehen, durchlaufen das nichtlineare Medium mit einer bestimmten Phasengeschwindigkeit. Damit es zu einer konstruktiven Interferenz der erzeugten Wellen im nichtlinearen Medium kommt, müssen die Phasengeschwindigkeiten der erzeugenden Grundwelle und der erzeugten Harmonischen gleich sein. Weiterhin gilt aufgrund der Energie- und Impulserhaltung die Phasenanpassungsbedingung  $\Delta \vec{k} = 0$ . In einem isotropen Medium führt die Dispersion zur Phasenfehlanpassung und schließlich zur destruktiven Interferenz.

Die Phasenanpassung kann in doppelbrechenden und damit anisotropen Medien erreicht werden, in denen Strahlen unterschiedlicher Polarisation unterschiedliche Brechungsindizes erfahren. Die in dieser Arbeit verwendeten uniaxialen Kristalle weisen zwei verschiedene Brechungsindizes auf ( $n_x = n_y \neq n_z$ ). Wenn  $\vec{k}$  entlang der optischen Achse orientiert ist, ergibt sich für jede Polarisation der gleiche Brechungsindex. Während die Welle das Medium durchläuft, bildet sie zusammen mit  $\vec{k}$  und der optischen Achse eine Ebene, die als Hauptschnitt bezeichnet wird. Der ordentliche (*o*) Strahl steht dabei senkrecht zum Hauptschnitt, während die außerordentlichen (*e*) Strahlen parallel zum Hauptschnitt verlaufen. Der Brechungsindex der Strahlen variiert in Abhängigkeit des Winkels  $\theta$  zwischen der Ausbreitungsrichtung und der optischen Achse.

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_e^2} \quad (3.17)$$

Durch eine Variation von  $\theta$  kann eine Phasenanpassung erreicht werden, um

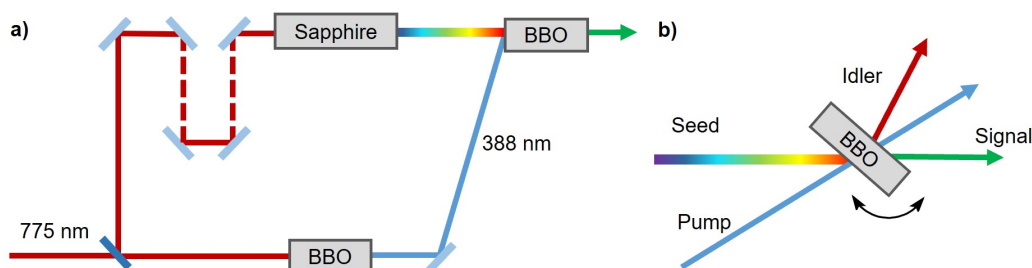
nichtlineare Effekte zu erzielen. Ein Beispiel hierfür ist die Erzeugung einer SHG, bei der der Winkel  $\theta$  so gewählt wird, dass der Brechungsindex der einfallenden Welle  $n_o(\omega)$  und der frequenzverdoppelten Welle  $n_e(2\omega)$  identisch ist.

Zur Generierung der Anregungspulse wird in den durchgeführten Experimenten das doppelbrechende Substrat beta-Bariumborat ( $\beta$ -Ba<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> oder BBO) verwendet, das sich durch eine hohe Zerstörschwelle, einen hohen  $\chi^{(2)}$ -Wert und eine große Bandlücke auszeichnet. Um ausreichend hohe Feldstärken zu erzeugen, wird die Laserfundamentale mit Hilfe einer Linse in den BBO-Kristall fokussiert.

### Nichtkollinearer optisch parametrischer Verstärker

Zur Einstellung der Wellenlänge des Anregungspulses wird unter anderem der NOPA eingesetzt. Hierbei wird die Laserfundamentale an einem Strahlteiler aufgeteilt, wobei ein Teil durch eine Verzögerungsstrecke geleitet und anschließend mit Hilfe eines Saphirkristalls ein Weißlichtkontinuum erzeugt wird, welches als Seedpuls für den NOPA-Prozess dient. Mit dem anderen Teil der Laserfundamentale wird an einem BBO-Kristall eine SHG erzeugt, welcher als Pumpimpuls für den NOPA-Prozess dient. Der Pumpimpuls wird in einen weiteren BBO-Kristall (BBO<sub>2</sub>) eingestrahlt, wodurch er in zwei niederenergetische Pulse aufgespalten wird - den Signalpuls im Vis-Bereich und den Idlerpuls im IR-Bereich.

Der zuvor erzeugte Seedpuls wird ebenfalls in den BBO<sub>2</sub> eingestrahlt und es kommt zur Verstärkung des Seedpulses durch den Pumpimpuls, indem beide Pulse, sowohl örtlich als auch zeitlich überlagert werden. Der örtliche Überlapp ist relevant, um den gewünschten Wellenlängenbereich des Seedpulses zu verstärken. Da das Weißlicht einen Chirp aufweist und die verschiedenen spektralen Anteile zu unterschiedlichen Zeiten am BBO-Kristall eintreffen, kann die Weglänge des Seedpulses durch die Verzögerungsstrecke so angepasst werden, dass die gewünschte Wellenlänge durch den Pumpimpuls verstärkt wird. Die Verwendung eines spektral breiten Superkontinuums als Seed-Puls ermöglicht eine spektrale Abstimmung des



**Abbildung 3.4** a) Schematischer Aufbau des NOPA und b) Erzeugung des Anregungspulses aus dem Seed- und Pumpimpuls.

erzeugten Signalpulses vom UV/Vis- bis in den Nah-IR-Bereich. Die zeitliche Überlagerung kann durch einen variablen Winkel zwischen Signal- und Idlerpuls eingestellt werden, wodurch sowohl eine effektive Verstärkung als auch kürzere Pulse erreicht werden.<sup>109,110</sup>

Allerdings besitzt der erzeugte Anregungspuls noch eine zeitliche Streckung aufgrund der Weißlichterzeugung, die durch das Durchlaufen eines Prismenkompressors aufgehoben werden kann. Durch die zeitliche Kompression des Anregungspulses können kurze Pulsdauern im Femtosekundenbereich eingestellt werden.

### 3.3.4 Anreg-Abtast-Experiment

Die erfolgreiche Durchführung einer TA-Messung erfordert die präzise Einstellung einer Vielzahl von Parametern. Vorab müssen sowohl der Anregungs- als auch der Abfragepuls durch die zuvor beschriebenen nichtlinearen Prozesse auf die gewünschte Wellenlänge bzw. den gewünschten Wellenlängenbereich eingestellt werden. Dabei stellt die Stabilität der Intensität der erzeugten Laserpulse einen kritischen Faktor dar, da sich Unregelmäßigkeiten negativ auf das Signal-Rausch-Verhältnis auswirken können. Daher ist eine möglichst geringe Intensitätsschwankung anzustreben.

Vor Beginn der Messung wird mit Hilfe eines beweglichen Spiegels der optimale räumliche Überlapp von Anregungs- und Abfragepuls eingestellt. Dazu wird eine QD-Lösung in einer 1 mm Küvette verwendet, wobei der Überlapp beider Pulse als optimal gilt, wenn das Signal der Probe maximal ist. Anschließend wird der zeitliche Nullpunkt, d.h. der Ort, an dem Anregungs- und Abfragepuls zeitgleich auf die Probe treffen, eingestellt. Hierzu wird die Weglängendifferenz so gewählt, dass gerade noch der Beginn des Signals erkennbar ist.

Der Verschiebetisch wird über die gesamte Messdauer mit einem Messrechner gesteuert und über eine Strecke von 0 bis 30 cm verschoben. Ein vollständiger Scan wird typischerweise bei  $x = 0$  cm gestartet, was jedoch vor dem zeitlichen Nullpunkt liegt. Aus diesem Grund werden Messpunkte mit negativen Zeiten aufgenommen. Während des Experiments fährt die Verzögerungsstrecke verschiedene Positionen ab. Um sowohl im Femtosekunden- als auch im Nanosekundenbereich messen zu können, nimmt der Abstand zwischen den einzelnen Punkten zunächst linear und anschließend exponentiell zu. Für die Probenmessungen wurden 50 lineare Schritte und 50 exponentielle Schritte verwendet, wobei der Abstand zwischen den linearen Schritten frei wählbar ist, jedoch aufgrund der minimalen Schrittweite des Verzögerungstischs von  $1 \mu\text{m}$  mindestens 6,6 fs betragen muss.

Für jede Probenmessung muss zusätzlich eine Lösungsmittelmessung durchge-

führt werden, um das kohärente Artefakt zu bestimmen. Für die Messung des Lösungsmittels wurden 50 lineare Schritte und 25 exponentielle Schritte verwendet, da dieses Artefakt typischerweise nur bis zu einem Zeitpunkt von 1 ps auftritt. Während der Messung wird die Probe in einer 1 mm Küvette kontinuierlich bewegt, um ein Ausbleichen der Probe zu vermeiden.

### 3.3.5 Aufnahme und Auswertung der Messdaten

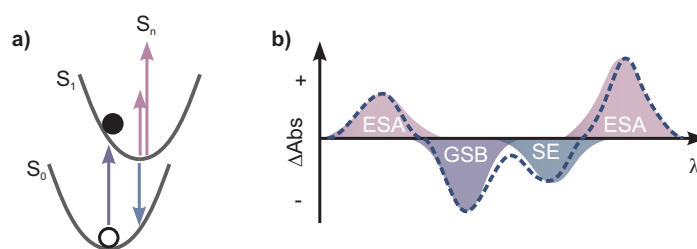
Die spektralen Änderungen, die nach der optischen Anregung einer Probe auftreten, sind äußerst gering, weshalb die Signale in Bezug auf die nicht angeregte Probe gemessen werden. Im verwendeten Aufbau wird dies durch ein Chopperrad realisiert, das jeden zweiten Puls blockiert. Die Absorptionsänderung  $\Delta Abs$  ist definiert als die Differenz zwischen der Absorption der angeregten Probe  $Abs_{angeregt}$  und der nicht angeregten Probe  $Abs_{dunkel}$ . Da die Absorption als Logarithmus des Verhältnisses der eingestrahlten Intensität  $I_0$  zur transmittierten Intensität  $I$  definiert ist, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen  $\Delta Abs$  und der transmittierten Intensität der angeregten und der nicht angeregten Probe:

$$\Delta Abs = Abs_{angeregt} - Abs_{dunkel} = \log\left(\frac{I_0}{I_{angeregt}}\right) - \log\left(\frac{I_0}{I_{dunkel}}\right) = \log\left(\frac{I_{dunkel}}{I_{angeregt}}\right) \quad (3.18)$$

Die Gleichung zeigt, dass  $\Delta Abs$  ausschließlich von den transmittierten Intensitäten der angeregten ( $I_{angeregt}$ ) und nicht angeregten Probe ( $I_{dunkel}$ ) abhängt. Infolgedessen können  $\Delta Abs$  negative oder positive Werte abhängig vom stattfindenden Prozess zugewiesen werden (Abb. 3.5).

Beim Auftreffen des Anregungsstrahls auf die Probe werden einige Moleküle vom Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt, wodurch sich die Anzahl der Moleküle im Grundzustand reduziert. Nach der eingestellten zeitlichen Verzögerung trifft der Abfragepuls auf die Probe und wird aufgrund der verringerten Anzahl an Molekülen im Grundzustand schwächer absorbiert. Dementsprechend ist die transmittierte Intensität der nicht angeregten Probe  $I_{dunkel}$  kleiner als die der angeregten Probe  $I_{angeregt}$ . Dies bedingt eine negative Absorptionsänderung, die als Grundzustandsbleichen (GSB, engl. *ground state bleaching*) bezeichnet wird.

Vom angeregten Zustand aus kann eine Absorption in höhere Zustände erfolgen. Die Absorption im angeregten Zustand (ESA, engl. *excited state absorption*) führt zu einer Abnahme von  $I_{angeregt}$ , weshalb die ESA als positives Signal zu beobachten ist. Ein weiterer Effekt, der zu positiven Werten von  $\Delta Abs$  führt, ist die photoinduzierte Absorption (PA). Diese bezieht sich auf die Absorption eines Photoproduktes oder



**Abbildung 3.5** a) Ursprung der Differenzsignale bei einer TA-Messung und b) die Beiträge der einzelnen Prozesse - GSB (lila), ESA (rosa) und SE (blau). Die gestrichelte Linie stellt das resultierende Differenzspektrum dar, welches gemessen wird.

eines Zwischenproduktes, welche als Folge der Photoanregung entstehen.

Darüber hinaus kann nach der Anregung der Probe durch den Abfragepuls eine stimulierte Emission (SE) induziert werden, die oft der statischen Fluoreszenz ähnelt. Die SE führt zu einem Anstieg von  $I_{angeregt}$  und  $\Delta Abs$  nimmt negative Werte an. Da alle Signale zeitgleich detektiert werden, kommt es zu einer Überlagerung der einzelnen Signalbeiträge. Die QD-spezifischen Signale resultieren ebenfalls aus der Differenz der angeregten und nicht angeregten Probe und sind in Kapitel 5.3 genauer erläutert.

Für alle Messungen werden mehrere Scans aufgenommen, die anschließend gemittelt werden, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu maximieren. Sowohl die Probe als auch das reine Lösungsmittel werden gemessen. Die Messung des Lösungsmittels dient zur Aufnahme des kohärenten Artefakts, dessen zeitliche Breite die Zeitauflösung des Experiments widerspiegelt. Weiterhin lässt sich mittels des kohärenten Artefakts auch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion der Daten kompensieren und der zeitliche Nullpunkt einstellen. Die Datenanalyse erfolgte mit der kinetischen Anpassungssoftware *OPTIMUS*.<sup>111</sup>

Eine Möglichkeit zur Visualisierung der Messdaten ist die Darstellung als TA-Karte. Dabei wird die Zeit gegen die Wellenlänge aufgetragen und die Absorptionsänderungen werden durch verschiedene Farben gekennzeichnet. Negative Signale werden blau, positive Signale rosa dargestellt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, sich die Daten als Spektren bei festen Verzögerungszeiten oder als Einzeltransienten anzuschauen.

Zur Auswertung der Daten wird eine globale Lebenszeitanalyse (GLA) durchgeführt, bei der eine multiexponentielle Zerfallsfunktion an die Datenpunkte angepasst wird. Mit Hilfe eines Fit-Algorithmus werden die lokalen und globalen Parameter der Funktion bestimmt. Dabei werden die lokalen Parameter, die den Amplituden entsprechen, für jeden Kanal einzeln angepasst. Die globalen Parameter hingegen müssen für alle Signale gleich sein und ergeben die ermittelten Lebenszeiten. Das Zusammenspiel beider Parameter ergibt schließlich die zerfallsassozi-

ierten Spektren (DAS, engl. *decay associated spectra*). Negative Amplituden in den DAS beschreiben entweder den Zerfall eines negativen Signals oder den Aufbau eines positiven Signals. Umgekehrt gilt, dass positive Amplituden entweder den Zerfall eines positiven oder den Aufbau eines negativen Signals widerspiegeln. Der Zerfall bzw. Aufbau findet innerhalb der ermittelten Lebenszeit  $\tau$  statt.

### 3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Charakterisierung der Größe und Form der synthetisierten Quantenpunkte wurde die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewendet. Zur Probenpräparation wurden Kupfergitter mit durchgehenden Kohlenstoffschichten von 10 mm Dicke (Electron Microscopy Sciences, Hatfield Pennsylvania, PA, USA) einer Glimmentladung unterzogen. Es wurden 5  $\mu\text{L}$  der QD-Lösung (0,1-0,2 mg/mL) auf die Kupfergitter pipettiert und bei Raumtemperatur für 1 Minute auf dem Gitter adsorbiert. Der Überstand wurde anschließend mit einem Filterpapier (*Whatman*, Grade 1) trockengetupft.

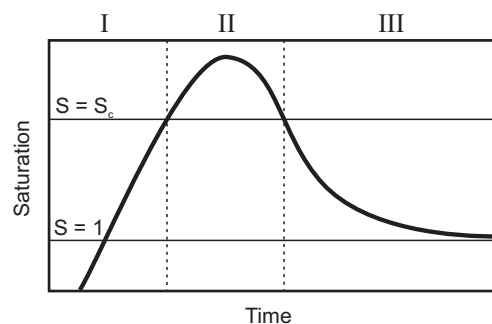
Die TEM-Bilder wurden mit einem *Tecnai F30 G2* Transmissionselektronenmikroskop aufgenommen, das mit einer *Falcon 3EC*-Kamera (*Thermo Fisher Scientific*) ausgestattet war und im linearen Modus bei einer 200.000-fachen Vergrößerung betrieben wurde. Die Bilder wurden anschließend auf 2.000 gebinnt, bei einer Pixelgröße von 0,57 Å. Die Gesamtelektronendosis pro Bild betrug 372.710  $\text{e}^-/\text{nm}^2$ . Die Aufnahmen wurden von Dr. Anja Seybert (AK Frangakis, Frankfurt) gemacht.

## Synthese der Quantenpunkte

Die erste Einführung einer Synthesemethode bei hohen Temperaturen unter Verwendung organischer Lösungsmittel stellte sich als entscheidender Schritt in der Entwicklung monodisperser QDs heraus.<sup>112</sup> Die Theorie von LaMer *et al.* beschreibt den Mechanismus bei der Bildung monodisperser Hydrosole, welche sich auch auf die Nanokristalle übertragen lässt.<sup>113</sup> Der Ablauf des Kristallwachstums ist in Abb. 4.1 abgebildet.

In der Phase I wird die Konzentration der Monomere aufgebaut, so dass eine übersättigte Lösung ( $S \geq 1$ ) entsteht. Hier kommt es aufgrund der hohen energetischen Barriere für spontane homogene Nukleation noch nicht zur Keimbildung. Während der Phase II steigt die Konzentration bis der Bereich der kritischen Übersättigung ( $S \geq S_c$ ) erreicht ist. Beim Erreichen dieses metastabilen Zustandes wird die Keimbildung ausgelöst. Der Punkt der kritischen Übersättigung wird durch den Monomerverbrauch für die Keimbildung wieder unterschritten, wodurch die Keimbildung gestoppt wird. Anschließend findet in Phase III das Partikelwachstum statt bis keine übersättigte Lösung mehr vorliegt.

Die Bildung monodisperser Partikel erfordert die zeitliche Trennung der Nukleation und des Wachstums. Experimentell kann dies durch die sogenannte *hot injection* Methode erreicht werden, bei der die zügige Injektion der kalten (Raumtemperatur) Precursurlösung in die heiße Reaktionslösung erfolgt.<sup>112</sup> Dadurch überschreitet die Precursorkonzentration den Schwellenwert für die kritische Übersät-



**Abbildung 4.1** LaMer Graph<sup>113</sup> zur Beschreibung der monodispersen Kristallbildung in Lösung. Es ist die Übersättigung in Abhängigkeit von der Zeit abgebildet. Die Abbildung ist aus der Literatur adaptiert.<sup>114</sup>

tigung, wodurch eine instantane Nukleation ausgelöst wird. Diese Nukleation wird sowohl durch den Abfall der Temperatur durch die Precursorzugabe als auch der Monomerkonzentration bei der Keimbildung gestoppt. Das Kristallwachstum in Lösung ist in der Regel noch von einem zweiten Wachstumsprozess begleitet, der sogenannten Ostwaldreifung.<sup>115</sup> Die Ostwaldreifung ist bei geringen Monomerkonzentrationen zu beobachten. Aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie werden kleine Partikel aufgelöst und die Monomere lagern sich wieder an größere Partikel an.<sup>114</sup> Dies führt bei Nanopartikeln zu einer erhöhten Größenverteilung von 15-20 % im Vergleich zu den üblichen 5-10 %, weshalb die Reaktion vorzeitig gestoppt werden sollte.<sup>116</sup>

In dieser Arbeit wurden die untersuchten QDs durch die *hot injection* Methode hergestellt. Durch Variation der Temperatur, Liganden, Wachstumsdauer und Precursorkonzentrationen konnten die QDs für die entsprechende Anwendung optimiert werden.

## 4.1 Chemikalien

Alle aufgeführten Chemikalien (Tabelle 4.1) wurden direkt und ohne weitere Aufreinigung für die Synthesen verwendet.

**Tabelle 4.1** Verwendete Chemikalien für die Synthesen mit Angabe der Hersteller und Reinheit

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit
1-Octadecen (ODE)	Acro Organics	tech. 90 %
1-Tetradecylphosphonsäure	Carl Roth	98 %
Aceton	Sigma Aldrich	99 %
Cadmiumoxid (CdO)	Sigma Aldrich	99,5 %
Ethanol (EtOH)	Sigma Aldrich	99,8 %
Methanol (MeOH)	Acro Organics	100 %
Ölsäure (OA)	Sigma Aldrich	tech. 90 %
Schwefel (S)	Sigma Aldrich	> 99,5 %
Selen (Se)	Sigma Aldrich	99,9 %
Tellur (Te)	Sigma Aldrich	99,8 %
Toluol	Sigma Aldrich	99,9 %
Trioctylphosphin (TOP)	Sigma Aldrich	tech. 90 %
Trioctylphosphinoxid (TOPO)	Sigma Aldrich	tech. 90 %
Zinkoxid (ZnO)	Sigma Aldrich	> 99 %



## 4.2 CdTe/CdSe

Die verwendeten QDs in Kapitel 5 wurden nach einer leicht angepassten Synthesvorschrift von Dworak *et al.*<sup>117</sup> hergestellt.

### 4.2.1 CdTe

Zur Herstellung des Te-Precursors wurde Te (25,5 mg, 0,2 mmol) in 1,5 mL TOP und 0,5 mL ODE unter Argonatmosphäre im Heizmantel erhitzt. Die klare Precursorlösung wurde vor der Verwendung auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem Dreihalskolben wurden CdO (12,7 mg, 0,1 mmol), TDPA (57,2 mg) und 5 mL ODE unter Ar-Atmosphäre bei 300 °C gelöst. Bei 290 °C wurde 1 mL der Te-Lösung zügig zur Cd-Lösung hinzugegeben. Nach Zugabe wurde der Heizmantel sofort entfernt und die Reaktionslösung kühlte auf Raumtemperatur ab.

Zur Aufreinigung wurde das Reaktionsgemisch zweimal mit einer Lösung aus Methanol und Ethanol (1:3) gewaschen. Die Fällung der QDs erfolgte mit Aceton. Der Niederschlag wurde anschließend unter Vakuum getrocknet. Die CdTe Kerne wurden für weitere spektroskopische Untersuchungen in Toluol aufgenommen.

### 4.2.2 CdTe/CdSe

Die CdSe Schalensynthese zur Darstellung der CdTe/CdSe Heterostrukturen wurde durch den Einsatz bestimmter Mengen der Se- und Cd-Precursorstammlösungen (47 mM Se- und 41 mM Cd-Lösung) hergestellt. Für die Herstellung des Anionenprecursors wurden Se und TOP im Ultraschallbad gelöst. Der Kationenprecursor ergab sich durch das Lösen von CdO in OA und ODE (V/V, 2:3) bei 300 °C unter Ar-Atmosphäre. Beide Precursorlösungen wurden vor der Verwendung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Volumina der verwendeten Lösungen wurden so angepasst, dass die gewünschte Schalendicke bzw. Anzahl an Monolagen (ML) erreicht wurde (Tabelle 4.2).

Mit der Kenntnis des QD-Durchmessers (Kapitel 4.2.3) und der QD-Konzentration der CdTe-Lösung können die benötigten Precursormengen für die gewünschte Schalendicke bzw. Anzahl an ML wie folgt berechnet werden:<sup>15</sup>

$$V_{shell}(ML_x) = 4/3 \cdot \pi \cdot ((r_{core} + x \cdot d)^3 - r_{core}^3) \quad (4.1)$$

$$n_{shell}(ML_x) = \rho_{shell} \cdot V_{shell}(ML_x) \cdot 10^{-27} / m_{shell} \quad (4.2)$$

$$n_{shell} = n_{core} \cdot n_{shell}(ML_x) \quad (4.3)$$

dabei ist  $V_{shell}(ML_x)$  das Volumen der Schale bei  $x$  ML des Schalenmaterials (nm<sup>3</sup>),  $r_{core}$  ist der Radius des Kerns (nm),  $d$  ist die Dicke einer ML (nm),  $n_{shell}(ML_x)$  ist die Anzahl der Monomereinheiten des Schalenmaterials, die in  $x$  ML enthalten sind,  $\rho_{shell}$  ist die Dichte des Volumenhalbleitermaterials der Schale (kg/m<sup>3</sup>),  $m_{shell}$  ist die Masse einer Monomereinheit des Schalenmaterials (kg),  $n_{shell}$  ist die Stoffmenge des Schalenmaterials, die zum Wachstum von  $x$  ML benötigt werden (mmol) und  $n_{core}$  ist die Stoffmenge des Kerns, die für die Synthese des Kern-Schale-Partikels verwendet wird. Der Einfachheit halber werden die CdTe/CdSe Partikel im Folgenden nach der Anzahl der aufgewachsenen CdSe-ML bezeichnet: 1 ML, 2 ML und 3 ML.

Zunächst wurde der CdTe-Kern, wie zuvor in 4.2.1 beschrieben, synthetisiert. Allerdings wurde die Lösung nach der Zugabe von Se nicht auf Raumtemperatur, sondern auf 225 °C abgekühlt und dort gehalten. Das rapide Abkühlen stoppt das Kernwachstum und gewährleistet dadurch, dass die Kerne der Kern-Schale-Partikel alle von ähnlicher Größe sind. Bei 225 °C wird das Gemisch aus den beiden Precursorlösungen langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde der Heizpilz entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufreinigung erfolgte wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Die CdTe/CdSe QDs wurden für weitere spektroskopische Untersuchungen in Toluol aufgenommen.

**Tabelle 4.2** Benötigte Volumina der Se- und Cd-Precursor Lösung für die Synthese von CdTe/CdSe Kern-Schale-Partikeln mit unterschiedlichen ML CdSe.

ML	Se / mL	Cd / mL
1	0,70	0,73
2	1,64	1,71
3	2,81	2,93

### 4.2.3 Probenpräparation

Zur Präparation der Proben war es zunächst essentiell die Konzentrationen der jeweiligen Proben zu kennen. Die benötigten Größen zur Berechnung der Konzentration wurden dabei nach empirischen Formeln von Yu *et al.*<sup>118</sup> bestimmt. Da der Extinktionskoeffizient von QDs größenabhängig ist, musste zunächst der Durchmesser  $D$  berechnet werden mit:

$$D_{CdTe} = (9,8127 \cdot 10^{-7})\lambda^3 - (1,7147 \cdot 10^{-3})\lambda^2 + (1,0064)\lambda - (194,84) \quad (4.4)$$

Darauffolgend konnte der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  bestimmt werden mit:

$$\epsilon_{\text{CdTe}} = 10043 \cdot (D)^{2,12} \quad (4.5)$$

Es ergaben sich folgende Extinktionskoeffizienten für die verschiedenen QDs: CdTe:  $\epsilon_{515} = 92\,200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 1 ML:  $\epsilon_{560} = 130\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 2 ML:  $\epsilon_{607} = 163\,200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 3 ML:  $\epsilon_{640} = 203\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Allerdings muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass der größenabhängige Extinktionskoeffizient für CdTe/CdSe unbekannt ist, da die Formel nur für CdTe gilt. Aufgrund der guten Erhaltung der separierten Absorptionsbande für den niedrigsten exzitonischen Übergang für alle Heteronanostrukturen stellen die berechneten Werte dennoch eine gute Näherung dar.

Für die empirischen Formeln wurden die synthetisierten QDs von Yu *et al.*<sup>118</sup> als Standard verwendet. Dadurch, dass jede Synthese in einer unterschiedlichen Größenverteilung der QDs resultiert, muss der verwendete Absorptionswert des niedrigsten exzitonischen Übergangs kalibriert werden.

$$A = A_m \cdot hwhm/K \quad (4.6)$$

Dabei sind  $A$  und  $A_m$  jeweils die kalibrierte und gemessene Absorption.  $hwhm$  ist die halbe Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums.  $K$  ist der gemittelte  $hwhm$ -Wert der verwendeten Proben zur Bestimmung der Gleichung. Im Falle von CdTe beträgt  $K = 18$ . Mit all diesen Werten konnte schließlich die Konzentration der verwendeten Proben berechnet werden.

Für die Herstellung der QD-Komplexe mit Methylenblau (MB) wurden Stammlösungen von MB ( $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  in Methanol), CdTe ( $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  in Toluol), 1 ML ( $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  in Toluol), 2 ML ( $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  in Toluol) und 3 ML ( $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  in Toluol) verwendet. Zur Präparation der QD/MB-Komplexe wurde eine spezifische Menge an MB-Lösung in einem Reaktionsgefäß unter Vakuum getrocknet. Zu dem entstandenen Feststoff wurde  $100 \mu\text{L}$  der jeweiligen QD-Lösung gegeben. Die Suspension wurde eine Stunde im Ultraschallbad und anschließend über Nacht im Kühlschrank gelagert. Aufgrund der Unlöslichkeit von MB in Toluol kann davon ausgegangen werden, dass MB sich nur durch die Bindung an die QD-Oberfläche in Toluol löst.

### 4.3 CdSe/ZnS

Die CdSe/ZnS Partikel zur Untersuchung der Dyaden in Kapitel 8 wurden von Dr. Sina Hasenstab (AK Wachtveitl, Frankfurt) zur Verfügung gestellt.

### 4.3.1 CdSe

Se (7,9 mg, 0,1 mmol), 0,5 mL TOP und 1,5 mL ODE wurden vermischt und in einem Ultraschallbad gelöst. Währenddessen wurde CdO (26,0 mg, 0,2 mmol) in 2 mL OA und 10 mL ODE unter Ar-Atmosphäre bei 300 °C gelöst. Die Lösung wurde dann auf 205 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Se-Lösung zugegeben und anschließend der Heizpilz entfernt. Die Lösung kühlte auf Raumtemperatur ab. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Mischung aus Ethanol und Aceton (V/V, 1:1) gewaschen und mit purem Aceton ausgefällt. Der Niederschlag wurde unter Vakuum getrocknet. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurde der QD in Toluol aufgenommen. Für die weitere Synthese von CdSe/ZnS wurde der QD in 4 mL ODE gelöst.

### 4.3.2 CdSe/ZnS

Der Zn-Precursor zur Schalensynthese wurde durch das Lösen von ZnO (24,0 mg, 0,3 mmol) in 2 mL OA und 2 mL ODE unter Ar-Atmosphäre erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von ZnO musste die Lösung bis zur Verwendung bei 70 °C gehalten werden, damit ZnO nicht ausfällt. S (12,8 mg, 0,4 mmol) wurde in je 0,5 mL TOP und ODE im Ultraschallbad gelöst. Die CdSe Partikel in 4 mL ODE wurden unter Ar-Atmosphäre auf 250 °C erhitzt. Zuerst wurde die S-Lösung zugegeben und zwei Minuten gerührt. Danach wurde die Zn-Lösung zugegeben und weitere zehn Minuten gerührt bis der Heizpilz entfernt wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Aufreinigung der QDs. Die Aufreinigungsschritte entsprachen denen der Kern-Aufreinigung (Kapitel 4.3.1). Zur optischen Charakterisierung wurden die CdSe/ZnS Partikel in Toluol gelöst.

### 4.3.3 Probenpräparation

Die Extinktionskoeffizienten der CdSe-basierten QDs wurden über folgende Formeln berechnet:<sup>118</sup>

$$D_{\text{CdSe}} = (1,6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + (41,57) \quad (4.7)$$

$$\epsilon_{\text{CdSe}} = 5857 \cdot (D)^{2,65} \quad (4.8)$$

Es ist jedoch zu beachten, dass der größenabhängige Extinktionskoeffizient für CdSe/ZnS unbekannt ist, da die Formel nur für CdSe gilt. Dennoch stellen die berechneten Werte eine gute Näherung dar, da der niedrigste exzitonische Peak von CdSe

gut erhalten ist. Die Absorption musste für diese QDs auch mit Hilfe der Formel 4.6 kalibriert werden, wobei  $K$  in diesem Fall 14 ist.

Die Komplexe wurden aus Stammlösungen der BODIPY-DTE Dyade ( $\epsilon_{531\text{nm}} = 30\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in Methanol) und CdSe/ZnS ( $\epsilon_{505\text{nm}} = 59\,063\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in Toluol) hergestellt. Um die Dyaden an die QD-Oberfläche zu koppeln, wurde die entsprechende Menge von CdSe/ZnS zu den vakuumgetrockneten Dyaden gegeben. Das Verhältnis von QD zu Dyade wurde auf etwa 1:3 eingestellt. Die Probe wurde 30 Minuten lang in ein Ultraschallbad gelegt und über Nacht im Kühlschrank gelagert.

Die reinen Dyaden wurden in Dichlormethan (DCM) spektroskopisch untersucht.

## 4.4 CdSe Nanoplatelets

Die Proben für die Messungen aus Kapitel 7 wurden von Lars-Arne Meyer (AK Basché, Mainz) zur Verfügung gestellt. Die CdSe NPL wurden einen Tag vor der Messung frisch synthetisiert.

### 4.4.1 Probenpräparation

Für die Komplexbildung wurde die CdSe NPL Stammlösung mit dem Farbstoff PDIDC und Toluol in einem Probenfläschchen gemischt und für eine Minute gerührt. Durch die Anpassung der jeweiligen Volumina wurden mehrere NPL/PDI Proben in verschiedenen Verhältnissen (1:0, 1:50, 1:100 und 1:150) präpariert. Die Konzentration der CdSe NPLs war bei allen Proben konstant ( $2,25 \cdot 10^{-7}\text{ M}$ ), lediglich die PDI-Konzentration variierte. Nach jedem Probenwechsel musste die Küvette mit Schwefelsäure gereinigt werden, um die restlichen CdSe NPLs zu entfernen. Aufgrund der starken Fluoreszenz dieser Partikel konnte mit Hilfe einer UV-Lampe überprüft werden, ob die Küvette ausreichend gereinigt wurde.

Die spektroskopische Untersuchung des reinen PDI erfolgte in Toluol.

## 4.5 CdSe/ZnS/CdTe

Die verwendeten QDs in Kapitel 6 wurden nach der hier aufgeführten Synthesvorschrift synthetisiert.

### 4.5.1 CdSe

Se (7,9 mg, 10 mmol) und 0,44 g TOPO in 1,5 mL ODE wurden im Ultraschallbad bei 80 °C erhitzt. CdO (25,7 mg, 20 mmol) wurde in 10 mL ODE und 2 mL OA bei 260 °C unter Ar-Atmosphäre gelöst. Bei 260 °C wurde der Se-Precursor hinzugegeben. Nach 5-minütigem Rühren kühlte das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur ab. Die erhaltenen QDs wurden zweimal mit Ethanol/Methanol (V/V, 3:1) gewaschen und mit Aceton ausgefällt. Nach dem Zentrifugieren wurden die QDs im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde für weitere spektroskopische Untersuchungen in Toluol gelöst.

### 4.5.2 CdSe/ZnS

Die Precursor Lösungen wurden hergestellt indem ZnO (48,8 mg, 60 mmol) in 3 mL ODE und 4 mL OA unter Ar-Atmosphäre bei hohen Temperaturen gelöst wurde. Die Zn-Lösung musste bis zur Verwendung bei 70 °C gerührt werden, um das Ausfallen von ZnO zu verhindern. S (25,6 mg, 8 mmol) wurde in je 1 mL TOP und ODE bei 80 °C im Ultraschallbad gelöst.

Die CdSe Kerne wurden, wie bereits in Kapitel 4.5.1 beschrieben, synthetisiert. Anschließend wurde die CdSe Reaktionsmischung auf 250 °C abgekühlt und 1 mL der S-Precursorlösung hinzugegeben. Nach 2 Minuten erfolgte die Injektion von 3,5 mL der Zn-Precursorlösung. Beide Schritte wurden jeweils ein zweites Mal wiederholt. Anschließend kühlte die Reaktionslösung auf Raumtemperatur ab und die Aufarbeitung erfolgte analog zu Kapitel 4.5.1. Die CdSe/ZnS QDs wurden für weitere spektroskopische Untersuchungen in Toluol aufgenommen.

### 4.5.3 CdSe/ZnS/CdTe

Zur Herstellung der Precursorlösungen wurde CdO (25,7 mg, 20 mmol) in 3 mL ODE und 1 mL OA unter Ar-Atmosphäre bei 300 °C gelöst. Te (25,5 mg, 20 mmol) wurde in je 1 mL TOP und ODE im Ultraschallbad gelöst.

Die CdSe/ZnS QDs wurden, wie in 4.5.2 beschrieben, synthetisiert und ohne vorherige Aufreinigung weiter verwendet. Ein Drittel der CdSe/ZnS-Lösung wurde für die weitere Synthese in einen Dreihalskolben mit den Cd- und Te-Precursorlösungen transferiert. Die Reaktionsmischung wurde für 10 Minuten bei 200 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Aufreinigung (Kapitel 4.5.1) wurden die QDs im Vakuum getrocknet. Die CdSe/ZnS/CdTe QDs wurden für weitere spektroskopische Untersuchungen in Toluol gelöst.

#### 4.5.4 CdSe/CdTe

CdO (19,9 mg, 15,5  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 2,3 mL ODE und 0,8 mL OA unter Ar-Atmosphäre bei 300 °C gelöst. Te (19,8 mg, 15,5  $\mu\text{mol}$ ) wurde in jeweils 0,8 mL TOP und ODE im Ultraschallbad gelöst. Die CdSe Kerne wurden nach der Anleitung in 4.5.1 synthetisiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein Drittel der CdSe-Suspension wurde ohne weitere Aufreinigung mit den Precursorlösungen in einem Dreihalskolben für 10 Minuten bei 200 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und der Aufreinigung (Kapitel 4.5.1) wurden die QDs unter Vakuum getrocknet. Die CdSe/CdTe QDs wurden für die weitere spektroskopische Charakterisierung in Toluol aufgenommen.





## Separation von Multiexzitonen

Angesichts der zunehmenden Bedrohung durch den Klimawandel ist die Nutzung erneuerbarer Energien unverzichtbar.<sup>1</sup> Von allen möglichen Energiequellen wird vor allem der Solarenergie das größte Potential zugeschrieben.<sup>119</sup> Mit Hilfe einer Solarzelle kann Licht in mehreren Schritten in elektrische Energie umgewandelt werden. Dabei regt das einfallende Licht Elektronen aus dem VB des Halbleiters an. Die nun im CB befindlichen Elektronen können dann für die Gewinnung elektrischer Energie nutzbar gemacht werden. So vielversprechend dieses Prinzip auch ist, das volle Potential lässt sich noch nicht komplett nutzen.

Aufgrund des Shockley-Queisser-Limits beträgt der maximale Wirkungsgrad der photovoltaischen Energieumwandlung einer Solarzelle gerade einmal 31 %.<sup>120</sup> Diese Grenze ist hauptsächlich auf die ineffiziente Nutzung von Photonen mit zu hoher sowie zu niedriger Energie zurückzuführen.<sup>121</sup> Ob das einfallende Photon eine zu hohe oder zu niedrige Energie hat, hängt lediglich von der Bandlücke ( $E_g$ ) des Halbleitermaterials der Solarzelle ab. Photonen deren Energie kleiner als die Bandlücke ist, können nicht absorbiert und folglich auch nicht umgesetzt werden. Auf der anderen Seite entstehen durch die Absorption energiereicher Photonen sogenannte „heiße“ Elektronen, welche über die Bandlücke hinaus angeregt werden. Diese relaxieren jedoch sehr schnell an die Kante des CB zurück, wodurch die überschüssige Energie in Form von Wärme verloren geht.<sup>122</sup>

Bis zum heutigen Tage wird noch intensiv an Möglichkeiten geforscht, um das Shockley-Queisser-Limit zu durchbrechen. Insbesondere das Phänomen der Ladungsträgervielfachung (CM, engl. *carrier multiplication*) ist hierbei in den Mittelpunkt zahlreicher Forschungsarbeiten gerückt.<sup>123–125</sup> CM ist ein Prozess bei dem durch die Absorption eines energiereichen Photons mehr als nur ein Elektron angeregt wird. Dadurch kann die überschüssige Energie genutzt und folglich der thermodynamisch maximal zulässige Wirkungsgrad der Energieumwandlung erhöht werden.<sup>126</sup> In der Literatur wurde bereits über eine Steigerung auf 44 % berichtet.<sup>127</sup>

In Bezug auf Volumenhalbleiter ist der CM-Prozess bereits in großem Umfang untersucht worden.<sup>128–130</sup> Die Erhöhung des theoretischen Wirkungsgra-

des führte jedoch zu keiner signifikanten Verbesserung der tatsächlichen Energieumwandlung. Außerdem ist der Schwellenwert der Photonenenergie für CM sehr hoch.<sup>126,131</sup> Hier wurden QDs als weiteres potenzielles Material für die Photovoltaik vorgeschlagen. Es wurde vermutet, dass der CM-Prozess, der im Falle von Halbleiternanopartikeln auch als Multiexzitonengeneration (MEG) bezeichnet wird,<sup>132,133</sup> in QDs aufgrund des Größenquantisierungseffekts effizienter abläuft. Dieser Effekt bewirkt zum einen, dass die heißen Ladungsträger langsamer abkühlen und zum anderen, dass eine geringere Photonenenergie für den MEG-Prozess benötigt wird.<sup>122,134</sup> MEG wurde bereits für eine Vielzahl von QDs nachgewiesen. Dazu gehören u. a. CdSe,<sup>135,136</sup> CdHgTe,<sup>137</sup> CdTe<sup>138</sup> und CdTe/CdSe.<sup>139</sup>

Obwohl der Nachweis von Multiexzitonen bereits vorliegt, müssen diese auch effizient genutzt werden können, um eine Steigerung der Energiekonversion zu erreichen. Die Schwierigkeit hierbei liegt jedoch in der Kurzlebigkeit der Multiexzitonen, die durch die Auger-Rekombination hervorgerufen wird.<sup>140–142</sup> Um wirklich Gebrauch von der MEG zu machen, muss der ET schnell genug erfolgen, um die Auger-Rekombination zu umgehen und damit die Separation mehrerer Elektronen zu ermöglichen.<sup>132</sup> Diese Separation von Multiexzitonen konnte für CdSe bzw. CdSe/CdS erfolgreich durchgeführt werden.<sup>143–145</sup> CdTe ist allerdings für die photovoltaische Anwendung interessanter als CdSe, da die Absorption zu deutlich höheren Wellenlängen verschoben ist und somit ein größerer Spektralbereich der Sonne abgedeckt werden kann.<sup>146</sup> In der vorangegangenen Studie von Dworak *et al.* konnte gezeigt werden, dass der ET von CdTe/CdSe im Vergleich zu CdTe durch die Schale beschleunigt wird.<sup>117</sup>

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde mittels fs-Spektroskopie untersucht, welchen Einfluss unterschiedliche Schalendicken auf den ET zum Akzeptormolekül Methylenblau (MB) ausüben. Darüber hinaus konnten durch energieabhängige TA-Messungen Erkenntnisse darüber gewonnen werden, ob der beschleunigte ET zur Separation von Multiexzitonen führt.

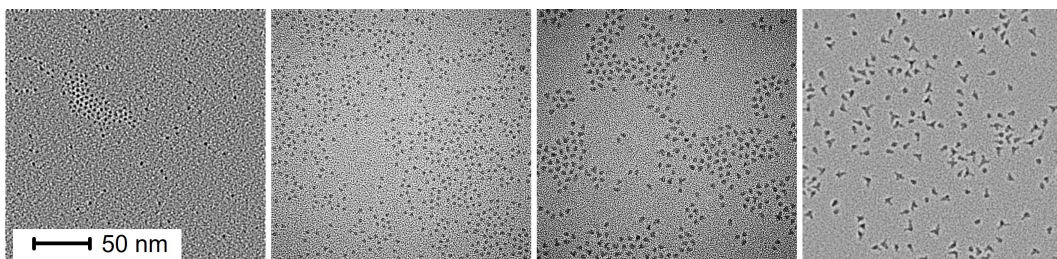
## 5.1 Morphologie

Um den Einfluss der variierenden Schalendicke zu untersuchen, wurden sowohl CdTe-Kerne als auch CdTe/CdSe Partikel mit unterschiedlicher Anzahl an ML von CdSe (1 ML, 2 ML und 3 ML) synthetisiert (Kapitel 4.2). Dabei wurde mit kleineren CdTe-Kernen als in der zuvor genannten Studie<sup>117</sup> gestartet, um eine Vielzahl von Kern-Schale-Partikeln untersuchen zu können, ohne einen zu starken spektralen Überlapp zwischen QD und MB zu verursachen, welcher durch die zunehmende Rotverschiebung der dickeren Schale zwangsweise entsteht. Dies ist relevant, da

die Interpretation der Daten durch den spektralen Überlapp des QD und MB deutlich erschwert werden würde.

Die TEM-Bilder (Abb. 5.1, aufgenommen von Dr. Anja Seybert aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Frangakis) zeigen die Morphologie von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML. Aus den Bildern geht hervor, dass sowohl CdTe als auch 1 ML nahezu sphärisch sind. Zur Bestimmung der Partikelgröße wurde das Programm *ImageJ* verwendet, mit dem eine Vielzahl von Partikeln gemessen wurde, um über den Mittelwert eine verlässliche Größenangabe machen zu können. Daraus ergab sich jeweils ein Durchmesser von 2,6 nm für CdTe und 3,4 nm für 1 ML. Diese Werte stimmen gut mit den berechneten Durchmessern von 2,7 nm für CdTe bzw. 3,3 nm für 1 ML überein. Dies zeigt, dass die Formel von Yu *et al.*<sup>118</sup> als gute Näherung verwendet werden kann, auch wenn sie ursprünglich nicht für Kern-Schale-Partikel gedacht war. Bei 2 ML ist eine leichte Deformation der sphärischen Form zu erkennen, während bei 3 ML die Bildung von Tetrapoden zu beobachten ist. Für diese QDs wurde für den sphärischen Körper ebenfalls eine Größe von 3,4 nm bestimmt und für die CdSe-Arme eine Länge von 0,4 nm bei 2 ML und 3,7 nm bei 3 ML.

Es gibt bereits umfangreiche Studien zur gezielten Synthese von Tetrapoden.<sup>13,147–149</sup> Dabei wurden im Wesentlichen zwei Modelle zur Erklärung der Tetrapodenbildung vorgeschlagen.<sup>150</sup> Das Octa-Twin-Modell nimmt an, dass der Kern des Tetrapods in der Wurtzit-Struktur vorliegt und acht Domänen aufweist, von denen vier die schnell wachsenden (0 0  $\bar{1}$ ) Domänen sind. Beim weiteren Wachstum lagern sich die Monomere bevorzugt an diese Domänen an, wodurch die Tetrapodarme in der Wurtzit-Struktur gebildet werden. Das Polymorphismus-Modell geht von einem Kern in der kubischen Zinkblende-Struktur aus, welcher aufgrund des kurzen Temperaturabfalls bei der Injektion des Precursors gebildet wird. Beim anschließenden Temperatúrausgleich werden an den vier (1 1 1) Domänen des Kristalls dann die Wurtzit-Stäbe gebildet. Da im Rahmen der Synthese für diese Arbeit die Precursorlösung zugetropft wurde, waren keine großen Temperaturschwankungen vorhanden, weshalb angenommen wird, dass ersteres Modell hier zutrifft.



**Abbildung 5.1** TEM Aufnahmen der Quantenpunkte CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML (von links nach rechts). Die Aufnahmen wurden von Dr. Anja Seybert (AK Frangakis, Frankfurt) gemacht.

## 5.2 Statische Charakterisierung

### Quantenpunkte

In Abb. 5.2a sind die Absorption sowie die PL der QDs gezeigt. Die scharfe Absorptionsbande im hohen Wellenlängenbereich kann bei CdTe dem niedrigsten exzitonischen Übergang  $1S(e)-1S_{3/2}(h)$  zugeordnet werden. Bei CdTe/CdSe sind das delokalisierte Elektron ( $1S(e)_{\text{hetero}}$ ) bzw. der  $1S(e)$  Zustand von CdSe und der  $1S_{3/2}(h)$  Zustand von CdTe am niedrigsten Übergang beteiligt.<sup>151,152</sup>

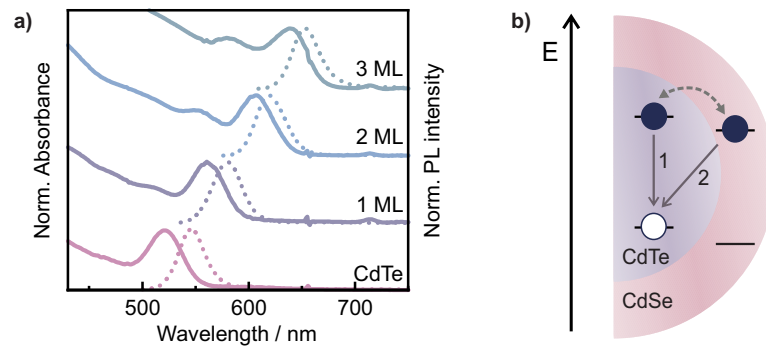
Mit jeder zusätzlichen ML CdSe erfährt der niedrigste Übergang eine immer stärkere Rotverschiebung (Tab. 5.1). Dies ist eine typische Beobachtung für Typ II und quasi Typ II QDs.<sup>152–154</sup> Aufgrund der unterschiedlichen energetischen Lage der VBs und CBs von Kern- und Schalenmaterial sind das Loch des CdTe VB und der Elektronenbeitrag des CB der Schale am niedrigsten exzitonischen Übergang beteiligt (Abbildung 5.2b). Die Verringerung dieser Energiedifferenz, welche durch den Größenquantisierungseffekt noch stärker für eine steigende Anzahl an CdSe-ML auftritt, führt zu der beobachteten Rotverschiebung.

*Table 5.1 Absorptions- und PL-Maxima der verschiedenen QDs.*

	$\lambda_{\text{Abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}} / \text{nm}$
CdTe	515	539
1 ML	560	581
2 ML	607	619
3 ML	640	654

Je nach Dicke der Schale können aus den gleichen Materialien sowohl quasi Typ II als auch Typ II QDs synthetisiert werden. Der Unterschied zwischen den beiden Typen besteht darin, dass im Falle des quasi Typ II die Energiedifferenz der CBs von Kern und Schale so gering ist, dass das Elektron über die gesamte Nano-heterostruktur delokalisiert ist. Durch Erhöhung der ML-Anzahl vergrößert sich diese Energiedifferenz, bis sie groß genug ist, um eine räumliche Separation der Ladungsträger zu bewirken. Dies hat auch Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der QDs.

Alle untersuchten QDs weisen eine deutlich ausgeprägte Bande für den  $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ -Übergang auf. Beim Übergang der QDs vom quasi Typ II zum Typ II kommt es normalerweise zu einer Verbreiterung und einem Strukturverlust dieser Bande.<sup>153,154</sup> Der Typ II QD zeichnet sich durch eine räumliche Separation der Ladungsträger aus, wodurch der Überlapp der Elektron- und Lochwellenfunktion verringert wird. Dies führt wiederum zu einer Verringerung der Oszillatorstärke des niedrigsten exzitonischen Übergangs, wodurch die oben genannten spektra-



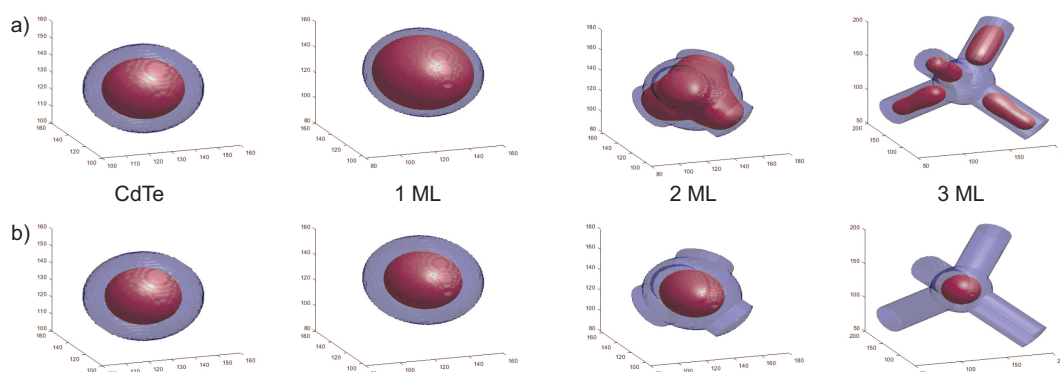
**Abbildung 5.2** a) Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und PL-Spektren (gepunktete Linie) von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML. b) Schematische Darstellung des Exzitons nach optischer Anregung. Die Delokalisierung des Elektrons ist durch den gestrichelten Pfeil dargestellt. Mögliche Relaxationsprozesse innerhalb des QD nach optischer Anregung beinhalten (1) die Rekombination der Ladungsträger innerhalb des Kerns und (2) die Rekombination des Elektrons aus der Schale und des Lochs aus dem Kern.

len Absorptionscharakteristika für Typ II QDs entstehen.<sup>155</sup> Anhand der erhaltenen Absorptionsspektren und der soeben erläuterten Grundlagen können alle Kern-Schale-Partikel als quasi Typ II klassifiziert werden.

Da die elektronische Struktur der verschiedenen QDs allerdings essentiell für das Verständnis und die Interpretation nachfolgender Daten ist, wurden noch zusätzlich die Elektron- und Lochwellenfunktionen (Abb. 5.3) der QDs berechnet. Die Berechnungen wurden von Dr. Markus Braun (AK Wachtveitl, Frankfurt) mit der Split-Operator-Methode<sup>156</sup> durchgeführt (das verwendete Matlab Skript hierzu ist im Anhang zu finden). Die benötigten Werte für die Radien des Kerns, der Schalen und die Länge der Arme wurden über die TEM-Aufnahmen bestimmt. Des Weiteren wurden Werte für die Bandlücken,<sup>157,158</sup> VBs,<sup>159</sup> CBs und effektive Massen der Elektronen und Löcher der Volumenhalbleiter CdTe<sup>160</sup> und CdSe<sup>161,162</sup> benötigt, welche der Literatur entnommen wurden. Hiermit konnten die Elektron- und Lochwellenfunktionen für alle Strukturen berechnet und graphisch dargestellt werden.

Für 1 ML und 2 ML kann eine Delokalisierung der Elektronenwellenfunktion über die gesamte Struktur festgestellt werden. Trotz der scharfen Absorptionsbande zeigen die Berechnungen zu 3 ML jedoch die Eindämmung der Elektronenwellenfunktion in den CdSe Armen und somit eine Separation der Ladungsträger. Aus diesem Grund lassen sich 1 ML und 2 ML als quasi Typ II QD und 3 ML als Typ II QD einordnen.

Dass die typischen Veränderungen im Absorptionsspektrum für Typ II QDs bei 3 ML nicht zu beobachten sind, lässt sich mit der tetrapodalen Form von 3 ML erklären, die von der angenommenen sphärischen Morphologie abweicht. CdTe und CdSe besitzen unterschiedliche Gitterkonstanten (die Gitterkonstanten von



**Abbildung 5.3** Berechnete a) Elektron- und b) Lochwellenfunktionen von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML. Die Strukturen der QDs sind in blau und die Wellenfunktionen in rot dargestellt. Die Berechnungen wurden von Dr. Markus Braun (AK Wachtveitl, Frankfurt) mit dem Programm Matlab durchgeführt.

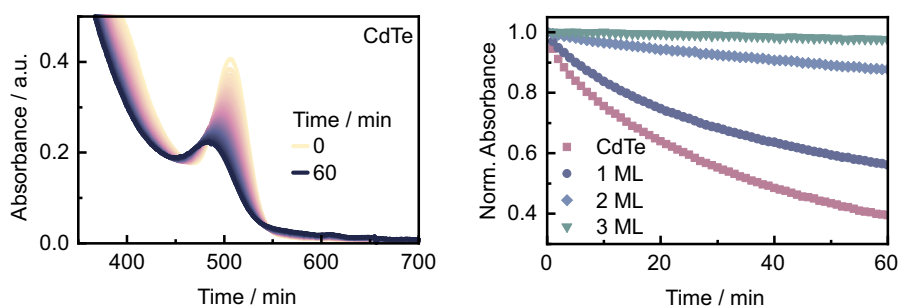
CdSe sind ca. 6,6 % kleiner als die von CdTe),<sup>155</sup> wodurch eine Gitterfehlpassung auftritt. Deshalb kommt es beim Wachstum der CdSe-Schale auf den CdTe-Kern zu Spannungen an der Grenzschicht. Besonders bei sphärischen Kern-Schale-Partikeln führt dies zur hydrostatischen Kompression des CdTe-Kerns, die mit der Dicke der CdSe-Schale zunimmt. Dadurch wird das CB von CdTe angehoben und das Elektron wird stärker in der CdSe-Schale lokalisiert.<sup>163</sup> Bei Tetrapoden ist die Kompression des Kerns nicht so groß, da die Schale nicht komplett um den Kern wächst, sondern nur an bestimmten Stellen die Tetrapoden-Arme weiter ausgebildet werden. Dadurch ist das Elektron in Tetrapoden im Vergleich zu sphärischen Partikeln eher schwach in der Schale lokalisiert, weshalb die Oszillatorstärken bei Tetrapoden bei vergleichbaren Wellenlängen deutlich größer sind. Aus diesem Grund weist 3 ML eine scharfe Absorptionsbande für den niedrigsten exzitonischen Übergang auf.<sup>155</sup>

Des Weiteren ist eine zusätzliche spektrale Bande blauverschoben zum niedrigsten exzitonischen Übergang zu erkennen. Im Falle des CdTe lässt sich diese Bande dem  $1S(e)$ - $2S_{3/2}(h)$ -Übergang zuordnen. Auch die Kern-Schale-Partikel weisen eine weitere Bande (1 ML:  $\sim 510$  nm, 2 ML:  $\sim 550$  nm, 3 ML:  $\sim 570$  nm) auf. Für die Zuordnung der Bande kommen sowohl der niedrigste exzitonische CdSe-Übergang als auch der Übergang zwischen dem  $2S_{3/2}(h)$ -Niveau des CdTe-Kerns und dem  $1S(e)_{\text{hetero}}$ -Niveau in Betracht.<sup>151,152</sup> Alternativ besteht auch die Möglichkeit, dass beide Übergänge zur Ausbildung der energetisch höheren Bande beitragen.

Im Gegensatz zu der spektral breiten Absorption besitzen QDs in der Regel eine schmale PL, sofern ein homogenes Wachstum stattgefunden hat. Generell wird das Wachstum der QDs signifikant dadurch bestimmt, wie schnell sich die Monomere an die Kristalle anlagern können. Für eine Anlagerung an die Kristalloberflä-

che müssen die Monomere durch die Oberflächenliganden diffundieren können, weshalb diese eine maßgebliche Rolle spielen. Die Ankergruppe und die sterische Auswirkung des Liganden sind die wichtigsten Faktoren dabei.<sup>164</sup> Je länger die Kette an der Ankergruppe, desto langsamer ist das Wachstum, da die Diffusion und dementsprechend die Anlagerung der Monomere beeinträchtigt wird. Schnelles Wachstum führt generell zu größeren Partikeln, aber dadurch können auch mehr Oberflächendefekte entstehen. Dies konnte in dieser Arbeit bei der Synthese von QDs beobachtet werden, bei denen Tributylphosphin (TBP) an Stelle von Trioctylphosphin (TOP) als Ligand verwendet wurde. Diese QDs wiesen sehr starke *trap state* Fluoreszenz und teilweise sogar gar keine Fluoreszenz auf. Die Anzahl der Defekte war so groß, dass sie bei TA-Messungen nicht die übliche Relaxationszeit im ns-Bereich aufwiesen, sondern schon nach wenigen ps in die zahlreichen *trap states* relaxierten (Abb. A.1). Für die hier untersuchten QDs wurde TOP als Ligand verwendet, wodurch das Wachstum langsamer ist und dadurch ein homogenes Wachstum gefördert wird. Daher kann für alle diese Partikel die schmale PL-Bande beobachtet werden. Weiterhin spricht auch die Abwesenheit der breiten *trap state* PL für Nanokristalle mit wenigen Defekten.<sup>165</sup>

Ein wichtiger Aspekt für die Anwendung im Bereich der Photovoltaik ist die Photostabilität der verwendeten Materialien. Um dies zu testen, wurden Belichtungsexperimente mit einer 365 nm LED für alle QDs durchgeführt. In Abb. 5.4a sind die Absorptionsspektren bei kontinuierlicher Belichtung über den Zeitraum von einer Stunde aufgetragen. Aus dem Spektrum wird ersichtlich, dass die Absorptionsbande über den Zeitraum signifikant abnimmt. Dabei ist auch eine Blauverschiebung der Bande des niedrigsten exzitonen Übergangs zu beobachten. Dies könnte sowohl auf eine geringere Partikelgröße als auch auf entstehende *trap states* zurückzuführen sein, welche die Absorption beeinträchtigen. Ein Vergleich

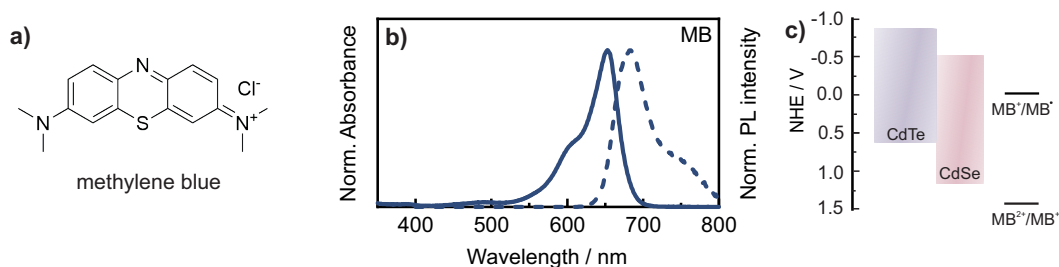


**Abbildung 5.4** a) Belichtung von CdTe mit einer 365 nm LED für 60 Minuten. Weitere Belichtungsexperimente der QDs sind im Anhang zu finden (Abb. A.2). b) Die Änderung der Absorption von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML aufgetragen gegen die Belichtungsdauer. Es wurde jeweils die Absorption im Bereich des niedrigsten exzitonen Übergangs für die jeweiligen QD (Tab. 5.1) dargestellt. Die Startwerte der Absorption wurden für alle QDs normiert, um die Photodegradation besser vergleichen zu können.

der Absorptionsänderung über die Belichtungsdauer (Abb. 5.4b) zeigt eindeutig, dass die Kern-Schale-Partikel eine erhöhte Photostabilität aufweisen. Abgesehen von 1 ML weisen 2 ML und insbesondere 3 ML nur wenig Photodegradation auf.

### Komplexe

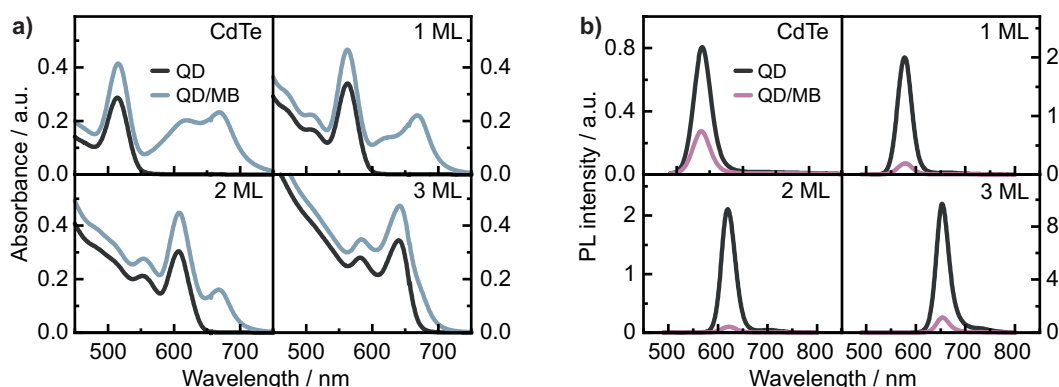
Zur genaueren Untersuchung der ET-Dynamik wurden Komplexe aus MB und den entsprechenden QDs präpariert (Kapitel 4.2.3). MB (Abb. 5.5) ist nicht löslich in Toluol, weshalb davon ausgegangen wird, dass MB nur durch Bindung an die QD-Oberfläche in Lösung gehen kann. Das endgültige Verhältnis von MB zu QD der verschiedenen Komplexe wurde aus den Absorptionsspektren der reinen QDs und ihrer Komplexe bestimmt (MB an der QD-Oberfläche:  $^{117} \epsilon_{668} = 36\,600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Für die Komplexe wurde berechnet, dass im Mittel 2,1-2,4 MB elektrostatisch an einen QD gebunden sind. Es ist allgemein bekannt, dass die Akzeptorkonzentration die Geschwindigkeit des ET und EET beeinflusst.<sup>117,166–168</sup> Allerdings sind die Unterschiede in der Akzeptorkonzentration so gering, dass sie in diesem Fall als vernachlässigbar angesehen werden.



**Abbildung 5.5** a) Strukturformel, b) Absorptionsspektrum und PL-Spektrum von MB. c) Energetisches Schema des untersuchten Systems mit den Bandlücken der Volumenhalbleiter CdTe und CdSe und das Reduktionspotential von MB.<sup>144</sup> Die rechte Abbildung wurde der Literatur<sup>117</sup> entnommen und leicht abgewandelt.

Der Vergleich der Absorptionsspektren der reinen QDs und der entsprechenden QD/MB Komplexe (Abb. 5.6) zeigt, dass durch die Komplexbildung zusätzliche Absorptionsbanden des MB sichtbar werden. Für CdTe und 1 ML ist noch eine deutliche spektrale Separation der Absorptionsbanden von QD und MB vorhanden. Dagegen nimmt der spektrale Überlapp in der Absorption mit jeder zusätzlichen ML zu. Die spektrale Verschiebung ist dementsprechend auch bei der Emission der Komponenten vorhanden. Da QDs auch als exzellente FRET-Donoren bekannt sind,<sup>9,169,170</sup> könnte dieser verbesserte Überlapp einen FRET von QD auf MB als Konkurrenzprozess zum ET begünstigen. Die PL-Messungen zeigen für alle vier Komplexe ein starkes Löschen der QD-PL. Ohne zusätzliche MB-PL spricht dies in der Regel für einen ET.<sup>171</sup>

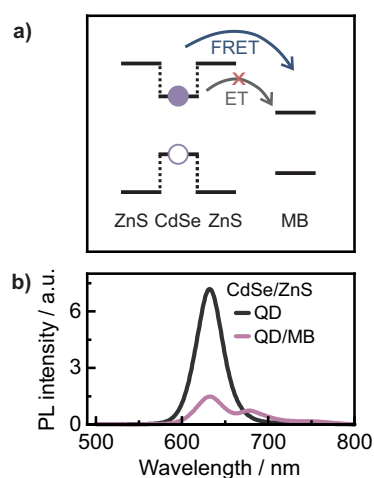




**Abbildung 5.6** a) Absorptions- und b) PL-Spektren der QDs und ihrer jeweiligen QD/MB Komplexe. Für die PL-Messungen wurden die Proben bei 388 nm angeregt.

Allerdings könnte die Bindung von MB an die QD-Oberfläche auch zur Löschung der MB-PL führen. Aus diesem Grund wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt. Es wurde ein CdSe/ZnS QD synthetisiert, dessen PL einen ähnlichen spektralen Überlapp mit der MB-Absorption aufweist wie 2 ML. Dieser QD kann aufgrund der energetischen Lage der VBs und CBs von CdSe und ZnS als Typ I beschrieben werden. Bei diesem QD sind die Ladungsträger im Kern eingeschlossen. Dementsprechend wirkt die ZnS-Schale als separierende Schicht zwischen dem CdSe-Kern und seiner Umgebung. Von dieser Separation sind auch Akzeptormoleküle wie MB betroffen. Die große Bandlücke von ZnS kann Ladungstransferprozesse auf Akzeptormoleküle deutlich verlangsamen und teilweise auch verhindern.<sup>172,173</sup> Durch die Verlangsamung oder auch Unterdrückung des ET kann FRET bevorzugt stattfinden (Abb. 5.7a).

Tatsächlich zeigen die PL-Messungen (Abb. 5.7b) eine Löschung der QD-PL bei gleichzeitiger Zunahme der MB-PL. Dies bestätigt, dass durch die Bindung an die QD-Oberfläche die MB-PL nicht ausgelöscht wird. Somit kann FRET als möglicher Löschprozess für die Komplexe von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML ausgeschlossen werden. Ferner wird dadurch untermauert, dass allein der ET zur Löschung der QD-PL beiträgt. Dies wurde darüber hinaus zusätzlich durch die Ultrakurzzeitspektroskopie bestätigt.

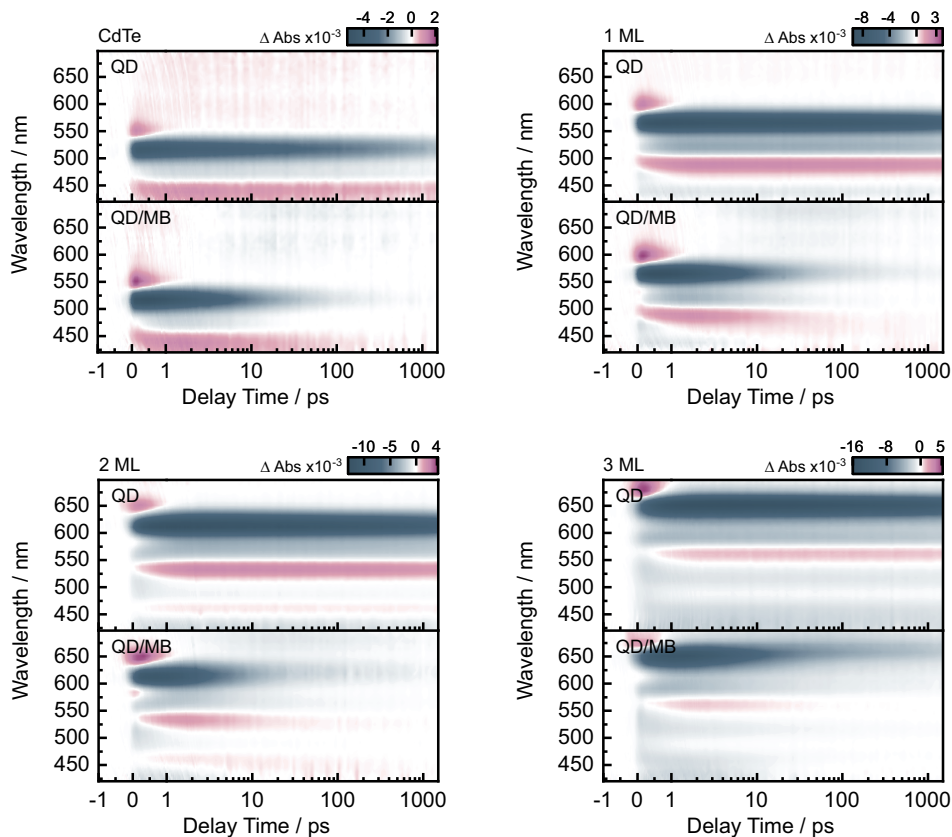


**Abbildung 5.7** a) Schematische Darstellung der energetischen Lage vom VB und CB des QD und des Reduktionspotentials von MB. Durch das Design des QD sollte ein ET vom QD auf MB erschwert werden. FRET dahingegen sollte ungestört stattfinden können. b) PL-Spektren von CdSe/ZnS mit und ohne gekoppeltes MB.

### 5.3 Zeitaufgelöste Messungen

Die TA-Messungen wurden bei einer Anregungswellenlänge von 388 nm durchgeführt, bei der MB nur eine minimale Absorption aufweist (Abb. 5.5) und dessen Direktanregung somit vernachlässigbar ist. Die Pumpimpulsenergie wurde auf 6 nJ/Puls eingestellt, um die Erzeugung von Multiexzitonen während der Messung zu vermeiden. Die mittlere Anzahl an absorbierten Photonen pro QD wurde hierbei möglichst gering gehalten ( $\langle N_0 \rangle < 0,1$ ).

In Abbildung 5.8 sind die TA-Daten der QDs und ihrer jeweiligen Komplexe dargestellt. Anhand dessen sollen die Signale näher erläutert werden. Die instantane negative Absorptionsänderung im spektralen Bereich des  $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ -Übergangs bei 515 nm wird durch den sogenannten *state filling* Effekt hervorgerufen, bei dem besetzte quantisierte Zustände beteiligt sind.<sup>174–176</sup> Durch die hohe spektrale Dichte der VB-Niveaus, ist die Lochpopulation über energetisch ähnliche Niveaus verteilt. Dadurch, dass nicht alle diese Lochniveaus optisch an das  $1S(e)$ -Niveau gekoppelt sind, ist der Lochbeitrag zum GSB minimiert.<sup>27</sup> Es tragen hauptsächlich Elektronen zum GSB bei, weshalb anhand dieses Signals Aussagen über die Elek-



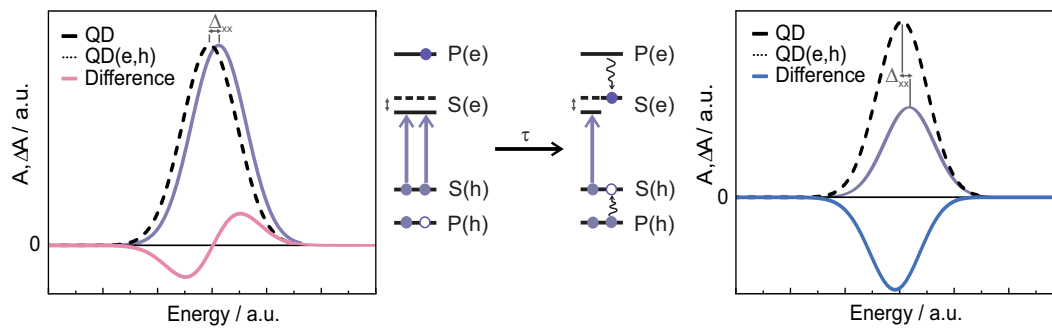
**Abbildung 5.8** Transiente Daten von CdTe, 1 ML, 2 ML, 3 ML und der jeweiligen Komplexe mit MB nach einer Anregung mit 388 nm und einer Pumpimpulsenergie von 6 nJ/Puls.

tronendynamik getroffen werden kann.<sup>177</sup> Da sich nach der Anregung mit dem Pumpimpuls bereits ein Elektron im zweifach entarteten  $1S(e)$ -Niveau befindet, ist dieser Übergang teilweise blockiert. Folglich entsteht eine negative Absorptionsänderung. Das blau-verschobene Bleichsignal dazu kann höheren optischen Übergängen des QD zugeordnet werden, welche bei den Kern-Schale-Partikeln nochmal deutlicher zu erkennen sind.

Die positiven Absorptionsänderungen werden durch den ladungsträgerinduzierten *Stark*-Effekt verursacht.<sup>178–180</sup> Im Gegensatz zum *state filling* Effekt, welcher sich selektiv auf Übergänge mit besetzten Energieniveaus auswirkt, kann der *Stark*-Effekt alle Übergänge modifizieren, insbesondere solche, die unbesetzte Zustände involvieren.<sup>27,174</sup> Durch die Photoanregung des QD werden Elektron-Loch-Paare erzeugt. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen Ladungsträgern führt zur Generierung lokaler elektrischer Felder, die die Verschiebung der optischen Übergänge des QD hervorrufen. Diese Verschiebungen äußern sich als positive PA-Signale in den transienten Messungen. Das langlebige PA-Signal wird dabei durch die Verschiebung des  $1P(e)$ - $1P_{3/2}(h)$ -Übergangs verursacht.

Bei diesen Experimenten tragen hauptsächlich einfach angeregte QDs zu den Signalen bei. Im Bezug auf die unterschiedlichen Signale zu kurzen ( $< 1$  ps) und langen Verzögerungszeiten lässt sich dies mit dem biexzitonischen Effekt erklären, bei dem das Exziton, das durch den Pumpimpuls generiert wurde, mit dem Exziton, das durch den Abfrageimpuls generiert wurde, wechselwirkt.<sup>27</sup> Durch die Anregung mit einer Wellenlänge von 388 nm, bei der die absorbierte Energie deutlich größer als die Bandlücke ist, wird das Elektron in höhere Energieniveaus angeregt. Dadurch ist das  $1S(e)$ -Niveau unbesetzt und wird aufgrund des Stark-Effekts um den Betrag  $\Delta_{xx}$  energetisch abgesenkt (Abb. 5.9). Infolgedessen ist die Absorption des angeregten QD um  $\Delta_{xx}$  rotverschoben. Die Differenz aus angeregter und nicht-angeregter Probe weist eine ableitungsartige Signatur auf, welches das kurzlebige ( $\sim 0,5$  ps) PA-Signal erklärt. Dieses Signal stellt dementsprechend die Relaxation des Elektrons vom  $1P(e)$ -Niveau in das energetisch niedrigere  $1S(e)$ -Niveau dar. Da das  $1P(e)$ -Niveau bei kurzen Verzögerungszeiten ( $< 0,5$  ps) besetzt ist, erfährt es einen *state filling* Effekt, welcher an der blauen Flanke des langlebigen PA-Signals zu erkennen ist.

Nach einer gewissen Zeit  $\tau$  relaxiert das Elektron vom  $1P(e)$ -Niveau ins  $1S(e)$ -Niveau, wodurch einer der zweifach entarteten Übergänge blockiert ist, während der andere Übergang weiterhin von der biexzitonischen Verschiebung  $\Delta_{xx}$  betroffen ist (Abb. 5.9). Die Absorption des angeregten QD bleibt zwar rotverschoben, ist aber aufgrund der teilweisen Blockade des Übergangs deutlich weniger intensiv. Die daraus resultierende Differenz weist nicht mehr die positive Bande auf, son-



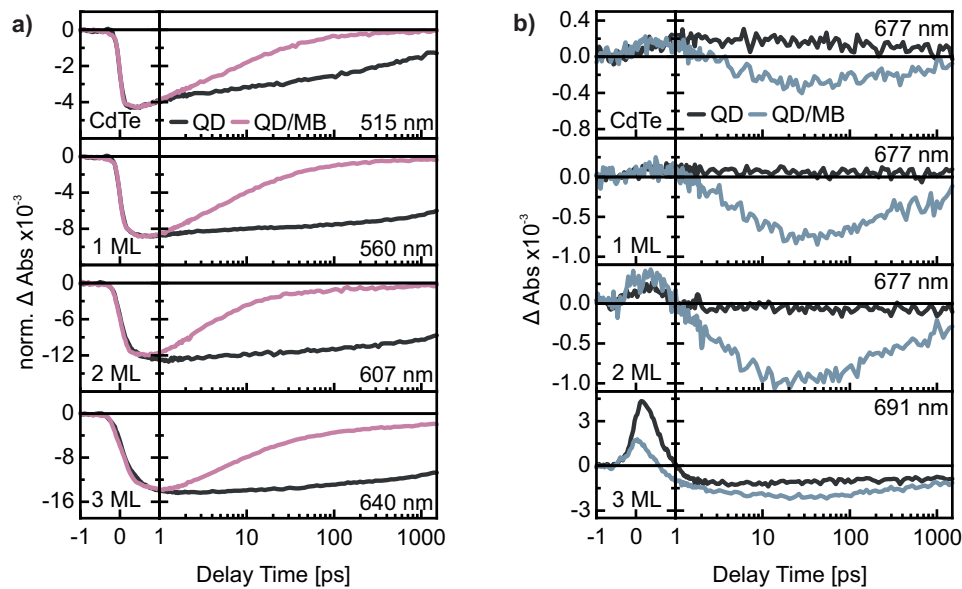
**Abbildung 5.9** Schematische Darstellung des biexzitonischen Effekts und der Entstehung der Signale bei der Anregung mit einem hochenergetischen Photon. Links ist der biexzitonische Effekt direkt nach der Anregung dargestellt und rechts nach der Intradband Relaxation. Die gestrichelte Linie stellt die Absorption der unangeregten Probe und die violette Linie die Absorption der angeregten Probe dar. Die Differenz beider Absorptionen gibt schließlich das Signal in den TA-Messungen wieder. Die Abbildung ist angelehnt an Ref. 27

dern nur noch ein Bleichsignal, welches die Unterschiede in den TA-Daten (Abb. 5.8) bei frühen Verzögerungszeiten erklärt.

Sowohl das GSB als auch der ladungsträgerinduzierte *Stark*-Effekt sind für jede zusätzliche ML rotverschoben, was mit den statischen Daten der verschiedenen QDs übereinstimmt. Die spektralen Charakteristika der TA von QD/MB Komplexen sind denen der reinen QDs sehr ähnlich, allerdings ist der Zerfall der Bleichsignale und der energetisch höheren PA-Signale deutlich beschleunigt.

Um die relevanten Signale genauer zu untersuchen, werden die Einzeltransienten herangezogen. In Abb. 5.10a ist das negative Bleichsignal im Bereich des  $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ -Übergangs der jeweiligen QDs dargestellt. Beim Vergleich der Einzeltransienten für die reinen QDs wird deutlich, dass der CdTe-Kern einen deutlich schnelleren Zerfall des GSB aufweist als die CdTe/CdSe QDs. Da bei den reinen QDs kein Elektronenakzeptor vorhanden ist, wird der Zerfall des Signals nur durch die Rekombination des Elektron-Loch-Paares oder durch die Relaxation des  $1S(e)$ -Elektrons in *trap states* verursacht.

Durch das Aufwachsen der Schale können *trap states* reduziert werden, wodurch dieser Beitrag beim GSB-Zerfall verringert wird und somit die Lebenszeit des angeregten Elektrons erhöht. Eine weitere Erklärung für den schnelleren Zerfall des Bleichsignals des reinen Kerns wäre die (teilweise) räumliche Trennung der Ladungsträger im Fall der Kern-Schale-Partikel, wodurch die Rekombination verlangsamt wird. Beide Fälle sind im Hinblick auf die angestrebte Anwendung in der Photovoltaik von großem Vorteil. Die Besetzung der *trap states* könnte mit dem ET-Prozess, der den essentiellen Prozess in einer Solarzelle darstellt, konkurrieren. Durch die verlangsamte Rekombination besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron tatsächlich auf den Akzeptor übertragen wird. Das Scha-

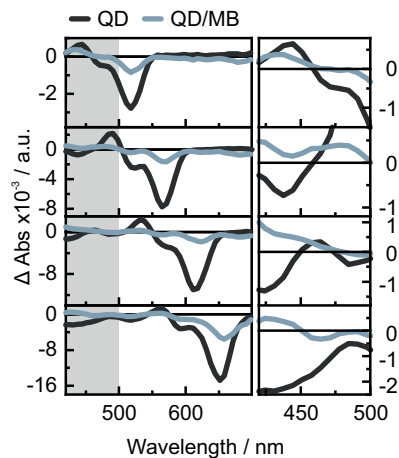


**Abbildung 5.10** Einzeltransienten von CdTe, 1 ML, 2 ML, 3 ML und der jeweiligen Komplexe mit MB im spektralen Bereich a) des jeweiligen niedrigsten exzitonen Übergangs (Tab. 5.1) und b) des GSB des Akzeptormoleküls MB.

lenwachstum führt daher bereits auf den ersten Blick zu einer Verbesserung der Eigenschaften des QD. Entscheidend ist jetzt noch, wie sich die unterschiedlichen Schalendicken auf den ET auswirken.

In diesem Fall kann ein schnellerer Zerfall des GSBs für alle Komplexe im Vergleich zu den ungekoppelten QDs beobachtet werden. Der schnellere Zerfall deutet auf die Abwesenheit des Elektrons im  $1S(e)$  hin. Dies kann entweder durch die Relaxation des Elektrons in den Grundzustand oder aber durch die Übertragung des Elektrons auf MB hervorgerufen werden. Da FRET bereits als Möglichkeit ausgeschlossen wurde, deutet der beschleunigte GSB-Zerfall stark auf einen ET hin.

Tatsächlich zeigt die Betrachtung der Einzeltransienten im Bereich der MB-Absorption (Abb. 5.10b) die Ausbildung einer negativen Absorptionsdifferenz, die bei einer Verzögerungszeit von 10 ps am stärksten ausgeprägt ist. Die Einzeltransienten bei 677 nm zeigen für CdTe, 1 ML und 2 ML eine deutliche Formation des MB-GSB. Für 3 ML ist der spektrale Überlapp mit dem QD Signal zu stark (Abb. A.3), weshalb die Transiente bei 691 nm abgebildet ist. Da die negative Absorptionsänderung nicht instantan auftritt, kann eine Direktanregung von MB ausgeschlossen werden. Zusätzlich dazu zeigen die Spektren bei festen Verzögerungszeiten (Abb. 5.11) das Auftreten eines positiven Signals bei 420 nm für die Komplexe, das dem MB Radikal zugeordnet werden kann.<sup>144,181–183</sup> Aus diesem Grund kann für alle untersuchten Komplexe ein ultraschneller ET von QD auf MB verifiziert werden.



**Abbildung 5.11** Spektren bei einer Verzögerungszeit von 50 ps von CdTe, 1 ML, 2 ML, 3 ML und den jeweiligen Komplexen sowie die vergrößerte Ansicht des grau hinterlegten Bereiches.

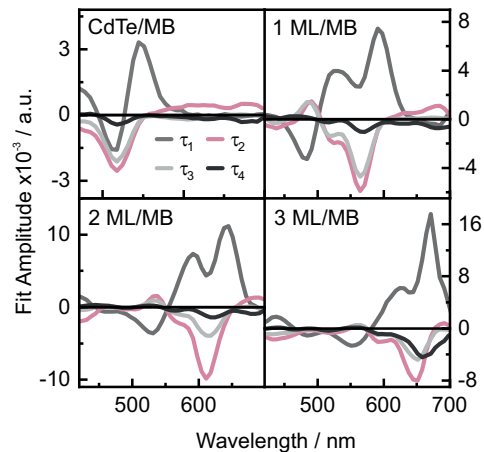
Aber nicht nur der bloße ET-Prozess an sich ist relevant, sondern auch die Geschwindigkeit, mit der dieser abläuft. Um dies weiter zu untersuchen, wurden die transienten Daten einer globalen Lebenszeitanalyse (GLA, engl. *global lifetime analysis*) unterzogen, womit die zerfallsassoziierten Spektren (DAS, engl. *decay associated spectra*) erhalten werden. Für die ausreichende Anpassung aller transienter Daten wurden jeweils vier Lebenszeiten (Tab. 5.2) benötigt, deren DAS in Abbildung 5.12 dargestellt sind. Für alle vier Komplexe beschreibt die erste Lebenszeit  $\tau_1$  (0,4-0,6 ps) das Abklingen der PA, verursacht durch den Stark-Effekt. Der Zerfall des QD-GSB sowie die simultane Bildung des MB-GSB ( $> 650$  nm) werden durch die zweite Lebenszeit  $\tau_2$  ( $\sim 2$ -5 ps) repräsentiert. Folglich kann  $\tau_2$  dem ET von QD zu MB zugeordnet werden. Die Depopulation des 1S(e)-Niveaus trägt hauptsächlich zur dritten Lebenszeit  $\tau_3$  bei. Dies geschieht jedoch ohne die Bildung des MB-GSB, d. h. ohne die Reduktion von MB. Daher kann diese Zeitkomponente auf die intrinsischen Relaxationsprozesse der QDs zurückgeführt werden, die typischerweise in Gegenwart von *trap states* auftreten.<sup>184</sup> Um die Dynamik der Komplexe vollständig zu beschreiben, war für alle Proben eine vierte Lebenszeit  $\tau_4$  im ns-Bereich erforderlich. Diese lange Lebenszeit spiegelt den langsamen Zerfall des QD-GSB-Signals zusammen mit dem Zerfall des MB-GSB-Signals wider. Daher kann diese Lebenszeit dem Prozess der Ladungsträgerrekombination zugeordnet werden.

Die wahrscheinlich relevanteste Lebenszeit in Bezug auf die gewünschte Anwendung im Bereich der Photovoltaik ist  $\tau_2$ , die den ET-Prozess von QD auf MB wiedergibt. Dabei unterscheiden sich nicht nur die ET-Lebenszeiten von Kern- und Kern-Schale-Partikeln, sondern auch innerhalb der Kern-Schale-Partikel sind Unterschiede vorzufinden. Mit einer Lebenszeit von 4,8 ps ist der ET von CdTe auf MB der langsamste der untersuchten Proben. Durch das Aufwachsen einer dünnen Schicht CdSe (1 ML und 2 ML) kann der ET fast doppelt so schnell ( $\sim 2,5$  ps) ablaufen. Das Schalenwachstum führt bei 1 ML und 2 ML zu einem quasi Typ II QD (Abb. 5.3), bei dem das Elektron über die gesamte Nanoheterostruktur delokalisiert ist. Dies führt zu einem verbesserten Überlapp der Elektronenwellenfunktionen des QD und des adsorbierten MB und damit auch zu einer erhöhten Kopplungsstärke. Allerdings konnte bei 1 ML und 2 ML kein signifikanter

Unterschied in der Geschwindigkeit des ET beobachtet werden.

Bei 3 ML ist eine auffällige Steigerung der ET-Lebenszeit auf 4,7 ps festzustellen, so dass diese vergleichbar mit der ET-Lebenszeit des reinen Kerns ist. 3 ML unterscheidet sich vor allem durch die eindeutige tetrapodale Morphologie von den ansonsten nahezu sphärischen Proben. Die computergestützten Berechnungen der Proben (Abb. 5.3) zeigen, dass im Falle von 3 ML die Elektronen nicht delokalisiert über die ganze Struktur, sondern lokalisiert in der CdSe-Schale bzw. den Armen vorliegen. Dies hat zur Folge, dass die Bindungsstelle des MB

bei 3 ML im Vergleich zu den sphärischen Proben einen deutlich größeren Einfluss auf den ET hat, da dieser auch stark von dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor abhängt. Aufgrund der deutlichen Verlangsamung des ET bei 3 ML kann angenommen werden, dass sich die MB-Moleküle nicht an die Arme, sondern bevorzugt an den sphärischen Körper binden. Nichtsdestotrotz konnte für 1 ML und 2 ML ein signifikant beschleunigter ET nachgewiesen werden, so dass dieser sogar möglicherweise mit der Auger-Rekombination konkurrieren und die Verwendung von Multiexzitonen in QDs für die Solarzellenanwendung ermöglichen könnte.



**Abbildung 5.12** Zerfallsassoziierte Spektren der Komplexe von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML mit MB. Die entsprechenden Lebenszeiten der DAS sind Tab. 5.2 zu entnehmen.

**Tabelle 5.2** Lebenszeiten der DAS der verschiedenen Komplexe aus Abb. 5.12.

QD/MB	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ps	$\tau_3$ / ps	$\tau_4$ / ns
CdTe	0,5	4,8	30	0,7
1 ML	0,6	2,6	24	1,0
2 ML	0,5	2,4	16	0,9
3 ML	0,4	4,7	42	2,5

## 5.4 Multiexzitonen

Die Fähigkeit von CdTe und CdTe/CdSe zur Erzeugung von Multiexzitonen wurde bereits nachgewiesen.<sup>138,139</sup> In diesem Kapitel soll die Forschung zur Separation und somit zur tatsächlichen Nutzung der Multiexzitonen vorgestellt werden. Dazu wurden TA-Messungen mit einer Anregung von 388 nm durchgeführt, bei denen die Pumpulsenergie variiert wurde. Was in den im vorigen Kapitel vorgestellten

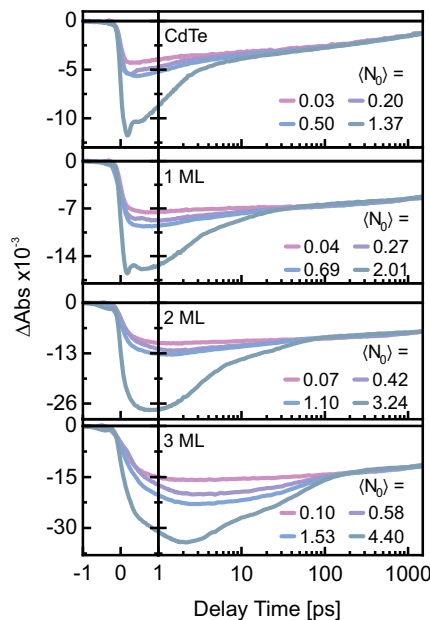
Experimenten aktiv vermieden wurde, wird sich bei dieser Messreihe zu Nutzen gemacht - die Erzeugung von Multiexzitonen durch hohe Pumpenergien. Die durchschnittliche Anzahl absorbiertes Photonen pro QD  $\langle N_0 \rangle$ , die bei der gegebenen Energie erzeugt wird, kann aus dem Produkt des Photonenflusses  $J(0)$  und des Absorptionsquerschnitts des QD bei der Wellenlänge des Pumpimpulses  $\sigma_\lambda$  berechnet werden.<sup>185</sup>

$$\langle N_0 \rangle = J(0) \cdot \sigma_\lambda \quad (5.1)$$

Nach Einsetzen der benötigten Variablen zur Berechnung von  $J(0)$  und  $\sigma_\lambda$  erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\langle N_0 \rangle = \left( \frac{I \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot \pi \cdot r} \right) \cdot \left( \frac{1 - \exp(-OD \cdot \ln 10)}{c_{QD} \cdot L} \right) \quad (5.2)$$

Dabei ist  $I$  die Pumpimpulsenergie,  $\lambda$  die Anregungswellenlänge,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $r$  der Pulsradius am Probenort,  $OD$  die optische Dichte der Probe bei der Anregungswellenlänge,  $c_{QD}$  die Konzentration der Probe und  $L$  die optische Weglänge innerhalb der Küvette (in diesem Fall 1 mm). Es wurde die exponentielle Abnahme des Photonenflusses innerhalb der



**Abbildung 5.13** Das Bleichsignal im Bereich des niedrigsten exzitonen Übergangs von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML bei unterschiedlichen Pumpenergien und dementsprechend unterschiedlichen  $\langle N_0 \rangle$ .

Probe berücksichtigt. Der Strahlradius am Probenort (ca. 62  $\mu\text{m}$ ) wurde mit Hilfe einer *Beam-View* Kamera bestimmt.

Alle Proben wurden bei variierenden Pumpenergien gemessen, was dementsprechend zu einer unterschiedlichen Anzahl an absorbierten Photonen  $\langle N_0 \rangle$  führt. Da QDs im Gegensatz zu Volumenhalbleitern quantisierte Energiezustände haben, findet die Auger-Rekombination in sequentiellen Schritten statt von  $N$  zu  $N-1$ ,  $N-2$  usw. bis nur noch ein einzelnes Exziton im QD vorhanden ist.<sup>27</sup> Jeder Rekombinationsschritt findet mit einer bestimmten Zeit  $\tau$  statt. Die Einzeltransienten des GSB der jeweiligen QDs (Abb. 5.13) wurden auf das Signal bei langen Verzögerungszeiten normiert. Diese Normierung ist legitim, da in diesem Zeitbereich lediglich der Zerfall der Einzelexzitonen zu erwarten ist und somit die Unterschiede der GSB-



Dynamik bei unterschiedlichen  $\langle N_0 \rangle$  besser hervorgehoben wird. Es sind zusätzliche Zerfallsschritte beim GSB-Signal nach der Anregung mit hohen Energien zu erkennen. Dies ist auf die Auger-Rekombination der Multiexzitonen zurückzuführen. Des Weiteren verdeutlicht der Zerfall des GSB nochmal den sequentiellen Ablauf der Rekombinationsschritte. Die Bildung von Multiexzitonen innerhalb der reinen QDs konnte zweifelsfrei anhand der transienten Daten gezeigt werden. Ob deren Separation auch möglich ist, wurde im Folgenden mittels TA-Studien der Komplexe untersucht.

Unter der Annahme, dass  $\langle N_0 \rangle$  Photonen pro QD absorbiert werden, ist die Wahrscheinlichkeit  $P_{\langle N_0 \rangle}(N)$  für die Bildung von  $N$  Exzitonen innerhalb des QD durch eine Poisson-Verteilung beschrieben:<sup>27,185</sup>

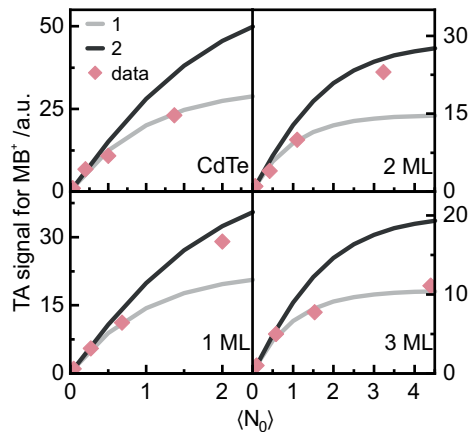
$$P_{\langle N_0 \rangle}(N) = \frac{\langle N_0 \rangle^N \cdot \exp(-\langle N_0 \rangle)}{N!} \quad (5.3)$$

Wie zuvor erwähnt, erfolgt der Zerfall von Multiexzitonen aufgrund der Auger-Rekombination in sequentiellen Schritten. Dies einbeziehend und unter der Berücksichtigung der Annahmen, dass zum einen die Exzitonen pro QD einer Poisson-Verteilung unterliegen und zum anderen ausschließlich der ET und die Auger-Rekombination zum Zerfall der Multiexzitonen beitragen, kann die durchschnittliche Anzahl reduzierter MB-Moleküle pro QD  $N^{MB\bullet}$  wie folgt berechnet werden:<sup>143</sup>

$$N^{MB\bullet}(\langle N_0 \rangle, n_{\max}) = \sum_{i=1}^{n_{\max}} (i-1) \cdot P_{\langle N_0 \rangle}(i-1) + n_{\max} \cdot \left( 1 - \sum_{i=1}^{n_{\max}} P_{\langle N_0 \rangle}(i-1) \right) \quad (5.4)$$

Dabei wird angenommen, dass immer nur höchstens  $n_{\max}$  Elektronen transferiert werden können, unabhängig von der Anzahl der Exzitonen, die im QD erzeugt wurden. Für  $n_{\max} = 1$  bedeutet dies, dass alle einfach und mehrfach angeregten QDs nur ein Elektron übertragen. Bei  $n_{\max} = 2$  werden bei den einfach angeregten QDs ein Elektron und bei den mehrfach angeregten QDs immer nur zwei Elektronen auf MB übertragen.

Mit der Gleichung 5.4 können die theoretischen Kurven für den Verlauf des MB-Signals berechnet werden je nach dem, wie viele Elektronen transferiert werden. Da das Signal des MB-Radikals stark mit den QD-Signalen überlappt, wurde das MB-GSB Signal verwendet. Der Mittelwert der Signale zwischen der Verzögerungszeit von 10-12 ps wurde gebildet, da der ET dort bereits stattgefunden hat. Dies wurde für alle  $\langle N_0 \rangle$  durchgeführt. Anschließend wurden die MB-Signale für die niedrigsten  $\langle N_0 \rangle$ -Werte normiert. Um die berechneten Kurven mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, wurden diese auf das niedrigste  $\langle N_0 \rangle$  der jeweiligen Probe normiert.



**Abbildung 5.14** Vergleich der berechneten Abhängigkeit (Linien) des TA-Signals für das MB-Radikal mit den experimentellen Daten nach Anregung bei 388 nm (rosa Quadrate). Für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wurden alle berechneten Kurven auf den niedrigsten  $\langle N_0 \rangle$ -Wert normiert.

Die berechneten Kurven sowie die ermittelten Werte des reduzierten MB für das jeweilige  $\langle N_0 \rangle$  sind zusammen in Abb. 5.14 abgebildet. Aus dem Verlauf des MB-Signals kann für die verschiedenen Komplexe die Anzahl der übertragenen Elektronen bestimmt werden. Aus der Abbildung geht hervor, dass in den Fällen des langsamen ET bei CdTe und 3 ML der Signalverlauf am besten durch die  $n_{max} = 1$  Kurve dargestellt wird, was bedeutet, dass in diesen Fällen nur ein Elektron transferiert wurde. Interessanterweise lässt sich der Verlauf des MB-Signals für 1 ML und 2 ML am besten durch die Kurve  $n_{max} = 2$  beschreiben. Im Gegensatz zu CdTe und 3 ML konnten bei 1 ML und 2 ML zwei Elektronen anstatt nur einem transferiert werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Beschleunigung des ET, bedingt durch das Aufwachsen einer dünnen Schale, tatsächlich einen alternativen Weg zur ansonsten stattfindenden Auger-Rekombination der Biexzitonen geschaffen hat. Somit gelten 1 ML und 2 ML als vielversprechende Materialien für Photovoltaikanlagen zur Steigerung der Energiekonversionseffizienz.

## 5.5 Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten CdTe und mehrere CdTe/CdSe QDs synthetisiert werden, die sich für die Untersuchung des Einflusses der Schalendicke auf den ET auf das organische Akzeptormolekül MB eigneten. Mittels TEM-Aufnahmen konnte für die unterschiedlichen QDs eine Änderung der Morphologie in Abhängigkeit der Anzahl an CdSe-ML festgestellt werden. Es stellte sich heraus, dass die nahezu sphärischen Partikel (CdTe und 1 ML) mit zunehmender CdSe-Zugabe leicht deformierten (2 ML) bis sie eine tetrapodale Geometrie (3 ML) annahmen. Diese Veränderung der Form stellte sich im Laufe der Studie als eine wichtige Komponente zur Erklärung der ET-Zeiten heraus. Durch Berechnungen der Elektron- und Lochwellenfunktionen der QDs und transienten Absorptionmessungen konnte gezeigt werden, dass durch eine dünne CdSe-Schale (1 ML und 2 ML) der ET im Vergleich zum CdTe mit 2,5 ps fast doppelt so schnell war. Bei 3 ML hingegen wurde eine Verlangsamung des ET festgestellt, die sich aufgrund

der geänderten Morphologie und der räumlichen Separation von Elektron- und Lochwellenfunktion mit einer erhöhten Donor-Akzeptor-Distanz erklären lies. Zur Untersuchung der Möglichkeit der Multiexzitonenseparation wurden energieabhängige Messungen durchgeführt. Die hohen Pumpulsenergien führten zur Entstehung von Multiexzitonen in allen untersuchten QD Proben. Die Messungen der Komplexe zeigten, dass durch die Beschleunigung des ET der größte Konkurrenzprozess für die Auger-Rekombination erfolgreich favorisiert werden konnte. Dies äußerte sich in der Separation von zwei statt einem Elektron bei 1 ML und 2 ML.

Diese Studie hat gezeigt, dass CdTe/CdSe Nanopartikel mit einer dünnen Schale äußerst vielversprechende Kandidaten für die Photovoltaikforschung sind. Durch die starke Rotverschiebung nach dem Schalenwachstum decken sie nicht nur einen außerordentlich großen Bereich des Solarspektrums ab, sondern ermöglichen aufgrund des beschleunigten ET auch die Verwendung von Multiexzitonen. Auf diese Weise können zwei große Aspekte des Energieverlusts adressiert und optimiert werden. Dies ermöglicht eventuell ein Durchbrechen des Shockley-Queisser-Limits und eine Verbesserung der Effizienz von Solarzellen.



# Elektronentransfer innerhalb Kern/Schale-Partikel

# 6

QDs stellen aufgrund ihrer hohen Flexibilität bei der Anpassung ihrer photophysikalischen Eigenschaften eine vielversprechende Materialklasse für eine Vielzahl von Anwendungen dar. In vielen Fällen kann die gewünschte Anwendung des QD erst durch das Wachstum einer Schale realisiert werden. Ein Beispiel hierfür ist der Einsatz von QDs als Lasermedium.<sup>186</sup>

Trotz der hervorragenden Emissionseigenschaften von QDs gibt es erhebliche Herausforderungen bei der praktischen Umsetzung. Für die Anwendung als Lasermedium muss bei QDs durch die Anregung eine Besetzungsinversion induziert werden können. Aufgrund der Entartung der niedrigsten Energieniveaus kann eine Besetzungsinversion in QDs nur dann erreicht werden, wenn die mittlere Anzahl der Exzitonen pro QD größer als eins ist. Dies erfordert, dass zumindest in einigen der QDs Multiexzitonen generiert werden müssen.<sup>186</sup> Eine Komplikation, die sich jedoch aus der Anwesenheit von Multiexzitonen innerhalb eines QDs ergibt, ist die hocheffiziente Auger-Rekombination. Dieser Prozess verursacht einen schnellen Verlust der optischen Verstärkung auf der ps-Zeitskala.<sup>41</sup> Bei Typ II QDs führt die räumliche Trennung der Ladungsträger zu einer Verschiebung der optischen Übergänge, wodurch die optische Verstärkung bei einfach angeregten QDs ermöglicht wird.<sup>187</sup> Dadurch können die Komplikationen basierend auf der Auger-Rekombination umgangen werden, da diese bei einfach angeregten QDs nicht vorhanden ist.

Die räumliche Trennung der Ladungsträger in QDs vom Typ II ist auch für die Anwendung im Bereich der Photovoltaik interessant.<sup>188</sup> Der kritischste Prozess für einen hohen Wirkungsgrad in einer Solarzelle ist die Ladungstrennung. Entscheidend dafür ist, dass die Elektronen lang genug bestehen bleiben, damit der Ladungstransfer stattfinden kann. Durch die räumliche Separation der Ladungsträger kann der Überlapp der Wellenfunktionen verringert und damit die Rekombination verlangsamt werden, wodurch wiederum der Wirkungsgrad der Solarzelle erhöht wird.

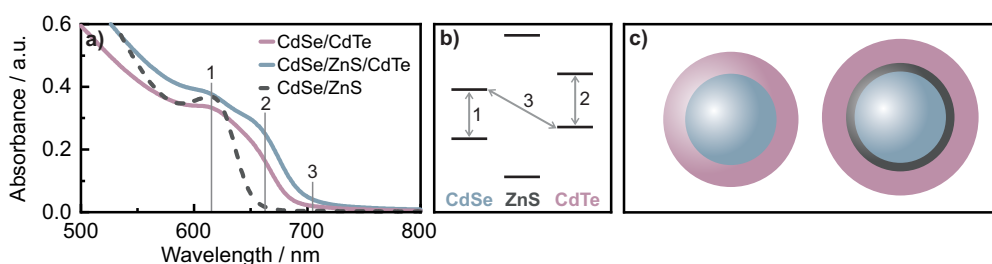
Diese Beispiele zeigen, wie relevant das Verständnis der Dynamik innerhalb Typ II QDs ist, um eine möglichst hohe Effizienz in der gewählten Anwendung zu erreichen. Vor diesem Hintergrund wurden in diesem Teil der Arbeit Typ II QDs untersucht. Es wurden CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe QDs synthetisiert und statisch sowie zeitaufgelöst charakterisiert. Es soll geklärt werden, welchen Einfluss die ZnS-Schale auf die Dynamik des QD hat.

## 6.1 Statische Charakterisierung

Die untersuchten QDs wurden nach der Synthesevorschrift in Kapitel 4.5 synthetisiert und zunächst statisch charakterisiert. Die Absorptionsspektren von CdSe/ZnS, CdSe/ZnS/CdTe und CdSe/CdTe sind in Abb. 6.1 dargestellt. Die Verbindungen weisen unterschiedliche Absorptionseigenschaften auf, die auf die Verwendung unterschiedlicher Halbleitermaterialien für den Kern und die Schale der Heterostrukturen zurückzuführen sind.

CdSe/ZnS kann als Typ I QD klassifiziert werden, dessen Ladungsträger im Kern eingeschlossen sind, weshalb die Absorption von CdSe/ZnS eine scharfe Absorptionsbande für den niedrigsten exzitonischen Übergang innerhalb des CdSe-Kerns zeigt. CdSe/CdTe fällt dagegen in die Kategorie der Typ II QDs. Aufgrund der energetischen Lage der VBs und CBs von CdSe und CdTe kommt es zu einer räumlichen Separation der Ladungsträger, wobei sich das Elektron bevorzugt im Kern und das Loch bevorzugt in der Schale aufhält. Diese räumliche Trennung ruft signifikante Änderungen der Absorptionseigenschaften im Vergleich zu CdSe/ZnS hervor. Ein ähnliches Absorptionsverhalten wurde für CdSe/CdTe Nanorods beobachtet, deren Absorptionsbanden verschiedenen Übergängen zugeordnet werden konnten.<sup>189</sup> Für die CdSe/CdTe QDs ist eine Bande bei ~610 nm zu erkennen, die den niedrigsten CdSe-Übergang widerspiegelt (Abb. 6.1). Der niedrigste CdTe-Übergang führt zu der Schulter um 660 nm. Die spektral breite Bande > 690 nm kann als Übergang zwischen dem CdSe-CB und CdTe-VB identifiziert werden (Abb. 6.1). CdSe/ZnS/CdTe weist die gleichen Absorptionscharakteristika auf, die analog den entsprechenden Übergängen zugeordnet werden können. Da ZnS eine deutlich größere Bandlücke als CdSe und CdTe hat,<sup>15</sup> dient es als inerte Zwischenschale (Abb. 6.1) und hat keinen Einfluss auf die optischen Übergänge.

CdSe/ZnS zeigt eine für QDs typische spektral schmale PL-Bande (Abb. A.7). Für CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe wird nach dem Wachstum der CdTe-Schale keine PL beobachtet. Bei anderen CdSe/CdTe Nanopartikeln wurden die schlechten PL-Eigenschaften durch die nicht-strahlende Relaxation in *trap states* erklärt.<sup>190,191</sup> Dies könnte auch bei den verwendeten Partikeln der Fall sein, insbe-

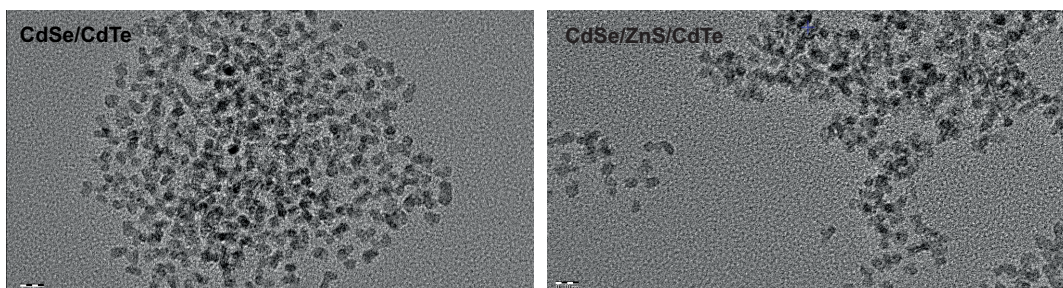


**Abbildung 6.1** a) Absorptionsspektren von CdSe/CdTe, CdSe/ZnS/CdTe und CdSe/ZnS. b) Schematische Abbildung der VBs und CBs der jeweiligen Materialien und die korrespondierenden Übergänge zu den verschiedenen Absorptionsbanden. c) Schematische Darstellung der Struktur von CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe.

sondere unter der Berücksichtigung, dass CdTe hier als Schalenmaterial dient. Generell wurde festgestellt, dass CdTe-Partikel mit einer geringen PL-Ausbeute eine hohe Te-Konzentration an der Oberfläche aufweisen.<sup>192</sup> Die Atome an der Oberfläche sind von weniger Nachbaratomen umgeben als die Atome im Inneren und besitzen daher ungesättigte chemische Bindungen, welche als *trap states* agieren und die elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials erheblich beeinträchtigen können. Diese ungesättigten Bindungen können durch organische Liganden passiviert werden, wodurch die nicht-strahlende Relaxation in *trap states* verhindert (oder wenigstens reduziert) werden würde. Allerdings koordinieren die organischen Liganden, die typischerweise in der Synthese verwendet werden, bevorzugt an die Cd-Atome, so dass ungesättigte Bindungen der Te-Atome zurückbleiben.<sup>193</sup> Zudem ist die CdTe-Oberfläche sehr anfällig für Oxidationsreaktionen, wodurch  $\text{TeO}_2$ , CdO oder  $\text{CdTeO}_3$  an der Oberfläche gebildet wird, die ebenfalls als *trap states* wirken können.<sup>194,195</sup> Eine Möglichkeit die niedrige PL in solchen Partikeln zu steigern, ist der Ligandenaustausch mit Thiolen, welche die QD-Oberfläche besser passivieren, *trap states* reduzieren und damit die PL erhöhen.<sup>191,196</sup>

Ein solcher Ligandenaustausch wurde nach der Literaturvorschrift von Flanagan *et al.*<sup>191</sup> für CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe durchgeführt. Es konnte jedoch keine Verbesserung der PL-Eigenschaften nach Ligandenaustausch beobachtet werden. Dies lässt vermuten, dass die strahlungsfreie Relaxation in *trap states* im Bereich der Oberfläche nicht die geringe PL bedingt. Aus diesem Grund wird die Möglichkeit der Partikelaggregation als Ursache für das Ausbleiben der PL herangezogen.<sup>197</sup> Die TEM-Bilder (Abb. 6.2) bestätigen eine Aggregation von CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe, die möglicherweise durch fehlende Oberflächenliganden verursacht wurde.<sup>19</sup> Durch die Aggregation wird ein homo-FRET zwischen den einzelnen Partikeln ermöglicht, wodurch die PL drastisch reduziert wird.<sup>198,199</sup>

Insgesamt konnten dennoch CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe QDs synthetisiert



**Abbildung 6.2** TEM-Aufnahmen von CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe aufgenommen von Dr. Anja Seybert (AK Frangakis, Frankfurt). Der schwarz-weiße Balken unten links stellt 10 nm dar.

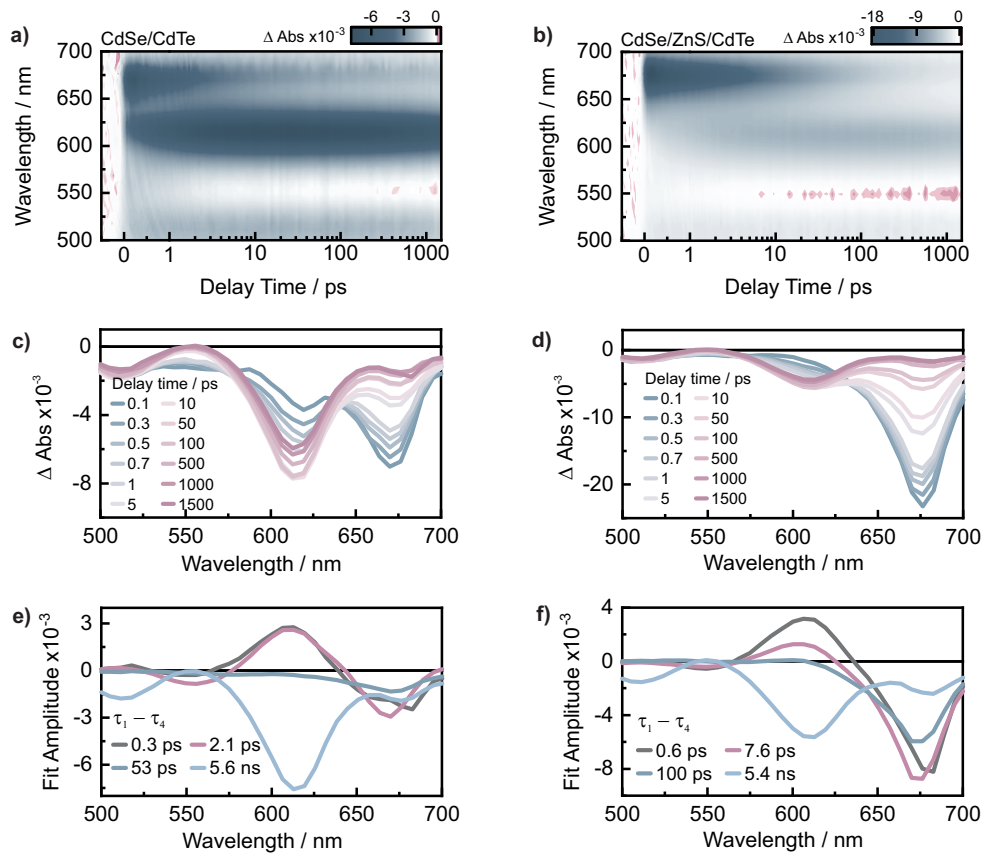
werden, deren Absorptionsspektren darauf schließen lassen, dass eine selektive Anregung der CdTe-Schale möglich ist. Mittels TA-Messungen bei selektiver Anregung der CdTe-Schale soll ermittelt werden, wie sich die ZnS-Schale auf den ET innerhalb des QD auswirkt.

## 6.2 Zeitaufgelöste Messungen

Die QDs wurden bei 680 nm angeregt, wodurch ein Exziton ausschließlich in der CdTe-Schale generiert wird. Aufgrund der relativen energetischen Struktur der verwendeten Halbleiter zueinander (Abb. 6.1) ist der photoinduzierte ET von der CdTe-Schale zum CdSe-Kern thermodynamisch begünstigt. Durch die TA-Messungen der CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe QDs kann dementsprechend der Einfluss der inerten ZnS-Zwischenschale auf den ET innerhalb der QDs untersucht werden. Die Energie des Anregungspulses wurde hierbei auf lediglich 8 nJ/Puls eingestellt, um die Bildung von Multiexzitonen zu vermeiden.

Die zeitaufgelösten Messungen von CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe sowie die Spektren bei festen Verzögerungszeiten sind in Abb. 6.3 dargestellt. Beide TA-Daten (Abb. 6.3a und b) weisen ähnliche Signale auf, mit einem GSB bei  $\sim 675$  nm, welches unmittelbar nach der Anregung vorhanden ist. Dieses Signal kann aufgrund seiner spektralen Lage dem angeregten Elektron in der CdTe-Schale zugeordnet werden. Um 610 nm ist ein weiteres negatives Signal zu erkennen, das dem Übergang innerhalb des CdSe-Kerns zugeordnet wird. Das CdTe-Signal nimmt mit der Zeit deutlich an Intensität ab, während das CdSe-Signal im gleichen Zeitrahmen aufgebaut wird. Die Spektren bei festen Verzögerungszeiten von CdTe/CdSe (Abb. 6.3c) zeigen diesen Zusammenhang deutlicher. Bei einer Verzögerungszeit von 0,1 ps dominieren die negativen Signale, die aus dem *state filling* Effekt des  $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ -Übergangs von CdTe bei 675 nm und des  $1S(e)-2S_{3/2}(h)$ -Übergangs von CdTe bei 620 nm resultieren. Für Verzögerungszeiten ab 0,3 ps kann der Zer-





**Abbildung 6.3** a), b) TA-Messungen, c), d) Spektren bei festen Verzögerungszeiten und e), f) DAS von CdSe/CdTe (links) und CdSe/ZnS/CdTe (rechts) bei einer Anregungswellenlänge von 680 nm.

fall des negativen Signals bei 675 nm (im Folgenden als CdTe-GSB bezeichnet) mit dem Aufbau des negativen Signals bei 620 nm, welches vom  $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ -Übergang des CdSe verursacht wird (im Folgenden als CdSe-GSB bezeichnet), beobachtet werden. Das CdTe-GSB nimmt kontinuierlich ab, während das CdSe-GSB sein Maximum bei 50 ps erreicht und anschließend zerfällt. Dies lässt vermuten, dass ein Transfer vom Elektron der CdTe-Schale zum CdSe-Kern stattfindet und es nach diesem ET zur Rekombination der Ladungsträger oder zur Relaxation des Elektrons in *trap states* kommt.

In den Spektren bei festen Verzögerungszeiten der CdSe/ZnS/CdTe Partikel (Abb. 6.3d) kann ebenfalls ein solcher Zerfall des CdTe-GSB bei zeitgleichem Aufbau des CdSe-GSB erkannt werden. Allerdings fällt die Bildung des CdSe-GSB, trotz des starken Zerfalls des CdTe-GSB, deutlich geringer aus im Vergleich zu den Partikeln ohne ZnS-Zwischenschale. Diese Beobachtung kann im Kontext der Ladungsträgerübertragung durch eine Verlangsamung des ET durch die ZnS-Schale erklärt werden. Nach dem erfolgten ET zum CdSe-Kern, kann das Elektron in *trap states* relaxieren. Die ZnS-Schale kann zu einer Verlangsamung des ET führen, so

dass *trap state* verbundene Relaxationsprozesse mit ähnlichen Raten wie der ET ablaufen und der Aufbau des CdSe-GSB dadurch nicht so ausgeprägt ist wie bei CdSe/CdTe. Dennoch deuten die Spektren für CdSe/ZnS/CdTe ebenfalls auf einen ET innerhalb des QD hin.

Die Daten der TA-Messungen beider QDs wurden einer GLA unterzogen um die Geschwindigkeit des jeweiligen ET-Prozesses zu bestimmen. Es wurden vier Zeitkonstanten ermittelt, die in den DAS (Abb. 6.3e und f) dargestellt sind. Die DAS beider QDs weisen die gleichen spektralen Signaturen auf und können damit den gleichen Prozessen zugeordnet werden. Allerdings laufen diese Prozesse mit unterschiedlichen Lebenszeiten für CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe ab. Daraus kann geschlossen werden, dass die ZnS-Zwischenschale einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Prozesse ausübt. Die schnellste Lebenszeit  $\tau_1$  (0,3 bzw. 0,6 ps) beschreibt den Zerfall des CdTe-GSB und die simultane Bildung des CdSe-GSB, was dem ET von der Schale zum Kern entspricht. Die Lebenszeit  $\tau_2$  (2,1 bzw. 7,6 ps) weist die gleiche spektrale Signatur auf mit dem Unterschied, dass der Zerfall des CdTe-GSB zu späteren Zeiten blau verschoben ist. Dies könnte bedeuten, dass die erste Lebenszeit einen ET aus einem höher angeregten Zustand beschreibt und die zweite Lebenszeit den ET aus dem niedrigsten angeregten Zustand. Die Lebenszeit  $\tau_3$  (53 ps bzw. 100 ps) wird allein durch den Zerfall des CdTe-GSB beschrieben, was für eine Relaxation in *trap states* spricht. Letztlich beschreibt die Lebenszeit  $\tau_4$  (5,6 bzw. 5,4 ns) den Zerfall aller Signale und damit die Relaxation in den Grundzustand.

Die wichtigste Erkenntnis aus den vorangegangenen Messungen ist die Verlangsamung des ET-Prozesses durch die ZnS-Schale. Die ET-Zeit für den Transfer des heißen Elektrons wurde durch die ZnS-Schale verdoppelt und für den Transfer aus dem niedrigsten angeregten Zustand sogar verdreifacht.

### 6.3 Fazit

Zusammenfassend konnten die Heterostrukturen CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe erfolgreich synthetisiert werden. Das Absorptionsverhalten dieser QDs erlaubt eine selektive Anregung der CdTe-Schale zur Untersuchung des ET. Durch die Bildung von Aggregaten, welche mittels TEM bestätigt werden konnte, wurde die PL deutlich reduziert. In Zukunft könnten Synthesen mit höheren Ligandenkonzentrationen durchgeführt werden, um die Aggregatbildung zu vermeiden. Dennoch konnte für CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe ein ET von der CdTe-Schale zum CdSe-Kern nachgewiesen werden. Es wurden Hinweise auf einen Transfer heißer Elektronen gefunden. Die ermittelten Lebenszeiten

zeigten eine signifikante Verlangsamung des ET (von 0,3 auf 0,6 ps bzw. von 2,1 auf 7,6 ps) durch die ZnS-Zwischenschale. Die große Bandlücke von ZnS erschwert den ET und verlangsamt ihn dadurch insgesamt. Diese Erkenntnis ist besonders interessant im Hinblick auf die Photovoltaikforschung bei der eine lange Lebenszeit des angeregten Elektrons erwünscht ist. Durch das Verständnis der Interaktion der verschiedenen Materialien miteinander, können QDs vom Typ II mit Hilfe einer inerten Zwischenschale möglicherweise weiter optimiert werden. Die Grenzen dieser Optimierung könnten durch die Synthese einer Vielzahl von CdSe/ZnS/CdTe QDs mit variierender ZnS-Schalendicke weiter untersucht werden.



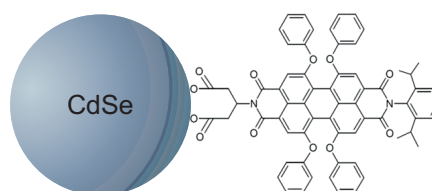
# Transferprozesse in CdSe/PDI Hybridsystemen

# 7

Photophysikalische Prozesse in organisch-anorganischen Hybridsystemen sind aufgrund ihrer Vielseitigkeit von großem Interesse für die Forschung. Unter diesen zahlreichen photoinduzierten Prozessen sind insbesondere der EET<sup>4-8</sup> und der ET<sup>143,145,200-204</sup> in der Literatur häufig beschrieben. In vielen Fällen erfolgt der EET in Form von FRET. Aufgrund ihrer breiten Absorption und schmalen Emission gekoppelt mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten gelten QDs als ausgezeichnete FRET-Donoren. Darüber hinaus können ihre optischen Eigenschaften durch ihre Größe und die Wahl der Materialien optimal an die Anforderungen des Akzeptors angepasst werden.

Die Anregung von QDs weit oberhalb ihrer Bandkante erzeugt heiße Exzitonen.<sup>134,205</sup> Der EET von QDs zu einem Akzeptor findet in der Regel vom niedrigsten angeregten Zustand des QD aus statt, da der EET in der Regel langsamer ist als die Intrabandrelaxation des heißen Elektrons. Bei QDs ohne Schale relaxieren diese Exzitonen typischerweise auf der fs-Zeitskala zum niedrigsten angeregten Zustand.<sup>206-208</sup> Wenn der Transferprozess jedoch schnell genug erfolgt, um mit der Intrabandrelaxation des QD zu konkurrieren, könnte dies potentielle Vorteile in der Photovoltaikanwendung mit sich bringen. Eine theoretische Solarenergieumwandlung von bis zu 66 % wurde vorgeschlagen, sofern die gesamte Energie der heißen Ladungsträger eingefangen werden könnte.<sup>209</sup>

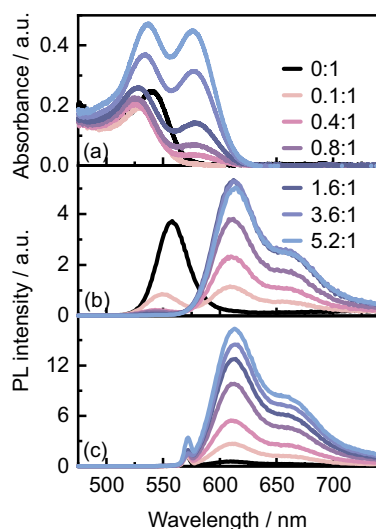
In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Basché wurden die EET- und ET-Prozesse in Perylendiimid (PDI)/CdSe-Komplexen (Abb. 7.1) untersucht, wobei die CdSe QDs von Anne Bottin (AK Basché, Mainz) synthetisiert wurden. Die spektroskopischen Untersuchungen des Komplexes bei gezielter Anregung über die Bandkante des QD zeigten verschiedene EET-Kinetiken, die direkt mit der Akzep-



**Abbildung 7.1** CdSe QD mit dem gebundenen Akzeptormolekül PDI.

torkonzentration variieren. Darüber hinaus konnten die Mechanismen nach erfolgreicher Energieübertragung durch die direkte Anregung des PDI aufgeklärt werden. Hierfür wurde die statische Charakterisierung von Anne Bottin und die zeitaufgelösten Studien von Dr. Lars Dworak (AK Wachtveitl, Frankfurt) durchgeführt. Die gewonnenen Daten wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Sina Hasenstab (AK Wachtveitl, Frankfurt) neu analysiert und reinterpretiert. Die detaillierte Ausführung dieser Studie ist publiziert<sup>168</sup> und in der Dissertation von Dr. Sina Hasenstab aufgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden demzufolge nur noch die wichtigsten Eckpunkte der Studie (in Kapitel 7.1) umrissen.

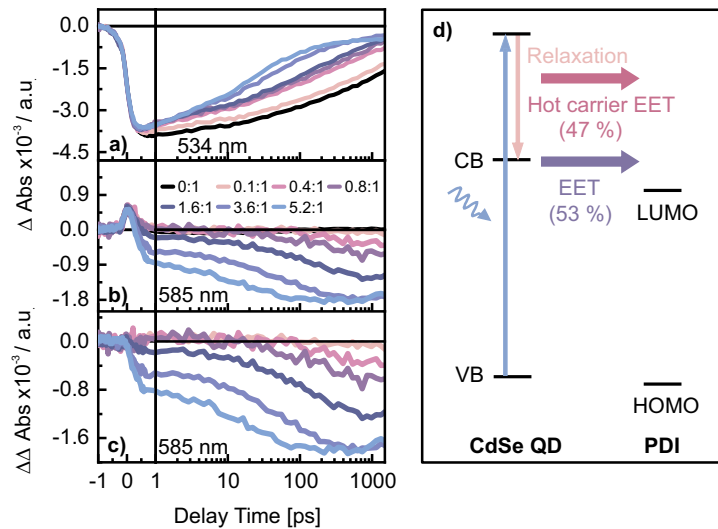
## 7.1 CdSe Quantenpunkt



**Abbildung 7.2** a) Absorptionsspektren der reinen QDs (0:1) und der PDI/QD Komplexe sowie b) PL-Spektren der Proben bei einer Anregung von 390 nm und c) 570 nm.

Die PL-Spektren mit einer Anregung bei 570 nm (Abb. 7.2c), d.h. bei selektiver Photoanregung des PDI in den Komplexen, zeigen hingegen die erwartete stetige Zunahme der Fluoreszenzintensität mit höherem PDI/QD-Verhältnis. Aus diesem Grund kann eine Löschung der PDI-Fluoreszenz durch einen homo-FRET bei hohen Konzentrationen als Erklärung für die Abnahme der PL innerhalb der Komplexe ausgeschlossen werden. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität bei höheren PDI-Konzentrationen könnte weiterhin entweder durch einen weniger effizienten EET oder durch einen zusätzlichen nicht-strahlenden Deaktivierungspfad des angeregten PDI nach erfolgtem EET erklärt werden.

Für die Studie wurden PDI/CdSe-Komplexe mit variierenden Akzeptorkonzentrationen (0.1:1 - 5.2:1) präpariert. Die Absorptions- und Emissionsspektren des reinen QD und der verschiedenen PDI/QD-Komplexe (Abb. 7.2a) zeigen eine klare spektrale Trennung des niedrigsten exzitonischen Übergangs des QD bei 530 nm und der PDI-Absorption bei 575 nm. Die Fluoreszenzspektren nach Anregung bei 390 nm (Abb. 7.2b) zeigen eine Löschung der QD-PL sowie eine Erhöhung der PDI-Fluoreszenz, die beide stark von der PDI-Konzentration abhängen. Dementsprechend kann über die statischen Messungen bereits ein EET von QD auf PDI bestätigt werden. Die Intensität erreicht jedoch ein Maximum bei einem molaren Verhältnis von 1,6:1 und nimmt für das höchste Verhältnis 5,2:1 sogar ab.



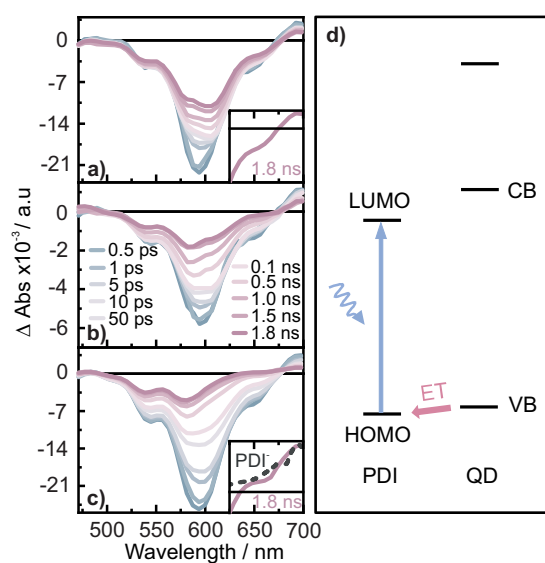
**Abbildung 7.3** Normierte Einzeltransienten nach Anregung bei 388 nm für reine QD (0:1) und Komplexe bei verschiedenen PDI/QD-Verhältnissen, aufgenommen bei a) 534 nm und b) 585 nm. Die Transienten wurden jeweils auf das Signal bei frühen Verzögerungszeiten normiert. c) Einzeltransienten für PDI/QD-Verhältnisse von 0,1:1 bis 5,2:1 nach Subtraktion des QD-Beitrags. d) Schematische Darstellung der EET-Prozesse von QD zu PDI bei einem PDI/QD Verhältnis von 5,2:1. Blaue, orange, rosa und violette Pfeile stehen für Anregung, Relaxation, EET heißer Ladungsträger bzw. EET.

Abb. 7.3 zeigt ausgewählte Transienten nach Photoanregung bei 388 nm. Die Transienten bei 534 nm (Abb. 7.3a) verdeutlichen den beschleunigten Zerfall des QD-GSB für die Komplexe, welcher aus dem stattfindenden EET resultiert. Zur Bestimmung der EET-Dynamik wurde ein TA-Signal gewählt, das ausschließlich vom angeregten PDI abhängt. Dementsprechend sind die Transienten im Bereich des erwarteten PDI-GSB (585 nm) abgebildet (Abb. 7.3b). Die Transienten wurden alle auf das positive Signal bei frühen Verzögerungszeiten skaliert, welches allein dem QD zugeschrieben werden kann. Die Subtraktion des QD-Beitrags von den Transienten der PDI/QD Komplexe (Abb. A.10) führt zu den abgebildeten Transienten in Abb. 7.3c, welche mit exponentiellen Funktionen angepasst wurden.

Bei niedrigeren PDI-Konzentrationen ( $< 0,8:1$ ) war eine Lebenszeit ausreichend, um den EET zu bestimmen. Diese Zeit nahm mit zunehmender Akzeptorkonzentration ab. Allerdings kann oberhalb eines bestimmten Verhältnisses ( $> 1,6:1$ ) eine zusätzliche ultraschnelle kinetische Komponente beobachtet werden, die mit der Intrabandrelaxationsdynamik konkurriert. Die beobachtete stufenweise Transferdynamik zeigt, dass der höher angeregte Zustand des QD an dem sub-ps EET beteiligt ist. Nach Intrabandrelaxation lässt sich eine deutlich langsamere Dynamik für den EET ausgehend vom niedrigsten angeregten Zustand beobachten.

Mit den Annahmen, dass erstens alle QDs in höhere exzitonische Zustände angeregt werden, zweitens alle höher angeregten QDs entweder einen EET zum PDI

durchführen oder in den niedrigsten angeregten Zustand relaxieren und drittens die QDs im niedrigsten angeregten Zustand allein durch den stattfindenden EET zu PDI zurück in den Grundzustand relaxieren, konnten die verschiedenen Prozesse quantifiziert werden. Basierend auf den Amplituden der angepassten Lebenszeiten wurde das Verhältnis des schnellen und langsamen EET bestimmt. Dabei konnte ein erhöhtes Verhältnis des schnellen EET für hohe Akzeptorkonzentrationen festgestellt werden. Beim Komplex (5,2:1) werden 47 % dem EET heißer Ladungsträger zugeschrieben.



**Abbildung 7.4** Spektren bei festen Verzögerungszeiten für a) reines PDI und Komplexe mit PDI/QD-Verhältnissen von b) 0,8:1 und c) 5,2:1, aufgenommen nach Anregung des PDI bei 590 nm (von 0,5 ps (blau) bis 1,8 ns (rosa)). Inlet in a: Vergrößerte Ansicht des Spektrums (625 - 700 nm) bei 1,8 ns; Inlet in c: Vergrößerte Ansicht des Spektrums (625 - 700 nm) bei 1,8 ns (rot) und des PDI-Radikalanion-Spektrums (schwarze gestrichelte Linie). Schematische Darstellung des ET-Prozesses von QD zu PDI bei einem molaren Verhältnis von PDI-QD von 5,2:1 (rechts).

dem ein Elektron vom VB des QD auf das HOMO des angeregten PDI übertragen wird. Folglich kann das angeregte Elektron nicht mehr strahlend relaxieren und die Absorption wird weiterhin teilweise blockiert, weshalb der GSB ( $< 600$  nm) nicht zerfällt. Während bei reinem PDI nur eine ESA  $> 675$  nm vorhanden ist, wurde bei den Komplexen mit hohem PDI/QD Verhältnis ein schwaches positives Signal bei 635-675 nm detektiert, das bei reinem PDI und niedrigen PDI/QD Verhältnissen nicht beobachtet werden konnte. Da der vollständige Zerfall der SE auf eine vollständige Depopulation des angeregten Zustandes hinweist, wird das

Um das Vorhandensein eines zusätzlichen Relaxationspfades nach dem erfolgreichen EET vom QD auf PDI bei hohen PDI-Konzentrationen zu untersuchen, wurden reines PDI und die PDI/QD Komplexe bei 590 nm angeregt (Abb. 7.4a). In reinem PDI dominiert der Zerfall des GSB und der SE im Bereich von 500-675 nm sowie der ESA  $> 675$  nm. In den Komplexen (Abb. 7.4b und c) verläuft die Dynamik jedoch anders. Bereits bei einem niedrigen PDI/QD Verhältnis von 0,8:1 zerfällt die PDI-SE deutlich schneller als in reinem PDI. Bei einem hohen PDI/QD-Verhältnis von 5,2:1 wird bei der maximalen Verzögerungszeit (1,8 ns) praktisch keine SE mehr detektiert, obwohl der GSB noch vorhanden ist. Die Veränderung der Dynamik lässt sich auf einen ET zurückführen, bei dem ein Elektron vom VB des QD auf das HOMO des angeregten PDI übertragen wird.



zusätzliche positive Signal beim PDI/QD Komplex (5,2:1) nicht der ESA des PDI zugeschrieben. Stattdessen kann dieses Signal dem PDI Radikalanion zugeordnet werden und stützt die Annahme eines stattfindenden ET nach PDI Anregung.

Durch den experimentellen Nachweis der erfolgreichen Nutzung heißer Ladungsträger und der Aufklärung der Dynamik nach dem EET-Prozess konnte das Potential des untersuchten PDI/QD Hybridsystems für die Gestaltung maßgeschneiderter Energietransfersysteme im aufkommenden Bereich der Nutzung heißer Exzitonen unterstrichen werden. Neben den QDs weisen jedoch auch andere Halbleiternanopartikel, wie beispielsweise NPLs, interessante optische Eigenschaften auf. Daher widmet sich das nachfolgende Kapitel der Erforschung von PDI/NPL-Systemen, um die Unterschiede und Möglichkeiten der Anwendung dieser Partikel zu untersuchen.

## 7.2 CdSe Nanoplatelet

### 7.2.1 Statische Charakterisierung

#### NPL

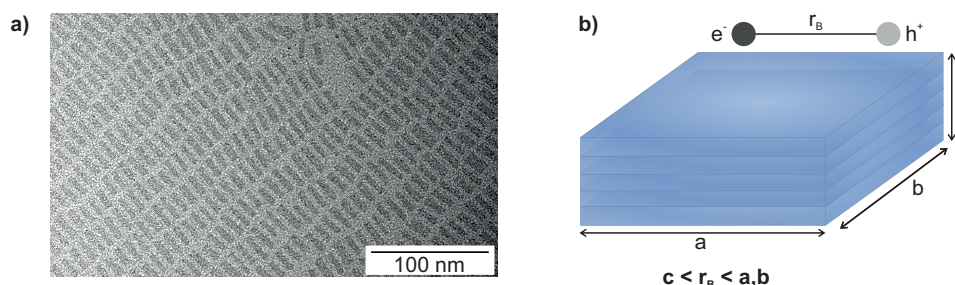
CdSe ist aktuell das am umfassendsten untersuchte Material unter den II-VI Halbleitern, und es wurden bereits zahlreiche synthetische Methoden und Strukturen entwickelt, die auf CdSe basieren. Im Jahr 2000 gelang es, die Form von Halbleiternanokristallen während der Synthese zu kontrollieren und erstmals auch Nanorods herzustellen.<sup>12</sup> Im Gegensatz zu QDs zeigen Nanorods nur eine zweidimensionale Quantisierung. 2006 wurden sogenannte CdSe NPLs entdeckt, die eine große laterale Ausbreitung aufweisen und deshalb nur entlang der NPL-Dicke eine räumliche Einschränkung erfahren.<sup>14</sup> Diese eindimensionale Quantisierung führt zu einer Vielzahl von interessanten optischen Eigenschaften, einschließlich einer extrem schmalen PL-Bande<sup>210</sup> und Übergängen mit sehr großen Oszillatorstärken.<sup>211</sup> Aufgrund dieser erhöhten Oszillatorstärken besitzen NPLs im Vergleich zu QDs einen deutlich höheren Absorptionseinfangquerschnitt.<sup>212,213</sup> Diese einzigartigen optischen Eigenschaften machen NPLs zu vielversprechenden und äußerst spannenden Materialien für Anwendungen als Lichtsammelantenne und sind daher Gegenstand umfassender wissenschaftlicher Untersuchungen.<sup>17,18,214–220</sup> In diesem Kontext wird nun untersucht, ob sich CdSe NPLs, wie auch zuvor für CdSe QDs gezeigt, als geeignetes Antennenmaterial für FRET und die Verwendung heißer Exzitonen herausstellen.

In diesem Kapitel erfolgt die Untersuchung eines ähnlichen Systems, wie zuvor in Kapitel 7.1 (Abb. 7.1) beschrieben, jedoch mit CdSe NPLs anstelle von CdSe

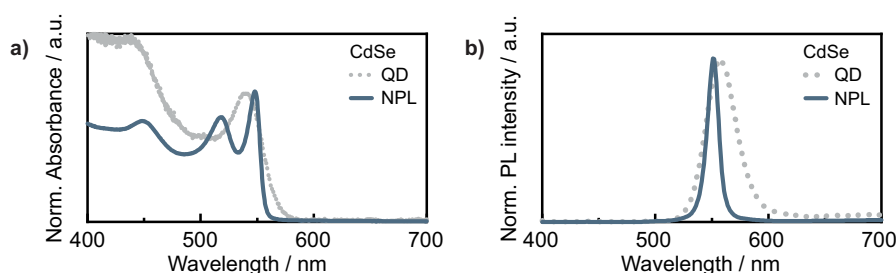
QDs als Donor. Die verwendeten CdSe NPLs wurden von Dr. Lars-Arne Meyer (AK Basché, Mainz) synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Obwohl es sich um das selbe Material handelt, weisen die CdSe QDs und NPLs unterschiedliche photo-physikalische Eigenschaften auf, welche im Folgenden genauer betrachtet werden.

Ein deutlicher Unterschied zwischen NPLs und QDs liegt in ihrer Form. Während QDs kugelförmig sind, haben NPLs eine rechteckige Form (Abb. 7.5a). Diese Unterschiede in der Morphologie beeinflussen die räumliche Einschränkung in verschiedenen Dimensionen. Der Größenquantisierungseffekt tritt auf, wenn der Nanopartikel kleiner als der Exziton-Bohr-Radius ist, welcher für CdSe NPLs zwischen 3,5-4 nm liegt.<sup>221,222</sup> Die verwendeten Partikel haben im Mittel eine Länge von 30,1 nm und eine Breite von 6,5 nm. Da die Richtungen entlang der Länge und Breite deutlich größer als der Exziton-Bohr-Radius sind, tritt der Größenquantisierungseffekt in diesen Richtungen nicht auf. Lediglich in Bezug auf die Dicke der NPLs sind die Elektronen räumlich eingeschränkt (Abb. 7.5b). Die untersuchten NPLs hatten eine Dicke von 5 ML CdSe. Ausgehend von einer Dicke von 0,35 nm<sup>223</sup> pro ML CdSe ergibt sich insgesamt eine Dicke von 1,75 nm für die NPLs. Folglich erfahren NPLs ausschließlich entlang dieser Richtung eine Quantisierung, was bedeutet, dass die spektrale Position der Absorptions- und Emissionsmaxima allein von dieser Dicke abhängig ist.

In Abb. 7.6a sind die Spektren von CdSe QDs und NPLs gegenüber gestellt. Im Vergleich zu den QDs weisen die NPLs zwei deutliche Absorptionsbanden auf. Die Bande bei 518 nm kann dem (hochenergetischen) *light hole* und die Bande bei 548 nm dem (niederenergetischen) *heavy hole* Übergang zugeordnet werden.<sup>211,224</sup> Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Absorptionsbande des niedrigsten exzitonischen Übergangs bei NPLs wesentlich schmaler ist. Dies ist eine Folge der eindimensionalen räumlichen Einschränkung der Elektronen. Da nicht alle drei Richtungen des NPL das Absorptionsmaximum bestimmen, sondern nur eine



**Abbildung 7.5** a) TEM-Aufnahme der verwendeten CdSe-NPLs. Die Aufnahmen wurden von Dr. Lars-Arne Meyer (AK Basché, Mainz) gemacht. b) Schematische Darstellung eines NPL. Aufgrund der großen lateralen Ausbreitung ( $a, b$ ) ist lediglich die Dicke  $c$  kleiner als der Bohr-Exziton-Radius  $r_B$ . Folglich tritt bei NPLs nur eine eindimensionale Quantisierung auf.

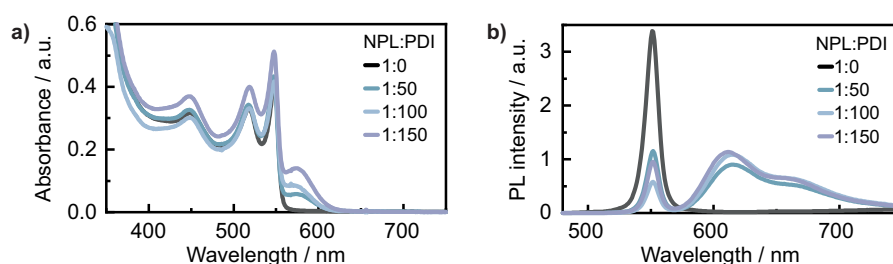


**Abbildung 7.6** Normierte a) Absorptions- und b) PL-Spektren von CdSe QDs (grau) und CdSe NPLs (blau). Die PL-Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm aufgenommen.

(in diesem Fall die Dicke), ergibt sich eine kleinere Größenverteilung. Das Gleiche gilt für die PL, welche spektral nur halb so breit ist wie die QD-PL. Allerdings ist zu beachten, dass die Dicke der CdSe NPLs ausschließlich durch die Anzahl atomarer Schichten bzw. ML verändert werden kann.<sup>225</sup> Daraus resultiert, dass es feste Absorptions- und PL-Wellenlängen für die verschiedenen CdSe ML gibt. Für CdSe NPL mit 3, 4, 5, 6 ML betragen die PL-Maxima jeweils 462, 513, 553 und 585 nm.<sup>226</sup> Das PL-Maximum der untersuchten 5 ML CdSe NPLs bei 551 nm stimmt gut mit diesen Werten überein. Durch diese Einschränkung ist die Verwendung von NPLs in FRET Systemen erschwert, da die zu übertragende Energie nicht optimal auf den Energie-Akzeptor angepasst werden kann. Dennoch bieten sie Vorteile, sofern der Akzeptor eine Absorption im entsprechenden spektralen Bereich aufweist. Zum einen liegt aufgrund der schmalen PL-Bande eine erhöhte Selektivität der Akzeptoranregung vor. Zum anderen wird eine Direktanregung des Akzeptors durch den hohen Absorptionseinfangquerschnitt des NPL deutlich vermieden und zeitgleich eine Anregung des Donors erleichtert. Somit eignen sich NPLs hervorragend als FRET-Donoren für bestimmte Akzeptormoleküle, deren Absorption mit den festgelegten PL-Maxima der NPLs spektral überlappen. Da das PL-Maximum des NPL, wie bereits schon bei den zuvor beschriebenen CdSe QD/PDI Komplexen, einen großen spektralen Überlapp zur PDI-Absorption aufweist (Abb. A.9), eignen sich diese Partikel ausgezeichnet für FRET Vergleichsstudien. Die Transferdynamik der NPL/PDI Komplexe wurde hierfür anhand von statischen und zeitaufgelösten spektroskopischen Messungen untersucht.

### NPL/PDI Komplexe

Die in Kapitel 4.4.1 beschriebene Präparationsmethode wurde von Dr. Lars-Arne Meyer (AK Basché, Mainz) durchgeführt, um die NPL/PDI Komplexe für die Messungen vorzubereiten. Es wurden reines NPL (1:0) sowie NPL/PDI Komplexe in verschiedenen Verhältnissen (1:50, 1:100 und 1:150) hergestellt und spektrosko-

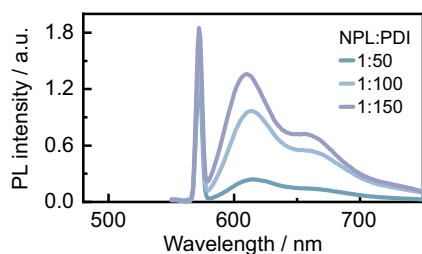


**Abbildung 7.7** a) Absorptions- und b) PL-Spektren der reinen NPLs (1:0) und der NPL/PDI Komplexe in den Verhältnissen 1:50, 1:100 und 1:150. Die PL-Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm aufgenommen.

pisch untersucht. Die Absorptionsmessungen in Abb. 7.7 zeigen für alle Proben die charakteristischen NPL Absorptionsbanden. Durch die Komplexbildung kommt eine weitere Bande bei Wellenlängen  $> 550$  nm hinzu, welcher der PDI-Absorption zuzuschreiben ist. Bei Betrachtung der PDI-Absorption zeigt sich, dass höhere NPL/PDI Verhältnisse erwartungsgemäß zu einer erhöhten Absorption in diesem Bereich führen.

Allerdings treten bei den PL-Spektren (Abb. 7.7) interessante Abweichungen auf. Bei der Bildung solcher Komplexe wird normalerweise erwartet, dass bei höherer Akzeptorkonzentration die Donor-PL stärker gelöscht wird und die Fluoreszenz des Akzeptors dementsprechend stärker zunimmt.<sup>4,168</sup> Obwohl bei allen Komplexen eine Löschung der NPL-PL zu beobachten ist, liegt der erwartete Trend nicht vor, denn die Löschung ist bei 1:100 am stärksten. Auch die Akzeptorfluoreszenz weicht vom erwarteten Verhalten ab. Da der Komplex bei 1:100 die höchste Löschung aufweist, wurde hier die höchste PDI-Emission erwartet. Allerdings sind die Fluoreszenzintensitäten von PDI für die verschiedenen Verhältnisse annähernd gleich, lediglich der Komplex 1:50 zeigt eine etwas geringere PDI-PL.

Das Übergangsdipolmoment von NPLs ist innerhalb der Ebene des Nanopartikels ausgerichtet,<sup>227,228</sup> wodurch der Orientierungsfaktor  $\kappa^2$  signifikant durch die Bindungsstelle des PDI beeinflusst wird.<sup>229</sup> Durch das Übergangsdipolmoment des Akzeptormoleküls PDI würde eine Bindung des Moleküls an den Seitenfacetten der NPLs einen möglichst effizienten FRET begünstigen, da die Übergangsdipolmomente dadurch in paralleler Orientierung vorliegen. Allerdings verzeichnen die Basalflächen der NPLs die größte Oberfläche, wodurch die PDI-Moleküle mit höherer



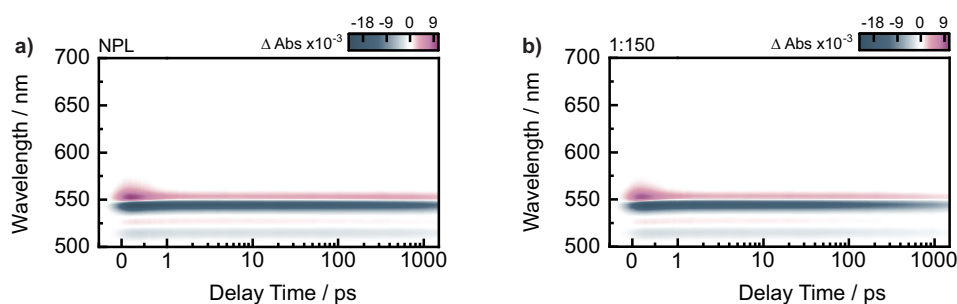
**Abbildung 7.8** PL-Spektren der NPL/PDI Komplexe in den Verhältnissen 1:50, 1:100 und 1:150. Die PL-Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 570 nm aufgenommen.

Wahrscheinlichkeit dort anbinden als an den Seitenfacetten des NPLs. Infolge der unvoreilhaftigen Orientierung der Übergangsdipolmomente des NPL und des PDI kommt es zu einem ineffizienten FRET. Um dennoch einen effizienten FRET zu gewährleisten, ist bei den NPL/PDI Komplexen in der Regel eine signifikant höhere Konzentration an Akzeptormolekülen erforderlich im Vergleich zum QD/PDI System. Durch die hohe Akzeptorkonzentration besteht allerdings die Möglichkeit, dass die PDI-Fluoreszenz durch einen homo-FRET zwischen den PDI-Molekülen gelöscht wird und deswegen konstant für die Verhältnisse 1:100 und 1:150 scheint.<sup>230</sup> Aus diesem Grund wurden die PL-Spektren der Komplexe auch bei einer Anregungswellenlänge von 570 nm gemessen, wodurch nur das Akzeptormolekül PDI direkt angeregt wird (Abb. 7.8). Die PL-Spektren zeigen, dass die PDI-Fluoreszenz mit steigender Konzentration zunimmt, was darauf hinweist, dass kein homo-FRET vorliegt. Allerdings besteht, wie auch beim QD/PDI System, hier noch die Möglichkeit, dass entweder der FRET zwischen NPL und PDI weniger effizient für hohe Konzentrationen ist oder nach Anregung des PDI noch andere Reaktionspfade ermöglicht werden.

## 7.2.2 Zeitaufgelöste Messungen

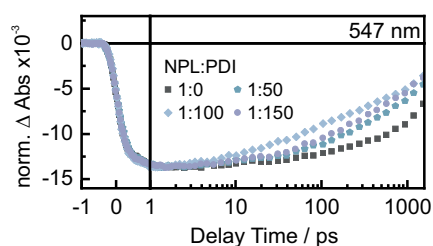
### Anregung des Donors

Um den stattfindenden EET auch zeitaufgelöst zu untersuchen, erfolgten TA-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 388 nm. Die Energie des Anregungspulses wurde hierbei auf 4 nJ/Puls reduziert um eine Mehrfachanregung der NPLs auszuschließen. In Abb. 7.9 sind die TA-Daten der reinen NPLs und des 1:150-Komplexes dargestellt. Die Signalcharakteristika der TA-Daten der NPLs sind mit denen von QDs vergleichbar. Negative Signale entstehen aufgrund des *state filling* Effekts, während positive Signale auf die PAs durch den *Stark*-Effekt zurückzuführen sind. Ein GSB im Bereich des *heavy hole* Übergangs ist bei ~540 nm



**Abbildung 7.9** TA-Daten der reinen NPLs (links) und des 1:150 Komplexes (rechts) bei einer Anregungswellenlänge von 388 nm.

zu erkennen, wobei das GSB bei  $\sim 510$  nm dem *light hole* Übergang zugeordnet werden kann. Entsprechend der statischen Messungen sind die TA-Signale spektral sehr schmal. Des Weiteren weisen alle Signale eine sehr hohe Lebensdauer ( $> 1,8$  ns) und dementsprechend eine lange Rekombinationszeit auf. Das TA-Spektrum des 1:150-Komplexes gleicht dem TA-Spektrum der reinen NPLs bezüglich der Signalcharakteristika mit dem Unterschied, dass die Signale etwas schneller zerfallen als bei den reinen NPLs.

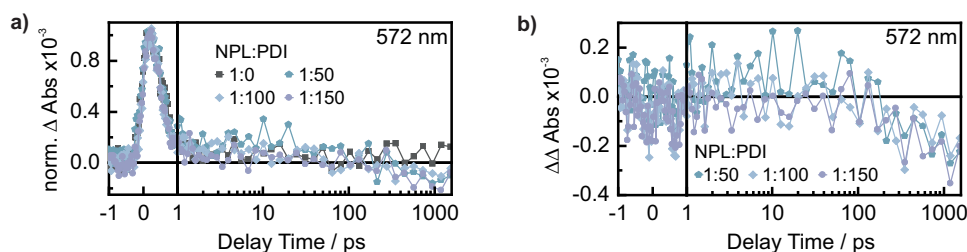


**Abbildung 7.10** Normierte Einzeltransienten der reinen NPLs und der Komplexe 1:50, 1:100 und 1:150 im Bereich des NPL-GSB bei 547 nm.

Zur weiteren Analyse wurden einzelne Transienten betrachtet (Abb. 7.10). Bei einer Wellenlänge von 547 nm zeigen die Transienten den beschleunigten Zerfall des NPL-GSB in Anwesenheit von PDI, welcher auf die Möglichkeit eines stattfindenden EET hindeutet. Da die FRET-Effizienz sowohl durch die PL-Löschungen als auch durch die FRET-Lebenszeiten des reinen Donors und des Komplexes bestimmt werden kann, wird für die Lebenszeiten der gleiche

Trend wie für die Intensität der PL-Löschung erwartet. Tatsächlich zeigt der Vergleich der TA-Daten mit den statischen PL-Messungen, dass die Löschung der NPL-PL und der Zerfall des NPL-GSB dem gleichen Muster folgen. Bei einem Verhältnis von 1:150 ist der erwähnte GSB-Zerfall der NPLs schneller als bei 1:50, während der Zerfall bei 1:100 am schnellsten erfolgt. Für die Bestätigung eines EET sollte zusätzlich zum beschleunigten Zerfall des NPL-GSB eine Dynamik von PDI beobachtet werden.

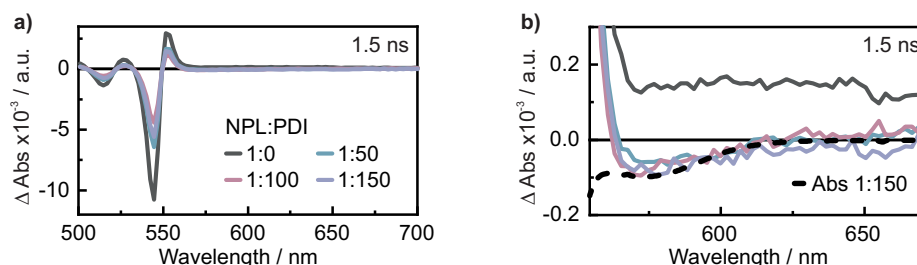
Abb. 7.11a stellt die Transienten im Bereich des PDI-GSB bei 572 nm dar. Das positive Signal bei frühen Verzögerungszeiten ( $< 1$  ps) ist ein NPL-spezifisches Signal, weswegen alle Transienten auf dieses Signal normiert wurden. Anschließend erfolgte die Subtraktion der Transiente der reinen NPLs (1:0) von den restlichen Transienten der Komplexe, um den Beitrag des NPL-Signals zu entfernen. Die dar-



**Abbildung 7.11** a) Normierte Einzeltransienten der reinen NPLs und der Komplexe 1:50, 1:100 und 1:150 im Bereich des PDI-GSB bei 572 nm. b) Einzeltransienten bei 572 nm nach Subtraktion des NPL-Beitrags.

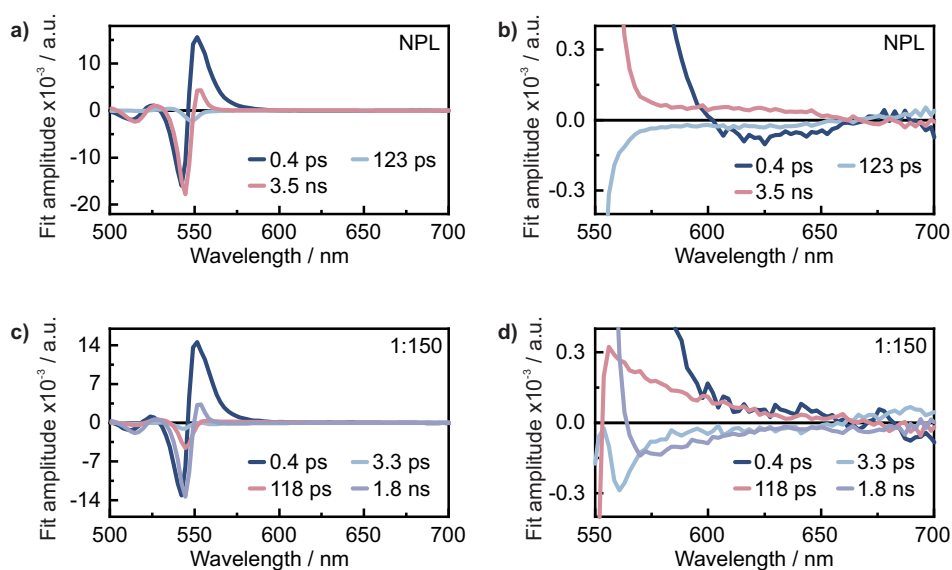
aus resultierenden Transienten (Abb. 7.11b) bilden somit die Dynamik nach erfolgtem EET ab. Bei Verzögerungszeiten  $> 100$  ps ist die Bildung eines negativen Signals zu erkennen, welches aufgrund seiner spektralen Lage möglicherweise dem PDI-GSB zugeordnet werden kann. Ein genaueres Bild ergibt sich durch die Analyse der Spektren bei festen Verzögerungszeiten.

Die Spektren bei einer Verzögerungszeit von 1,5 ns (Abb. 7.12) zeigen, dass die beschleunigte Abnahme des NPL-GSB nicht proportional zur Akzeptorkonzentration ist, da der Komplex mit einem Verhältnis von 1:100 den stärksten Zerfall des NPL-GSB aufweist. Dies ist wiederum konsistent mit den PL-Daten, die ebenfalls die stärkste PL-Löschung der NPLs bei 1:100 aufweisen. Eine Vergrößerung der Spektren der Komplexe im Wellenlängenbereich von 560-670 nm zeigt eine negative Absorptionsänderung. Zum Vergleich wurde die Absorption des Komplexes 1:150 ebenfalls dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die negative Absorptionsänderung der PDI-Absorption im Komplex stark ähnelt, wobei die Intensität des PDI-GSB unabhängig von der PDI-Konzentration zu sein scheint und tendenziell mit den statischen PL-Messungen übereinstimmt. Die gebildete negative Absorptionsänderung suggeriert, dass entweder ein ET oder EET von NPL zu PDI stattgefunden hat. Da kein Signal des PDI Radikalanions nachgewiesen werden konnte,<sup>231</sup> kann ein ET ausgeschlossen und folglich ein EET bestätigt werden. Die erhöhte Akzeptorfluoreszenz in den PL-Spektren aller Komplexe deutet auf einen EET in Form eines FRET hin.



**Abbildung 7.12** a) Spektren bei einer Verzögerungszeit von 1,5 ns des reinen NPL und der Komplexe 1:50, 1:100 und 1:150. b) Vergrößerung im Wellenlängenbereich von 560-675 nm mit abgebildetem Spektrum der Absorption des Komplexes 1:150.

Die Anpassung der transienten Daten ergab verschiedene DAS. In Abb. 7.13 sind die DAS der reinen NPLs und des 1:150 Komplexes dargestellt. Die Dynamik der NPLs und der QDs ist vergleichbar, wobei die verschiedenen Lebenszeiten jeweils die Relaxation der heißen Elektronen ( $\tau_1 = 0,4$  ps), die Intrabandrelaxation ( $\tau_2 = 123$  ps) und die Rekombination ( $\tau_3 = 3,5$  ns) beschreiben. Im Falle des Komplexes mit der höchsten PDI Konzentration (1:150) ist für die erste Lebenszeit ( $\tau_1 = 0,4$  ps) auch der Zerfall höher angeregter Elektronen zu beobachten, während

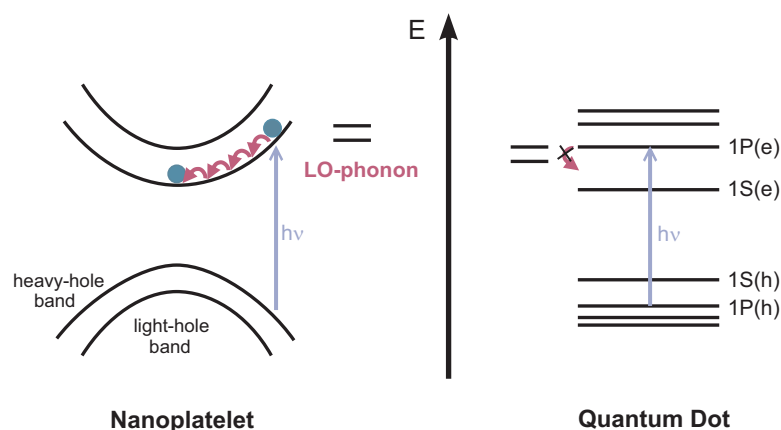


**Abbildung 7.13** DAS von NPL und dem Komplex im Verhältnis 1:150 sowie die Vergrößerung im Wellenlängenbereich von 550-700 nm.

die Lebenszeit ( $\tau_2 = 3,3$  ps) die Bildung der PA bei  $\sim 560$  nm beschreibt. Die dritte Lebenszeit ( $\tau_3 = 118$  ps) stellt eine Kombination aus dem Zerfall des NPL-GSB und der Bildung des PDI-GSB dar und kann daher dem FRET zugeordnet werden. Die letzte Lebenszeit ( $\tau_4 = 1,8$  ns) im ns-Bereich fasst den Zerfall des NPL-GSB und des PDI-GSB zusammen und spiegelt somit die Rekombination wieder.

Im Vergleich zum QD/PDI System kann bei den NPL/PDI Komplexen lediglich der FRET ausgehend vom niedrigsten angeregten Zustand detektiert werden, während ein EET der heißen Ladungsträger im sub-ps Bereich nicht auftritt. Diese Beobachtung lässt sich durch die unterschiedlichen elektronischen Strukturen der Halbleiternanopartikel erklären. Die eindimensionale räumliche Begrenzung in den NPLs führt dazu, dass diese im Gegensatz zu QDs eine kontinuierliche Zustandsdichte anstatt quantisierter Energieniveaus aufweisen (Abb. 7.14).<sup>232</sup> Daher relaxiert das heiße Elektron, welches durch die Anregung mit einem hochenergetischen Photon entsteht, über die Emission von longitudinal optischen (LO) Phononen in den niedrigsten angeregten Zustand. Im Gegensatz dazu ist bei QDs der energetische Abstand zwischen den quantisierten elektronischen Zuständen größer als die LO Phononenenergie, wodurch die Relaxation in den niedrigsten angeregten Zustand über die Emission von Einzelphononen unterdrückt wird. Dieses sogenannte *phonon bottleneck* Phänomen wurde für alle QDs vorausgesagt. Eine Studie von Sippel *et al.* zeigte eine signifikant schnellere Energieverlustrate von CdSe NPLs (5 ML) im Vergleich zu ähnlichen QDs.<sup>233</sup> Demnach erfolgt die Relaxation über das kontinuierliche CB von NPLs deutlich schneller als die Relaxation





**Abbildung 7.14** Schematische Darstellung der Relaxation des angeregten Elektrons nach Anregung mit einem hochenergetischen Photon.<sup>233</sup>

über Multiphononen zwischen quantisierten Niveaus bei QDs. Durch die schnelle Intrabandrelaxation bei den NPLs erfolgt der EET ausschließlich ausgehend vom niedrigsten angeregten Zustand.

Die Abwesenheit des EET heißer Ladungsträger zeigt sich ebenfalls in den DAS der Komplexe mit den Verhältnissen 1:50 und 1:100. Allerdings unterscheiden sich die unterschiedlichen Komplexe in den ermittelten Lebenszeiten (Tab. 7.1). Es fällt erneut auf, dass 1:100 die schnellsten Zeiten für alle Prozesse aufweist. Im Zusammenhang mit der Beobachtung der höchsten PL-Löschung lässt dies die Vermutung eines effizienteren FRET für das Verhältnis 1:100 zu. Wie bereits erwähnt, sind die Übergangsdipolmomente der NPLs und der PDI Moleküle, die an die Basalflächen binden, sehr ungünstig für einen FRET orientiert. Die PDI-Moleküle sind flexibel, weshalb keine senkrechte Orientierung der Dipolmomente vorliegt, dennoch ist der FRET sehr ineffizient. Eine hohe Besetzung der Oberfläche kann den FRET allerdings noch ineffizienter gestalten, da sich die PDI Moleküle durch die räumliche Nähe anderer umliegender Farbstoffmoleküle zwangsweise senkrecht ausrichten müssen. Dies könnte eine mögliche Erklärung dafür sein, wieso der FRET bei 1:100 am effizientesten zu sein scheint. Während bei einem Verhältnis von 1:100 noch genügend Platz für die einzelnen PDI Moleküle ist, ist bei 1:150 die Besetzung der Oberfläche schon zu groß, so dass sich ein Teil der PDI Moleküle aufrichten muss. Allerdings wäre dann auch eine Erhöhung der PDI Fluoreszenz beim Komplex 1:100 zu erwarten. Da der homo-FRET von PDI bereits ausgeschlossen wurde, könnte der ET vom NPL zum angeregten PDI auch eine Möglichkeit für die gesättigte Akzeptorkonzentration darstellen. Um dieser Hypothese nachzugehen, wurden TA-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 590 nm durchgeführt, um die Dynamik nach erfolgtem EET von NPL zu PDI zu simulieren.

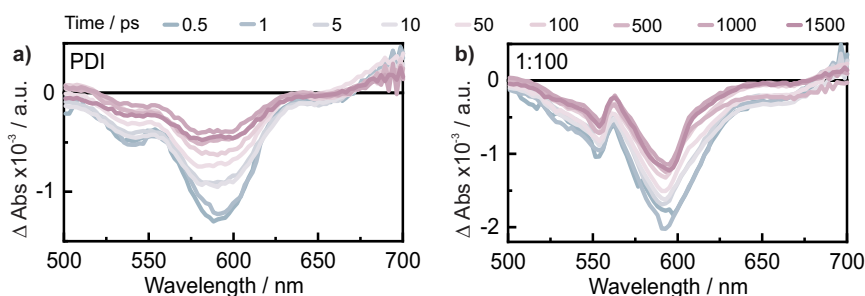
**Tabelle 7.1** Lebenszeiten der Komplexe 1:50, 1:100 und 1:150. Die DAS gleichen der unteren Abb. 7.13.

NPL/PDI	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ps	$\tau_3$ / ps	$\tau_4$ / ns
1:50	0,4	3,2	138	2,1
1:100	0,4	2,3	63	1,7
1:150	0,4	3,3	118	1,8

### Anregung des Akzeptors

Es wurden sowohl reines PDI als auch der Komplex 1:100 bei einer Anregung mit 590 nm gemessen (Abb. 7.15). Das Spektrum bei festen Verzögerungszeiten des reinen PDI zeigt den Zerfall des PDI-GSB ( $< 630$ ) nm, der PDI-SE bei 620-660 nm und der PDI-ESA bei  $> 670$  nm. Das TA-Spektrum des 1:100 Komplexes weist im Vergleich dazu signifikante Änderungen auf. Die spektralen Charakteristika des reinen PDI (GSB, SE und ESA) sind noch zu erahnen, jedoch weisen die Signale deutlich schärfere Banden auf, welche durch die Bindung an das NPL entstehen. Das anfänglich spektral sehr breite Signal im Bereich von 560-650 nm nimmt über die Zeit auf der langwelligigen Schulter deutlich ab (Abb. 7.15). Dies hängt vermutlich mit dem Zerfall der SE zusammen, wohingegen der GSB weiterhin bestehen bleibt. Dieser Zusammenhang zwischen der GSB und SE Dynamik lässt sich typischerweise durch einen ET erklären.

Während beim reinen PDI die ESA sehr langlebig ist ( $> 1,5$  ns), kann beim Komplex mit einem Verhältnis von 1:100 ein schneller und vollständiger Zerfall der ESA beobachtet werden (100 - 500 ps). Jedoch folgt darauf die Bildung eines neuen positiven Signals bei langen Verzögerungszeiten ( $> 1$  ns) im selben spektralen Bereich. Dieses positive Signal könnte dem PDI Radikalanion zugeordnet werden. Zusammen mit der GSB und SE Dynamik lässt sich daraus, wie auch im Falle der QD/PDI Komplexe, auf einen ET vom VB des NPL zum angeregten PDI schließen.

**Abbildung 7.15** Spektren bei festen Verzögerungszeiten a) des reinen PDI und b) des 1:100 Komplex bei einer Anregungswellenlänge von 590 nm.

Durch den ET wird der radiative Relaxationspfad des Elektrons geblockt, wodurch die Sättigung der PDI Fluoreszenz in den statischen Daten und des PDI-GSB in den

transienten Daten erklärt werden können.

### 7.3 Fazit

Im Rahmen dieser Studie konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von QD-Donoren in dem FRET-System mit PDI-Akzeptormolekülen im Vergleich zu NPLs Vorteile aufweist. Insbesondere konnte für hohe PDI-Konzentrationen innerhalb der QD/PDI Hybridsysteme ein ultraschneller EET im sub-ps-Bereich detektiert werden. Dieser EET war schnell genug, um mit der Intradbandrelaxation konkurrieren zu können und ermöglichte somit eine effiziente Nutzung der heißen Ladungsträger (47 % für das höchste Verhältnis). Zusätzlich dazu konnte nach der Anregung des PDI ein ET vom VB des QD zu PDI nachgewiesen werden.

Anschließend daran wurde das PDI System mit NPL als Donor in verschiedenen NPL/PDI Verhältnissen (1:50, 1:100 und 1:150) untersucht. Trotz vielversprechender optischer Eigenschaften wies der NPL-Donor deutliche Schwächen in diesem untersuchten System auf. Aufgrund der ungünstigen Orientierung der Übergangsdipolmomente der NPLs und dem Großteil der PDI war eine äußerst hohe PDI-Konzentration erforderlich, um einen effizienten FRET beobachten zu können. Allerdings scheint es ein Limit in der Verbesserung der FRET-Effizienz durch die Erhöhung der Akzeptorkonzentration zu geben. Bei zu hoher Besetzungsdichte richten sich die Akzeptormoleküle senkrecht aus, wodurch der FRET verschlechtert wird. In diesem Fall konnte der effizienteste FRET für das Verhältnis 1:100 ermittelt werden. Aufgrund der elektronischen Struktur des NPL konnte allerdings kein EET der heißen Ladungsträger beobachtet werden. Die direkte Anregung des PDI lässt auch hier einen ET von NPL zu angeregtem PDI vermuten. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich QDs im Vergleich zu NPLs für dieses FRET System, trotz der vielversprechenden optischen Eigenschaften der NPLs, besser als Donoren eignen.



# Optimierung photomodulierbarer Fluoreszenz

# 8

Unter Photochromie versteht man die lichtinduzierte reversible strukturelle Umwandlung einer chemischen Spezies zwischen verschiedenen Formen, die mit einer Änderung des jeweiligen Absorptionsspektrums einhergeht.<sup>234</sup> Moleküle, die dieses photochrome Verhalten aufweisen, werden auch als Photoschalter bezeichnet. Zu den besonders intensiv untersuchten Molekülen dieser Gruppe zählen Azobenzole, Spiropyrane und DTEs.<sup>235</sup> Hierbei werden Azobenzol und Spiropyran als T-Typ photochrome Moleküle klassifiziert, d.h. ihre photoerzeugten Isomere sind thermisch reversibel. Im Gegensatz dazu ist das photogenerierte Isomer von DTE thermisch stabil und die Rückreaktion kann nur photochemisch ausgelöst werden, wodurch es in die Klasse der P-Typ photochromen Moleküle eingeordnet wird.<sup>54</sup>

Zusätzlich zu ihrer thermischen Stabilität bieten DTEs eine hohe Resistenz gegen photobedingte Ermüdung und eine Umwandlung zwischen einer farblosen offenen Form und einer farbigen geschlossenen Form (Abb. 8.1).<sup>48</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich DTEs gut als Komponenten für photomodulierbare Fluoreszenzsysteme. In den letzten Jahren wurden zu diesem Zweck Dyaden aus photochromen Molekülen in Kombination mit Fluorophoren ausgiebig untersucht.<sup>236–239</sup> Das Konzept dieses Systems beruht darauf, dass die Fluoreszenz des Farbstoffs (*on*-Zustand) durch den geschlossenen Schalter mittels Elektronen- oder Energietransfer effizient gelöscht werden kann (*off*-Zustand).<sup>79,240,241</sup> Fluoreszenz auf Abruf ist von großer Bedeutung für Anwendungen in der optischen Datenspeicherung,<sup>237</sup> der Photopharmakologie<sup>242</sup> und der hochauflösenden Bildgebung.<sup>243</sup> Allerdings ist der Anregungsbereich der photomodulierbaren Fluoreszenz durch die schmale Absorption des Farbstoffs eingeschränkt.

Materialien, die für ihr starkes und breites Absorptionsverhalten bekannt sind, sind QDs.<sup>244</sup> Ihre Absorption und Emission kann durch ihre Zusammensetzung, Größe und Oberflächenfunktionalisierung kontrolliert werden. Da QDs eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, eine schmale Emissionsbande und abstimmbare optische Eigenschaften besitzen, werden sie häufig als Donoren in FRET-Systemen<sup>92</sup>

eingesetzt. Der geringe Abstand zwischen Donor und Akzeptor kann erreicht werden, indem das Molekül über eine Ankergruppe (z.B. eine COOH-Gruppe) an die QD-Oberfläche gebunden wird. Die Verwendung von QDs als Antennen vergrößert nicht nur den Anregungsbereich, sondern erhöht auch die *on*-Fluoreszenz des Farbstoffs aufgrund des FRET. Dadurch kann die photomodulierbare Fluoreszenz von Farbstoff-Photoschalter-Dyaden weiter verbessert werden.

## 8.1 Vorangegangene Studien

Im AK Wachtveitl wurden in der Vergangenheit bereits zahlreiche spektroskopische Studien von Dr. Felix Schweighöfer und Dr. Lars Dworak durchgeführt, die sich mit Transferprozessen in Halbleiter-Hybridsystemen und Dyaden beschäftigten. Der Schwerpunkt dieser Forschungsarbeiten lag auf der Untersuchung verschiedener DTE-Derivate und BODIPY-DTE Dyaden, welche von Dr. Marc Zastrow und Dr. Nandor Ziebart (AK Rück-Braun, Berlin) zur Verfügung gestellt wurden.

Durch die Kopplung zweier verschiedener DTE-Derivate an die Oberfläche von TiO<sub>2</sub> wurden die Transferprozesse in den variierenden Fällen mittels TA-Experimenten untersucht. Bei einem der Derivate konnte die Annahme getroffen werden, dass ein ET auf TiO<sub>2</sub> stattfindet. Für das zweite Derivat konnte jedoch kein ET festgestellt werden. Dies wurde damit begründet, dass aufgrund der Struktur dieses Derivats der DTE-Schalter einen deutlich größeren Abstand zur TiO<sub>2</sub>-Oberfläche hatte.<sup>245</sup> Eine weitere Studie untersuchte ein DTE-Derivat, welches an einen CdSe QD gekoppelt war. Mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen konnte - je nach der isomeren Form des Schalters - ein Energietransfer beobachtet werden.<sup>246</sup> Dieses schaltbare FRET-System wurde weiter über die BODIPY-DTE Dyaden intensiv erforscht.<sup>76-79</sup> Die untersuchten Dyaden konnten generell als vielversprechende Systeme für die photomodulierbare Fluoreszenz identifiziert werden.

Allerdings könnte dieses System mit Hilfe eines QD optimiert werden. Die ersten Studien zu diesem Thema wurden von Dr. Sina Hasenstab im Rahmen ihrer Dissertation „Spektroskopische Charakterisierung von Halbleiter-Quantenpunkten und deren Hybridsystemen“ (2022) durchgeführt. Sie untersuchte QD/Dyaden-Komplexe und konnte für diese Systeme einen erfolgreichen Energietransfer beobachten. Allerdings erschwerte sich die Interpretation dadurch, dass die Dyade nicht vollständig in die geschlossene Form überführt werden kann.

In diesem Teil der Arbeit wurde die Energietransferdynamik zwischen CdSe/ZnS QDs und einer BODIPY-DTE Dyade untersucht, welche sich quantitativ schalten lässt. Die Komplexe wurden statisch und zeitaufgelöst untersucht, um das Potenti-

al von QDs als Antenne zur Verbesserung der photomodulierbaren Fluoreszenz zu prüfen.

## 8.2 BODIPY-DTE Dyade

### 8.2.1 Statische Charakterisierung

Die in dieser Arbeit untersuchte Dyade wurde von Dr. Nandor Ziebart (AK Rück-Braun, Berlin) synthetisiert. In diesem Dyadensystem ist die BODIPY-Einheit über einen Linker, bestehend aus einer Ethin- und einer Phenyleinheit, parallel zum DTE gebunden. Die Ankergruppe (COOH-Gruppe) ist über eine Phenylgruppe an die C4-Position des DTE gebunden (Abb. 8.1).

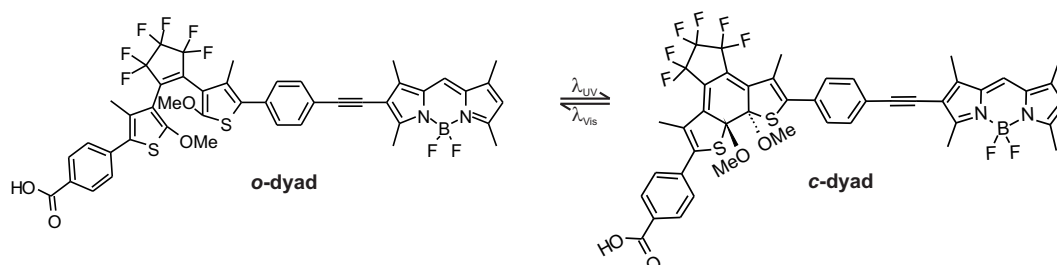


Abbildung 8.1 Chemische Struktur der untersuchten Dyade als offenes und geschlossenes Isomer.

Der DTE-Schalter in der Dyade kann durch eine UV-Licht-induzierte Zyklisierungsreaktion von der offenen in die geschlossene Form überführt werden. Da sowohl die offene (*o*) als auch die geschlossene (*c*) Form in diesem UV-Bereich Licht absorbieren, ist eine vollständige Umwandlung des offenen Isomers in das geschlossene Isomer normalerweise nicht möglich. Stattdessen stellt sich ein photostationärer Zustand (engl. *photostationary state*, *pss*) ein, in dem sich die offene und die geschlossene Form im Gleichgewicht befinden. Andererseits kann die vollständige Bildung des offenen Schalters durch VIS-Beleuchtung erreicht werden. Je nach Zustand des Schalters werden die Dyaden von nun an als *o*-Dyade oder *pss*-Dyade bezeichnet.

Abbildung 8.2 zeigt die Absorptionsspektren der *o*-Dyade und *pss*-Dyade. Im Spektrum der *o*-Dyade kann die Absorptionsbande bei 340 nm dem  $S_0$ - $S_1$ -Übergang von *o*-DTE und

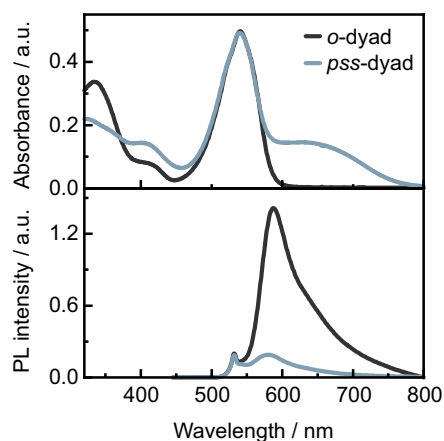
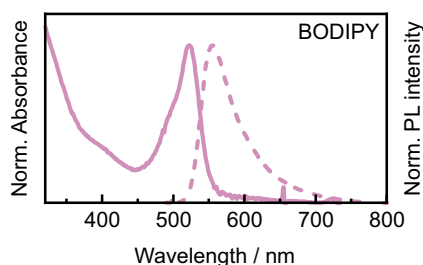


Abbildung 8.2 Absorptions- und PL-Spektren von dem offenen und geschlossenen Isomer der Dyade. Die PL-Messungen wurden bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm durchgeführt.

die Bande bei 530 nm dem  $S_0$ - $S_1$ -Übergang von BODIPY zugeordnet werden.<sup>79,247</sup> Der Einbau von BODIPY in die Dyade führt zu einer bathochromen Verschiebung und Verbreiterung der ansonsten scharfen BODIPY-Absorptionsbande (Abb. 8.3). Die blauverschobene Schulter (< 520 nm) kann auf den vibronischen Übergang 0-1 zurückgeführt werden.<sup>79</sup>

Die Zyklisierungsreaktion kann durch Belichtung der *o*-Dyade mit 340 nm induziert werden. Dabei nimmt die Bande bei 340 nm ab, während sich eine neue Bande bei 650 nm bildet. Mit dem Ringschluss wird das konjugierte  $\pi$ -System vergrößert, wodurch die Absorption des Schalters deutlich in den sichtbaren Bereich verschoben wird. Aufgrund dessen kann die breite Absorptionsbande (450-760 nm) dem  $S_0$ - $S_1$ -Übergang von *c*-DTE zugeordnet werden.<sup>247</sup> Die Ausdehnung der Konjugation führt normalerweise auch zu einer Rotverschiebung, Verbreiterung und einem reduzierten Extinktionskoeffizienten für die BODIPY  $S_0$ - $S_1$ -Bande.<sup>79</sup> In diesem Fall können die Rotverschiebung und spektrale Verbreiterung der BODIPY-Bande beobachtet werden. Allerdings ist der reduzierte Extinktionskoeffizient aufgrund der Superposition der BODIPY- und *c*-DTE-Bande nicht deutlich sichtbar. Durch die Belichtung mit 625 nm kann die geschlossene in die offene Form überführt werden. Trotz deutlich höherer Belichtungsintensitäten dauert die Ringöffnung signifikant länger (Ringschluss: 10 Min, Ringöffnung: 240 Min, Abb A.4).

Die ineffiziente Ringöffnung ist auf die Methoxygruppen zurückzuführen, die als Substituenten an den C2- und C2'-Positionen (Vgl. Abb. 2.7) von DTE wirken. Die Konversion von *o*-DTE zu *c*-DTE und umgekehrt erfolgt über eine CI. Allerdings muss für die Ringöffnung zunächst eine Barriere überwunden werden, bevor die CI erreicht wird.<sup>54,65-67</sup> Die energetische Lage dieser Barriere wird maßgeblich durch die Substituenten an den reaktiven Kohlenstoffen (C2 und C2') beeinflusst.<sup>248</sup> In diesem Fall erhöhen die Methoxygruppen diese Barriere erheblich, wodurch die Quantenausbeute der Cycloreversion drastisch reduziert wird (< 0,01 %).



**Abbildung 8.3** Normierte Absorptions- und PLs-Spektren von BODIPY. Das PL-Spektrum wurde bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm aufgenommen.

Dr. Nandor Ziebart hat das Verhältnis der Isomere im pss mittels HPLC bestimmt. Durch die Methoxy-Gruppen wird ein quantitatives Schalten zwischen den beiden Zuständen (Anregung bei 340 nm für den Ringschluss und bei 625 nm für die Ringöffnung) ermöglicht (*o*:*c* in pss<sub>340nm</sub> 0:100).

Die PL-Messung der *o*-Dyade zeigt eine starke Emission bei 580 nm, welche der Emission von BODIPY zuzuordnen ist. Aufgrund der Rotverschiebung der Absorption ist dementsprechend



auch die Emission rotverschoben (Vgl. Abb. 8.3). Nach dem Ringschluss des Isomers ist eine deutliche Abschwächung der Emission zu beobachten. Aufgrund der starken Rotverschiebung der *c*-DTE-Absorption des geschlossenen Isomers überlappt diese mit der Emission von BODIPY. Dies ermöglicht einen FRET des BODIPY auf *c*-DTE, wodurch die Emission des Farbstoffes gelöscht wird. Die starke Löschung (87 %) ist ein Indikator für einen besonders effizienten FRET-Prozess. Auf diese Weise kann die Fluoreszenz von BODIPY durch photoinduziertes Schalten der DTE-Komponente reguliert werden.

### 8.2.2 Zeitaufgelöste Messungen

Zeitaufgelöste TA-Messungen wurden bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm durchgeführt, um das BODIPY direkt anzuregen. Die TA-Messung des reinen BODIPY (Abb. 8.4) zeigt ein negatives Signal bei 525 nm, das diesem GSB zugeordnet werden kann. Das GSB wird von einem breiten, aber weniger intensiven negativen Signal im Bereich von 550-620 nm begleitet. Aufgrund des Spektralbereichs kann dieses negative Signal der SE von BODIPY zugeordnet werden. Zusätzlich dazu ist eine breite ESA > 650 nm zu erkennen. Alle Signale sind sehr langlebig und deuten auf eine langsame Relaxationsdynamik hin.

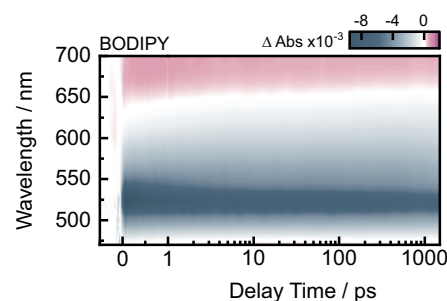
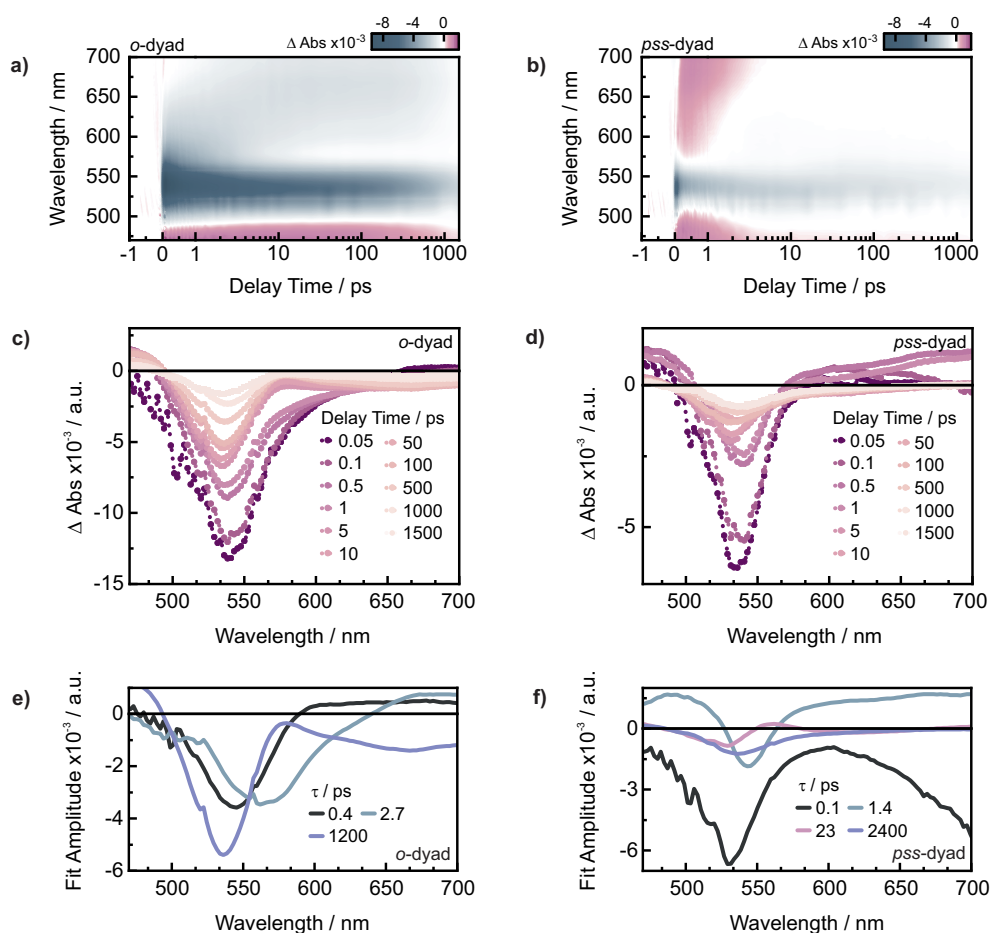


Abbildung 8.4 TA-Daten von BODIPY bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm.

Die Dyaden wurden zunächst auch bei direkter Anregung des BODIPY untersucht. Im Folgenden wird zunächst die Dynamik der *o*-Dyade genauer betrachtet, wobei sowohl die transienten Karten als auch die Spektren bei festen Verzögerungszeiten herangezogen werden (Abb. 8.5a-d). Die beobachtete Rotverschiebung der BODIPY-Bande in den statischen Messungen führte zu einem GSB-Signal bei etwa 530 nm. Neben dem GSB ist ein weiteres starkes negatives Signal zu sehen, welches nach  $\sim 1$  ps zerfällt. Dies ist vor allem in den Spektren bei festen Verzögerungszeiten zu erkennen. Nach dem Zerfall des intensiven Bleichsignals baut sich ein weiteres breites negatives Signal auf. Aufgrund der spektralen Lage sind die beiden Signale der SE zuzuordnen. Die Änderung der spektralen Signatur von 1 ps auf 5 ps könnte deshalb der Verschiebung der SE zugeschrieben werden. Des Weiteren kann eine ESA bei 470 nm beobachtet werden. Diese ESA ist wahrscheinlich durch die Rotverschiebung der BODIPY-Absorption dominanter geworden. Allerdings ist die ESA > 650 nm nicht mehr identifizierbar. Diese ESA verschiebt sich durch die spektrale Rotverschiebung der BODIPY-Signale und könnte aufgrund-



**Abbildung 8.5** a), b) TA-Daten, c), d) Spektren bei festen Verzögerungszeiten und e), f) DAS von der *o*-Dyade (links) und der *pss*-Dyade (rechts) bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm.

dessen außerhalb des Messfensters liegen oder auch von der BODIPY-SE  $> 560$  nm überlagert sein. Wie auch beim reinen Farbstoff weisen alle Signale eine sehr lange Lebenszeit ( $> 1$  ns) auf.

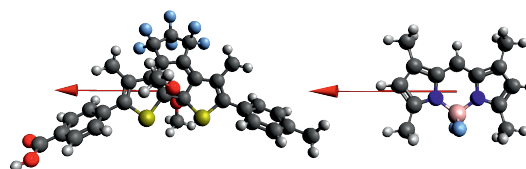
Bei der *pss*-Dyade ist die negative Signatur um die 540 nm spektral deutlich schmaler und kurzlebiger als bei der *o*-Dyade. Die spektral schmalere Bande um 530 nm lässt sich dadurch erklären, dass einerseits die Verbreiterung des Signals durch den Wegfall der SE reduziert wird und andererseits das Signal teilweise von einer sehr breiten ESA ( $< 500$  nm) überlagert wird. Nach Anregung des Farbstoffs kann dieser die Energie auf den geschlossenen Schalter übertragen, wodurch das GSB bei 530 nm und die ESA von BODIPY bei 480 nm bereits nach wenigen hundert fs zerfallen.

Bei Betrachtung der Spektren bei festen Verzögerungszeiten ist zu erkennen, dass das ESA-Signal  $> 580$  nm nicht unmittelbar nach der Anregung vorhanden ist. Die ESA bei 480 nm ist direkt nach der Anregung sichtbar, jedoch wird die volle

spektrale Breite erst nach zunehmendem Zerfall des BODIPY GSB ( $> 1$  ps) erkennbar. Diese Signalverbreiterung ist bei der *o*-Dyade nicht zu erkennen, weshalb das anfängliche positive Signal ( $< 0,1$  ps) der BODIPY-ESA zugeschrieben wird. Die anschließende Verbreiterung bzw. Entstehung einer neuen ESA im ähnlichen spektralen Bereich erfolgt zeitgleich mit der Entstehung der niederenergetischen ESA. Da die Bildung beider ESA-Signale mit der Abnahme des BODIPY-GSB im Zuge des Energietransfers verbunden ist, können beide ESA-Beiträge dem geschlossenen Schalter zugeordnet werden. Nach Abklingen des BODIPY-GSB tritt ein vergleichsweise schmales Bleichsignal auf, das aufgrund seines zeitgleichen Auftretens mit den ESA-Signalen ebenfalls dem *c*-DTE zugeordnet werden könnte.

Zum Verständnis der Dynamik wurden die transienten Daten einer GLA unterzogen. Für die *o*-Dyade wurden drei Lebenszeiten benötigt, um die transienten Daten ausreichend zu beschreiben (Abb. 8.5e). Die erste Lebenszeit von 0,4 ps beschreibt geringe Änderungen im Bereich der ESA  $< 500$  nm, während eine Rotverschiebung der SE beobachtet werden kann. Daher kann diese Zeit einem Kühlprozess im angeregten Zustand zugeordnet werden. Die zweite Lebenszeit von 2,7 ps beschreibt eine erneute Rotverschiebung der SE. Deshalb könnte sie entweder mit der Bewegung aus dem Franck-Condon Bereich oder dem Übergang in einen energetisch niedrigeren Zustand in Verbindung gebracht werden. Die letzte Zeitkonstante von 1,2 ns beschreibt den Zerfall aller Signale und spiegelt daher die Relaxation des angeregten BODIPY in den Grundzustand wider.

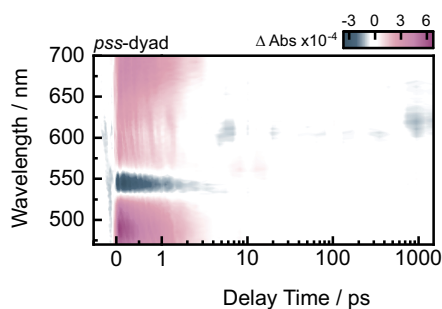
Da in diesem System die bisherigen Daten auf einen Energietransfer von BODIPY zu *c*-DTE hinweisen, wurden zusätzlich zur GLA die Übergangsdipolmomente der einzelnen Komponenten berechnet. Generell sind bei einem FRET-Prozess besonders die Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor relevant. Bei paralleler Anordnung der Übergangsdipolmomente



**Abbildung 8.6** Molekülstruktur des *c*-DTE und BODIPY-Derivat mit Vektor des Übergangsdipolmoments (roter Pfeil) vom jeweiligen  $S_0$ - $S_1$ -Übergang des Moleküls. Die computergestützten Rechnungen wurden von Dr. Markus Braun (AK Wachtweil, Frankfurt) durchgeführt.

kann ein FRET aufgrund der starken Vermischung elektronischer und Schwingungsfreiheitsgrade auf der fs-Zeitskala stattfinden.<sup>249</sup> Die untersuchte *pss*-Dyade weist ebenfalls eine nahezu parallele Orientierung der Übergangsdipolmomente auf (Abb. 8.1 und 8.6), weshalb in diesem Fall ein sehr schneller FRET erwartet wird. Diese Vermutung konnte über die DAS (Abb. 8.5f) der GLA bestätigt werden. Die erste Zeit von 0,1 ps gibt den Zerfall des BODIPY-GSB und Aufbau der *c*-DTE-ESA  $< 500$  nm und  $> 600$  nm wieder. Der simultane Zerfall und Aufbau

der Signale deutet auf einen Energietransfer von BODIPY zu *c*-DTE hin, welcher sehr schnell stattfindet. Der Zerfall aller Signale und dementsprechend die Relaxation von *c*-DTE in den Grundzustand erfolgt bei 1,4 ps. Für die DAS von 23 ps ist eine ableitungsartige Signatur zu erkennen. Vergleichbare spektrale Signaturen bei ähnlichen Systemen konnten einem Kühlprozess im Grundzustand zugeordnet werden.<sup>245</sup> Die lange Lebenszeit von 2,4 ns beschreibt wahrscheinlich den Restzerfall von BODIPY.



**Abbildung 8.7** TA-Daten der *pss*-Dyade bei einer Anregungswellenlänge von 625 nm.

kann die Formation der entsprechenden Signale im TA-Spektrum nach Farbstoffanregung auf den geschlossenen Schalter zurückgeführt werden. Die Signale des geschlossenen Schalters zerfallen bei Anregung mit 625 nm nach wenigen ps, was auch nach dem Energietransfer von BODIPY auf *c*-DTE beobachtet werden kann.

Bei direkter Anregung des Schalters wäre ein GSB im Bereich um 600 nm zu erwarten, jedoch liegt das gemessene GSB in diesem Fall eher im Absorptionsbereich des BODIPY. Dabei kann ausgeschlossen werden, dass dies ein Resultat der direkten Anregung des BODIPY ist, da für die *o*-Dyade gar keine Signale gemessen werden konnten. Eine weitere Möglichkeit ist, dass der Farbstoff und der Schalter in dieser Dyade nicht elektronisch entkoppelt sind und somit ein partieller ET stattfinden könnte. Ein erstes Indiz für die elektronische Kopplung des Systems sind die Absorptionsspektren der Dyade, in der die deutliche Verbreiterung der  $S_0$ - $S_1$ -Bande von BODIPY zu erkennen ist. Aufgrund des partiellen ET wäre ein GSB von *c*-DTE sowie BODIPY zu erwarten. Auf den ersten Blick ist zunächst nur das BODIPY-GSB zu sehen. Allerdings fällt bei genauerer Betrachtung auf, dass die niederenergetische ESA im Bereich von 560-620 nm abgeschwächt ist. Dieser Spektralbereich korreliert auch mit der *c*-DTE Absorption. Daher könnte dieses Signal aus einer Überlagerung des ESA-Signals und des *c*-DTE GSB resultieren. Da ein solcher partieller ET intramolekular stattfindet, könnte er bis zu 10 fs schnell sein, so dass er im Rahmen dieser Messung zeitlich nicht aufzulösen ist und das

Zum besseren Verständnis der Dyade wurden auch transiente Daten bei einer Anregungswellenlänge von 625 nm (Abb. 8.7), sprich einer direkten Anregung von *c*-DTE, erfasst. Im Fall der *o*-Dyade sind erwartungsgemäß keine Signale zu erkennen, da in diesem Bereich keine Absorption vorliegt. Die *pss*-Dyade hingegen weist ein GSB bei ~540 nm auf, das von zwei sehr breiten ESA-Signalen flankiert ist. Diese Signale sind instantan nach der Anregung vorhanden. Aus diesem Grund

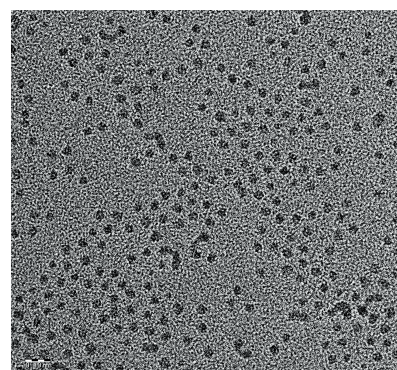
GSB von BODIPY vermeintlich unmittelbar nach Anregung vorhanden ist. Diese Vermutungen könnten mit Hilfe von Rechnungen auf der theoretischen Seite weiter erforscht werden. Die experimentellen Ergebnisse erlauben es jedoch bereits, diese Hypothese aufzustellen.

Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass sich die untersuchte Dyade sehr gut zur Fluoreszenzmodulation eignet. Allerdings könnte das System mit Hilfe eines QD weiter optimiert werden.

## 8.3 Quantenpunkt/Dyaden Komplex

### 8.3.1 Statische Charakterisierung

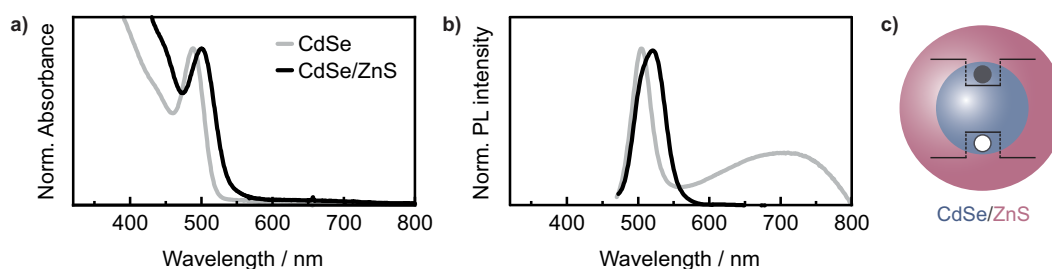
Für einen effizienten FRET in QD-Dyaden-Systemen spielen verschiedene Faktoren eine wichtige Rolle - die Orientierung der Übergangsdipolmomente, der Donor-Akzeptor-Abstand und der spektrale Überlapp von Donoremission und Akzeptorabsorption. Die synthetisierten CdSe/ZnS QDs weisen eine sphärische Morphologie auf (Abb. 8.8). Da für (nahezu) sphärische QDs ein Punktdipol angenommen wird und die Bindungsgeometrie von QD und Dyade nicht bekannt ist, wird die Orientierung der Übergangsdipolmomente hier vernachlässigt.<sup>250</sup> Der erforderliche kurze Donor-Akzeptor-Abstand ist bereits durch die Anlagerung der Dyaden an die



**Abbildung 8.8** TEM-Aufnahmen von CdSe/ZnS aufgenommen von Dr. Anja Seybert (AK Frangakis, Frankfurt). Die volle Länge der Skala (schwarz, weißer Streifen) stellt 10 nm dar.

QD-Oberfläche gegeben. Allerdings muss der spektrale Überlapp vorhanden sein und konkurrierende Prozesse müssen unterdrückt werden. Dies ist durch gezieltes Design des QD möglich. Eine besondere Eigenschaft von QDs ist die Tatsache, dass ihre Absorptions- und Emissionsmaxima maßgeblich von ihrer Größe und Zusammensetzung abhängen. Dadurch erweisen sie sich als vielversprechende Materialklasse in der Anwendung als Antennensystem, da sie für den jeweiligen Akzeptor optimiert werden können. Vor allem Kern-Schale-Partikel werden aufgrund ihrer verbesserten Eigenschaften häufig als FRET-Donoren eingesetzt.<sup>9</sup> In diesem Fall wurde CdSe als Kernmaterial und ZnS als Schalenmaterial gewählt. Aufgrund der energetischen Lage der CBs und VBs verhindert dieser Typ I QD einen möglichen ET zum Akzeptor (Abb. 8.9) und zeigt eine verbesserte Photostabilität und Fluoreszenzquantenausbeute.<sup>46,251</sup>

In Abbildung 8.9 sind die Absorptions- und PL-Spektren vom CdSe-Kern und

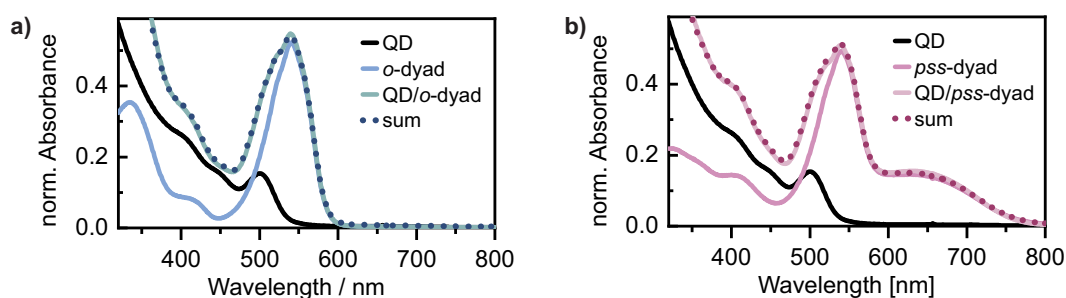


**Abbildung 8.9** a) Absorptionsspektren und b) PL-Spektren des CdSe Kerns und CdSe/ZnS QD. c) Darstellung der relativen energetischen Lage des CB und VB der jeweiligen Materialien. Beim resultierenden Typ I QD sind beide Ladungsträger nach Photoanregung im Kern eingeschlossen.

dem verwendeten CdSe/ZnS QD abgebildet, welche von Dr. Sina Hasenstab zur Verfügung gestellt wurden. Beide QDs zeigen eine relativ scharfe Absorptionsbande (CdSe bei 487 nm und CdSe/ZnS bei 504 nm) resultierend aus dem niedrigsten exzitonischen Übergang. Für beide QDs sollte nur der  $1S(e)-1S_{3/2}(h)$  Übergang vom CdSe-Kern am niedrigsten exzitonischen Übergang beteiligt sein, dennoch kommt es durch das Schalenwachstum zur Rotverschiebung der Bande. Diese Rotverschiebung ist durch die Kristallgitterverzerrungen bedingt, die durch die Gitterfehlpassung bei der Verwendung unterschiedlicher Halbleitermaterialien für Kern und Schale auftreten. Wie bei QDs üblich, ist die Absorption im UV-Bereich sehr breit und intensiv. Mit CdSe/ZnS als Antenne könnte die Anregung der Dyade demnach weit außerhalb der BODIPY-Absorption stattfinden.

Konträr zur Absorption ist die PL der QDs in der Regel sehr schmal. Die PL-Spektren belegen, dass dies auf den CdSe-Kern allerdings nicht zutrifft. Zusätzlich zu der schmalen PL-Bande um 500 nm weist das Spektrum eine weitere, spektral sehr breite Bande um 700 nm auf. Diese Bande ist ein maßgebender Indikator für die Präsenz zahlreicher *trap states*.<sup>252,253</sup> Die geringe Größe von CdSe (Durchmesser 2,2 nm) resultiert in einem hohen Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis. Infolgedessen können selbst kleine Defekte in der Kristallstruktur einen signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften haben, welche sich häufig als breitbandige Emission äußern. Diese Problematik konnte durch das Schalenwachstum erfolgreich gelöst werden. Die ZnS-Schale deckt Oberflächendefekte ab, wodurch nur noch eine schmale Emission bei 525 nm vorhanden ist. Dies bietet die Möglichkeit einer selektiven und effizienten Übertragung durch einen guten Überlapp von QD-Emission und BODIPY-Absorption. Zur Untersuchung der QD/Dyaden-Dynamiken wurden die Proben, wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, präpariert.

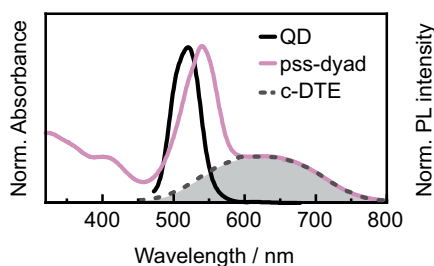
Die Absorptionsspektren der Komplexe weisen eine breitere Absorptionsbande im Bereich des  $S_0-S_1$ -Übergangs von BODIPY sowie eine deutliche Zunahme der Absorption im UV-Bereich auf. Die Abbildung 8.10 zeigt, dass sich Absorptions-



**Abbildung 8.10** Absorptionsspektren der Komplexe a) QD/o-Dyade und b) QD/pss-Dyade. Zusätzlich dazu ist die QD-Absorption und die Absorption der reinen Dyaden abgebildet. Die gepunktete Linie zeigt die Summe der skalierten Beiträge der Einzelkomponenten, welche die Absorption der Komplexe gut wiedergibt. Aus diesem Grund wird eine elektronische Entkopplung angenommen.

spektren der Komplexe aus der skalierten Addition der Spektren vom reinen QD und der jeweiligen Dyade ergeben. Da keine signifikante Änderung der Absorption bei der Komplexbildung auftritt, deutet dies auf eine elektronische Entkopplung der einzelnen Komponenten hin.

Die COOH-Gruppe wird häufig in Hybridsystemen für eine starke elektrostatische Kopplung an QD-Oberflächen verwendet. Dies wurde als molekulares Designprinzip in mehreren Studien verwendet, in denen die Bindung verschiedener Liganden an die QD-Oberfläche untersucht wurde.<sup>193,254–256</sup> Einer dieser Liganden war OA,<sup>254</sup> die über die deprotonierte Säuregruppe an die QD-Oberfläche binden kann. Es konnte mit Hilfe von NMR-Experimenten gezeigt werden, dass bei Zugabe von überschüssiger OA ein Ligandenaustausch mit den bereits gebundenen OAs stattfindet. Aus diesem Grund wird hier angenommen, dass es bei der Zugabe der Dyade auch zu einem Ligandenaustausch kommen kann. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, dass sich die Dyade zusätzlich zu den Liganden an die QD-Oberfläche bindet, da die Oberfläche nicht vollständig besetzt ist. Da die Dyade nur elektrostatisch an die QD-Oberfläche bindet, ist keine elektronische Kopplung der Komponenten zu erwarten. Trotzdem ist es entscheidend die Auswirkungen auf die photochemischen Eigenschaften der Dyade näher zu untersuchen, da die wichtigste Voraussetzung für das erweiterte Fluoreszenzmodulationssystem darin besteht, dass die Dyade trotz Bindung an die QD-Oberfläche noch zwischen beiden Isomeren photoinduziert schalten kann. In diesem Zusammenhang wurden Belichtungsexperimente von QD/o-Dyade zu QD/pss-Dyade und umgekehrt durchgeführt, die zeigen, dass die Ringschluss- und Ringöffnungsreaktionen ähnlich der reinen Dyaden optisch induziert werden können. Diese Isomerisierungsreaktionen konnten erfolgreich über mehrere Zyklen geschaltet werden. Demnach bleibt die Schaltfähigkeit der Dyaden auch nach Bindung an die QD-Oberfläche intakt. Daher sollte auch die photomodulierbare Fluoreszenz nicht beeinträchtigt sein.

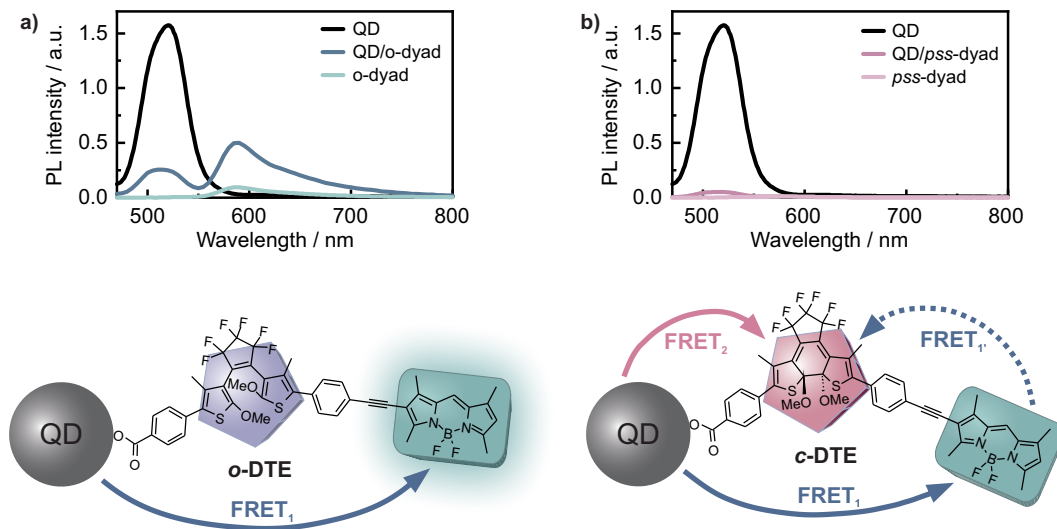


**Abbildung 8.11** Normierte Absorption der *pss*-Dyade und normierte PL des QD. Der grau unterlegte Bereich stellt die Absorption des  $S_0$ - $S_1$  Übergangs von *c*-DTE dar. Die Absorption wurde über eine Gaußkurve und Spektren ähnlicher Verbindungen<sup>247</sup> angepasst. Der spektrale Überlapp ist sowohl für BODIPY als auch für *c*-DTE gegeben.

Wie bereits erwähnt, ist der spektrale Überlapp der Donoremission und Akzeptorabsorption einer der entscheidenden Faktoren für einen effizienten FRET. Im vorliegenden Fall konnte durch die gezielte Synthese des QD dieses Ziel erreicht werden, wie in Abb. 8.11 deutlich wird. Eine nähere Betrachtung zeigt nicht nur den gewünschten Überlapp zwischen QD und BODIPY, sondern auch einen Überlapp zwischen QD und *c*-DTE, wodurch auch ein FRET dieser beiden Komponenten ermöglicht wird. Die PL-Messungen (Abb. 8.12) zeigen für QD/*o*-Dyade eine erhebliche Verringerung der QD-PL. Darüber hinaus ist die PL von BODIPY im Vergleich zur reinen Dyade deutlich erhöht. Daraus lässt sich schließen, dass ein äußerst effizienter FRET von QD auf BODIPY stattgefunden hat. Normalerweise weist BODIPY bei dieser Anregungswellenlänge nur eine sehr geringe Fluoreszenz auf. Der QD kann jedoch die *on*-Fluoreszenz des Dyadensystems erhöhen und eine Fluoreszenz auch in spektralen Bereichen fördern, in denen normalerweise keine zu beobachten ist. Durch Subtraktion des skalierten Spektrums der *o*-Dyade konnte die QD PL bestimmt werden, wodurch sich für QD/*o*-Dyade eine FRET-Effizienz von 82 % ergab.

Für die QD/*pss*-Dyade wird die QD-PL fast vollständig gelöscht (98 % Löschung über die skalierte Subtraktion). Zusätzlich dazu ist auch die Emission von BODIPY gelöscht. Dies lässt vermuten, dass nach dem FRET<sub>1</sub> von QD auf BODIPY möglicherweise ein darauffolgender FRET<sub>1'</sub> stattfinden kann, und zwar von BODIPY auf *c*-DTE. Der isomere Zustand des Schalters sollte jedoch keinen Einfluss auf die FRET-Effizienz von QD zu BODIPY haben. Die verstärkte Löschung für QD/*pss*-Dyade deutet auf einen weiteren Prozess hin, der nach Anregung des QD stattfindet. Da die Absorption von *c*-DTE sehr breit ist, überlappt sie auch mit der QD-PL. Daher ist auch ein direkter FRET<sub>2</sub> von QD zu *c*-DTE möglich, der die QD-PL weiter reduziert. Sowohl durch FRET<sub>1'</sub> als auch FRET<sub>2</sub> wird die Emission von QD und BODIPY gelöscht und der *off*-Zustand herbeigeführt. Dabei ist der zusätzliche FRET<sub>2</sub> von Vorteil, da die Löschung so noch effektiver ist. Allerdings kann allein durch die PL-Messungen keine Aussage darüber getroffen werden, ob nur FRET<sub>2</sub> stattfindet, oder auch tatsächlich FRET<sub>1'</sub>, weshalb dies anhand von TA-Messungen überprüft werden muss.



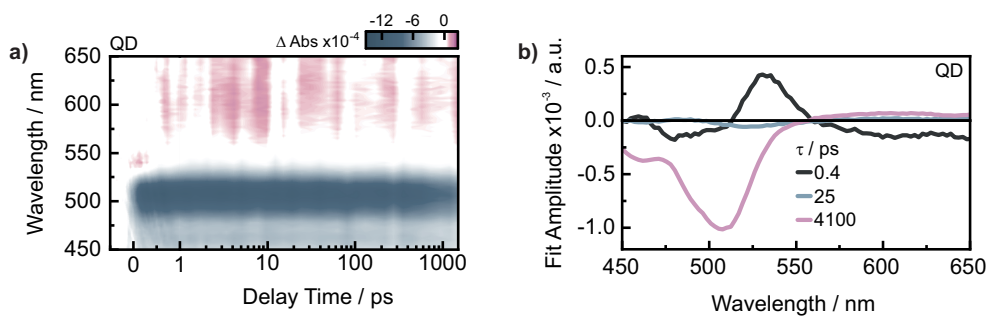


**Abbildung 8.12** PL-Spektren des puren QD, der a) o-Dyade, der b) pss-Dyade und deren jeweiligen Komplexe (oben) bei einer Anregungswellenlänge von 435 nm. Bei dieser Wellenlänge absorbiert die Dyade minimal im Vergleich zum QD. Die ablaufenden Prozesse nach Anregung des QD sind in einer schematischen Darstellung gezeigt (unten). Im Falle von QD/o-DTE findet ein FRET von QD auf BODIPY statt, wodurch dieses fluoresziert. Mit DTE im geschlossenen Zustand findet danach ein weiterer FRET von BODIPY auf c-DTE statt. Weiterhin kann auch ein direkter FRET von QD auf c-DTE stattfinden. In beiden Fällen kommt es zur Fluoreszenzlöschung.

### 8.3.2 Zeitaufgelöste Messungen

Um die ultraschnellen Prozesse innerhalb der Komplexe zu untersuchen, wurden TA-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 435 nm durchgeführt. Die Anregungsenergie wurde möglichst gering gehalten (12 nJ/Puls), um die Erzeugung von Multiexzitonen zu vermeiden. Obwohl die reinen Dyaden bei dieser Pumpwellenlänge nur eine geringe Absorption aufweisen, konnte die Messung zeigen, dass eine direkte Anregung stattfindet. Die erhaltenen Signale sind jedoch im Vergleich zur Signalstärke der QDs nicht signifikant (Abb. A.5).

Der QD hingegen ist ein starker Absorber bei dieser Anregungswellenlänge. Die



**Abbildung 8.13** a) TA-Daten und b) DAS von CdSe/ZnS bei einer Anregung von 435 nm.

TA (Abb. 8.13) zeigt ein ausgeprägtes GSB-Signal im Bereich des niedrigsten exzitonischen Übergangs bei 505 nm. Dieses Signal, das auf den *state filling* Effekt zurückzuführen ist, überlappt stark mit der SE bei 525 nm, wodurch sich insgesamt ein spektral breites negatives Signal, bestehend aus GSB und SE, ergibt. Beide Signale (GSB und SE) zeigen lange Lebenszeiten und damit eine langsame Rekombination. Zusätzlich dazu sind zwei positive Signale in den TA-Daten zu beobachten: Ein kurzlebige Signal bei  $\sim 540$  nm, das auf den Stark-Effekt<sup>174,176</sup> zurückzuführen ist und ein breites Signal bei  $> 550$  nm, das bisher den Intraband-Übergängen des Lochs<sup>257,258</sup> zugeschrieben wurde. Die Entstehung der typischen QD-Signale ist in Kapitel 5.3 ausführlich erklärt.

Mittels GLA (Abb. 8.13b) wurde eine Zeitkonstante von 4,1 ns für die Ladungsträgerrekombination im QD bestimmt, da sie den Zerfall aller Signale zeigt. Eine kurze Lebenszeit von 0,4 ps kann dem Abklingen des Stark-Effekts zugeordnet werden. Die dritte Zeitkonstante von 25 ps beschreibt höchstwahrscheinlich intrinsische Relaxationsprozesse im Zusammenhang mit *trap states*.<sup>165</sup>

Die TA der Komplexe (Abb. 8.14) zeigen die QD-typischen Signale mit dem Unterschied, dass das GSB und die SE für die Komplexe deutlich schneller zerfallen. Die unterschiedlichen Zerfallsraten werden vor allem bei Betrachtung der Einzeltransienten (Abb. A.6) deutlich. Dabei weist die *pss*-Dyade im Vergleich zur *o*-Dyade einen deutlich schnelleren Zerfall auf. Dies stimmt mit den PL-Daten überein, bei denen die QD-PL für QD/*pss*-Dyade stärker gelöscht wird. Wie oben erwähnt, könnte ein direkter FRET von QD zu *c*-DTE eine mögliche Erklärung sein. Der schnellere Zerfall ist zunächst nur ein Indiz dafür, dass das Elektron nicht mehr im 1S(e) Niveau des QD vorhanden ist. Allerdings kann dadurch noch keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob tatsächlich ein Energietransfer stattgefunden hat. Um dies nachzuweisen, wurden die Differenzen der Spektren vom Komplex bei einer Verzögerungszeit von 1,5 ns und 10 ps gebildet. Dadurch sollte der Beitrag des QD eliminiert werden, so dass nur das Spektrum zu sehen ist, welches ein direktes Resultat des Energietransfers ist. Dies wurde für bei-

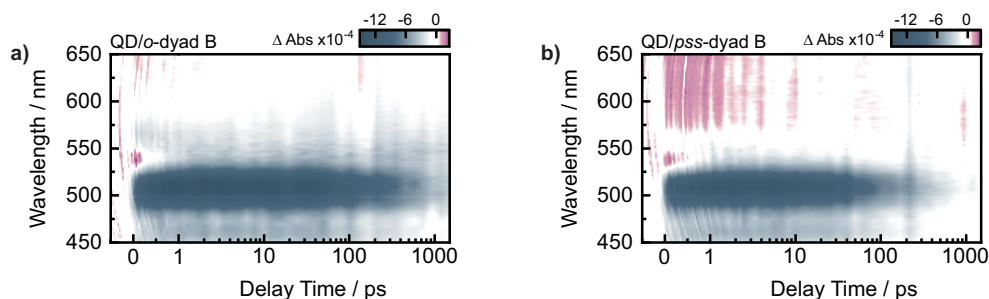
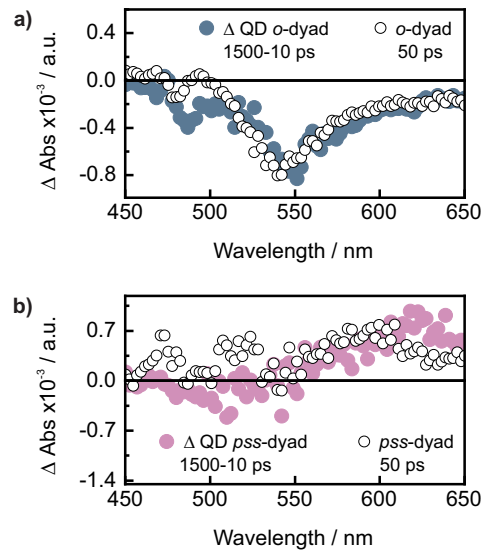


Abbildung 8.14 TA der Komplexe a) QD/*o*-Dyade und b) QD/*pss*-Dyade.

de Komplexe durchgeführt und anschließend mit den Spektren der reinen Dyade bei einer Verzögerungszeit von 50 ps verglichen (Abb. 8.15).

Die Differenz von QD/*o*-Dyade gibt das Signal der *o*-Dyade bei einer Verzögerungszeit von 50 ps gut wieder. Bei dem negativen Signal handelt es sich um das GSB von BODIPY. Aus diesem Zusammenhang kann geschlossen werden, dass der beschleunigte Zerfall des QD GSB tatsächlich aufgrund des FRET<sub>1</sub> zu BODIPY stattfindet. Für QD/*pss*-Dyade ähnelt die Differenz dem Spektrum der reinen *pss*-Dyade. Allerdings ist es nicht möglich anhand der Spektren bei festen Verzögerungszeiten allein festzustellen, ob ausschließlich FRET<sub>2</sub> von QD zu *c*-DTE erfolgt oder ob auch die aufeinanderfolgenden FRET<sub>1</sub> und FRET<sub>1'</sub> (Abb. 8.12) an der Ausbildung des Signals der *pss*-Dyade beteiligt sind. Deshalb lässt sich vorerst nur ein direkter FRET<sub>2</sub> von QD zu *c*-DTE bestätigen. Die TA-Daten wurden weiter einer GLA unterzogen, deren DAS mehr Aufschluss über die verschiedenen FRET-Prozesse liefern.

Drei Zeitkonstanten waren für eine Anpassung der Daten ausreichend. Die resultierenden DAS der einzelnen Zeitkonstanten sind in den Zerfallsspektren (Abb. 8.16) dargestellt. Die schnellste Zeit (0,4 bzw. 0,6 ps) spiegelt das Abklingen des Stark-Effekts für beide Proben wider. Für QD/*o*-Dyade ist die zweite Zeit durch den Zerfall des QD-GSB und die Bildung von BODIPY-GSB und SE gekennzeichnet. Die spektrale Signatur der zweiten Zeitkonstante des Komplexes QD/*pss*-Dyade unterscheidet sich im Vergleich zu QD/*o*-Dyade im Bereich längerer Wellenlängen. Anstelle einer Bildung des BODIPY-GSB bei ~540 nm wird ein Abklingen beobachtet, das von einer Bildung des *c*-DTE-GSB im spektralen Bereich von 600-650 nm begleitet wird. Somit beschreibt die zweite Zeit in den Komplexen den FRET von QD zu BODIPY. Im Fall der QD/*pss*-Dyade konnte der FRET von BODIPY auf *c*-DTE damit final nachgewiesen werden. Allerdings ist der nachfolgende FRET von BODIPY zu *c*-DTE so schnell, dass beide FRETs quasi zeitgleich (mit der selben Zeitkonstante) stattfinden. Es ist ebenfalls zu beachten, dass für QD/*pss*-Dyade auch der direkte FRET von QD zu *c*-DTE zu der zweiten Zeitkonstante beiträgt.



**Abbildung 8.15** Vergleich der Spektren bei festen Verzögerungszeiten von a) QD/*o*-Dyade und b) QD/*pss*-Dyade. Die Differenz der Spektren bei einer Verzögerungszeit von 1500 und 10 ps von den Komplexen als farbige Punkte dargestellt. Die Spektren der reinen Dyaden bei einer Verzögerungszeit von 50 ps sind als schwarze Kreise dargestellt.

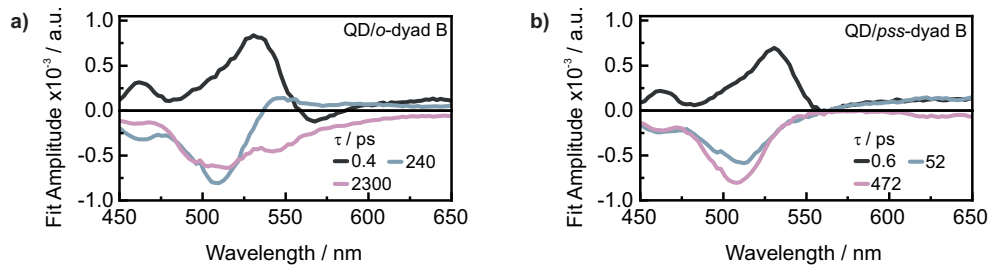


Abbildung 8.16 DAS von a) QD/o-Dyade und b) QD/pss-Dyade.

Der residuale Zerfall des QD kann der letzten Lebenszeitkomponente zugeordnet werden. Für QD/o-Dyade kann ein zusätzlicher Relaxationsprozess des zuvor angeregten BODIPY beobachtet werden. QD/pss-Dyade hingegen zeigt den Relaxationsprozess des c-DTE.

Ausgehend von einem angeregten Zustand im betrachteten System können mehrere Prozesse ablaufen, bis das System wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Die relativen Beiträge der einzelnen Prozesse hängen von den Raten ab mit denen die verschiedenen Prozesse ablaufen. Die ermittelten Zeiten aus der GLA wurden hier für die weitere Analyse verwendet, um die unterschiedlichen Prozesse quantifizieren zu können. Dabei lassen sich die Raten wie folgt aus den Lebenszeiten berechnen:

$$k_n = \frac{1}{\tau_n} \quad (8.1)$$

Die Lebenszeit des angeregten Zustandes des reinen QD beträgt 4,1 ns, woraus sich eine Rekombinationsrate  $k_1 = 0,24 \text{ ns}^{-1}$  ergibt. Im Hybridsystem QD/o-Dyade reduziert sich die Lebenszeit des angeregten Zustandes auf 240 ps, da ein zusätzlicher Deaktivierungspfad hinzukommt. Unter der Annahme, dass lediglich die Rekombination und der FRET von QD auf BODIPY eine Rolle bei der Deaktivierung des angeregten Zustandes spielen, lässt sich die FRET-Rate berechnen mit:

$$k_{\text{FRET}_1} = k_2 - k_1 \quad (8.2)$$

mit  $k_2 = 4,17 \text{ ns}^{-1}$  ergibt sich für FRET<sub>1</sub> eine Rate von  $k_{\text{FRET}_1} = 3,92 \text{ ns}^{-1}$ .

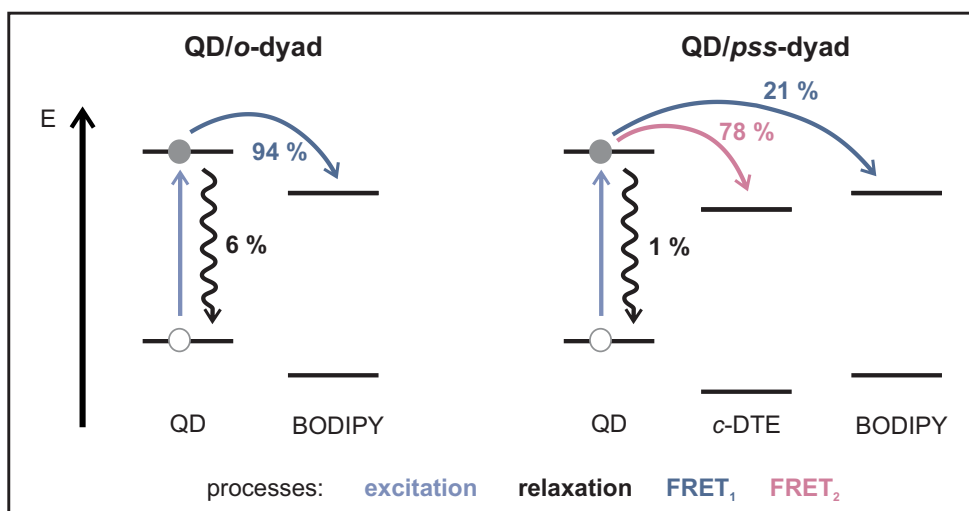
Für den Komplex mit der pss-Dyade gibt es sogar drei mögliche Zerfallsprozesse - die Rekombination, der FRET<sub>1</sub> von QD zu BODIPY und der direkte FRET<sub>2</sub> von QD zu c-DTE. Durch das Dazukommen eines weiteren Zerfallskanals verkürzt sich die Lebenszeit des angeregten Zustands und beträgt nur noch 52 ps. Die Rate für

FRET<sub>2</sub> lässt sich bei der Kenntnis aller anderen Raten berechnen mit:

$$k_{\text{FRET}_2} = k_3 - k_{\text{FRET}_1} - k_1 \quad (8.3)$$

Damit ergibt sich mit  $k_3 = 19,23 \text{ ns}^{-1}$  eine Rate für den direkten FRET auf *c*-DTE von  $k_{\text{FRET}_2} = 15,15 \text{ ns}^{-1}$ .

Die verschiedenen Raten können verwendet werden, um die prozentuale Verteilung der unterschiedlichen Prozesse in den jeweiligen Systemen zu berechnen, unter der Annahme, dass lediglich die Rekombination und die FRET-Prozesse nach Anregung stattfinden. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.17 zusammengefasst. Demnach relaxieren im QD/*o*-Dyade System 94 % der angeregten QDs über einen FRET zu BODIPY in den Grundzustand. Folglich wäre bei den statischen Messungen eine QD-PL Löschung in diesem Bereich zu erwarten. Jedoch konnte über die PL-Messungen nur eine QD-PL Löschung von 87 % ermittelt werden. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die 94 % für die Systeme gelten, bei denen die *o*-Dyade am QD gebunden sind. Da für die Anzahl der gebundenen Dyaden pro QD eine Poisson-Verteilung angenommen wird, gibt es natürlich auch QDs komplett ohne gebundene Dyade. Die PL dieser QDs würde nicht gelöscht werden, was sich auch in den DAS durch ein residuales Bleichen von freien QDs widerspiegelt. Dies erklärt, wieso die PL Löschung in den statischen Messungen nicht so ausgeprägt ist, wie erwartet, aber dennoch eine gute Näherung darstellt.



**Abbildung 8.17** Schematische Darstellung der Prozesse nach Anregung des QD in den Komplexen QD/*o*-Dyade und QD/*pss*-Dyade.

Für die QD/*pss*-Dyade erfolgt der Zerfall des angeregten Zustands zu 21 % durch FRET<sub>1</sub> und zu 78 % durch FRET<sub>2</sub>. Die deutliche Bevorzugung von FRET<sub>2</sub> kann sowohl durch die größere FRET-Rate als auch den geringeren Donor-Akzeptor-

Abstand von QD zu *c*-DTE (Tab. 8.1) erklärt werden. Unter Berücksichtigung beider stattfindender FRET-Prozesse wäre eine QD-PL Löschung von 99 % zu erwarten. Die statischen PL-Messungen mit einer Löschung von 98 % stimmen damit gut überein. Die geringe Abweichung kann auch in diesem Fall durch die Poisson-Verteilung der Dyaden erklärt werden.

Es konnte hiermit gezeigt werden, dass die Fluoreszenz des QD/*pss*-Dyade Komplexes durch zwei verschiedene Prozesse effizient gelöscht werden kann. Sowohl durch zwei aufeinanderfolgende FRET-Prozesse (QD - BODIPY - *c*-DTE) als auch durch den direkten FRET auf *c*-DTE. Letzterer könnte sich als großer Vorteil erweisen für Dyaden, deren FRET-Effizienz innerhalb der Dyade nicht hoch genug ist, um die Emission des Farbstoffes effektiv „auszuschalten“. Aufgrund der räumlichen Nähe des Schalters zum QD findet der direkte FRET bevorzugt statt. Dadurch kann die Farbstoffemission auf jeden Fall stärker „gelöscht“ werden, da dieser zum Teil erst gar nicht angeregt wird.

**Tabelle 8.1** Abstände zwischen den verschiedenen Bausteinen der Dyade. Die Abstände wurden mithilfe des Programms Avogadro bestimmt.

	o-Dyade / nm	c-Dyade / nm
DTE - BODIPY	1,74	1,70
COOH - BODIPY	2,36	2,29
COOH - DTE	1,08	1,11

## 8.4 Fazit

In diesem Teil der Arbeit wurden photomodulierbare Fluoreszenzsysteme näher untersucht. Eine neue BODIPY-DTE Dyade wurde charakterisiert und es wurde gezeigt, dass durch die Verwendung von Methoxygruppen an den reaktiven Kohlenstoffen ein quantitatives Schalten zwischen den beiden Isomeren durch die drastische Herabsenkung der Ringöffnungsquantenausbeute erreicht werden konnte. Dies führt zu einer erhöhten Fluoreszenzlöschung, sowie zu einer erleichterten Analyse der darauffolgenden Daten, da keine Mischpopulation vorlag. Die PL-Daten wiesen bereits auf einen FRET von BODIPY zu *c*-DTE hin, der durch transiente Absorptionsmessungen bestätigt werden konnte. Ein ultraschneller Energietransfer (0,1 ps) wurde über eine GLA bestimmt. Des Weiteren wurden erste Hinweise auf eine elektronische Kopplung der einzelnen Dyadenkomponenten gefunden, wodurch die Anregung des geschlossenen Schalters einen partiellen ET zu BODIPY bedingen kann.

Zur Optimierung dieses Systems aus Photoschalter und Farbstoff wurde ein QD als Antenne verwendet. Durch eine geeignete Wahl des Schalenmaterials und der Synthesebedingungen konnten CdSe/ZnS QDs synthetisiert werden, deren photophysikalischen Eigenschaften speziell auf die Dyade abgestimmt wurden. Der spektrale Überlapp der QD-PL und BODIPY-Absorption ermöglichte die Verwendung als FRET-Antenne. Dabei wurde darauf geachtet, dass ein Typ I QD verwendet wurde, um mögliche ET-Prozesse zu unterdrücken. Die PL-Messungen zeigen eine effiziente Löschung der QD-PL um 87 % und eine erhöhte BODIPY Emission für QD/*o*-Dyade. Auch die photoinduzierte Schaltung der Dyade konnte nach Kopplung an die QD-Oberfläche weiter realisiert werden. Nach dem Ringschluss konnte auch die Löschung der QD- und BODIPY-PL beobachtet werden. Die erhöhte QD-PL Löschung im Falle von QD/*pss*-Dyade deutete bereits auf einen zusätzlichen Prozess hin, der nach Photoanregung des QD stattfindet. Mittels TA-Messungen konnten sowohl der FRET von QD auf BODIPY als auch der direkte FRET von QD auf *c*-DTE als Deaktivierungspfad identifiziert werden. Durch die räumliche Nähe von QD zu *c*-DTE fand dieser FRET bevorzugt (zu 78 %) statt.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass QDs in diesem Fall hervorragend zur Verbesserung von Fluoreszenzmodulationssystemen geeignet sind. Es ist sowohl eine Erweiterung des Anregungsbereiches als auch die Optimierung der *on*- und *off*-Zustände erreicht worden.





# Zusammenfassung

# 9

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die schnelle EET- und ET-Dynamik unterschiedlichster QDs spektroskopisch untersucht. Die untersuchten Systeme bestanden in den meisten Fällen aus Donor-Akzeptor-Paaren, bei denen die Halbleiternanokristalle als Donor fungierten. Der Fokus lag dabei auf der gezielten Anpassung des Donors, um die optimale Funktionalität zu erreichen. Die Untersuchung der Nanokristalle erstreckte sich daher von einfachen Kernen über verschiedene Kern-Schale-Partikel bis hin zu völlig anderen Strukturen wie NPLs. Als Akzeptor wurden eine Vielzahl von Molekülen verwendet, die sich als Elektronen- und/oder Energieakzeptoren für die verschiedenen QDs eignen.

Für die Untersuchung der Multiexzitonenseparation konnten CdTe-Kerne und CdTe/CdSe-Partikel mit einer variierenden Anzahl von CdSe ML (1 ML, 2 ML und 3 ML) synthetisiert werden. Anhand von TEM-Aufnahmen wurde eine Veränderung der Morphologie festgestellt. Während CdTe und 1 ML eine nahezu sphärische Form aufwiesen, konnte bei 2 ML bereits eine leichte Deformation und bei 3 ML eine deutliche Bildung von Tetrapoden festgestellt werden. Computergestützte Berechnungen zeigten, dass 1 ML und 2 ML quasi Typ II QDs und 3 ML Typ II QDs sind, da für 3 ML eine Separation der Ladungsträger (Loch im CdTe-Kern, Elektron in den CdSe-Armen) vorliegt. Für die synthetisierten Nanopartikel wurden Komplexe mit MB in einem QD/MB Verhältnis von  $\sim 1:2$  hergestellt. Die PL-Messungen zeigten für alle Komplexe eine Löschung der QD-PL, was auf einen ET schließen lässt. Mittels TA-Messungen konnte dies anhand der spektralen Signatur des MB-Radikals bestätigt werden. Weiter konnte gezeigt werden, dass der ET von QD zu MB mit einer dünnen Schale (1 ML oder 2 ML) im Vergleich zum reinen CdTe-Kern von 5 ps auf 2,5 ps beschleunigt wird. Dies kann durch den verbesserten Überlapp der Elektronenwellenfunktionen des QD und MB erklärt werden, der durch die Delokalisierung der Elektronen entsteht. Für 3 ML ist der ET ähnlich langsam wie für CdTe. Durch die Separation der Ladungsträger in den Typ II QDs besitzt die Bindungsstelle des Akzeptormoleküls an der QD-Oberfläche einen weitaus größeren Einfluss als noch in den Systemen basierend auf quasi Typ II QDs. Durch die tetrapodale Form und die verlangsamte ET-Rate

wird eine Anlagerung des MB-Moleküls am sphärischen Körper angenommen. Von großer Bedeutung sind in dieser Studie demnach sowohl die Erkenntnisse über den beschleunigten ET durch dünne Schalendicken (1 ML und 2 ML) als auch der Einfluss der QD-Morphologie auf die ET-Rate. Zusätzlich zeigten energieabhängige TA-Messungen, dass für CdTe und 3 ML nur ein Elektron separiert wird, wohingegen die Beschleunigung des ET bei 1 ML und 2 ML zur Separation von zwei Elektronen führt. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass durch das Aufwachsen einer dünnen Schale die Verwendung von Multiexzitonen zulassen. Diese vorgestellten spektroskopischen Untersuchungen bestätigen QDs als mögliche Komponenten in hocheffizienten Solarzellen, da durch die Nutzung von Multiexzitonen eine Erhöhung des Wirkungsgrades ermöglicht wird.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Anwendung von QD-basierten Solarzellen ist die Langlebigkeit des angeregten Elektrons, da dadurch die Wahrscheinlichkeit eines ET erhöht wird. Es wurden CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe QDs synthetisiert, die aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften eine selektive Anregung der CdTe-Schale ermöglichen. Aufgrund der relativen Lage der Energieniveaus von CdSe und CdTe sollte bei Anregung des CdTe ein ET auf CdSe stattfinden. Mit diesen QDs konnte gezeigt werden, dass der ET von der Schale zum Kern deutlich verlangsamt wird - von 0,3 auf 0,6 ps für den Transfer heißer Ladungsträger und von 2,1 auf 7,6 ps für den ET aus dem niedrigsten angeregten Zustand. Diese Ergebnisse ermöglichen das erweiterte Design von QDs mit ZnS-Zwischenschalen für die Photovoltaikforschung, welche die Ladungsträgerrekombination zugunsten eines ET verlangsamen können.

Die Untersuchung der CdSe/PDI Komplexe wurde in zwei Studien unterteilt, bei denen jeweils CdSe QDs und CdSe NPLs als FRET-Donor verwendet wurden. Die QD/PDI Komplexe zeigten eine starke Abhängigkeit der Transferprozesse von der Akzeptorkonzentration. Bei hohen Konzentrationen konnte zusätzlich zum FRET von QD zu PDI ein ultraschneller EET beobachtet werden, welcher mit der Intra-bandrelaxation konkurriert. Bis zu 48 % der heißen Elektronen konnten so genutzt werden. Zusätzlich wurde ein ET vom QD VB zum HOMO des PDI nach erfolgtem EET bestätigt.

CdSe NPLs wiesen interessante optische Eigenschaften für die Verwendung als Energiedonor in einem FRET-System auf, wie z.B. eine extrem schmale PL und einen im Vergleich zu QDs deutlich größeren Absorptionseinfangquerschnitt. Allerdings waren aufgrund der ungünstigen Orientierung der Dipolmomente deutlich höhere Akzeptorkonzentrationen für einen effizienten FRET notwendig. Mit TA-Messungen konnte ausschließlich der FRET detektiert werden. Bei NPLs ist die Relaxation heißer Elektronen aufgrund der kontinuierlichen Zustandsdichte deut-

---

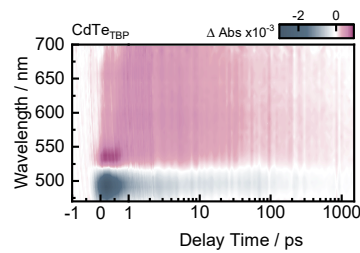
lich schneller, weshalb kein ultraschneller EET beobachtet wurde. Der effizienteste FRET konnte für die NPL/PDI Komplexe mit einem Verhältnis von 1:100 identifiziert werden. Jedoch kam es zu keinem signifikanten Anstieg der Akzeptorfluoreszenz aufgrund des darauffolgenden ET vom NPL VB zum HOMO des angeregten PDI. Insgesamt erwiesen sich in diesem Fall CdSe QDs als geeignetere Donoren, die sogar die Verwendung von heißen Ladungsträgern ermöglichten.

Im letzten Abschnitt wurde die statische und zeitaufgelöste Charakterisierung einer Dyade, bestehend aus einem DTE-Photoschalter und einem BODIPY-Farbstoff, vorgestellt und diskutiert. Für die geschlossene Dyade konnte eine hohe BODIPY-PL-Löschung aufgrund eines ultraschnellen FRET (0,1 ps) von BODIPY auf *c*-DTE beobachtet werden. Aufgrund des FRET konnte die Fluoreszenz des BODIPY durch den isomeren Zustand des DTE reguliert werden. Dieses System konnte mit Hilfe einer QD-Antenne weiter optimiert werden, indem der CdSe/ZnS QD speziell für den Einsatz als FRET-Donor angepasst wurde. Die photophysikalische Funktion des DTE-Photoschalters wurde durch die Bindung an die QD-Oberfläche nicht beeinträchtigt, so dass eine Optimierung des *on*- sowie des *off*-Zustandes erreicht werden konnte. Es wurde sowohl ein sequentieller FRET von QD auf BODIPY und anschließend auf *c*-DTE als auch ein direkter FRET von QD auf *c*-DTE bestimmt. Demzufolge konnte CdSe/ZnS erfolgreich zur Optimierung des Fluoreszenzmodulationssystems eingesetzt werden.

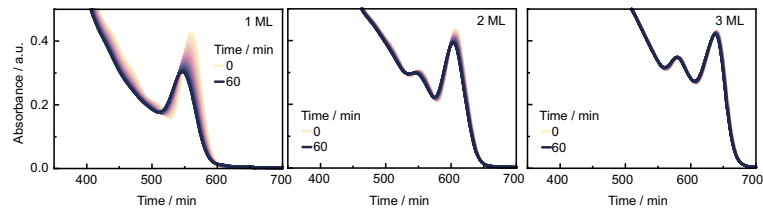
Abschließend lässt sich festhalten, dass die vorgestellten Projekte eindrücklich veranschaulichen, welches beachtliche Potenzial in der Verwendung von QDs zur Optimierung von lichtkonvertierenden Systemen steckt. Durch gezielte Synthesen können QDs für spezifische Anwendungen maßgeschneidert werden, was zu einer effizienteren Nutzung von Energie und einer verbesserten Funktionalität der Systeme führt. Insbesondere in der Photovoltaikforschung könnten mithilfe von QDs höhere Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung erzielt werden. Dies würde einen erheblichen Beitrag zur Bewältigung des zunehmenden Energieverbrauchs und zur Erhaltung wertvoller Ressourcen leisten.



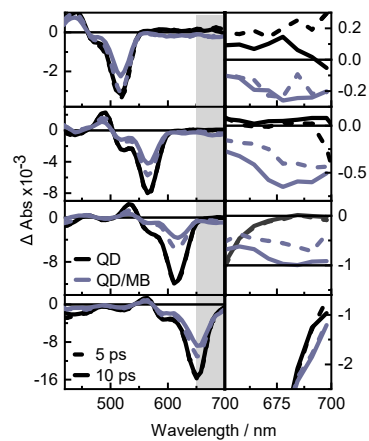
# Appendix



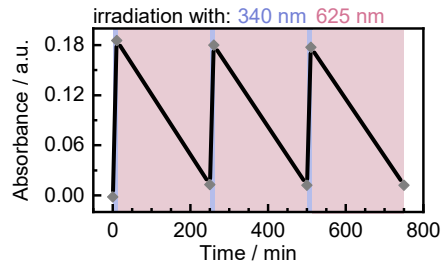
**Abbildung A.1** TA eines CdTe-Kerns, der mit TBP als Ligand synthetisiert wurde, bei einer Anregung von 388 nm.



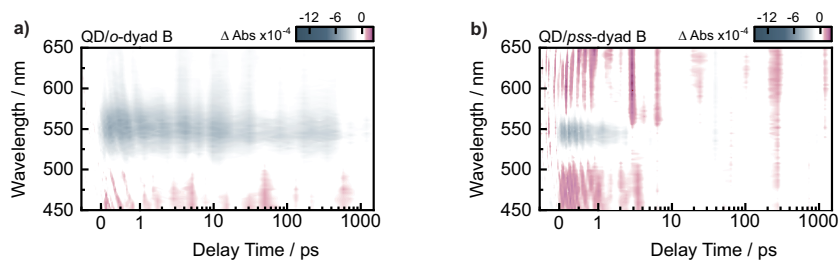
**Abbildung A.2** Belichtungsexperimente von 1 ML, 2 ML und 3 ML.



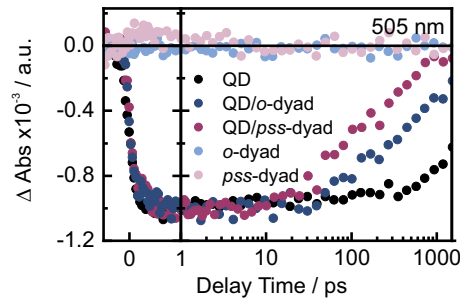
**Abbildung A.3** Spektren bei einer Verzögerungszeit von 5 ps und 10 ps von CdTe, 1 ML, 2 ML, 3 ML (von oben nach unten) und deren jeweiligen Komplexe. Rechts ist eine Vergrößerung des grau hinterlegten Bereichs gezeigt.



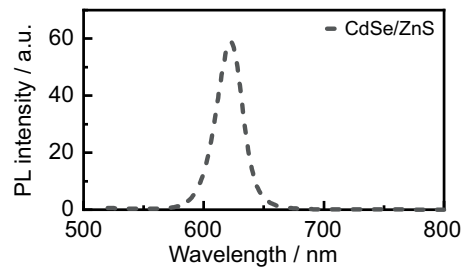
**Abbildung A.4** Belichtungszyklus der Dyade mit 340 nm für 10 min und 625 nm für 240 min. Die Absorption bei 530 nm über die Zeit ist abgebildet.



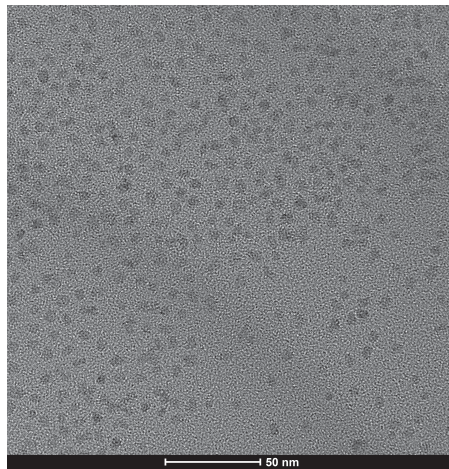
**Abbildung A.5** TA der a) o-Dyade und b) pss-Dyade bei einer Anregung von 435 nm.



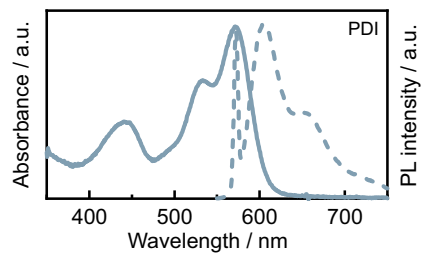
**Abbildung A.6** Transienten des QD, der Komplexe und der reinen Dyaden bei 505 nm.



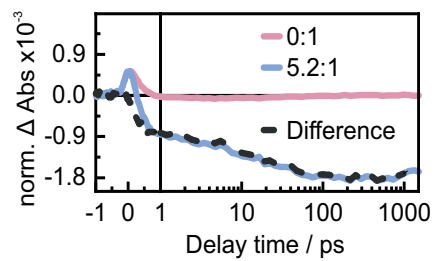
**Abbildung A.7** PL-Spektrum von CdSe/ZnS bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm.



**Abbildung A.8** TEM-Aufnahme von CdSe/ZnS.



**Abbildung A.9** Absorptions- und PL-Spektrum des PDI Akzeptormoleküls.



**Abbildung A.10** Transienten im Bereich des PDI-GSB von reinem QD, dem Komplex 5,2:1. Der Beitrag des QD wurde vom Komplex abgezogen um die Differenz zu ergeben.

MATLAB Skript zur Berechnung der Ladungsträgerwellenfunktion  
beispielhaft an CdTe für die Elektronwellenfunktion gezeigt:

```
close all; clear all;
evtoH=0.0367493; nmtoa=18.8973; bohr=5.29e-11; %for atomic unit
conversion
radius1=1.3*nmtoa; radius2=1.3*nmtoa; %~1.3 nm interior, 0 nm thick
shell
norm=0; tott=100000; dt=0.5;
masscdte=0.094; masscdse=0.13; massligands=1.0; %electron reduced
masses
cdse_barrier=0.00*evtoH; %the PES from eV to Hartrees
cdte_barrier=0.36*evtoH;
ligands_barrier=10.0*evtoH; %10 eV barrier into ligands
dx=1; dy=1; dz=1; L=256; wf(1:L,1:L,1:L)=0; %sets up the grid
length=L*dx;
for x=1:L
    for y=1:L
        for z=1:L
            mass=1.0;
            groundstate(x,y,z)=0.0; excitedstate(x,y,z)=0.0; %WFs
            secondexcitedstate(x,y,z)=0.0;
            thirdeexcitedstate(x,y,z)=0.0; %WFs
            x2=x*dx-length/2; y2=y*dy-length/2; z2=z*dz-length/2;
            basecoord=sqrt(abs(x2^2)+abs(y2^2)+abs(z2^2)); %for calc. a
            spherical particle
            if (basecoord<=radius1)
                mass=masscdte;
                wf(x,y,z)=exp(-sqrt(x2^2+y2^2+z2^2)^2/1500);
                V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*cdte_barrier); %V split
            operator
            elseif (basecoord>radius1 && basecoord<=radius2)
                mass=masscdse;
                V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*cdse_barrier);
            elseif (basecoord>radius2)
```



---

```

        mass=massligands;
        V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*ligands_barrier);
    end;
    norm=norm+wf(x,y,z)*conj(wf(x,y,z)); %next is the K
operator
    mx2=x*2.0*pi/length; my2=y*2.0*pi/length;
mz2=z*2.0*pi/length;
    if(x>L/2) mx2=(L-x)*2.0*pi/length; end;
    if(y>L/2) my2=(L-y)*2.0*pi/length; end;
    if(z>L/2) mz2=(L-z)*2.0*pi/length; end;
    K(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt/4.0/mass*mx2*mx2)*exp(-sqrt(-
1)*dt/4.0/mass*my2*my2)*exp(-sqrt(-1)*dt/4.0/mass*mz2*mz2);
    end;
end;
save allvars;

wf=wf/sqrt(norm);
wf_initial=wf;
energy=0.0207345; exenergy=0.0285257; %These energies are correct for
the current sim
secondexenergy=0.0383274; thirdeenergy=0.0431027; %These energies are
correct for the current sim
wf=fftn(wf);
for t=1:tott
    wf=K.*wf; wf=ifftn(wf); wf=V.*wf;
    groundstate=groundstate+exp(sqrt(-1)*energy*t*dt).*wf;
    excitedstate=excitedstate+exp(sqrt(-1)*exenergy*t*dt).*wf;
    secondexcitedstate=secondexcitedstate+exp(sqrt(-
1)*secondexenergy*t*dt).*wf;
    thirdeexcitedstate=thirdeexcitedstate+exp(sqrt(-
1)*thirdeenergy*t*dt).*wf;
    correlate(t)=real(sum(sum(sum(wf_initial.*wf))))+sqrt(-
1)*imag(sum(sum(sum(wf_initial.*wf)))));
wf=fftn(wf); wf=K.*wf;

```

```
end;
wf=ifftn(wf);
plot(2*pi*(1:tott)/tott/dt,abs(ifft(correlate)));
figure; isosurface(abs(groundstate)); figure;
isosurface(abs(excitedstate));
figure; isosurface(abs(secondexcitedstate)); figure;
isosurface(abs(thirdexcitedstate));
save allvars_newpar_13_00_spher2;
```

---

MATLAB Skript zur Berechnung der Ladungsträgerwellenfunktion  
beispielhaft an CdTe/CdSe Tetrapods für die Elektronwellenfunktion  
gezeigt:

```
close all; clear all;
evtoH=0.0367493; nmtoao=18.8973; bohr=5.29e-11; %for atomic unit
conversion
radius1=1.3*nmtoao; radius2=1.7*nmtoao; radius3=5.4*nmtoao; %~1.3 nm
interior, 0.4 nm thick shell, 3.7 nm long arms
radiusarm=1.0*nmtoao; %1.0 nm thick arms
xarm1=0.57735; yarm1=0.57735; zarm1=0.57735; %unity vector arm1
xarm2=-0.57735; yarm2=-0.57735; zarm2=0.57735; %unity vector arm2
xarm3=-0.57735; yarm3=0.57735; zarm3=-0.57735; %unity vector arm2
xarm4=0.57735; yarm4=-0.57735; zarm4=-0.57735; %unity vector arm2
norm=0; tott=100000; dt=0.5;
masscdte=0.094; masscdse=0.13; massligands=1.0; %electron reduced
masses
cdse_barrier=0.00*evtoH; %the PES from eV to Hartrees
cdte_barrier=0.36*evtoH;
ligands_barrier=10.0*evtoH; %10 eV barrier into ligands
dx=1; dy=1; dz=1; L=256; wf(1:L,1:L,1:L)=0; %sets up the grid
length=L*dx;
for x=1:L
    for y=1:L
        for z=1:L
            mass=1.0;
            groundstate(x,y,z)=0.0; excitedstate(x,y,z)=0.0; %WFs
            secondexcitedstate(x,y,z)=0.0;
            thirdexcitedstate(x,y,z)=0.0; %WFs
            x2=x*dx-length/2; y2=y*dy-length/2; z2=z*dz-length/2;
            basecoord=sqrt(abs(x2^2)+abs(y2^2)+abs(z2^2)); %for calc. a
            spherical particle
            if (basecoord<=radius1)
                mass=masscdte;
                wf(x,y,z)=exp(-sqrt(x2^2+y2^2+z2^2)^2/1500);
```

```

V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*cdte_barrier); %V split
operator
elseif (basecoord>radius1 && basecoord<=radius2)
    mass=masscdse;
    V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*cdse_barrier);
elseif (basecoord>radius2 && basecoord<=radius3)
    projec1=xarm1*x2+yarm1*y2+zarm1*z2;
    v1x=x2-xarm1*projec1; v1y=y2-yarm1*projec1; v1z=z2-
zarm1*projec1;
    projec2=xarm2*x2+yarm2*y2+zarm2*z2;
    v2x=x2-xarm2*projec2; v2y=y2-yarm2*projec2; v2z=z2-
zarm2*projec2;
    projec3=xarm3*x2+yarm3*y2+zarm3*z2;
    v3x=x2-xarm3*projec3; v3y=y2-yarm3*projec3; v3z=z2-
zarm3*projec3;
    projec4=xarm4*x2+yarm4*y2+zarm4*z2;
    v4x=x2-xarm4*projec4; v4y=y2-yarm4*projec4; v4z=z2-
zarm4*projec4;
    if (sqrt(v1x*v1x+v1y*v1y+v1z*v1z)<=radiusarm &&
projec1>=0.0)
        mass=masscdse;
        V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*cdse_barrier);
    elseif (sqrt(v2x*v2x+v2y*v2y+v2z*v2z)<=radiusarm &&
projec2>=0.0)
        mass=masscdse;
        V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*cdse_barrier);
    elseif (sqrt(v3x*v3x+v3y*v3y+v3z*v3z)<=radiusarm &&
projec3>=0.0)
        mass=masscdse;
        V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*cdse_barrier);
    elseif (sqrt(v4x*v4x+v4y*v4y+v4z*v4z)<=radiusarm &&
projec4>=0.0)
        mass=masscdse;
        V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*cdse_barrier);
    else

```

---

```

        mass=massligands;
        V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*ligands_barrier);
    end;
elseif (basecoord>radius3)
    mass=massligands;
    V(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt*ligands_barrier);
end;
norm=norm+wf(x,y,z)*conj(wf(x,y,z)); %next is the K
operator
mx2=x*2.0*pi/length; my2=y*2.0*pi/length;
mz2=z*2.0*pi/length;
    if(x>L/2) mx2=(L-x)*2.0*pi/length; end;
    if(y>L/2) my2=(L-y)*2.0*pi/length; end;
    if(z>L/2) mz2=(L-z)*2.0*pi/length; end;
    K(x,y,z)=exp(-sqrt(-1)*dt/4.0/mass*mx2*mx2)*exp(-sqrt(-
1)*dt/4.0/mass*my2*my2)*exp(-sqrt(-1)*dt/4.0/mass*mz2*mz2);
    end;
end;
end;
save allvars;
figure; isosurface(abs(real(V)));

wf=wf/sqrt(norm);
wf_initial=wf;
energy=0.007917; exenergy=0.009802; %These energies are correct for the
current sim
secondexenergy=0.01269; thirdeenergy=0.01294; %These energies are
correct for the current sim
wf=fftn(wf);
for t=1:tott
    wf=K.*wf; wf=ifftn(wf); wf=V.*wf;
    groundstate=groundstate+exp(sqrt(-1)*energy*t*dt).*wf;
    excitedstate=excitedstate+exp(sqrt(-1)*exenergy*t*dt).*wf;
    secondexcitedstate=secondexcitedstate+exp(sqrt(-
1)*secondexenergy*t*dt).*wf;

```

```
    thirdexcitedstate=thirdexcitedstate+exp(sqrt(-
1)*thirdeenergy*t*dt).*wf;
    correlate(t)=real(sum(sum(sum(wf_initial.*wf))))+sqrt(-
1)*imag(sum(sum(sum(wf_initial.*wf))));
wf=fftn(wf); wf=K.*wf;
end;
wf=ifftn(wf);
plot(2*pi*(1:tott)/tott/dt,abs(iffc(correlate)));
figure; isosurface(abs(groundstate)); figure;
isosurface(abs(excitedstate));
figure; isosurface(abs(secondexcitedstate)); figure;
isosurface(abs(thirdexcitedstate));
save allvars_newpar_13_04_3710_tetra2;
```

# Abkürzungsverzeichnis

<b>AK</b>	Arbeitskreis
<b>BBO</b>	<i>beta</i> -Bariumborat
<b>BODIPY</b>	Borondipyrromethene
<b>CaF<sub>2</sub></b>	Calciumfluorid
<b>CB</b>	Leitungsband (engl. <i>conduction band</i> )
<b>CI</b>	Konischer Übergang (engl. <i>conical intersection</i> )
<b>CM</b>	Ladungsträgervielfachung (engl. <i>carrier multiplication</i> )
<b>cw</b>	Dauerstrich (engl. <i>continuous wave</i> )
<b>DAS</b>	Zerfallsassoziiertes Spektrum (engl. <i>decay associated spectra</i> )
<b>DCM</b>	Dichlormethan
<b>DTE</b>	Dithienylethen
<b>EET</b>	Energietransfer (engl. <i>excitation energy transfer</i> )
<b>ESA</b>	Absorption des angeregten Zustands (engl. <i>excited state absorption</i> )
<b>ET</b>	Elektronentransfer
<b>EtOH</b>	Ethanol
<b>FRET</b>	Förster-Resonanz-Energietransfer
<b>fs</b>	Femtosekunde
<b>GLA</b>	Globale Lebenszeitanalyse
<b>GSB</b>	Grundzustandsbleichen (engl. <i>ground state bleach</i> )
<b>HPLC</b>	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. <i>high performance liquid chromatography</i> )

<b>HOMO</b>	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecule orbital</i> )
<b>IC</b>	Innere Umwandlung (engl. <i>internal conversion</i> )
<b>ISC</b>	Interkombination, engl. <i>intersystem crossing</i>
<b>LED</b>	Leuchtdiode (engl. <i>light-emitting diode</i> )
<b>LO</b>	longitudinal optisch
<b>LUMO</b>	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecule orbital</i> )
<b>MEG</b>	Multiexzitonenerzeugung (engl. <i>multiexciton generation</i> )
<b>MeOH</b>	Methanol
<b>MB</b>	Methylenblau
<b>ML</b>	Monolage
<b>NOPA</b>	Nicht-kollineare optische parametrische Verstärkung (engl. <i>noncollinear optical parametric amplification</i> )
<b>NPL</b>	Nanoplatelet
<b>ns</b>	Nanosekunde
<b>OA</b>	Ölsäure (engl. <i>oleic acid</i> )
<b>ODE</b>	1-Octadecen
<b>PA</b>	Photoinduzierte Absorption
<b>PDI</b>	Perylendiimid
<b>PL</b>	Photolumineszenz
<b>PMT</b>	Photomultiplier, engl. <i>photomultiplier tube</i>
<b>ps</b>	Pikosekunde
<b>pss</b>	Photostationärer Zustand
<b>QD</b>	Quantenpunkt (engl. <i>quantum dot</i> )
<b>SE</b>	Stimulierte Emission



---

<b>SFG</b>	Summenfrequenz (engl. <i>sum frequency generation</i> )
<b>SHG</b>	Frequenzverdopplung (engl. <i>second harmonic generation</i> )
<b>TA</b>	Transiente Absorption
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskopie
<b>TBP</b>	Tributylphosphin
<b>TOP</b>	Trioctylphosphin
<b>TOPO</b>	Trioctylphosphinoxid
<b>TDPA</b>	<i>n</i> -Tetradecyl-phosphonsäure
<b>UV</b>	Ultravioletter Spektralbereich
<b>VB</b>	Valenzband
<b>VC</b>	Schwingungsrelaxation, engl. <i>vibrational cooling</i>
<b>Vis</b>	Sichtbarer (engl. <i>visible</i> ) Spektralbereich



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Vergleich der elektronischen Struktur von Molekülen, QDs und Volumenhalbleitern. Der Durchmesser des QD ist kleiner als der Bohr-Exziton-Radius, während der Volumenhalbleiter deutlich größer ist. Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung <sup>26</sup> übernommen und angepasst. . . . .	6
2.2	a) Absorptions- (durchgezogene Linie) und PL-Spektrum (gestrichelte Linie) von CdTe. Die Pfeile markieren die optisch gut aufgelösten Übergänge. Aufgrund der Überlagerung der einzelnen Übergänge ergibt sich eine spektral sehr breite Absorption im UV-Bereich. b) Schematische Darstellung der Bandlückenenergie in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Über die Partikelgröße können verschiedene Absorptionsmaxima (Farben) eingestellt werden. . . . .	8
2.3	a) Schematische Darstellung der Feinstrukturaufspaltung des $1S(e)$ - $1S_{3/2}(h)$ -Übergangs bedingt durch die Austauschwechselwirkungen der Ladungsträger, des Kristallfeldes und der Formasymmetrie. b) Schematische Darstellung der Exzitonübergänge, die an der Absorption und Emission beteiligt sind. Der energetische Abstand zwischen $1^L$ und $2$ entspricht der Stokes-Verschiebung. . . . .	9
2.4	Schematische Darstellung der möglichen Prozesse nach optischer Anregung eines QD. Durch Rekombination der Ladungsträger kommt es zur strahlenden Rekombination, der PL. Die PL wird durch die Relaxation des Elektrons in <i>trap states</i> geschwächt. Bei Absorption eines hochenergetischen Photons können Multiexzitonen generiert werden, welche über die Auger-Rekombination relaxieren. . . . .	10
2.5	a) Schematische Darstellung der energetischen Lage des CB und VB für Typ I, Typ II und quasi Typ II QDs. b) Vergleich der Bandlücken und der energetischen Lage des VB und CB verschiedener Halbleitermaterialien. Die Abbildung ist einer Publikation von Reiss <i>et al.</i> entnommen. <sup>15</sup> . . . . .	11

2.6	Photoreaktionen des Stilbens mit anschließender Oxidation. Die E-Z-Isomerisierung sowie der Ringschluss zum Dihydrophenanthren sind lichtinduziert und reversibel. Bei Anwesenheit von Sauerstoff findet eine nicht-reversible Wasserstoff-Eliminierung zum Phenanthren statt. . . . .	13
2.7	Darstellung des offenen und des geschlossenen Isomers eines DTE-Grundgerüsts. Der Ringschluss wird mit UV-Licht und die Ringöffnung mit sichtbarem Licht induziert. . . . .	14
2.8	Schematische Darstellung des Energieniveauschemas für die photoinduzierte Ringschluss- und Ringöffnungsreaktion von DTE. Beim Ringschluss (blau) wird das offene Isomer vom Grundzustand 1A in den Franck-Condon Zustand 1B angeregt, woraufhin ein sehr schneller Zerfall zum angeregten Zustand 2A erfolgt. Über die CI findet die Isomerisierung zum geschlossenen Schalter statt. Die Ringöffnungsreaktion (rosa) erfolgt auch erst über Anregung in 1B mit anschließendem Übergang zu 2A. Bevor die CI und das offene Isomer gebildet werden kann, muss zunächst eine Barriere überwunden werden. Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung <sup>54</sup> entnommen und entsprechend angepasst. . . . .	15
2.9	Darstellung des ET-Prozesses nach der klassischen Marcus-Theorie.	17
2.10	a) Darstellung des spektralen Überlapps der Donoremision und Akzeptorabsorption sowie b) des FRET-Prozesses. . . . .	18
2.11	Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise einer Grätzelzelle. Der angeregte Farbstoff (D) transferiert sein Elektron zum TiO <sub>2</sub> . Durch die Leitung des Elektrons zur Gegenelektrode wird Strom erzeugt. Durch die Reduktion und Oxidation der Elektrolytlösung an der Gegenelektrode wird der Farbstoff regeneriert und der Kreislauf kann von vorne beginnen. . . . .	20
3.1	Jabłoński-Diagramm, das die Relaxationspfade nach Absorption eines Photons zusammenfasst. Strahlende Übergänge sind als durchgezogene farbige Pfeile und strahlungslose Übergänge als gewellte oder gestrichelte Pfeile dargestellt. S und T stellen die beteiligten elektronischen Singulett- und Triplettzustände dar, und $\nu_n$ die angeregten Schwingungszustände. . . . .	22
3.2	Schematischer Messaufbau eines Anregungs-Abfrage-Experiments.	26

3.3	Bei der a) Frequenzmischung werden die b) verschiedenen nichtlinearen Effekte zweiter Ordnung ausgenutzt. Dabei spielen vor allem die Frequenzverdopplung, Summenfrequenzerzeugung und Differenzfrequenzerzeugung eine große Rolle. . . . .	31
3.4	a) Schematischer Aufbau des NOPA und b) Erzeugung des Anregimpulses aus dem Seed- und Pumpimpuls. . . . .	32
3.5	a) Ursprung der Differenzsignale bei einer TA-Messung und b) die Beiträge der einzelnen Prozesse - GSB (lila), ESA (rosa) und SE (blau). Die gestrichelte Linie stellt das resultierende Differenzspektrum dar, welches gemessen wird. . . . .	35
4.1	LaMer Graph <sup>113</sup> zur Beschreibung der monodispersen Kristallbildung in Lösung. Es ist die Übersättigung in Abhängigkeit von der Zeit abgebildet. Die Abbildung ist aus der Literatur adaptiert. <sup>114</sup> . .	37
5.1	TEM Aufnahmen der Quantenpunkte CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML (von links nach rechts). Die Aufnahmen wurden von Dr. Anja Seybert (AK Frangakis, Frankfurt) gemacht. . . . .	49
5.2	a) Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und PL-Spektren (gepunktete Linie) von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML. b) Schematische Darstellung des Exzitons nach optischer Anregung. Die Delokalisierung des Elektrons ist durch den gestrichelten Pfeil dargestellt. Mögliche Relaxationsprozesse innerhalb des QD nach optischer Anregung beinhalten (1) die Rekombination der Ladungsträger innerhalb des Kerns und (2) die Rekombination des Elektrons aus der Schale und des Lochs aus dem Kern. . . . .	51
5.3	Berechnete a) Elektron- und b) Lochwellenfunktionen von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML. Die Strukturen der QDs sind in blau und die Wellenfunktionen in rot dargestellt. Die Berechnungen wurden von Dr. Markus Braun (AK Wachtveitl, Frankfurt) mit dem Programm Matlab durchgeführt. . . . .	52
5.4	a) Belichtung von CdTe mit einer 365 nm LED für 60 Minuten. Weitere Belichtungsexperimente der QDs sind im Anhang zu finden (Abb. A.2). b) Die Änderung der Absorption von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML aufgetragen gegen die Belichtungsdauer. Es wurde jeweils die Absorption im Bereich des niedrigsten exzitonen Übergangs für die jeweiligen QD (Tab. 5.1) dargestellt. Die Startwerte der Absorption wurden für alle QDs normiert, um die Photodegradation besser vergleichen zu können. . . . .	53

5.5	a) Strukturformel, b) Absorptionsspektrum und PL-Spektrum von MB. c) Energetisches Schema des untersuchten Systems mit den Bandlücken der Volumenhalbleiter CdTe und CdSe und das Reduktionspotential von MB. <sup>144</sup> Die rechte Abbildung wurde der Literatur <sup>117</sup> entnommen und leicht abgewandelt. . . . .	54
5.6	a) Absorptions- und b) PL-Spektren der QDs und ihrer jeweiligen QD/MB Komplexe. Für die PL-Messungen wurden die Proben bei 388 nm angeregt. . . . .	55
5.7	a) Schematische Darstellung der energetischen Lage vom VB und CB des QD und des Reduktionspotentials von MB. Durch das Design des QD sollte ein ET vom QD auf MB erschwert werden. FRET dahingegen sollte ungestört stattfinden können. b) PL-Spektren von CdSe/ZnS mit und ohne gekoppeltes MB. . . . .	55
5.8	Transiente Daten von CdTe, 1 ML, 2 ML, 3 ML und der jeweiligen Komplexe mit MB nach einer Anregung mit 388 nm und einer Pumpulsenergie von 6 nJ/Puls. . . . .	56
5.9	Schematische Darstellung des biexzitonischen Effekts und der Entstehung der Signale bei der Anregung mit einem hochenergetischen Photon. Links ist der biexzitonische Effekt direkt nach der Anregung dargestellt und rechts nach der Intraband Relaxation. Die gestrichelte Linie stellt die Absorption der unangeregten Probe und die violette Linie die Absorption der angeregten Probe dar. Die Differenz beider Absorptionen gibt schließlich das Signal in den TA-Messungen wieder. Die Abbildung ist angelehnt an Ref. <sup>27</sup> . . . . .	58
5.10	Einzeltransienten von CdTe, 1 ML, 2 ML, 3 ML und der jeweiligen Komplexe mit MB im spektralen Bereich a) des jeweiligen niedrigsten exzitonischen Übergangs (Tab. 5.1) und b) des GSB des Akzeptormoleküls MB. . . . .	59
5.11	Spektren bei einer Verzögerungszeit von 50 ps von CdTe, 1 ML, 2 ML, 3 ML und den jeweiligen Komplexen sowie die vergrößerte Ansicht des grau hinterlegten Bereiches. . . . .	60
5.12	Zerfallsassoziierte Spektren der Komplexe von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML mit MB. Die entsprechenden Lebenszeiten der DAS sind Tab. 5.2 zu entnehmen. . . . .	61
5.13	Das Bleichsignal im Bereich des niedrigsten exzitonischen Übergangs von CdTe, 1 ML, 2 ML und 3 ML bei unterschiedlichen Pumpulsenergien und dementsprechend unterschiedlichen $\langle N_0 \rangle$ . . . . .	62

5.14	Vergleich der berechneten Abhängigkeit (Linien) des TA-Signals für das MB-Radikal mit den experimentellen Daten nach Anregung bei 388 nm (rosa Quadrate). Für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wurden alle berechneten Kurven auf den niedrigsten $\langle N_0 \rangle$ -Wert normiert. . . . .	64
6.1	a) Absorptionsspektren von CdSe/CdTe, CdSe/ZnS/CdTe und CdSe/ZnS. b) Schematische Abbildung der VBs und CBs der jeweiligen Materialien und die korrespondierenden Übergänge zu den verschiedenen Absorptionsbanden. c) Schematische Darstellung der Struktur von CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe. . . . .	69
6.2	TEM-Aufnahmen von CdSe/CdTe und CdSe/ZnS/CdTe aufgenommen von Dr. Anja Seybert (AK Frangakis, Frankfurt). Der schwarz-weiße Balken unten links stellt 10 nm dar. . . . .	70
6.3	a), b) TA-Messungen, c), d) Spektren bei festen Verzögerungszeiten und e), f) DAS von CdSe/CdTe (links) und CdSe/ZnS/CdTe (rechts) bei einer Anregungswellenlänge von 680 nm. . . . .	71
7.1	CdSe QD mit dem gebundenen Akzeptormolekül PDI. . . . .	75
7.2	a) Absorptionsspektren der reinen QDs (0:1) und der PDI/QD Komplexe sowie b) PL-Spektren der Proben bei einer Anregung von 390 nm und c) 570 nm. . . . .	76
7.3	Normierte Einzeltransienten nach Anregung bei 388 nm für reine QD (0:1) und Komplexe bei verschiedenen PDI/QD-Verhältnissen, aufgenommen bei a) 534 nm und b) 585 nm. Die Transienten wurden jeweils auf das Signal bei frühen Verzögerungszeiten normiert. c) Einzeltransienten für PDI/QD-Verhältnisse von 0,1:1 bis 5,2:1 nach Subtraktion des QD-Beitrags. d) Schematische Darstellung der EET-Prozesse von QD zu PDI bei einem PDI/QD Verhältnis von 5,2:1. Blaue, orange, rosa und violette Pfeile stehen für Anregung, Relaxation, EET heißer Ladungsträger bzw. EET. . . . .	77

7.4	Spektren bei festen Verzögerungszeiten für a) reines PDI und Komplexe mit PDI/QD-Verhältnissen von b) 0,8:1 und c) 5,2:1, aufgenommen nach Anregung des PDI bei 590 nm (von 0,5 ps (blau) bis 1,8 ns (rosa)). Inlet in a: Vergrößerte Ansicht des Spektrums (625 - 700 nm) bei 1,8 ns; Inlet in c: Vergrößerte Ansicht des Spektrums (625 - 700 nm) bei 1,8 ns (rot) und des PDI-Radikalanion-Spektrums (schwarze gestrichelte Linie). Schematische Darstellung des ET-Prozesses von QD zu PDI bei einem molaren Verhältnis von PDI-QD von 5,2:1 (rechts). . . . .	78
7.5	a) TEM-Aufnahme der verwendeten CdSe-NPLs. Die Aufnahmen wurden von Dr. Lars-Arne Meyer (AK Basché, Mainz) gemacht. b) Schematische Darstellung eines NPL. Aufgrund der großen lateralen Ausbreitung ( <i>a</i> , <i>b</i> ) ist lediglich die Dicke <i>c</i> kleiner als der Bohr-Exziton-Radius $r_B$ . Folglich tritt bei NPLs nur eine eindimensionale Quantisierung auf. . . . .	80
7.6	Normierte a) Absorptions- und b) PL-Spektren von CdSe QDs (grau) und CdSe NPLs (blau). Die PL-Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm aufgenommen. . . . .	81
7.7	a) Absorptions- und b) PL-Spektren der reinen NPLs (1:0) und der NPL/PDI Komplexe in den Verhältnissen 1:50, 1:100 und 1:150. Die PL-Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm aufgenommen. . . . .	82
7.8	PL-Spektren der NPL/PDI Komplexe in den Verhältnissen 1:50, 1:100 und 1:150. Die PL-Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von 570 nm aufgenommen. . . . .	82
7.9	TA-Daten der reinen NPLs (links) und des 1:150 Komplexes (rechts) bei einer Anregungswellenlänge von 388 nm. . . . .	83
7.10	Normierte Einzeltransienten der reinen NPLs und der Komplexe 1:50, 1:100 und 1:150 im Bereich des NPL-GSB bei 547 nm. . . . .	84
7.11	a) Normierte Einzeltransienten der reinen NPLs und der Komplexe 1:50, 1:100 und 1:150 im Bereich des PDI-GSB bei 572 nm. b) Einzeltransienten bei 572 nm nach Subtraktion des NPL-Beitrags. . . .	84
7.12	a) Spektren bei einer Verzögerungszeit von 1,5 ns des reinen NPL und der Komplexe 1:50, 1:100 und 1:150. b) Vergrößerung im Wellenlängenbereich von 560-675 nm mit abgebildetem Spektrum der Absorption des Komplexes 1:150. . . . .	85
7.13	DAS von NPL und dem Komplex im Verhältnis 1:150 sowie die Vergrößerung im Wellenlängenbereich von 550-700 nm. . . . .	86



7.14	Schematische Darstellung der Relaxation des angeregten Elektrons nach Anregung mit einem hochenergetischen Photon. <sup>233</sup> . . . . .	87
7.15	Spektren bei festen Verzögerungszeiten a) des reinen PDI und b) des 1:100 Komplex bei einer Anregungswellenlänge von 590 nm. . . . .	88
8.1	Chemische Struktur der untersuchten Dyade als offenes und geschlossenes Isomer. . . . .	93
8.2	Absorptions- und PL-Spektren von dem offenen und geschlossenen Isomer der Dyade. Die PL-Messungen wurden bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm durchgeführt. . . . .	93
8.3	Normierte Absorptions- und PLs-Spektren von BODIPY. Das PL-Spektrum wurde bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm aufgenommen. . . . .	94
8.4	TA-Daten von BODIPY bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm.	95
8.5	a), b) TA-Daten, c), d) Spektren bei festen Verzögerungszeiten und e), f) DAS von der <i>o</i> -Dyade (links) und der <i>pss</i> -Dyade (rechts) bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm. . . . .	96
8.6	Molekülstruktur des <i>c</i> -DTE und BODIPY-Derivat mit Vektor des Übergangsdipolmoments (roter Pfeil) vom jeweiligen S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub> -Übergang des Moleküls. Die computergestützten Rechnungen wurden von Dr. Markus Braun (AK Wachtveitl, Frankfurt) durchgeführt. . . . .	97
8.7	TA-Daten der <i>pss</i> -Dyade bei einer Anregungswellenlänge von 625 nm.	98
8.8	TEM-Aufnahmen von CdSe/ZnS aufgenommen von Dr. Anja Seybert (AK Frangakis, Frankfurt). Die volle Länge der Skala (schwarz, weißer Streifen) stellt 10 nm dar. . . . .	99
8.9	a) Absorptionsspektren und b) PL-Spektren des CdSe Kerns und CdSe/ZnS QD. c) Darstellung der relativen energetischen Lage des CB und VB der jeweiligen Materialien. Beim resultierenden Typ I QD sind beide Ladungsträger nach Photoanregung im Kern eingeschlossen. . . . .	100
8.10	Absorptionsspektren der Komplexe a) QD/ <i>o</i> -Dyade und b) QD/ <i>pss</i> -Dyade. Zusätzlich dazu ist die QD-Absorption und die Absorption der reinen Dyaden abgebildet. Die gepunktete Linie zeigt die Summe der skalierten Beiträge der Einzelkomponenten, welche die Absorption der Komplexe gut wiedergibt. Aus diesem Grund wird eine elektronische Entkopplung angenommen. . . . .	101

8.11 Normierte Absorption der <i>pss</i> -Dyade und normierte PL des QD. Der grau unterlegte Bereich stellt die Absorption des $S_0$ - $S_1$ Übergangs von <i>c</i> -DTE dar. Die Absorption wurde über eine Gaußkurve und Spektren ähnlicher Verbindungen <sup>247</sup> angepasst. Der spektrale Überlapp ist sowohl für BODIPY als auch für <i>c</i> -DTE gegeben. . . . .	102
8.12 PL-Spektren des puren QD, der a) <i>o</i> -Dyade, der b) <i>pss</i> -Dyade und deren jeweiligen Komplexe (oben) bei einer Anregungswellenlänge von 435 nm. Bei dieser Wellenlänge absorbiert die Dyade minimal im Vergleich zum QD. Die ablaufenden Prozesse nach Anregung des QD sind in einer schematischen Darstellung gezeigt (unten). Im Falle von QD/ <i>o</i> -DTE findet ein FRET von QD auf BODIPY statt, wodurch dieses fluoresziert. Mit DTE im geschlossenen Zustand findet danach ein weiterer FRET von BODIPY auf <i>c</i> -DTE statt. Weiterhin kann auch ein direkter FRET von QD auf <i>c</i> -DTE stattfinden. In beiden Fällen kommt es zur Fluoreszenzlöschung. . . . .	103
8.13 a) TA-Daten und b) DAS von CdSe/ZnS bei einer Anregung von 435 nm. . . . .	103
8.14 TA der Komplexe a) QD/ <i>o</i> -Dyade und b) QD/ <i>pss</i> -Dyade. . . . .	104
8.15 Vergleich der Spektren bei festen Verzögerungszeiten von a) QD/ <i>o</i> -Dyade und b) QD/ <i>pss</i> -Dyade. Die Differenz der Spektren bei einer Verzögerungszeit von 1500 und 10 ps von den Komplexen als farbige Punkte dargestellt. Die Spektren der puren Dyaden bei einer Verzögerungszeit von 50 ps sind als schwarze Kreise dargestellt. . .	105
8.16 DAS von a) QD/ <i>o</i> -Dyade und b) QD/ <i>pss</i> -Dyade. . . . .	106
8.17 Schematische Darstellung der Prozesse nach Anregung des QD in den Komplexen QD/ <i>o</i> -Dyade und QD/ <i>pss</i> -Dyade. . . . .	107
A.1 TA eines CdTe-Kerns, der mit TBP als Ligand synthetisiert wurde, bei einer Anregung von 388 nm. . . . .	115
A.2 Belichtungsexperimente von 1 ML, 2 ML und 3 ML. . . . .	115
A.3 Spektren bei einer Verzögerungszeit von 5 ps und 10 ps von CdTe, 1 ML, 2 ML, 3 ML (von oben nach unten) und deren jeweiligen Komplexe. Rechts ist eine Vergrößerung des grau hinterlegten Bereichs gezeigt. . . . .	115
A.4 Belichtungszyklus der Dyade mit 340 nm für 10 min und 625 nm für 240 min. Die Absorption bei 530 nm über die Zeit ist abgebildet. . . . .	116
A.5 TA der a) <i>o</i> -Dyade und b) <i>pss</i> -Dyade bei einer Anregung von 435 nm. . . . .	116

A.6	Transienten des QD, der Komplexe und der reinen Dyaden bei 505 nm. . . . .	116
A.7	PL-Spektrum von CdSe/ZnS bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm. . . . .	116
A.8	TEM-Aufnahme von CdSe/ZnS. . . . .	117
A.9	Absorptions- und PL-Spektrum des PDI Akzeptormoleküls. . . . .	117
A.10	Transienten im Bereich des PDI-GSB von reinem QD, dem Komplex 5,2:1. Der Beitrag des QD wurde vom Komplex abgezogen um die Differenz zu ergeben. . . . .	117



# Tabellenverzeichnis

4.1	Verwendete Chemikalien für die Synthesen mit Angabe der Hersteller und Reinheit . . . . .	38
4.2	Benötigte Volumina der Se- und Cd-Precursor Lösung für die Synthese von CdTe/CdSe Kern-Schale-Partikeln mit unterschiedlichen ML CdSe. . . . .	40
5.1	Absorptions- und PL-Maxima der verschiedenen QDs. . . . .	50
5.2	Lebenszeiten der DAS der verschiedenen Komplexe aus Abb. 5.12. . . . .	61
7.1	Lebenszeiten der Komplexe 1:50, 1:100 und 1:150. Die DAS gleichen der unteren Abb. 7.13. . . . .	88
8.1	Abstände zwischen den verschiedenen Bausteinen der Dyade. Die Abstände wurden mithilfe des Programms <i>Avogadro</i> bestimmt. . . . .	108



# Literaturverzeichnis

- [1] *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.*, (Eds.: H.-O. Pörtner, D. C. Roberts, M. M. B. Tignor, E. S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Lösschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama), **2022**.
- [2] K. Brockjan, L. Maier, K. Kott, N. Sewald, *Umwelt, Energie und Mobilität - Auszug aus dem Datenreport*, **2021**.
- [3] A. L. Efros, M. Rosen, *Annual Review of Materials Science* **2000**, *30*, 475–521.
- [4] L. Dworak, V. V. Matylitsky, T. Ren, T. Basché, J. Wachtveitl, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 4396–4402.
- [5] T. Ren, P. K. Mandal, W. Erker, Z. Liu, Y. Avlasevich, L. Puhl, K. Müllen, T. Basché, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 17242–17243.
- [6] S. Dayal, C. Burda, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2890–2891.
- [7] S. Dayal, C. Burda, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, *7*, 605.
- [8] J. Xiao, Y. Wang, Z. Hua, X. Wang, C. Zhang, M. Xiao, *Nature Communications* **2012**, *3*, 1170.
- [9] S. Roth, P. T. Trinh, J. Wachtveitl, *Nanoscale* **2021**, *13*, 9808–9815.
- [10] C. M. Spillmann, M. G. Ancona, S. Buckhout-White, W. R. Algar, M. H. Stewart, K. Susumu, A. L. Huston, E. R. Goldman, I. L. Medintz, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7101–7118.
- [11] S. Buhbut, S. Itzhakov, E. Tauber, M. Shalom, I. Hod, T. Geiger, Y. Garini, D. Oron, A. Zaban, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1293–1298.
- [12] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59–61.

- [13] J. W. Cho, H. S. Kim, Y. J. Kim, S. Y. Jang, J. Park, J.-G. Kim, Y.-J. Kim, E. H. Cha, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 5600–5609.
- [14] J. Joo, J. S. Son, S. G. Kwon, J. H. Yu, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 5632–5633.
- [15] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154–168.
- [16] B. Zhao, L. Chen, W. Liu, L. Wu, Z. Lu, W. Cao, *RSC Advances* **2021**, *11*, 14047–14052.
- [17] U. Giovanella, M. Pasini, M. Lorenzon, F. Galeotti, C. Lucchi, F. Meinardi, S. Luzzati, B. Dubertret, S. Brovelli, *Nano Letters* **2018**, *18*, 3441–3448.
- [18] Z. Yang, M. Pelton, I. Fedin, D. V. Talapin, E. Waks, *Nature Communications* **2017**, *8*, 143.
- [19] W. R. Algar, A. J. Tavares, U. J. Krull, *Analytica Chimica Acta* **2010**, *673*, 1–25.
- [20] C. Wagner, M. F. Green, P. Leinen, T. Deilmann, P. Krüger, M. Rohlfing, R. Temirov, F. S. Tautz, *Physical Review Letters* **2015**, *115*, 026101.
- [21] A. P. Alivisatos, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 13226–13239.
- [22] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway, *Materials* **2010**, *3*, 2260–2345.
- [23] C. d. M. Donegá, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1512–1546.
- [24] L. E. Brus, *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 5566–5571.
- [25] A. M. Smith, S. Nie, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 190–200.
- [26] X.-B. Li, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Nature Reviews Chemistry* **2018**, *2*, 160–173.
- [27] V. I. Klimov, *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 635–673.
- [28] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, A. L. Efros, *JOSA B* **1993**, *10*, 100–107.
- [29] J. M. Pietryga, Y.-S. Park, J. Lim, A. F. Fidler, W. K. Bae, S. Brovelli, V. I. Klimov, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 10513–10622.
- [30] E. Roduner, *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 583.
- [31] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros, M. Rosen, *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 3728–3731.



- [32] Q. Zhao, P. A. Graf, W. B. Jones, A. Franceschetti, J. Li, Wang, K. Kim, *Nano Letters* **2007**, *7*, 3274–3280.
- [33] D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen, M. G. Bawendi, *Physical Review B* **1996**, *53*, 16347–16354.
- [34] M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabbousi, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*, 9869–9882.
- [35] H. Htoon, P. J. Cox, V. I. Klimov, *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 187402.
- [36] M. Califano, A. Zunger, A. Franceschetti, *Nano Letters* **2004**, *4*, 525–531.
- [37] M. Califano, A. Zunger, A. Franceschetti, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 2409–2411.
- [38] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, *Nano Letters* **2005**, *5*, 865–871.
- [39] R. D. Schaller, V. M. Agranovich, V. I. Klimov, *Nature Physics* **2005**, *1*, 189–194.
- [40] G. Allan, C. Delerue, *Physical Review B* **2006**, *73*, 205423.
- [41] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, *287*, 1011–1013.
- [42] R. D. Schaller, M. A. Petruska, V. I. Klimov, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13765–13768.
- [43] H. Htoon, J. A. Hollingsworth, R. Dickerson, V. I. Klimov, *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 227401.
- [44] P. T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, **1992**.
- [45] D. Chepic, A. Efros, A. Ekimov, M. Ivanov, V. Kharchenko, I. Kudriavtsev, T. Yazeva, *Journal of Luminescence* **1990**, *47*, 113–127.
- [46] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 7019–7029.
- [47] R. B. Vasiliev, D. N. Dirin, A. M. Gaskov, *Russian Chemical Reviews* **2011**, *80*, 1139.
- [48] M. Irie, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1685–1716.

- [49] D. H. Waldeck, *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 415–436.
- [50] M. Irie, M. Mohri, *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 803–808.
- [51] R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg, *The Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 3093–3100.
- [52] M. Hanazawa, S. Ritsuo, H. Yukio, I. Masahiro, *Chemical Communications* **1992**, 206–207.
- [53] L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Chemical Communications* **1998**, 2313–2314.
- [54] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [55] J. Zhang, H. Tian, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1701278.
- [56] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 8305–8309.
- [57] S. Nakamura, M. Irie, *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 6136–6138.
- [58] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Chemie in unserer Zeit* **1972**, *6*, 167–174.
- [59] M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 8715–8716.
- [60] K. Uchida, E. Tsuchida, S. Nakamura, S. Kobatake, M. Irie, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, *345*, 9–14.
- [61] T. Yamaguchi, M. Irie, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *178*, 162–169.
- [62] M. K. Hossain, M. Takeshita, T. Yamato, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 431–433.
- [63] M. Takeshita, S. Yamaguchi, *Chemistry Letters* **2011**, *40*, 646–647.
- [64] S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 1565–1568.
- [65] M. Boggio-Pasqua, M. Ravaglia, M. J. Bearpark, M. Garavelli, M. A. Robb, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 11139–11152.

- [66] Y. Asano, A. Murakami, T. Kobayashi, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yabushita, M. Irie, S. Nakamura, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12112–12120.
- [67] D. Guillaumont, T. Kobayashi, K. Kanda, H. Miyasaka, K. Uchida, S. Kobatake, K. Shibata, S. Nakamura, M. Irie, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 7222–7227.
- [68] S. Nakamura, K. Uchida, M. Hatakeyama, *Molecules* **2013**, *18*, 5091–5103.
- [69] K. Morimitsu, S. Kobatake, S. Nakamura, M. Irie, *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 858–859.
- [70] K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *Chemistry Letters* **2001**, *30*, 618–619.
- [71] H.-H. Liu, Y. Chen, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 5550–5553.
- [72] T. A. Golovkova, D. V. Kozlov, D. C. Neckers, *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 5545–5549.
- [73] N. Soh, K. Yoshida, H. Nakajima, K. Nakano, T. Imato, T. Fukaminato, M. Irie, *Chemical Communications* **2007**, 5206–5208.
- [74] M. Bossi, V. Belov, S. Polyakova, S. W. Hell, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 7462–7465.
- [75] J. Moreno, F. Schweighöfer, J. Wachtveitl, S. Hecht, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 1070–1075.
- [76] F. Schweighöfer, L. Dworak, C. A. Hammer, H. Gustmann, M. Zastrow, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 28638.
- [77] F. Schweighöfer, J. Moreno, S. Bobone, S. Chiantia, A. Herrmann, S. Hecht, J. Wachtveitl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 4010–4018.
- [78] F. Schweighöfer, L. Dworak, M. Braun, M. Zastrow, J. Wahl, I. Burghardt, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 9368.
- [79] F. Schweighöfer, I. Yüce, L. Dworak, P. Guo, M. Zastrow, K. Mayer, C. Barta, D. Liebmann, N. Ziebart, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2018**, *30*, 054001.
- [80] W. F. Libby, *The Journal of Physical Chemistry* **1952**, *56*, 863–868.
- [81] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 979–989.

- [82] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **1985**, *811*, 265–322.
- [83] H. Makita, G. Hastings, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, *114*, 9267–9272.
- [84] W. Zinth, J. Wachtveitl, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 871–880.
- [85] D. Rehm, A. Weller, *Israel Journal of Chemistry* **1970**, *8*, 259–271.
- [86] J. V. Beitz, J. R. Miller, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 4579–4595.
- [87] J. R. Miller, J. V. Beitz, R. K. Huddleston, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 5057–5068.
- [88] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 3047–3049.
- [89] M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 1080–1082.
- [90] A. Rosspeintner, G. Angulo, E. Vauthey, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 2026–2032.
- [91] N. Takeda, J. R. Miller, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 17997–18004.
- [92] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7–17.
- [93] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [94] Beer, *Annalen der Physik* **1852**, *162*, 78–88.
- [95] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, J. Popp, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 2029–2046.
- [96] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- [97] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, 3rd ed., **2006**.
- [98] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 14–19.
- [99] L. H. Thomas, *Nature* **1926**, *117*, 514–514.
- [100] P. M. W. French, *Reports on Progress in Physics* **1995**, *58*, 169.
- [101] K. Yamakawa, A. Magana, P. H. Chiu, *Applied Physics B* **1994**, *58*, 323–326.

- [102] G. Cheriaux, P. Rousseau, F. Salin, J. P. Chambaret, B. Walker, L. F. Dimauro, *Optics Letters* **1996**, *21*, 414–416.
- [103] M. Wittmann, A. Penzkofer, *Optics Communications* **1996**, *126*, 308–317.
- [104] A. Brodeur, S. L. Chin, *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 4406–4409.
- [105] W. T. Silfvast, *Cambridge University Press* **2000**.
- [106] R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Physical Review Letters* **1970**, *24*, 592–594.
- [107] R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirlimann, R. Yen, W. J. Tomlinson, *Optics Letters* **1983**, *8*, 1–3.
- [108] W. Demtröder, *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [109] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Applied Physics B* **2000**, *71*, 457–465.
- [110] J. Piel, M. Beutter, E. Riedle, *Optics Letters* **2000**, 180–182.
- [111] C. Slavov, H. Hartmann, J. Wachtveitl, *Analytical Chemistry* **2015**, *87*, 2328–2336.
- [112] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [113] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [114] *Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy, and applications*, (Ed.: A. L. Rogach), Springer, Wien ; New York, **2008**.
- [115] P. W. Voorhees, *Journal of Statistical Physics* **1985**, *38*, 231–252.
- [116] A. Rogach, D. Talapin, E. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Advanced Functional Materials* **2002**, *12*, 653–664.
- [117] L. Dworak, S. Roth, M. P. Scheffer, A. S. Frangakis, J. Wachtveitl, *Nanoscale* **2018**, *10*, 2162–2169.
- [118] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2854–2860.
- [119] P. V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 2834–2860.

- [120] W. Shockley, H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* **1961**, 32, 510–519.
- [121] L. C. Hirst, N. J. Ekins-Daukes, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2011**, 19, 286–293.
- [122] A. Nozik, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2002**, 14, 115–120.
- [123] S. Kim, J. Kim, Y. H. Lee, *Advanced Materials* **2020**, 32, 1908461.
- [124] I. Marri, S. Ossicini, *Nanoscale* **2021**, 13, 12119–12142.
- [125] J. S. Kim, M. D. Tran, S. T. Kim, D. Yoo, S.-H. Oh, J.-H. Kim, Y. H. Lee, *Nano Letters* **2021**, 21, 1976–1981.
- [126] H. J. Queisser, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94, 1927–1930.
- [127] M. C. Hanna, A. J. Nozik, *Journal of Applied Physics* **2006**, 100, 074510.
- [128] J. Tauc, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1959**, 8, 219–223.
- [129] A. R. Beattie, *physica status solidi (b)* **1982**, 111, 141–153.
- [130] S. Kolodinski, J. H. Werner, T. Wittchen, H. J. Queisser, *Applied Physics Letters* **1993**, 63, 2405–2407.
- [131] M. Wolf, R. Brendel, J. H. Werner, H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* **1998**, 83, 4213–4221.
- [132] M. C. Beard, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2, 1282–1288.
- [133] H. Goodwin, T. C. Jellicoe, N. J. Davis, M. L. Böhm, *Nanophotonics* **2018**, 7, 111–126.
- [134] A. J. Nozik, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 6893–6899.
- [135] R. D. Schaller, M. A. Petruska, V. I. Klimov, *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 253102.
- [136] R. D. Schaller, M. Sykora, S. Jeong, V. I. Klimov, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 25332–25338.
- [137] S. Akhavan, A. F. Cihan, A. Yeltik, B. Bozok, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller, H. V. Demir, *Nano Energy* **2016**, 26, 324–331.
- [138] Y. Kobayashi, T. Udagawa, N. Tamai, *Chemistry Letters* **2009**, 38, 830–831.

- [139] D. Gachet, A. Avidan, I. Pinkas, D. Oron, *Nano Letters* **2010**, *10*, 164–170.
- [140] Y. S. Park, W. K. Bae, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7288–7296.
- [141] A. Kurzmann, A. Ludwig, A. D. Wieck, A. Lorke, M. Geller, *Nano Letters* **2016**, *16*, 3367–3372.
- [142] P. Lochner, A. Kurzmann, J. Kerski, P. Stegmann, J. König, A. D. Wieck, A. Ludwig, A. Lorke, M. Geller, *Nano Letters* **2020**, *20*, 1631–1636.
- [143] V. V. Matylitsky, L. Dworak, V. V. Breus, T. Basché, J. Wachtveitl, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2424–2425.
- [144] J. Huang, Z. Huang, Y. Yang, H. Zhu, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4858–4864.
- [145] H. Zhu, N. Song, W. Rodríguez-Córdoba, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 4250–4257.
- [146] Z. A. Peng, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 183–184.
- [147] W. W. Yu, Y. A. Wang, X. Peng, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4300–4308.
- [148] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 12700–12706.
- [149] D. Tarì, M. De Giorgi, F. D. Sala, L. Carbone, R. Krahne, L. Manna, R. Cingolani, S. Kudera, W. J. Parak, *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 224101.
- [150] S. Kudera, L. Carbone, L. Manna, W. J. Parak in *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications* (Ed.: A. L. Rogach), Springer, Vienna, **2008**, pp. 1–34.
- [151] C.-H. Chuang, S. S. Lo, G. D. Scholes, C. Burda, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 2530–2535.
- [152] C. de Mello Donegá, *Physical Review B* **2010**, *81*, 165303.
- [153] D. Oron, M. Kazes, U. Banin, *Physical Review B* **2007**, *75*, 035330.
- [154] J. He, H. Zhong, G. D. Scholes, *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 046601.
- [155] X. Cai, H. Mirafzal, K. Nguyen, V. Leppert, D. F. Kelley, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 8118–8127.

- [156] M. Feit, J. Fleck, A. Steiger, *Journal of Computational Physics* **1982**, *47*, 412–433.
- [157] J. González, F. Pérez, E. Moya, J. Chervin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1995**, *56*, 335–340.
- [158] S. Ninomiya, S. Adachi, *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*, 4681–4689.
- [159] S.-H. Wei, A. Zunger, *Applied Physics Letters* **1998**, *72*, 2011–2013.
- [160] L. S. Dang, G. Neu, R. Romestain, *Solid State Communications* **1982**, *44*, 1187–1190.
- [161] J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, *Physical Review* **1962**, *127*, 391–404.
- [162] R. G. Wheeler, J. O. Dimmock, *Physical Review* **1962**, *125*, 1805–1815.
- [163] A. M. Smith, A. M. Mohs, S. Nie, *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 56–63.
- [164] T. Morris, T. Zubkov, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *443*, 439–449.
- [165] C. Giansante, I. Infante, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 5209–5215.
- [166] P. T. Snee, C. M. Tyrakowski, L. E. Page, A. Isovich, A. M. Jawaid, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 19578–19582.
- [167] Z. Xu, F. Gao, E. A. Makarova, A. A. Heikal, V. N. Nemykin, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 9754–9761.
- [168] L. Dworak, A. Bottin, S. Roth, P. T. Trinh, K. Müllen, T. Basché, J. Wachtveitl, *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 3277–3284.
- [169] M. Chern, T. T. Nguyen, A. H. Mahler, A. M. Dennis, *Nanoscale* **2017**, *9*, 16446–16458.
- [170] P. T. Snee, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2020**, *123*, 115750.
- [171] A. Rakovich, D. Savateeva, T. Rakovich, J. F. Donegan, Y. P. Rakovich, V. Kelly, V. Lesnyak, A. Eychmüller, *Nanoscale Research Letters* **2010**, *5*, 753–760.
- [172] M. Abdellah, K. Židek, K. Zheng, P. Chábera, M. E. Messing, T. Pullerits, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 1760–1765.
- [173] R. Vinayakan, T. Shanmugapriya, P. V. Nair, P. Ramamurthy, K. G. Thomas, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 10146–10149.



- [174] V. Klimov, S. Hunsche, H. Kurz, *Physical Review B* **1994**, *50*, 8110–8113.
- [175] S. Grosse, J. H. H. Sandmann, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Lipsanen, M. Sopanen, J. Tulkki, J. Ahopelto, *Physical Review B* **1997**, *55*, 4473–4476.
- [176] V. I. Klimov, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6112–6123.
- [177] S. Hunsche, T. Dekorsy, V. Klimov, H. Kurz, *Applied Physics B Laser and Optics* **1996**, *62*, 3–10.
- [178] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Physical Review Letters* **1994**, *72*, 2612–2615.
- [179] S. I. Pokutnyi, *Optics* **2014**, *3*, 2.
- [180] T. G. Pedersen, *Physical Review A* **2019**, *99*, 063410.
- [181] N. R. de Tacconi, J. Carmona, K. Rajeshwar, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 2486–2490.
- [182] P. V. Kamat, N. N. Lichtin, *Photochemistry and Photobiology* **1981**, *33*, 109–113.
- [183] P. V. Kamat, N. M. Dimitrijevic, R. W. Fessenden, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 396–401.
- [184] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, M. G. Bawendi, *Physical Review B* **1999**, *60*, 13740–13749.
- [185] M. T. Trinh, A. J. Houtepen, J. M. Schins, T. Hanrath, J. Piris, W. Knulst, A. P. L. M. Goossens, L. D. A. Siebbeles, *Nano Letters* **2008**, *8*, 1713–1718.
- [186] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, *290*, 314–317.
- [187] V. I. Klimov, S. A. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J. A. McGuire, A. Piryatinski, *Nature* **2007**, *447*, 441–446.
- [188] J. Wang, I. Mora-Seró, Z. Pan, K. Zhao, H. Zhang, Y. Feng, G. Yang, X. Zhong, J. Bisquert, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 15913–15922.
- [189] C. J. Dooley, S. D. Dimitrov, T. Fiebig, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 12074–12076.
- [190] J. E. Halpert, V. J. Porter, J. P. Zimmer, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12590–12591.

- [191] J. C. Flanagan, M. Shim, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 20162–20168.
- [192] H. Borchert, D. V. Talapin, N. Gaponik, C. McGinley, S. Adam, A. Lobo, T. Möller, H. Weller, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 9662–9668.
- [193] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 4109–4117.
- [194] M. Califano, *ACS Nano* **2015**, *9*, 2960–2967.
- [195] A. Lobo, H. Borchert, D. V. Talapin, H. Weller, T. Möller, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *286*, 1–7.
- [196] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 7177–7185.
- [197] M. Noh, T. Kim, H. Lee, C.-K. Kim, S.-W. Joo, K. Lee, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *359*, 39–44.
- [198] K. F. Chou, A. M. Dennis, *Sensors* **2015**, *15*, 13288–13325.
- [199] T. Noblet, J. Hottechamps, M. Erard, L. Dreesen, *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126*, 15309–15318.
- [200] P. T. Trinh, S. Hasenstab, M. Braun, J. Wachtveitl, *Nanoscale* **2022**, *14*, 3561–3567.
- [201] H. Zhu, N. Song, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 15038–15045.
- [202] M. Sykora, M. A. Petruska, J. Alstrum-Acevedo, I. Bezel, T. J. Meyer, V. I. Klimov, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 9984–9985.
- [203] A. Boulesbaa, A. Issac, D. Stockwell, Z. Huang, J. Huang, J. Guo, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 15132–15133.
- [204] J. Huang, D. Stockwell, Z. Huang, D. L. Mohler, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5632–5633.
- [205] Y. Dong, J. Choi, H.-K. Jeong, D. H. Son, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 5549–5554.

- [206] V. I. Klimov, D. W. McBranch, *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 4028–4031.
- [207] P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga, M. Hines, *Physical Review B* **1999**, *60*, R2181–R2184.
- [208] S. L. Sewall, R. R. Cooney, K. E. H. Anderson, E. A. Dias, P. Kambhampati, *Physical Review B* **2006**, *74*, 235328.
- [209] R. T. Ross, A. J. Nozik, *Journal of Applied Physics* **1982**, *53*, 3813–3818.
- [210] A. A. Rossinelli, H. Rojo, A. S. Mule, M. Aellen, A. Cocina, E. De Leo, R. Schäublin, D. J. Norris, *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 9567–9578.
- [211] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, A. L. Efros, *Nature Materials* **2011**, *10*, 936–941.
- [212] A. Yeltik, S. Delikanli, M. Olutas, Y. Kelestemur, B. Guzelturk, H. V. Demir, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 26768–26775.
- [213] A. W. Achtstein, A. Antanovich, A. Prudnikau, R. Scott, U. Woggon, M. Artemyev, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 20156–20161.
- [214] J. Q. Grim, S. Christodoulou, F. Di Stasio, R. Krahne, R. Cingolani, L. Manna, I. Moreels, *Nature Nanotechnology* **2014**, *9*, 891–895.
- [215] M. Sak, N. Taghipour, S. Delikanli, S. Shendre, I. Tanriover, S. Foroutan, Y. Gao, J. Yu, Z. Yanyan, S. Yoo, C. Dang, H. V. Demir, *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1907417.
- [216] Y. Kelestemur, Y. Shynkarenko, M. Anni, S. Yakunin, M. L. De Giorgi, M. V. Kovalenko, *ACS Nano* **2019**, *13*, 13899–13909.
- [217] J. C. van der Bok, D. M. Dekker, M. L. J. Peerlings, B. B. V. Salzmänn, A. Meijerink, *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 12153–12160.
- [218] E. Lhuillier, J.-F. Dayen, D. O. Thomas, A. Robin, B. Doudin, B. Dubertret, *Nano Letters* **2015**, *15*, 1736–1742.
- [219] A. Dutta, A. Medda, R. Bera, K. Sarkar, S. Sain, P. Kumar, A. Patra, *ACS Applied Nano Materials* **2020**, *3*, 4717–4727.
- [220] S. Luo, M. Kazes, H. Lin, D. Oron, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 11136–11143.
- [221] M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic, V. Lorientte, B. Dubertret, *ACS Nano* **2012**, *6*, 6751–6758.

- [222] A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V. Artemyev, C. Thomsen, U. Woggon, *Nano Letters* **2012**, *12*, 3151–3157.
- [223] Y. Zhang, Q. Dai, X. Li, Q. Cui, Z. Gu, B. Zou, Y. Wang, W. W. Yu, *Nanoscale Research Letters* **2010**, *5*, 1279.
- [224] J. Yu, R. Chen, *InfoMat* **2020**, *2*, 905–927.
- [225] Z. Zhang, H. Sun, *Advanced Photonics Research* **2021**, *2*, 2100045.
- [226] W. Cho, S. Kim, I. Coropceanu, V. Srivastava, B. T. Diroll, A. Hazarika, I. Fedin, G. Galli, R. D. Schaller, D. V. Talapin, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 6957–6960.
- [227] Y. Gao, M. C. Weidman, W. A. Tisdale, *Nano Letters* **2017**, *17*, 3837–3843.
- [228] F. Feng, L. T. Nguyen, M. Nasilowski, B. Nadal, B. Dubertret, L. Coolen, A. Maître, *Nano Research* **2018**, *11*, 3593–3602.
- [229] H. Halim, D. Trieb, N. Huber, M. Martínez-Negro, L.-A. Meyer, T. Basché, S. Morsbach, K. A. I. Zhang, A. Riedinger, *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 25028–25037.
- [230] E. M. Conroy, J. J. Li, H. Kim, W. R. Algar, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 17817–17828.
- [231] C. Lu, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, T. Majima, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 12734–12741.
- [232] L. T. Kunneman, J. M. Schins, S. Pedetti, H. Heuclin, F. C. Grozema, A. J. Houstepen, B. Dubertret, L. D. A. Siebbeles, *Nano Letters* **2014**, *14*, 7039–7045.
- [233] P. Sippel, W. Albrecht, J. C. van der Bok, R. J. A. Van Dijk-Moes, T. Hannappel, R. Eichberger, D. Vanmaekelbergh, *Nano Letters* **2015**, *15*, 2409–2416.
- [234] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 639–665.
- [235] A. Gonzalez, E. Kengmana, M. Fonseca, G. Han, *Materials Today Advances* **2020**, *6*, 100058.
- [236] A. Fihey, *Chemical Science* **2015**, *10*.
- [237] N.-H. Xie, C. Fan, H. Ye, K. Xiong, C. Li, M.-Q. Zhu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 23750–23756.

- [238] Z. Li, M. Li, G. Liu, Y. Wang, G. Kang, C. Li, H. Guo, *Dyes and Pigments* **2019**, *160*, 597–603.
- [239] Q. Yan, Z. Qiao, J. Xu, J. Ren, S. Wang, *Dyes and Pigments* **2022**, *202*, 110298.
- [240] F. M. Raymo, M. Tomasulo, *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 327.
- [241] J. Cusido, E. Deniz, F. M. Raymo, *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 2031–2045.
- [242] H. Zhang, X. Hu, H. Zhu, L. Shen, C. Liu, X. Zhang, X. Gao, L. Li, Y.-P. Zhu, Z. Li, *Frontiers in Chemistry* **2021**, *9*, year.
- [243] C. Benitez-Martin, S. Li, A. Dominguez-Alfaro, F. Najera, E. Pérez-Inestrosa, U. Pischel, J. Andréasson, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 14854–14858.
- [244] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel, *Physical Review Letters* **1988**, *60*, 535–537.
- [245] L. Dworak, M. Zastrow, G. Zeyat, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 394007.
- [246] L. Dworak, A. J. Reuss, M. Zastrow, K. Rück-Braun, J. Wachtveitl, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14200–14203.
- [247] J. Ern, A. Bens, A. Bock, H.-D. Martin, C. Kryschi, *Journal of Luminescence* **1998**, *76-77*, 90–94.
- [248] S. Nakamura, T. Kobayashi, A. Takata, K. Uchida, Y. Asano, A. Murakami, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yokojima, S. Kobatake, M. Irie, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, *20*, 821–829.
- [249] I. Pugliesi, H. Langhals, H. Kauffmann, E. Riedle, *EPJ Web of Conferences* **2013**, *41*, 05015.
- [250] I. L. Medintz, H. Mattoussi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 17–45.
- [251] J. Kim, D. W. Hwang, H. S. Jung, K. W. Kim, X.-H. Pham, S.-H. Lee, J. W. Byun, W. Kim, H.-M. Kim, E. Hahm, K.-m. Ham, W.-Y. Rho, D. S. Lee, B.-H. Jun, *Journal of Nanobiotechnology* **2022**, *20*, 22.
- [252] M. Abdellah, K. J. Karki, N. Lenngren, K. Zheng, T. Pascher, A. Yartsev, T. Pullerits, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 21682–21686.

- [253] A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Tachibana, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 2850–2858.
- [254] B. Fritzing, R. K. Capek, K. Lambert, J. C. Martins, Z. Hens, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 10195–10201.
- [255] Y. Liu, M. Kim, Y. Wang, Y. A. Wang, X. Peng, *Langmuir* **2006**, *22*, 6341–6345.
- [256] A. Banerjee, T. Pons, N. Lequeux, B. Dubertret, *Interface Focus* **2016**, *6*, 20160064.
- [257] J. Huang, Z. Huang, S. Jin, T. Lian, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 19734–19738.
- [258] A. J. Morris-Cohen, M. T. Frederick, L. C. Cass, E. A. Weiss, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10146–10154.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt und begleitet haben und somit maßgeblich zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Josef Wachtveitl bedanken. Er hat mir nicht nur die Möglichkeit gegeben, an diesem spannenden Thema zu arbeiten, sondern mich auch während des gesamten Prozesses unterstützt. Besonders schätze ich aber seine lockere Art und sein entgegengebrachtes Vertrauen, wodurch eine äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen wurde.

Nina Morgner danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die lustigen Abende in Hirschegg.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie den spannenden Diskussionen während der gesamten Promotionszeit möchte ich Markus Braun danken.

Ich bedanke mich bei Thomas Basché und Lars-Arne Meyer für die Bereitstellung der Proben und die gute Zusammenarbeit. Anja Seybert danke ich für ihre Geduld und ihr Engagement bei der Aufnahme der TEM-Bilder.

Ebenso möchte ich mich bei Sina, Marvin und Chahinez bedanken, die trotz ihres vollen Terminkalenders Zeit zum Korrekturlesen meiner Arbeit gefunden haben. Sina, danke, dass du in allen Höhen und Tiefen für mich da warst. Ich bin sehr dankbar für unsere Freundschaft. Marvin, danke für deine unendliche Hilfsbereitschaft. Ich konnte mich immer auf dich verlassen, egal, ob es um den Laser oder um Stranta ging - besonders wenn es um Stranta ging. Chahinez, danke für die endlosen Gespräche mit dir bei unseren Pyjamapartys. Und danke, dass du trotz meiner Autofahrkünste noch mit mir befreundet bist.

Natürlich möchte ich auch dem gesamten Arbeitskreis in seiner alten und neuen Konstellation danken. Dieses harmonische und positive Arbeitsklima ist keineswegs selbstverständlich. Ich bin dankbar für die langen Mittagspausen, die zahlreichen Feiern und die unvergesslichen Hirschegg-Seminare mit euch. Darüber hinaus bin ich außerordentlich dankbar dafür, dass sich im Verlauf unserer Zusammenarbeit aus vielen Kollegen wundervolle Freunde entwickelt haben.

Ein großes Dankeschön geht auch an mein privates Umfeld. Meinen Freunden danke ich für die Motivation und die Ablenkung, um wieder neue Kraft fürs Schrei-

ben zu sammeln. Cuong, danke für all die kleinen Dinge, die du machst, um mir Arbeit abzunehmen und für deine Einsatzbereitschaft beim Zocken. Nhi, danke fürs Bekochen in dieser stressigen Zeit. Phu, danke für alles. Auch wenn ich manchmal nicht an mich geglaubt habe, hast du es immer getan. Danke für deine endlose Unterstützung und vor allem deine Geduld mit mir.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern danken, die mir all dies ermöglicht haben. Danke für alles, was ihr für mich aufgegeben und geopfert habt. Ich hoffe, ich kann euch eines Tages auch nur einen Bruchteil zurückgeben.



# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation über

**„Prinzipien der Energiekonversion in gezielt optimierten Heteronanostrukturen“**

selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass alle Entlehnungen aus anderen Schriften mit Angabe der betreffenden Schrift gekennzeichnet sind.

Ich versichere, die Grundsätze der guten wissenschaftlichen Praxis beachtet, und nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlung in Anspruch genommen zu haben.

Frankfurt am Main,



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

**Name:** Phuong Thao Trinh  
**Geburtsdatum:** 07.06.1994  
**Geburtsort:** Marburg  
**Nationalität:** deutsch



## Akademische Laufbahn

- 2018-2023**      **Promotion, Chemie**  
Goethe-Universität, Frankfurt am Main  
*Prinzipien der Energiekonversion in gezielt optimierten Hetero-  
nanostrukturen*  
Betreuung: Prof. Dr. Wachtveitl
- 2016-2018**      **Master of Science, Chemie**  
Goethe-Universität, Frankfurt am Main  
*Synthese und Charakterisierung einer Quantenpunktbasierten  
Zwei-Photonen-Antenne*  
Betreuung: Prof. Dr. Wachtveitl
- 2013-2016**      **Bachelor of Science, Chemie**  
Goethe-Universität, Frankfurt am Main  
*Beiträge zur Synthese von Xanthosin- und Oxypurinolver-  
bindungen*  
Betreuung: Prof. Dr. Schwalbe
- 2000-2013**      **Allgemeine Hochschulreife**  
Rudolf-Koch-Schule, Offenbach